

Ramanspektroskopische Untersuchungen des Systems SeCl_4 — SbCl_5

Wolfgang Brockner und A. Fezâ Demiray

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal
D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Federal Republic of Germany

Z. Naturforsch. **35a**, 766–769 (1980); eingegangen am 12. Juni 1980

Raman spectra of the system SeCl_4 — SbCl_5

Raman spectra of the solid and molten $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ addition compound and of some SeCl_4 - SbCl_5 mixtures have been recorded. The structure of the melt can be described by the equilibrium $\text{SeCl}_3^+ + \text{SbCl}_6^- \rightleftharpoons \text{SeCl}_4 + \text{SbCl}_5$ lying on the side of the complex ions. SeCl_4 decomposes partly into Se_2Cl_2 and Cl_2 . Solid mixtures with other stoichiometry contain the 1:1 adduct only and excess SeCl_4 (Se_2Cl_2) or SbCl_5 , respectively. Such melts are built up by the ionic species SeCl_3^+ and SbCl_6^- mainly and SeCl_4 (dissolved), Se_2Cl_2 or SbCl_5 according to stoichiometry.

Einleitung

Ebenso wie TeCl_4 weist SeCl_4 eine ausgeprägte Lewis-Säure-Base-Amphoterie auf. Während vom TeCl_4 , ausgehend von seinen tetrameren Strukturausteinen [1, 2], sowohl kationische und anionische als auch kovalent verbrückte Species nachgewiesen und kristallin isoliert werden konnten [3–11], ist vom homologen isostrukturellen SeCl_4 weitaus weniger bekannt [2, 12]. Starke Lewis-Säuren wie beispielsweise AsF_5 , GaCl_3 oder AlCl_3 reagieren mit SeCl_4 unter Ausbildung von SeCl_3^+ -Komplexionen [4]. Der Strukturnaufbau und das thermische Verhalten der Reaktionsprodukte aus SeCl_4 mit NbCl_5 , TaCl_5 oder SbCl_5 ist im einzelnen noch nicht geklärt [4, 11, 13, 14]. Mit starken Cl^- -Donatoren entstehen SeCl_6^{2-} -Komplexionen [15]. Andere definierte Abbauspecies der tetrameren SeCl_4 -Baueinheit konnten bisher nicht gesichert werden. Nach eigenen Untersuchungen reagiert SeCl_4 mit PCl_5 bei erhöhten Temperaturen (180–200 °C, geschlossene Ampullen) zu gelben uneinheitlichen Feststoffen und einer dunkelbraunen Flüssigkeit, vermutlich Se_2Cl_2 .

Experimentelles

Zur Darstellung der jeweiligen Mischungen wurden die berechneten Mengen des SeCl_4 (Alfa; 99,5%) und des frischdestillierten SbCl_5 (Schuchardt; 99,5%) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in dickwandige, einseitig geschlossene Duranküvetten

Sonderdruckanforderungen an PD Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland.

0340-4811 / 80 / 0700-0766 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

($\Phi_a = 7$ mm, $\Phi_i = 2$ mm, planes Endstück) einge- wogen und danach unter Kühlung mit flüss. N_2 ab- geschmolzen. Um vollständige Umsetzung zu errei- chen, wurden die Proben aufgeschmolzen (200 bis 260 °C) und etwa 1/2–1 h bei dieser Temperatur belassen. Die Schmelzen waren klar und homogen und je nach Zusammensetzung von hell-dunkelbrauner Farbe. Die jeweiligen Feststoffe waren gelb- orangegelb.

Die Verbindung $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ wurde aus SeCl_4 und überschüssigem, frischdestilliertem SbCl_5 nach Gerding et al. [4] dargestellt. Eine Analyse der hell- gelben nadelförmigen Kristalle ergab 14,5% Se, 25,1% Sb und 58,25% Cl. Die berechneten Werte für $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ sind 15,2% Se, 23,4% Sb und 61,4% Cl.

