

Raman-spektroskopische Untersuchungen an PCl_5

V. Das System $\text{PCl}_5\text{-HgCl}_2$

A. Fezâ Demiray und Wolfgang Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal

Z. Naturforsch. **35a**, 103–106 (1980); eingegangen am 13. November 1979

Raman spectra of the system $\text{PCl}_5\text{-HgCl}_2$

Raman spectra of some solid and molten $\text{PCl}_5\text{-HgCl}_2$ mixtures (formation of 2 phases) have been recorded. In the system investigated the compounds $(\text{PCl}_4)_2\text{HgCl}_4$ and $(\text{PCl}_4)_n(\text{HgCl}_3)_n$ were found. The structure of $(\text{PCl}_4)_n(\text{HgCl}_3)_n$ is polymeric likely as that of NH_4HgCl_3 . In this case melting causes a fragmentation into smaller but still polynuclear units of varying chain length. The temperature dependency of the solubility of PCl_5 in the lower phase influences the existing equilibria.

Einleitung

Viele kovalente Chloride reagieren mit Phosphor-pentachlorid bei relativ milden Bedingungen zu anionischen Komplexverbindungen [1–6]. HgCl_2 kann mit Cl^- -Donatoren die Chloromercurate $(\text{HgCl}_3^-)_n$, HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , Hg_2Cl_5^- und $\text{Hg}_3\text{Cl}_8^{2-}$ [7–10] bilden. Der strukturelle Aufbau der Spezies im festen und geschmolzenen $\text{HgCl}_2\text{-PCl}_5$ -System erscheint uns von Interesse.

Experimentelles

Zur Darstellung der jeweiligen $\text{PCl}_5\text{-HgCl}_2$ -Mischungen wurden die entsprechenden Mengen an Phosphor-pentachlorid (p.A., Merck) und Quecksilber(II)-chlorid (p.A., Merck) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in dickwandige, einseitig geschlossene Duranglasküvetten ($\varnothing_a = 7\text{ mm}$, $\varnothing_i = 2\text{ mm}$, planes Endstück) eingewogen, abgeschmolzen und einige Zeit bei etwa 300°C belassen. Es bildeten sich bei allen Mischungen (Ausnahme $1\text{ PCl}_5 + 2\text{ HgCl}_2$ -Mischung) zwei getrennte hellgelbe Phasen, von denen jeweils Raman-Spektren aufgenommen wurden.

Die obere Phase besteht aus Phosphor-pentachlorid, das im festen Zustand aus PCl_4^+ - und PCl_6^- -Komplexionen und im geschmolzenen Zustand aus trigonal-bipyramidalen PCl_5 -Molekülen aufgebaut ist. Die jeweilige untere Phase ist ionischer Natur und besteht aus PCl_4^+ und verschiedenen Chloromercurat-Spezies. Mit steigender

Temperatur erhöht sich die Löslichkeit von PCl_5 in der geschmolzenen ionischen Phase, so daß die dort vorhandenen Gleichgewichte beeinflußt werden (siehe Diskussion).

Die aufgeführten Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH 1-Raman-Spektrographen mit Rubin-Pulslaser-Anregung (Wellenlänge 6943 Å , Ausgangsleistung etwa 500 mW) registriert. Die Beobachtung des Streulichtes erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Sowohl der grundsätzliche Aufbau des Spektrographen [11], als auch die hier benutzte modifizierte Probenanordnung [12] sind bereits an anderer Stelle eingehend beschrieben.

Ergebnisse

Die Raman-Spektren der unteren Phase der $2\text{ PCl}_5 + 1\text{ HgCl}_2$ -Mischung bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 1 aufgeführt. Tabelle 1 enthält die gemessenen Frequenzwerte der untersuchten $\text{PCl}_5\text{-HgCl}_2$ -Mischungen im festen Zustand, die der $2\text{ PCl}_5 + 1\text{ HgCl}_2$ -Schmelze und Literaturdaten für PCl_4^+ , PCl_6^- , HgCl_2 , HgCl_3^- und HgCl_4^{2-} .

