

Raman-Spektroskopische Untersuchungen an PCl_5

IV. Das System PCl_5 — SnCl_4

W. Brockner und A. F. Demiray

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. 34a, 976—978 (1979); eingegangen am 16. Mai 1979

Raman Spectra of the System PCl_5 — SnCl_4

Raman spectra of some solid and molten PCl_5 — SnCl_4 mixtures have been recorded. According to the stoichiometry SnCl_5^- and additional SnCl_6^{2-} complex ions are present in the solid state. The 1 : 1 melt is built up by PCl_4^+ and SnCl_5^- ions. PCl_5 rich melts contain PCl_5 molecules in addition, but almost no SnCl_6^{2-} . SnCl_4 rich melt mixtures are composed of PCl_4^+ , SnCl_5^- and SnCl_4 .

Einleitung

Erstaunlicherweise schmelzen viele Phosphorpentachlorid-Metallchlorid-Verbindungen [1—4] in geschlossenen druckstabilen Ampullen unter Beibehaltung der ionischen Komplexbausteine des Festzustandes, während dagegen bei der Sublimation ein Zerfall in die leichtflüchtigen Ausgangskomponenten stattfindet. Häufig entstehen mit Phosphorpentachlorid auch andere Metallchloridanionen als beispielsweise mit Alkalichloriden. Die Größe des Kations und die Lewis-Basen-Stärke des Donors — neben der Stöchiometrie — bestimmen weitgehend, welche anionischen Species gebildet werden.

Im System PCl_5 — SnCl_4 entstehen nach Reich und Wieker [5] die Verbindungen $\text{PCl}_4\text{SnCl}_5$ und $(\text{PCl}_4)_2\text{SnCl}_6$. Interessant erschien uns das thermische Verhalten und vor allem der strukturelle Aufbau der Schmelzen der letztgenannten Verbindungen.

Experimentelles

Zur Darstellung der jeweiligen PCl_5 — SnCl_4 -Gemische wurden frischsublimierte bzw. destillierte p. A.-Chemikalien eingesetzt. Die berechneten Mengen des PCl_5 und SnCl_4 wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 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 (Schmp. ≈ 350 — 360°C) und durchgeschüttelt. Die homogenen Schmelzen waren klar, fahlgelb und dünnflüssig, die Feststoffe rein weiß.

Reprint requests to Dr. W. Brockner, Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 79 / 0800-0976 \$ 01.00/0

Die aufgeführten Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH1-Raman-Spektrographen mit Rubin-Pulslaser-Anregung (Wellenlänge 6943 Å, Ausgangsleistung 500 mW) aufgenommen. Die Beobachtung des Streulichtes erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der Aufbau des Spektrographen und der verwendeten Probenanordnung sind bereits an anderer Stelle eingehend beschrieben [6, 7].

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Raman-Frequenzen der festen und geschmolzenen PCl_5 — SnCl_4 -Mischungen zusammen mit den Literaturwerten für SnCl_6^{2-} , SnCl_5^- , SnCl_4 , $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ und PCl_5 wiedergegeben. Die jeweiligen Intensitäten, Polarisationsverhältnisse und Zuordnungen wurden mit in die Tabelle aufgenommen. Die Raman-Spektren der 2:1-, 1:1- und 1:2- PCl_5 — SnCl_4 -Schmelzen sind in Abb. 1 aufgezeichnet.

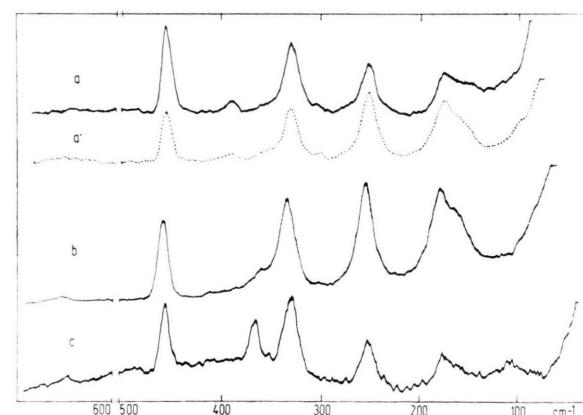


Abb. 1. Raman-Spektren der PCl_5 — SnCl_4 -Schmelzen. Spektrometer — Coderg PH 1 mit Photomultiplier EMI 9558 A. Erregerlichtquelle — Rubinpuls laser, 6943 Å, 400 bzw. 480 mW. Spaltbreite 6 cm^{-1} ; Zeitkonstante 2 sec. a) 2 PCl_5 + 1 SnCl_4 ; 360°C . a') Polarisationsaufnahme zu a). b) 1 PCl_5 + 1 SnCl_4 ; 380°C . c) 1 PCl_5 + 2 SnCl_4 ; 360°C .