Die aufgeführten Ramanspektren wurden mit einem Coderg-PH1-Ramanspektrographen und Ru- binpuls-laser-Anregung (Wellenlänge 6943 Å, Aus- gangsleistung 400–500 mW) aufgenommen. Die Registrierung der Ramanstrahlung erfolgte senk- recht zur Einstrahlrichtung. Der prinzipielle Aufbau des Ramanspektrographen [16] und die benutzte modifizierte Probenanordnung [17] sind bereits an anderer Stelle eingehend beschrieben.

Ergebnisse

Die Raman-Spektren des kristallinen und ge- schmolzenen $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ -Adduktes mitsamt der dazugehörigen Polarisationsaufnahme sind in Abb. 1 dargestellt. Die Raman-Frequenzen einiger fester SeCl_4 - SbCl_5 -Mischungen und des 1:1-Adduk- tes sind in Tab. 1 zusammengefaßt und Literatur- werten gegenübergestellt. Tabelle 2 enthält die Ra- man-Frequenzen einiger SeCl_4 - SbCl_5 -Schmelzen.



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. Feststoff-Raman-Frequenzen (cm^{-1}) einiger $\text{SeCl}_4\text{-SbCl}_5$ -Mischungen und des Adduktes $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ mit ihren jeweiligen Intensitätsangaben sowie Literaturwerte für SeCl_4 , Se_2Cl_2 , SeCl_3^+ , $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$, SbCl_6^- und SbCl_5 .

SeCl_4 [14, 18]	Se_2Cl_2 [19]	SeCl_3^+ [4] in SeCl_4 · AlCl_3 , s	$\text{SeCl}_4\text{-SbCl}_5$ 2 : 1 s	$\text{SeCl}_4\text{-SbCl}_5$ 1 : 2 s	SeCl_4 · SbCl_5 s	SeCl_4 · SbCl_5^a s	SbCl_6^- [4] s	SbCl_5 [20] l
			416 (10)	410 mw	412 vs	412 vs, br	406 (50)	
392 vs	410 w		395 (6)	397 vs	402 sh			399 m
373 sh				362 vs				
358 s					357 s	359 m	356 (20)	355 s
354 sh					321 w	323 s	319 (30)	333,5 vs
337 s						310 sh		305 m
			289,5 w	280 vw	279 m	283 m	276 (8)	287,5 vw
				234 (0)			245 (1)	
218 m					216 mw			
208 sh					201 mw	202 m	197 (5)	
198								
			186 (1)	188 mw	188 s	192 s	186 (10)	186
173 sh				173 w	174 m			179 w
162 m	166 vw			165 w	167 m	170 m	164 (5)	171
	148 sh			151 w				167 sh
129 s	133 s			130 sh	133 m	137 m		
				117 m				
					112 w			
100 s					98 sh			
					94 m			
			83,5 sh		85 w			67 m
79 s								
56 sh								
41 sh								

a Präparation II in Ref. [4] (s = solid, l = liquid; s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad)

Tab. 2. Raman-Frequenzen (cm^{-1}) einiger $\text{SeCl}_4\text{-SbCl}_5$ -Schmelzen ($\text{SeCl}_4:\text{SbCl}_5 = 2:1$ und $1:2$) und des geschmolzenen $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Adduktes mit ihren jeweiligen Intensitäts- und Polarisationsangaben und ihrer Zuordnung.