Diskussion

Phosphor-pentachlorid, das im kristallinen Zustand aus PCl_4^+ - und PCl_6^- -Komplexionen [16] aufgebaut ist und im geschmolzenen Zustand eine PCl_5 -Molekülschmelze [13] bildet, verhält sich gegenüber HgCl_2 als Cl^- -Donator. Im Unterschied zu den Befunden von Janz und James [7] an festen und geschmolzenen $\text{HgCl}_2\text{-KCl}$ - bzw. NH_4Cl -Mischungen beobachtet man bei den $\text{PCl}_5\text{-HgCl}_2$ -Schmelzen (Ausnahme $1\text{ PCl}_5 + 2\text{ HgCl}_2$) das Auf-

Reprint requests to PD Dr. W. Brockner, c/o Anorganisch-Chemisches Institut der Techn. Univers. Clausthal, Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 80 / 0100-0103 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

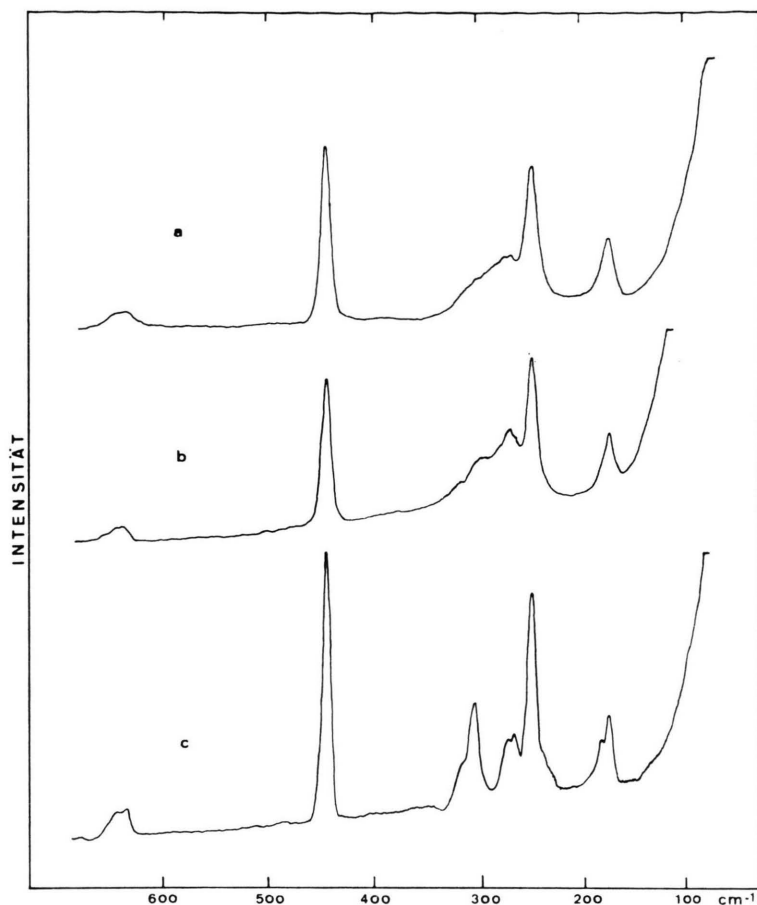


Abb. 1. Raman-Spektren der Mischung $2 \text{PCl}_5 + 1 \text{HgCl}_2$ (untere Phase). Spektrograph-Coderg PH 1 mit Photomultiplier EMI 9558 A; Erregerlichtquelle-Rubinpulslaser, 6943 Å; Registriergeschwindigkeit — $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$; Papier-vorschub — $30 \text{ mm}/\text{min}$; Zeitkonstante — 2 s. a) Feststoff, 20°C , Spaltbreite 4 cm^{-1} ; b) Feststoff, 180°C , 4 cm^{-1} ; c) Schmelze, 250°C , 6 cm^{-1} .

Tab. 1. Raman-Frequenzen (cm^{-1}) von festen PCl_5 - HgCl_2 -Mischungen, der $2 \text{PCl}_5 + 1 \text{HgCl}_2$ -Schmelze und Literaturwerte für PCl_4^+ , PCl_6^- , HgCl_2 , HgCl_3^- und HgCl_4^{2-} mitsamt ihrer Zuordnung.

$\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ [13]	$2\text{PCl}_5 + 1\text{HgCl}_2$ u. Ph. s, ZT	$2\text{PCl}_5 + 1\text{HgCl}_2$ u. Ph. l, 250°C	$1\text{PCl}_5 + 2\text{HgCl}_2$ s, ZT	HgCl_2 [14] s, ZT	HgCl_3^- [15] in LiHgCl_3	HgCl_4^{2-} [7]
657 (T_2)	654 mw 641 mw	650 mw				
456 (A_1)	446 s	446 s	450 s			
359 (A_{1g})	320 sh	300 sh, br	320 sh	386 w 315 vs		
280 (E_g)	304 ms 271 sh 266 m	275m, br	307 s 277m, br		294	276 (T_2) 267 (A_1) 192 (T_2) 180 (E)
252 (T_2)	250 s	247 s	251 s			
240 (T_{2g})	182 sh		185 sh			
177 (E)	175 m	175m, br	173 m 152 w	121 m 73 s		

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

s = solid, l = liquid, ZT = Zimmertemperatur, u. Ph. = untere Phase.

treten zweier Phasen, was in gewisser Weise unerwartet ist. Die obere Phase besteht aus Phosphorpentachlorid. Der strukturelle Aufbau der unteren Phase wurde jeweils Raman-spektroskopisch untersucht.

