

Konzentrationen von Isomeren des Typs $P_mAs_{4-m}X_3$ in P_4S_3 — As_4S_3 - und P_4Se_3 — As_4Se_3 -Mischungen

Hans P. Baldus, Roger Blachnik* und Claudia Schneider

Institut für Anorganische Chemie, Universität Osnabrück,
 D-4500 Osnabrück, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 15. Juli 1987. Angenommen 1. Oktober 1987)

Concentrations of Isomers of Type $P_mAs_{4-m}X_3$ in P_4S_3 — As_4S_3 and P_4Se_3 — As_4Se_3 Mixtures

The reactions of P_4S_3 with As_4S_3 and of P_4Se_3 with As_4Se_3 in the molten state yields molecules of the type $P_mAs_{4-m}S_3$ and $P_mAs_{4-m}Se_3$, respectively. A method was developed to separate the different components by the HPLC technique, and to determine their concentrations. The identification of the isomers in the HPLC pattern was achieved with the aid of the LC-MS method. In the selenium system, the distribution of the different species is statistical. In the system P_4S_3 — As_4S_3 , the formation of PA_3S_3 with one phosphorus atom in the apical position is favoured.

(*Keywords: HPLC study of P_4S_3 — As_4S_3 and P_4Se_3 — As_4Se_3 mixtures; Constitution isomers of phosphorus arsenic chalcogenides; Equilibrium constants of phosphorus-arsenic exchange reactions*)

Einleitung

In Schmelzen von P_4S_3 mit As_4S_3 oder P_4Se_3 mit As_4Se_3 entstehen über einen intermolekularen Austausch, der das Gerüst des A_4B_3 -Moleküls nicht verändert, Moleküle des Typs $P_mAs_{4-m}X_n$ ($m = 0—4$) [1—3]. Die Produkte existieren in jeweils zwei konstitutionsisomeren Formen, die sich in der Besetzung der apikalen Position (Abb. 1) unterscheiden. Die bisher von uns zur Charakterisierung der Moleküle verwendeten Methoden, wie ^{31}P -NMR und Massenspektrometrie, erlaubten keine genauen

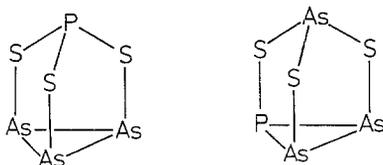


Abb. 1. Die beiden Formen des Moleküls PA_3S_3

Aussagen über die Konzentration der Konstitutionsisomeren in den Reaktionsgemischen. Wir stellten uns daher die Frage, ob die Trennung der verschiedenen Moleküle und damit ihre quantitative Bestimmung mit Hilfe der HPLC möglich wäre.

Experimentelles

Die Randkomponenten P_4S_3 , P_4Se_3 , As_4S_3 und As_4Se_3 wurden aus den entsprechenden Elementen (Phosphor 99.999% Knapsack, Arsen 99.9995% Preussag, Schwefel 99.95% Merck und Selen 99.999% Retorte) durch Schmelzen in evakuierten Quarzampullen bei ca. 700 K präpariert. Anschließend wurden P_4S_3 und P_4Se_3 durch Umkristallisieren aus CS_2 , As_4S_3 durch Vakuumsublimation an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger gereinigt. As_4Se_3 fiel bei dieser Präparationsmethode stets als glasiges Rohprodukt an. Durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren des Sublimats aus CS_2 gelang es, kristallines As_4Se_3 herzustellen.

Die Mischungen in den Systemen $P_4S_3-As_4S_3$ und $P_4Se_3-As_4Se_3$ wurden durch Aufschmelzen der entsprechenden Gemenge aus P_4S_3 und As_4S_3 bzw. P_4Se_3 und As_4Se_3 erzeugt. Die Reaktionsprodukte wurden eine Woche bei 500 K getempert und danach auf Raumtemperatur abgeschreckt. Große Teile des Schnitts $P_4Se_3-As_4Se_3$ liegen in einem Bereich des ternären Systems P—As—Se, in dem Glasbildung beim Abkühlen aus der Schmelze erfolgt. Die Präparate mit Gehalten zwischen 30 und 100 Mol% As_4Se_3 bildeten daher Gläser, die auch nach längerem Tempern nicht rekristallisierten. Kristalline Proben wurden aus diesen Gläsern durch Umkristallisieren in CS_2 erhalten.

