

Ramanspektroskopische Untersuchungen an PCl_5 II. Das System $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4$

A. Fezâ Demiray und Wolfgang Brockner*

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal,
D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 11. April 1979. Angenommen 5. Mai 1979)

Raman Spectra of the System $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4$

Raman spectra of some solid and molten $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4$ mixtures have been recorded. ZrCl_6^{2-} complex ions accompanied by at least one more chlorozirconate species are present in the solid as well as in the melt. The new *Raman* frequencies are attributed to ZrCl_5^- , which fundamentals are given and assignment is proposed to be analogous to TiCl_5^- . The presence of ZrCl_6^{2-} and ZrCl_5^- can be explained by the equilibrium $\text{ZrCl}_6^{2-} + \text{PCl}_4^+ \rightleftharpoons \text{ZrCl}_5^- + \text{PCl}_5$.

(*Keywords: Melt; $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4$; Raman spectra; Solid*)

Einleitung

Im Rahmen von *ramanspektroskopischen* Untersuchungen zur *Lewis-Säure—Base-Stärke* und zum strukturellen Aufbau von Schmelzen verschiedener Chloridsysteme¹⁻³ erschienen uns auch Zirkontetrachloridsysteme interessant, zumal wir erst kürzlich über die ZrCl_4 -Schmelze berichteten⁴.

Bei der Reaktion von ZrCl_4 mit Phosphorpentachlorid entstehen anionische Chlorozirkonate(IV). PCl_5 wurde verwendet, weil es in Relation zu den Alkalichloriden eine relativ niedrige Gitterenergie hat und somit niedrigschmelzende Verbindungen erhalten werden können, was auf Grund der nicht allzu großen thermischen Stabilität der Chlorozirkonate wünschenswert ist.

Von gewissem Interesse ist auch ein Vergleich des Systems $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4$ mit $\text{PCl}_5\text{—TiCl}_4$ ¹, da dort die Chlorotitanatspecies $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$, Ti_2Cl_9^- und TiCl_5^- auftreten, während vom Zr bisher nur ZrCl_6^{2-} -Komplexe in kristallisierter Form erhalten werden konnten. Weiterhin ist auch zu diskutieren, ob neutrale, verbrückte Species wie

in der Zirkontetrachloridschmelze⁴ oder temperatur- bzw. konzentrationsabhängige Gleichgewichte zwischen kovalenten und/bzw. ionischen Species im Titelsystem vorhanden sind.

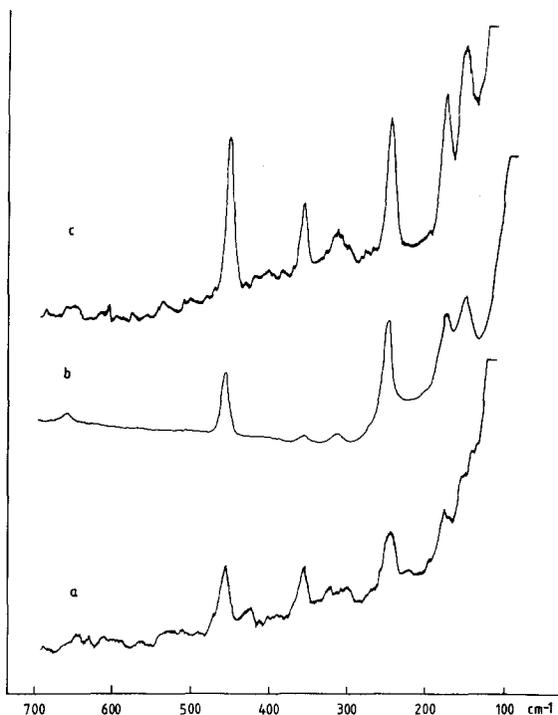


Abb. 1. *Ramanspektren* der erstarrten PCl_5 - ZrCl_4 -Mischungen. Spektrometer — Coderg PH 1 mit Photomultiplier EMI 9558 A; Erregerlichtquelle — Rubinpuls-laser, 6943 Å; Registriergeschwindigkeit — $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$; Papiervorschub — $30 \text{ mm}/\text{min}$. a: $1 \text{ PCl}_5 + 1 \text{ ZrCl}_4$; 20°C ; Spaltbreite 12 cm^{-1} ; Zeitkonstante 3 s, 250 mW. b: $2 \text{ PCl}_5 + 1 \text{ ZrCl}_4$; 250°C ; $8/12 \text{ cm}^{-1}$; 3 s, 500 mW. c: $3 \text{ PCl}_5 + 1 \text{ ZrCl}_4$; 20°C ; 12 cm^{-1} ; 3 s, 250 mW