HgCl_2 , kürzlich von Adams und Appleby [17] schwingungsspektroskopisch bei verschiedenen Drucken eingehend untersucht, hat als Bausteine lineare HgCl_2 -Moleküle ($D_{\infty h}$), die im Kristallgitter (Raumgruppe $\text{Pnma} = D_{2h}^{16}$, $Z = 4$) [18] eine Symmetrierniedrigung erfahren. Ohne auf Einzelheiten näher einzugehen, kann die symmetrische Hg-Cl-Valenzschwingung ν_1 bei 315 cm^{-1} [14, 17] als charakteristische Raman-Frequenz (Leitfrequenz) für HgCl_2 angesehen werden.

Cl⁻-Zugabe führt zur Bildung von Chloromercurat-Ionen, die letztlich beim tetraedrischen HgCl_4^{2-} endet. Vier ramanaktive Schwingungen ($A_1 + E + 2T_2$) werden für HgCl_4^{2-} erwartet. Die intensivste Raman-Bande ist $\nu_1(A_1)$ bei 267 cm^{-1} [7]; sie resultiert aus der HgCl_4^{2-} -Pulsation. Eine schwache Bande bei 276 cm^{-1} wird der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_3(T_2)$ zugeordnet [7].

Janz und James [7] diskutieren weiterhin das Vorliegen isolierter HgCl_3^- -Komplexionen in ihren HgCl_2 -KCl(NH_4Cl)-Schmelzen, wobei eine Unterscheidung zwischen planaren HgCl_3^- (D_{3h}) und pyramidalen HgCl_3^- -Einheiten (C_{3v}) aus den Raman-Spektren allein nicht möglich ist. Die intensivste Raman-Bande wird bei 282 cm^{-1} gefunden [7].

Neuere Röntgen-Beugungsmessungen und Raman-spektroskopische Untersuchungen von Sandström [10] an Quecksilberchlorokomplexen in wäßrigen Lösungen ergaben das Vorhandensein von polynuklearen Komplexspezies, deren Raman-Frequenzen bei 305 und 275 cm^{-1} registriert wurden. Unterstützt werden diese Befunde durch das Raman-Spektrum des kristallinen $\beta\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ (Raman-Banden bei 297 und 262 cm^{-1}), das aus $(\text{HgCl}_3^-)_n$ -Doppelketten, in denen Hg oktaedrisch koordiniert ist, aufgebaut ist [19].

Auf definierte Komplexionen wie z.B. Hg_2Cl_5^- oder $\text{Hg}_3\text{Cl}_8^{2-}$ konnte sich Sandström [10] nicht festlegen, doch sollen nach seiner Meinung in konzentrierten Lösungen tri- und tetranukleare Bruchstücke der $(\text{HgCl}_3^-)_n$ -Doppelkettenstruktur vorherrschen.

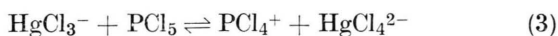
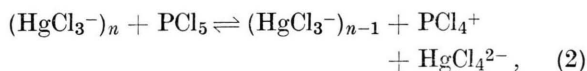
Die durchreagierten und untersuchten Mischungen ($\text{PCl}_5 : \text{HgCl}_2 = 4 : 1$ und $2 : 1$) bilden, wie

Tab. 2. Raman-Frequenzen (Leitfrequenzen) von Quecksilberchlorospezies.

Species	cm^{-1}	Literatur
HgCl_2	315	[14, 17]
Polynukleare Bruchstücke	305	[10]
$\beta\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$	297	[10]
HgCl_3^-	282	[7]
HgCl_4^{2-}	267	[7]

schon erwähnt, zwei Phasen, von denen die obere Phosphorpentachlorid ist. Die Raman-Spektren der unteren Phasen ähneln sich sehr, was bedeutet, daß dieselben Spezies vorhanden sind. Lediglich die Intensitäten einzelner Banden ändern sich etwas in Abhängigkeit der PCl_5 -Ausgangskonzentration. Benutzt man die intensivsten Raman-Banden der oben vorgestellten Chloromercurat-Spezies (Tab. 2) als Leitfrequenzen, so zeigt sich, daß mit zunehmender HgCl_2 -Konzentration der Ausgangsmischung die Konzentration an HgCl_4^{2-} abnimmt.