Zur Durchführung der HPLC-Untersuchungen wurden die Proben in CS_2 gelöst. Bei einer unvollständigen Auflösung war eine Anreicherung von Phosphorchalkogeniden in der Lösung und der schwerer löslichen arsenhaltigen Moleküle im Rückstand zu erwarten. Daher wurden die Proben mit Hilfe eines Ultraschallbades vollständig gelöst. Die so erhaltenen Lösungen besaßen Konzentrationen zwischen 0.1 und 0.06 g/l. Als stationäre Phase für die Trennungen (Pumpe LKB Typ 2150) wurde eine Säule der Fa. Merck (250 mm \times 4 mm), gefüllt mit LiChrosphere-100-CH-18/2-Material, Korngröße 5 μ m (Fa. Merck), benutzt. Im System $P_4S_3-As_4S_3$ wurde als Elutionsmittel eine Mischung aus Ethylenglykol/Methanol/Wasser im Volumenverhältnis von 40/40/20 und im System $P_4Se_3-As_4Se_3$ ein Ethylenglykol/Methanol-Gemisch im Volumenverhältnis von 60/40 verwendet. Der Nachweis der einzelnen Komponenten erfolgte durch die Messung der UV-Absorption bei 254 nm mit einem UV-Detektor (Uvicord S2138, Fa. LKB). Jede Lösung wurde mindestens dreimal untersucht.

Zur Bestimmung der Konzentrationen von Strukturisomeren im System $P_4S_3-As_4S_3$ wurden aufgrund der geringen Anteile der Isomeren mit apikalem Arsenatom in der Lösung zehn Messungen durchgeführt. Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten im Falle des Systems $P_4S_3-As_4S_3$ mit einem Gerät der Firma Varian (311 A) durch Elektronenstoßionisation (70 eV). Die Isomeren des Typs $P_mAs_{4-m}S_3$ ($m = 0-4$) konnten mit Hilfe des Thermospray-LC-MS-Systems der Fa. Hewlett Packard (5988 A) identifiziert werden.

Ergebnisse

Zur Untersuchung des Systems $P_4S_3-As_4S_3$ wurde eine Elutionsmittelzusammensetzung Methanol/Ethylenglykol/ H_2O im Volumenverhältnis

nis von 40/40/20 gewählt. Die Chromatogramme enthielten jeweils acht Peaks, die mit Hilfe massenspektroskopischer und ^{31}P -NMR-Messungen identifiziert werden konnten. Ein zugeordnetes Chromatogramm ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Retentionszeiten ergaben sich bei einer Flußrate von 0.2 ml/min zu: As_4S_3 51.2 min; $PA_{ap}As_2S_3$ 56.8 min; $P_{ap}As_3S_3$ 60.3 min; $P_2As_{ap}AsS_3$ 64.8 min; $P_{ap}PAs_2S_3$ 71.2 min; $P_3As_{ap}S_3$ 76.5 min; $P_{ap}P_2AsS_3$ 85.9 min und P_4S_3 107.7 min. Unter der Voraussetzung, daß die Extinktionskoeffizienten der Moleküle sich in der Reihe $P_mAs_{4-m}S_3$ ($m = 0-4$) von P_4S_3 nach As_4S_3 linear ändern, wurden aus den Peakflächen die Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnet.