Experimentelles

Zur Darstellung der jeweiligen PCl_5 - ZrCl_4 -Gemische wurden p. A.-Chemikalien verwendet. Die berechneten Mengen des PCl_5 (Merck) und des ZrCl_4 (Alfa Products/99,6%) wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß (Handschuhkasten) in dickwandige, einseitig geschlossene Duranglasküvetten ($\Phi_a = 7 \text{ mm}$, $\Phi_i = 2 \text{ mm}$, planes Endstück) eingewogen und danach unter Kühlung mit fl. N_2 abgeschmolzen. Um vollständige Umsetzung zu erreichen, wurden die Gemische aufgeschmolzen und durchgeschüttelt. Die homogenen Schmelzen der PCl_5 - ZrCl_4 -Gemische der Stöchiometrie 1 : 1, 2 : 1 und 3 : 1 waren

farblos und dünnflüssig, die Feststoffe rein weiß. ZrCl_4 -reichere Schmelzen ($1\text{PCl}_5 + 2\text{ZrCl}_4$) färbten sich unter Abscheidung feiner dunkler Partikel grau. Weder von einer solchen Schmelze noch vom Feststoff ließen sich Ramanspektren erhalten.

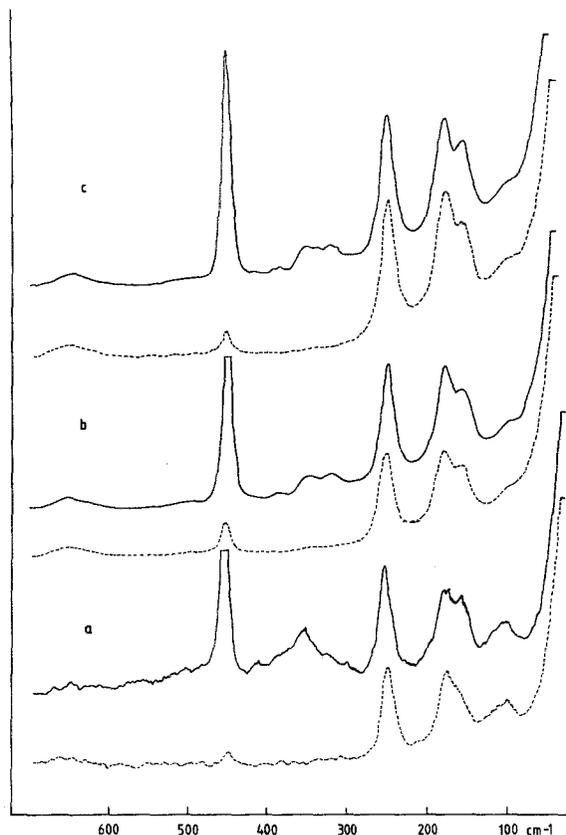


Abb. 2. Ramanspektren der PCl_5 — ZrCl_4 -Schmelzen. a: $1\text{PCl}_5 + 1\text{ZrCl}_4$; 420°C ; 8 cm^{-1} ; 3 s, 450 mW. b: $2\text{PCl}_5 + 1\text{ZrCl}_4$; 420°C ; $8/12\text{ cm}^{-1}$; 3 s, 500 mW. c: $3\text{PCl}_5 + 1\text{ZrCl}_4$; 200°C ; 8 cm^{-1} ; 3 s, 350 mW. Die jeweiligen Polarisationsaufnahmen sind gestrichelt gezeichnet

Die Ramanspektren wurden mit einem Coderg-PH 1-Ramanspektrographen mit Rubin-Pulslaser-Anregung (Wellenlänge 6943 \AA , Ausgangsleistung 500 mW) aufgenommen. Die Registrierung der Ramanstreuung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Sowohl der grundsätzliche Aufbau des Ramanspektrographen⁵, als auch die hier benutzte modifizierte Probenanordnung⁶ sind bereits an anderer Stelle eingehend beschrieben.

Tabelle 1. Ramanfrequenzen (cm^{-1}) der festen und geschmolzenen $\text{PbCl}_2\text{-ZrCl}_4$ -Mischungen mit ihren jeweiligen Intensitäts- und Polarisationsangaben, sowie Literaturwerte für PbCl_4 , PbCl_6^- , PbCl_3^- , PbCl_5^- und ZrCl_6^{2-}