Im $4 \text{ PCl}_5 + 1 \text{ HgCl}_2$ -Feststoff (untere Phase) liegt HgCl_4^{2-} neben polynuklearen $(\text{HgCl}_3^-)_n$ vor. In der $2 \text{ PCl}_5 + 1 \text{ HgCl}_2$ -Mischung sind zusätzlich noch Spuren an HgCl_2 auszumachen. Beim Schmelzen bleibt das Raman-Spektrum der $2 \text{ PCl}_5 + 1 \text{ HgCl}_2$ -Zusammensetzung im wesentlichen erhalten, jedoch ist eine Linienverbreiterung und ein Linienshift festzustellen. Die breite Bande bei 275 cm^{-1} wird als Überlagerung der HgCl_4^{2-} - und HgCl_3^- -Banden gedeutet. Nur noch wenig polynukleare Abbaubrüchstücke sind vorhanden. Raman-Spektren dieser Mischung bei verschiedenen Temperaturen (nicht in Tab. 1 aufgeführt) zeigen, daß mit steigender Temperatur die Bande bei 300 cm^{-1} weiter abnimmt und eine Bande bei 271 cm^{-1} hervortritt, was bedeutet, daß PCl_5 mit zunehmender Temperatur in der unteren Schmelzphase leichter löslich wird und die Gleichgewichte



mehr nach rechts verschoben werden.

In der $1 \text{ PCl}_5 + 2 \text{ HgCl}_2$ -Feststoffmischung dominiert die Bande bei 397 cm^{-1} (polynuklearer

Aufbau), aber auch noch HgCl_3^- und HgCl_4^{2-} (Bande bei 277 cm^{-1}) sind auszumachen. Daneben ist noch HgCl_2 (320 cm^{-1}) feststellbar.

Abschließend und zusammenfassend kann festgehalten werden, daß im System $\text{PCl}_5\text{-HgCl}_2$ die Verbindungen $(\text{PCl}_4)_2\text{HgCl}_4$ und $\text{PCl}_4\text{HgCl}_3$ gebildet werden. $\text{PCl}_4\text{HgCl}_3$ hat einen polymeren Strukturaufbau, wahrscheinlich analog dem von NH_4HgCl_3 [19], möglicherweise bedingt durch die Größe des PCl_4^+ . Beim Schmelzen werden hierbei Brückenbindungen gespalten und polynukleare

Bruchstücke gebildet. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des PCl_5 in solchen Schmelzen beeinflusst die vorhandenen Gleichgewichte.

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] W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.* **71**, 1152 (1952).
- [2] T. J. Kistenmacher u. G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **7**, 2150 (1968).
- [3] A. F. Demiray u. W. Brockner, *Spectrochim. Acta* **35A**, 659 (1979).
- [4] A. F. Demiray u. W. Brockner, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- [5] W. Brockner u. A. F. Demiray, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [6] W. Brockner u. A. F. Demiray, *Z. Naturforsch.* **34a**, 976 (1979).
- [7] G. J. Janz u. D. W. James, *J. Chem. Phys.* **38**, 902 (1963); **38**, 905 (1963).
- [8] G. B. Deacon, J. H. S. Green u. W. Kynaston, *Aust. J. Chem.* **19**, 1603 (1966).
- [9] M. A. Hooper u. D. W. James, *Aust. J. Chem.* **24**, 1331, 1345 (1971).
- [10] M. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **A31**, 141 (1977) und die hier zitierte Literatur.
- [11] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1519 (1972).
- [12] H. A. Øye u. W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 31 (1972).
- [13] Ph. van Huong u. B. Desbat, *Bull. Soc. Chim. France* 2631 (1972).
- [14] A. F. Demiray, Dissertation, TU Clausthal 1977.
- [15] E. L. Short, D. N. Waters u. D. F. C. Morris, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 902 (1964).
- [16] D. Clark, H. M. Powell u. A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* 642 (1942).
- [17] D. M. Adams u. R. Appleby, *J. C. S. Dalton* **1977**, 1530.
- [18] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd Edn., Wiley-Interscience, New York 1964, Vol. I.
- [19] M. Authier-Martin u. A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **53**, 2345 (1975).