In diesem System wird die Bildung von $PA_{ap}S_3$ deutlich bevorzugt (Abb. 3), weiterhin sind die Konzentrationen der Moleküle mit apikalem Phosphoratom erheblich größer als die der entsprechenden Moleküle mit

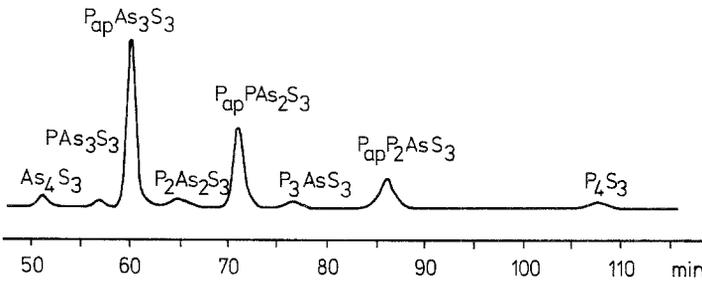


Abb. 2. Chromatogramm einer Probe im System $P_4S_3-As_4S_3$; 50 Mol% As_4S_3 , Flußrate 0.2 ml/min, Elutionsmittel Methanol/Ethylenglykol/Wasser 40/40/20 Vol%

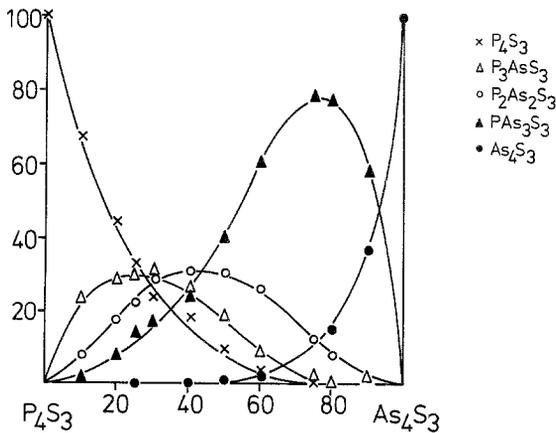
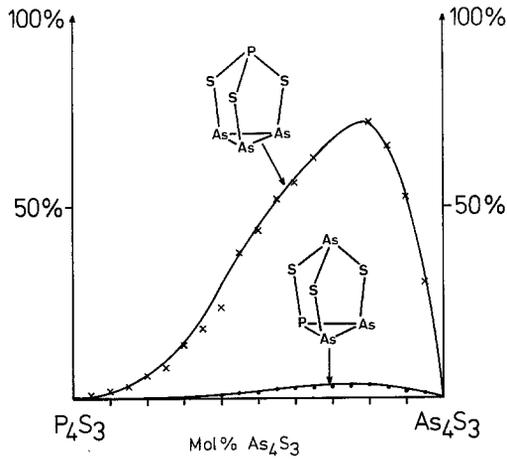
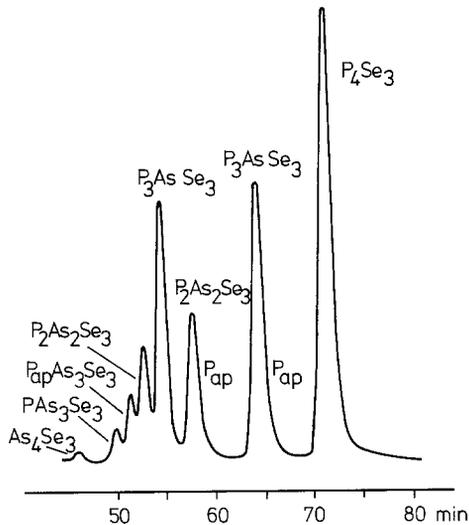


Abb. 3. Konzentrationen der unterschiedlichen Isomeren im System $P_4S_3-As_4S_3$

Abb. 3 a. Konzentrationen der Strukturisomeren von PAs_3S_3 Abb. 4. Chromatogramm einer Probe im System $P_4Se_3-As_4Se_3$; 70 Mol% As_4Se_3 , Flußrate 0.2 ml/min, Elutionsmittel Methanol/Ethylenglykol 40/60 Vol%

apikalem Arsenatom. Das Konzentrationsverhältnis $c(P_{ap}) : c(As_{ap})$ ist in allen Fällen etwa 95 : 5 (Tabelle 1, Abb. 3 a).