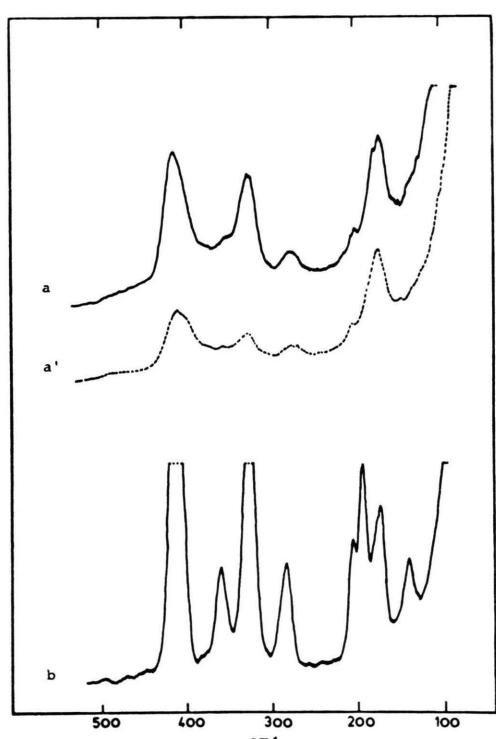
$\text{SeCl}_4:\text{SbCl}_5$	Zuordnung		
2 : 1 260 °C	1 : 1 ^a 230 °C	1 : 2 230 °C	
413 w, sh (p)	415 s (p)	411 vs (p) 400 sh	$A_1(\text{SeCl}_3^+)$ $E(\text{SeCl}_3^+)$
394 vs (p)			
358 vs (p)			
	353 vw	352 m (p)	$\left. \begin{array}{l} \text{SeCl}_4 \\ \text{Se}_2\text{Cl}_2, \text{SbCl}_5 \end{array} \right\}$
324 sh (p)	326 s (p)	326 s (p)	$A_{1g}(\text{SbCl}_6^-)$
274 vw	275 mw	277 mw	$E_g(\text{SbCl}_6^-)$
210 sh	202 sh (p ?)	202 sh	$A_1(\text{SeCl}_3^+)$
173 m, br	172 s	174 vs, br	$T_{2g}(\text{SbCl}_6^-)$ $E(\text{SeCl}_3^+)$
		129 vw	

a $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Addukt (s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, p = polarized).

Abb. 1. Raman-Spektren der Verbindung $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$. Spektrometer — Coderg PH1 mit Photomultiplier EMI 9558 A. Erregerlichtquelle — Rubinpuls laser, 6943 Å, 400–500 mW. Registriergeschwindigkeit 50 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. a: Schmelze, 230 °C; Zeitkonstante 2 sec., Spaltbreite 4/6 cm^{-1} .

a': Polarisationsaufnahme zu a.

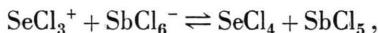
b: Feststoff, 25 °C; 3 sec., 8 cm^{-1} .



Diskussion

Bei der Reaktion von SeCl_4 mit überschüssigem SbCl_5 entsteht bei erhöhter Temperatur (180°C) die hellgelbe kristalline $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Additionsverbindung. Da das frischdargestellte Produkt stark fluoreszierte, konnte kein Raumtemperatur-Raman-Spektrum erhalten werden. Erst bei $80 - 100^\circ\text{C}$ konnten annehmbare Spektren aufgenommen werden. Eine Probe, die aufgeschmolzen und danach abgekühlt wurde, ergab ein gutes Raumtemperaturspektrum, das mit den bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Spektren identisch war. Dieses Feststoffspektrum (Abb. 1 b) ist relativ linienarm und zeigt die charakteristischen Frequenzen der SeCl_3^+ - und SbCl_6^- -Gruppierungen [7], neben denen denen des Se_2Cl_2 [19].

Außer einer allgemeinen Verbreiterung der Linien unterscheidet sich das Schmelzspektrum des Adduktes (Abb. 1 a) von dem des Feststoffes nur geringfügig, d. h. in der Schmelze befinden sich vorwiegend SeCl_3^+ - und SbCl_6^- -Komplexe. Die mittelstarke Bande bei 359 cm^{-1} (Se_2Cl_2) ist nicht mehr auszumachen, jedoch deutet sich eine schwache Linie bei 353 cm^{-1} an, die sicherlich vom SbCl_5 herührt. Analog zum $\text{TeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -System [10] lässt sich das folgende Gleichgewicht formulieren:



wobei das thermisch instabile SeCl_4 unter diesen Bedingungen zum größten Teil in Se_2Cl_2 und Cl_2 , die in die Gasphase übergehen, zerfällt. Offensichtlich liegt das genannte Gleichgewicht mehr auf der Seite der Komplexe als im $\text{TeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -System [10], wofür auch der höhere Schmelzpunkt des $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Adduktes (220°C) spricht.