PbCl_3^7 ($\text{PbCl}_4 + \text{PbCl}_6^-$)	PbCl_3^8 1, 170 °C	ZrCl_6^{2-9} in Cs_2ZrCl_6	$1 \text{ PbCl}_5 + 1 \text{ ZrCl}_4$ s, 200 °C	$1, 420$ °C	$2 \text{ PbCl}_5 + 1 \text{ ZrCl}_4$ s, 250 °C	$1, 420$ °C	$3 \text{ PbCl}_5 + 1 \text{ ZrCl}_4$ s, 20 °C	$1, 200$ °C
653 (T_2)	580 vw		646 w	650 w	655 w	654 w	650 w	588 vw
458 (A_1)	394 vs 385 vw		454 s	455 s, p 418 vw, p 390 w, p	452 m	450 s, p	452 s	452 s, p
360 (A_{1g})				367 vw, sh ~ 360 vw, sh		391, w, p	~ 407 w	389 vw, p
281 (E_g)	278 mw 261 w, sh	326 (A_{1g})	356 s	354 m, p 324 w, p 309 mw	356 w 317 w	353 m, p 318 mw, p	356 ms 313 m, br 298 vw, sh	355 mw, p 324 mw, p 313 w, p
251 (T_2)		(249) (E_g)	250 s	251 s	249 s	250 s	248 s	250 s
171 (E)		161 (T_{2g})	179 m, sh	179 s	174 s	178 s	178 s	177 s
150 (T_{2g})			155 m, sh	157 s	156 ms	154 m	153 s	154 ms
			146 m, sh	138 vw	117 w	97 w, sh		
	98 mw		105 s	101 m				~ 100 w, br

s = solid, l = liquid, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder, p = polarized.

Ergebnisse

Die Ramanspektren der PCl_5 — ZrCl_4 -Feststoffe sind in Abb. 1 und die der dazugehörigen Schmelzen mit ihren Polarisationsaufnahmen in Abb. 2 aufgeführt. Die gemessenen Ramanfrequenzen der festen und geschmolzenen PCl_5 — ZrCl_4 -Systeme mit Intensitäts- und Polarisationsangaben sind zusammen mit den Literaturwerten des Phosphor-pentachlorids und des ZrCl_6^{2-} -Komplexions in Tab. 1 zusammengefaßt.

Diskussion

Ausgehend vom festen Zirkontetrachlorid, das aus polymeren $(\text{ZrCl}_4)_n$ -Zickzack-Ketten kantenverknüpfter ZrCl_6 -Oktaedereinheiten aufgebaut ist¹⁰, ist bei Cl^- -Zugabe ein sukzessiver Abbau dieser Polymerstruktur denkbar. Als anionische Abbauprodukte sind $(\text{ZrCl}_5^-)_n^-$, ZrCl_5^- - und ZrCl_6^{2-} -Species zu erwarten, die noch über temperatur- und konzentrationsabhängige Gleichgewichtsreaktionen zusammenhängen können.

Im einzelnen wurden die PCl_5 — ZrCl_4 -Mischungen der Stöchiometrie 1:1, 2:1 und 3:1 im festen und geschmolzenen Zustand untersucht. Auffallend beim Vergleich der Feststoff- und Schmelzramanspektren (Abb. 1 und 2) ist, daß sie sich hinsichtlich ihrer Bandenzahl und Bandenlage praktisch nicht unterscheiden. Intensitätsänderungen werden jedoch, wie zu erwarten, beobachtet. Charakteristisch sind die Frequenzwerte des PCl_4^+ - und des ZrCl_6^{2-} -Komplexions und in den Schmelzspektren die des PCl_5 -Moleküls (Tab. 1). Zusätzlich sind in allen festen und geschmolzenen Mischungen noch mittel-starke Ramanbanden um 355, 178 und 155 cm^{-1} festzustellen, die weder ZrCl_6^{2-} ⁹, dem Zirkontetrachlorid⁴, noch einer ZrCl_4 — POCl_3 -Additionsverbindung^{11,12} angehören bzw. zugeordnet werden können. Außerdem werden in einigen Spektren (Tab. 1) noch einige schwache Banden aufgefunden.

Die weder dem ZrCl_6^{2-} , dem ZrCl_4 noch einem ZrCl_4 — POCl_3 -Addukt eigenen Frequenzen schreiben wir auf Grund eines Vergleichs des PCl_5 — ZrCl_4 -Systems mit dem analogen PCl_5 — TiCl_4 -System^{1,13} einem ZrCl_5^- -Komplexion mit der Koordinationszahl 5 zu. Dimere $\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ - und Zr_2Cl_9^- -Chlorozirkonationen müßten ebenfalls nach Analogieschlüssen zum $\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ bzw. $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^{-1,13}$ u. a. starke Valenzschwingungsbanden bei höheren Wellenzahlen aufweisen. Auch polymere $(\text{ZrCl}_5^-)_n$ -Species mit der Koordinationszahl 6 sollten z. B. im Vergleich zum $(\text{TeCl}_5^-)_n/\text{TeCl}_5^{-3,14,15}$ starke Ramanbanden oberhalb 355 cm^{-1} haben.