Im System $P_4Se_3-As_4Se_3$ wurde als Elutionsmittel ein Methanol/Ethylenglykol-Gemisch im Volumenverhältnis von 40/60 verwendet. Die Proben wurden wieder in acht Komponenten aufgetrennt (Abb. 4). Die Retentionszeiten ergaben sich bei einer Flußrate von 0.2 ml/min zu:

As_4Se_3 46 min; $\text{PAs}_{ap}\text{As}_2\text{Se}_3$ 50 min; $\text{P}_{ap}\text{As}_3\text{Se}_3$ 51.5 min; $\text{P}_2\text{As}_{ap}\text{AsSe}_3$ 53 min; $\text{P}_3\text{As}_{ap}\text{Se}_3$ 54.5 min; $\text{P}_{ap}\text{PAs}_2\text{Se}_3$ 57.9 min; $\text{P}_{ap}\text{P}_2\text{AsSe}_3$ 64 min und P_4Se_3 71.3 min. Die Zuordnung gelang in einer kombinierten HPLC-MS-Apparatur, wobei die in einer HPLC getrennten Fraktionen zusammen mit dem Elutionsmittel nach dem sogenannten Thermospray-Prinzip direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers gespritzt werden [4].

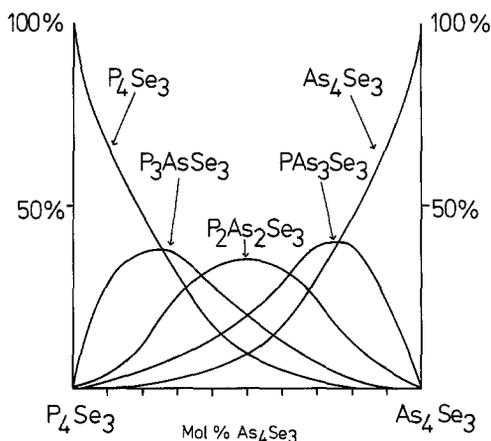


Abb. 5. Konzentrationen der unterschiedlichen Isomeren im System P_4Se_3 — As_4Se_3

Zur Berechnung der Konzentrationen aus den Peakflächen wurde, wie im System P_4S_3 — As_4S_3 , eine lineare Änderung der Extinktionskoeffizienten angenommen. Die Konzentrationsverläufe der Isomeren im System sind in Abb. 5 dargestellt und weichen erheblich von den im System P_4S_3 — As_4S_3 beobachteten Verhältnissen ab. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes wurden die Gleichgewichtskonstanten der drei unabhängigen Bildungsreaktionen berechnet. Bei dieser Rechnung wurde angenommen, daß es sich bei den Molekülschmelzen um ideale Mischungen handelt. Zum Vergleich sind im folgenden die Gleichgewichtskonstanten $K_p(\text{stat})$ für eine statistische Verteilung der Spezies mit angegeben.