Während vom $\text{TeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Addukt eine Kristallstrukturbestimmung [10, 21], nach der tetramere $(\text{TeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5)_4$ -Baueinheiten vorhanden sind, durchgeführt wurde, ist die Kristallstruktur des $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ noch unbekannt. Da das Raman-Spektrum

keine Aufspaltung der SbCl_6^- -Banden zeigt, ist die $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Struktur noch ausgeprägter ionisch und nach unserer Meinung von der $\text{TeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Struktur ableitbar.

In den anderen festen $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Mischungen der Stöchiometrie $2:1$, $1:1$ und $1:2$ findet sich immer das $1:1$ -Addukt neben der jeweiligen überschüssigen Ausgangskomponente. Die durchreagierte $1:1$ -Mischung ist identisch mit dem $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -Addukt. Alle Proben enthalten auf Grund der Darastellungsbedingungen noch Se_2Cl_2 .

Die jeweiligen Schmelzspektren zeigen im großen und ganzen denselben Verlauf wie die Festkörper-Spektren. In den SeCl_4 -reichen Schmelzen sind die starken Valenzfrequenzen des SeCl_4 noch vorhanden, was uns auf das Vorhandensein von gelöstem SeCl_4 in diesen Schmelzen schließen lässt. Offensichtlich werden die Zersetzungsgleichgewichte



oder



durch den hohen Cl_2 -Partialdruck (geschlossene, druckstabile Ampullen) zurückgedrängt.

Zusammenfassend und abschließend kann festgehalten werden, daß im Gesamtsystem $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ nur die $1:1$ -Additionsverbindung gebildet wird. Die Schmelzen enthalten vorwiegend die ionischen Species SeCl_3^+ und SbCl_6^- , neben Se_2Cl_2 , gelöstem SeCl_4 und SbCl_5 , die je nach Stöchiometrie überwiegen. Der Unterschied zum $\text{TeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$ -System liegt in der thermischen Instabilität des SeCl_4 begründet.

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 gewährte finanzielle Unterstützung. Herrn D. Grünewald sei für die sorgfältige Aufnahme der Raman-Spektren gedankt.

- [1] B. Buss and B. Krebs, Angew. Chem. **82**, 446 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9**, 463 (1970).
- [2] B. Buss u. B. Krebs, Inorg. Chem. **10**, 2795 (1971).
- [3] B. Krebs, B. Buss u. D. Altena, Z. anorg. allg. Chem. **386**, 257 (1971).
- [4] H. Gerding u. D.-J. Stufkens, Rev. Chim. Miner. **6**, 795 (1969) und die hier zitierte Literatur.
- [5] W. Sawodny u. K. Dehncke, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 169 (1967).
- [6] B. Krebs, B. Buss u. W. Berger, Z. anorg. allg. Chem. **397**, 1 (1973).
- [7] W. Brockner u. A. F. Demiray, Z. anorg. allg. Chem. **461**, 205 (1980).
- [8] B. Krebs u. V. Paulat, Z. Naturforsch. **34b**, 900 (1979).
- [9] V. Paulat, Dissertation, Bielefeld 1976 und die hier zitierte Literatur.
- [10] W. Brockner u. A. F. Demiray, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

- [11] F. W. Poulsen u. R. W. Berg, *J. inorg. nucl. Chem.* **40**, 471 (1978).
- [12] B. Krebs, M. Hein, K. Bücher u. V. Paulat, *Acta Crystallogr., in Vorbereitung.*
- [13] I. R. Beattie u. H. Chudzynska, *J. Chem. Soc. (A)*, 984 (1967).
- [14] A. F. Demiray, Dissertation, Clausthal 1977.
- [15] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. I., 3. Auflage, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1975, S. 417.
- [16] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünwald, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1519 (1972).
- [17] H. A. Øye u. W. Bues, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- [18] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] W. Kiefer, *Spectrochim. Acta* **27A**, 1285 (1971).
- [20] W. Bues, F. Demiray u. W. Brockner, *Spectrochim. Acta* **30A**, 1709 (1974).
- [21] B. Krebs, Privatmitteilung, 1979.