Ein ZrCl_5^- -Komplexion wird trigonal-bipyramidal (Symmetrie D_{3h}),

wie beispielsweise SbCl_5^{16} aufgebaut sein. Eine Schwingungsanalyse¹⁷ ergibt für eine solche Gruppierung

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1' + 2A_2' + 3E' + E'',$$

wobei $2A_1'$, $3E'$ und E'' ramanaktiv und $2A_2'$ und $3E'$ infrarotaktiv sind. Sowohl in Valenz- ($2A_1'$, $1E'$) als auch im Deformationsbereich ($2E'$, $1E''$) werden jeweils 3 Ramanbanden erwartet.

Als ZrCl_5^- -Fundamentalfrequenzen ergeben sich nach Tab. 1 (Mittelwerte) 355 (ν_1/A_1'), 305 (ν_2/A_1'), 421 ? (ν_5/E'), 179 (ν_6/E'), 98 (ν_7/E') und 155 cm^{-1} (ν_8/E''), deren Zuordnung in Analogie zum $\text{TiCl}_5^{-1,13}$ vorgeschlagen wird.

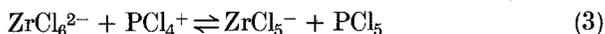
In den untersuchten festen und geschmolzenen $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4$ -Mischungen liegen ZrCl_6^{2-} - und nach unserer Meinung ZrCl_5^- -Komplexionen, die über eine Gleichgewichtsreaktion der Art



miteinander verbunden sind, nebeneinander vor. Daß in PCl_5 -reichen Schmelzen (z. B. $3\text{PCl}_5 + 1\text{ZrCl}_4$) nicht nur ZrCl_6^{2-} , sondern auch ZrCl_5^- -Ionen gebildet werden, liegt daran, daß die *Lewis*säure PCl_4^+ mit ZrCl_5^- um das Cl^- (Gl. 1) konkurriert, also die Konkurrenzreaktion



zu formulieren ist. Als Gesamtgleichgewichtsreaktion ergibt sich



Nach dem spektroskopischen Auffinden des ZrCl_5^- -Ions sollte es möglich sein durch geeignete Wahl eines passenden großen Kations wie möglicherweise Tetrapropylammonium oder Tetrabutylammonium kristalline ZrCl_5^- -Verbindungen darzustellen und deren Struktur röntgenographisch zu bestimmen und damit unsere spektroskopische Interpretation zu untermauern.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß sich bezüglich der Species des $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4$ -Systems im Vergleich zum homologen $\text{PCl}_5\text{—TiCl}_4$ -System¹ deutliche Unterschiede ergeben. Die *Lewis*säure-Stärke des ZrCl_4 bzw. ZrCl_5^- ist in Relation zum TiCl_4 bzw. TiCl_5^- etwas größer.

Dank

Herrn Prof. Dr. W. Bues möchten wir für sein stetig förderndes Interesse danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung. Herrn D. Grünwald sei für die sorgfältige Aufnahme der *Ramanspektren* gedankt.

Literatur

- ¹ *A. F. Demiray und W. Brockner*, Spectrochim. Acta **35A**, 659 (1979).
- ² *A. F. Demiray und W. Brockner*, Mh. Chem. **110**, 799 (1979).
- ³ *W. Brockner und A. F. Demiray*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- ⁴ *W. Brockner und A. F. Demiray*, J. Raman Spectrosc. **7**, 330 (1978).
- ⁵ *W. Bues, W. Brockner und D. Grünewald*, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- ⁶ *H. A. Øye und W. Bues*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 31 (1972).
- ⁷ *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- ⁸ *P. van Huong und B. Desbat*, Bull. Soc. Chim. France **7**, 2631 (1972).
- ⁹ *W. van Bronswyk, R. J. H. Clark und L. Maresca*, Inorg. Chem. **8**, 1395 (1969).
- ¹⁰ *B. Krebs*, Z. anorg. allg. Chem. **378**, 263 (1970).
- ¹¹ *D. M. Gruen und I. I. Katz*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3843 (1949).
- ¹² *A. V. Suworov und E. K. Krzhizhanovskaya*, Russ. J. Inorg. Chem. **14**, 434 (1969).
- ¹³ *A. F. Demiray, W. Brockner, B. N. Cyvin und S. J. Cyvin*, Z. Naturforsch. **34a**, 362 (1979).
- ¹⁴ *B. Krebs, B. Buss und W. Berger*, Z. anorg. allg. Chem. **397**, 1 (1973).
- ¹⁵ *G. A. Ozin und A. Vandervoet*, J. Mol. Struct. **13**, 435 (1972).
- ¹⁶ *S. M. Ohlberg*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 811 (1959).
- ¹⁷ *E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross*. Molecular Vibrations. New York: McGraw-Hill. 1955.