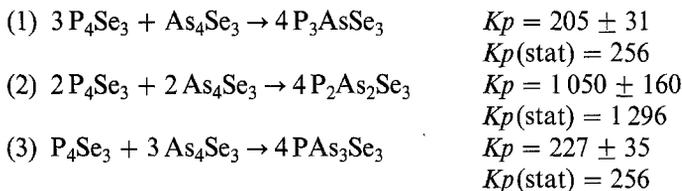


Tabelle 2. Strukturisomere von $P_mAs_{4-m}Se_3$

Bruttozusammensetzung in Mol% $P_4Se_3-As_4Se_3$	Konzentration der Strukturisomeren in Mol%										
	P_4Se_3	$P_{opt}P_2AsSe_3$	$P_3As_2Se_3$	$P_3As_{opt}Se_3$	P	PAs_2Se_3	$P_2As_2AsSe_3$	$P_{opt}As_3Se_3$	PAs_3Se_3	$PAs_{opt}As_2Se_3$	As_4Se_3
100—0	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90—10	63.0	16.5	—	13.5	—	3.5	—	0.5	0.3	—	—
80—20	42.6	21.2	—	17.0	—	8.2	—	2.9	1.4	0.7	—
75—25	31.6	21.6	—	20.2	—	10.6	—	3.8	2.0	0.9	—
70—30	28.0	19.8	—	17.4	—	12.5	—	6.4	3.5	0.9	—
60—40	15.1	15.4	—	14.3	—	15.8	—	14.2	7.1	5.0	—
50—50	6.0	14.5	—	13.0	—	19.5	—	16.0	8.0	7.0	—
40—60	4.5	10.3	—	8.5	—	16.0	—	20.1	10.5	15.3	—
30—70	4.3	5.6	—	5.5	—	8.8	—	25.9	14.6	26.6	—
25—75	0.8	3.2	—	2.7	—	9.6	—	28.2	14.1	32.2	—
20—80	0.6	1.8	—	2.0	—	5.0	—	26.0	13.6	45.0	—
10—90*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0—100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100

* Da die Proben der Zusammensetzung 10 Mol% P_4Se_3 , 90 Mol% As_4Se_3 nicht vollständig in Lösung zu bringen waren, wurde auf eine Konzentrationsbestimmung verzichtet

Sowohl die gefundenen Isomerenhäufigkeiten als auch die experimentellen Gleichgewichtskonstanten entsprechen einer statistischen Verteilung. Das Molekül PAs_3Se_3 wird nicht bevorzugt gebildet. Bei Molekülen gleicher Bruttoformel wurde im System $\text{P}_4\text{S}_3\text{—As}_4\text{S}_3$ beobachtet, daß die Besetzung der apikalen Position durch Phosphoratome überwiegt. Diese Präferenz der Phosphoratome für die apikale Lage ist im System $\text{P}_4\text{Se}_3\text{—As}_4\text{Se}_3$ nicht so deutlich ausgeprägt. Das Verhältnis der Isomere mit apikalem Phosphoratom zu solchen mit apikalem Arsenatom ist bei PAs_3Se_3 ; $\text{P}_{ap}\text{As}_3\text{Se}_3/\text{As}_{ap}\text{As}_2\text{Se}_3 \approx 2/1$ bzw. bei den Molekülen $\text{P}_2\text{As}_2\text{Se}_3$ und $\text{P}_3\text{AsSe}_3 \approx 1.2/1$ (Tabelle 2, Abb. 5a).