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Raman-Frequenzen (cm^{-1}) der festen und geschmolzenen PCl_5 – SnCl_4 -Mischungen mit ihren jeweiligen Intensitäts- und Polarisationsangaben sowie Literaturangaben für SnCl_6^{2-} , SnCl_5^- , SnCl_4^- , PCl_4^+ und PCl_5 .

SnCl_6^{2-} [5] in (PCl_4) ₂ SnCl_6 s	SnCl_5^- [8] in (Bu_4N) SnCl_5 solution	PCl_4^+ [9] in PCl_4PCl_6 s	PCl_5 [9] l, 170 °C	2 PCl_5 + 1 SnCl_4		1 PCl_5 + 1 SnCl_4		1 PCl_5 + 2 SnCl_4		SnCl_4 [10]
				s, ZT	l, 360 °C	s, 50 °C	l, 380 °C	s, ZT	l, 360 °C	
			657 (T ₂)	656 w	658 w	662 w, br	652 w	656 w	658 w	
			580							
			456 (A ₁)	457 s	456 s, p	461 s	456 s, p	459 s	453 s, p	
			394		391 w, p			405 m		402 (T ₂)
			385	(380 w)		(383 w)		(378 w)		
								368 s	364 ms, p	368 (A ₁)
			360 mw (E')		360 vw		359 w		350 w	
			332 vs, p (A ₁ ')		341 s	331 s, p	343 s	333 s, p	342 s	330 s, p
303 (A _{1g})				305 m	304 w					
			278							
			261							
			256 m (A ₁ ')		~260 w, sh					
					253 ms	253 s, br	254 s	~264 w		
			252 (T ₂)	253 s				252 m	254 ms	
229 (E _g)				224 w						
						(205 sh)				
			177 (E)		181 m	177 m, br	179 s	179 m	~176 m, br	
161 (T _{2g})	162 m, br (E')				165 m		162 sh	169 m		
						~150 w, br				
							130 sh		130 (T ₂)	
							107 w, br	106 (E)		

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

Diskussion

Die $\text{PCl}_5\text{-SnCl}_4$ -Mischungen der Stöchiometrie $2:1$, $1:1$ und $1:2$ wurden im einzelnen im festen und geschmolzenen Zustand raman-spektroskopisch untersucht.

Das $1:1$ -Feststofframan-Spektrum zeigt in Übereinstimmung mit Ref. [5] das Vorliegen von PCl_4^+ - und SnCl_5^- -Species. Im Raman-Spektrum des $2\text{PCl}_5 + 1\text{SnCl}_4$ -Feststoffes werden zusätzlich die Banden des SnCl_6^{2-} [5] beobachtet (siehe Tabelle 1). SnCl_4 ist in der $1\text{PCl}_5 + 2\text{SnCl}_4$ -Mischung neben $\text{PCl}_4\text{SnCl}_5$ vorhanden. Anzeichen für das Vorliegen der Species $\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ bzw. Sn_2Cl_9^- , wie sie vom TiCl_4 im $\text{PCl}_5\text{-TiCl}_4$ -System [1, 11] bekannt sind, konnten nicht festgestellt werden.

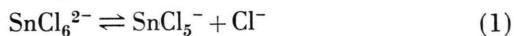
PCl_4^+ - und SnCl_5^- -Komplexe sind in allen geschmolzenen Mischungen vorhanden. Daneben liegen je nach Stöchiometrie SnCl_4 - bzw. PCl_5 -Moleküle, jedoch praktisch keine SnCl_6^{2-} -Komplexe, vor.

SnCl_5^- -Ionen sind mit verschiedenen Kationen wie beispielsweise Et_4N^+ [8], Bu_4N^+ [8, 12] und $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{Cl}^+$ [13] bekannt und haben trigonal-bipyramidal Struktur (Symmetrie D_{3h}). Erwartet werden $2\text{A}_1'$, $3\text{E}'$ und E'' als ramanaktive und $2\text{A}_2'$ und $3\text{E}'$ als ultrarotaktive Schwingungen [14]. In Übereinstimmung mit Creighton und Green [8] ordnen wir die Raman-Banden bei etwa 359, 331, 260 und 162 cm^{-1} SnCl_5^- zu.

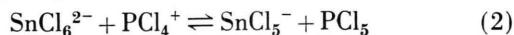
Die Raman-Banden bei 305 , 224 und 165 cm^{-1} im Feststoffspektrum des $2\text{PCl}_5 + 1\text{SnCl}_4$ -Gemisches werden dem wohlbekannten SnCl_6^{2-} [5, 15] zugeordnet.

Im Gegensatz zum Feststoff sind, wie schon erwähnt, in der PCl_5 -reichen Schmelze praktisch keine SnCl_6^{2-} mehr vorhanden. Die Komplexe SnCl_5^- und SnCl_6^{2-} sind darin nach unserer Meinung über

eine Gleichgewichtsreaktion der Art



miteinander verbunden. In den PCl_5 -reichen Schmelzen konkurriert PCl_4^+ mit SnCl_5^- um das Cl^- . Analog zum System $\text{PCl}_5\text{-ZrCl}_4$ [3] lässt sich die Gesamtgleichgewichtsreaktion



formulieren, wobei hier durch die Bildung von PCl_5 -Molekülen das Gleichgewicht nach rechts verschoben ist.

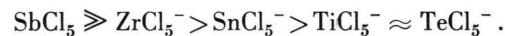
Festes Phosphorpentachlorid ist aus PCl_4^+ - und PCl_6^- -Komplexen [16] aufgebaut, für die PCl_5 -reichen Feststoffgemische ist also letztendlich energetisch entscheidend, daß formal nach



die Verbindung $(\text{PCl}_4)_2\text{SnCl}_6$ gebildet wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß das thermische Verhalten der $\text{PCl}_5\text{-SnCl}_4$ -Verbindungen im wesentlichen durch den Übergang vom ioni-schen $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ zur Molekülschmelze PCl_5 bei etwa 190°C in geschlossenen Ampullen geprägt wird.

Da mittlererweile einige Untersuchungen über PCl_5 -Metallchlorid-Systeme [1–4] im festen und geschmolzenen Zustand vorliegen, kann eine Abfolge der Lewis-Säure-Stärke für MCl_5 -Species gegenüber Phosphorpentachlorid vorgeschlagen werden:



Anerkennungen

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. Grünewald sei für die sorgfältige Aufnahme der Raman-Spektren gedankt.

- [1] A. F. Demiray u. W. Brockner, Spectrochim. Acta **35 A**, 659 (1979).
- [2] A. F. Demiray u. W. Brockner, Monatsh. Chem., im Druck.
- [3] A. F. Demiray u. W. Brockner, Monatsh. Chem., im Druck.
- [4] W. Brockner u. A. F. Demiray, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.
- [5] P. Reich u. W. Wieker, Z. Naturforsch. **23 b**, 739 (1968).
- [6] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28 A**, 1519 (1972).
- [7] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 31 (1972).
- [8] J. A. Creighton u. J. H. S. Green, J. Chem. Soc. (A) 808 (1968).
- [9] Ph. van Huong u. B. Desbat, Bull. Soc. Chim. France 2631 (1972).
- [10] R. J. H. Clark u. C. J. Willis, Inorg. Chem. **10**, 1118 (1971).
- [11] T. J. Kistenmacher u. G. D. Stucky, Inorg. Chem. **10**, 122 (1971).
- [12] I. R. Beattie, T. Gilson, K. Livingston, V. Facett u. G. A. Ozin, J. Chem. Soc. London **1967**, A, 712.
- [13] R. F. Bryan, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 733 (1964).
- [14] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.
- [15] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [16] D. Clark, H. M. Powell u. A. F. Wells, J. Chem. Soc. **1942**, 642.