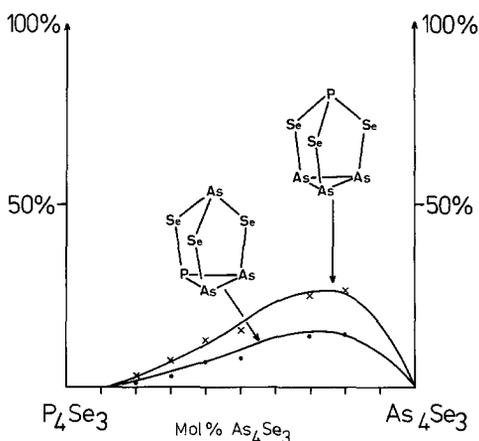


Abb. 5a. Konzentrationen der Strukturisomeren von PAs_3Se_3

Diskussion

Für die beobachteten Konzentrationsverläufe der Isomeren in den Systemen $\text{P}_4\text{S}_3\text{—As}_4\text{S}_3$ und $\text{P}_4\text{Se}_3\text{—As}_4\text{Se}_3$ gibt es zwei mögliche Erklärungen. Die eine beruht auf der Theorie der topologischen Ladungsstabilisierung von *Gimarc* und *Joseph* [5]. Die Autoren postulieren, daß besonders stabile Strukturen entstehen, wenn im homoatomaren isoelektronischen Referenzgerüst (hier P_7^{3-}) bei einer Substitution die Atompositionen so besetzt werden, daß die Atome mit der höchsten Elektronegativität die Positionen mit der größten Ladungsdichte und so fort einnehmen. Nach theoretischen Berechnungen [5] ist die Ladungsdichte an den drei zweibindigen P-Atomen am größten, geringer am apikalen P-Atom und am geringsten an den basalen P-Atomen. Aufgrund der Elektronegativitäten von Schwefel, Phosphor und Arsen [6] ergibt sich daraus für PAs_3Se_3 eine Struktur, in der die Schwefelatome die zweibindigen Brückenpositionen besetzen, Phosphor apikal an der Spitze des Moleküls sitzt und die

Arsenatome den basalen Dreiring bilden. Diese Voraussage entspricht den experimentellen Befunden.

Die Ergebnisse im System $P_4Se_3-As_4Se_3$ können allerdings nicht mit den theoretischen Überlegungen von *Gimarc* und *Joseph* in Einklang gebracht werden, obwohl die Bedingungen vergleichbar sind. Die Verteilung der gebildeten Moleküle ist statistisch und der Anteil von Molekülen mit apikalem Phosphoratom kaum erhöht.

Als alternative Erklärung bieten sich daher thermochemische Erwägungen an. Bei einer Reaktion des Typs



wird die Zahl der Phosphor-Chalkogenbindungen um $2(4-m)$ größer, wenn bei der Bildung des neuen Moleküls ein Phosphoratom die apikale Position besetzt. Wenn die Bindungsenergie von $P-X$ größer als von $As-X$ ist, wird die Reaktionsenthalpie daher exotherm. Sind dagegen die entsprechenden Bindungsenergien annähernd gleich, ist die Triebkraft der Reaktion nur in der Erhöhung der Entropie des Systems durch die Bildung der $P_mAs_{4-m}X_3$ -Moleküle zu suchen.

Die Bindungsenergie der $P-S$ -Bindung beträgt -220 kJ mol^{-1} , die der $As-S$ -Bindung -205 kJ mol^{-1} [7, 8]. Im System $P_4S_3-As_4S_3$ ist daher die bevorzugte Bildung von $P_{ap}As_3S_3$ verständlich, da bei der Reaktion sechs zusätzliche Phosphor-Schwefelbindungen entstehen. Die Bindungsenergien der entsprechenden Bindungen mit Selen sind wahrscheinlich annähernd gleich, d. h. der Enthalpiegewinn bei der Reaktion zu $P_mAs_{4-m}Se_3$ -Molekülen ist unwesentlich. Die Bildungsreaktion der Moleküle des Typs $P_mAs_{4-m}Se_3$ ist entropiegesteuert, was zu einer statistischen Verteilung führt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Hilfe.

Literatur

- [1] *Blachnik R, Wickel U* (1982) *Z Naturforsch* B37: 1507
- [2] *Blachnik R, Hoppe A, Rabe U, Wickel U* (1981) *Z Naturforsch* B36: 1493
- [3] *Blachnik R, Schröter P, Wickel U* (1985) *Z Anorg Allg Chem* 525: 150
- [4] *Vestal ML* (1983) *Int J Mass Spectrom Ion Phys* 46: 193
- [5] *Gimarc B, Joseph PJ* (1984) *Angew Chemie* 96: 518
- [6] *Huheey JE* (1983) *Inorganic chemistry*, 3rd edn. Harper, Cambridge, p 146
- [7] *Drowart J, Myers CE, Szwarc R, Vander Auwera-Mahieu A, Uy OM* (1973) *High Temp Sci* 5: 482
- [8] *Pahinkin SA, Molodyk AD, Belousov VI, Stel'chenko SS, Fedorov VA* (1974) *Inorg Mater* 10: 1379