

Raman-Spektroskopische Untersuchungen der Systeme $\text{AsCl}_3/\text{Cl}_2-\text{AlCl}_3$ und $\text{AsCl}_3/\text{Cl}_2-\text{GaCl}_3$

B. Demircan and W. Brockner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, 3392 Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. **38a**, 811–812 (1983);
eingegangen am 15. April 1983

*Raman Spectra of the Systems $\text{AsCl}_3/\text{Cl}_2-\text{AlCl}_3$ and
 $\text{AsCl}_3/\text{Cl}_2-\text{GaCl}_3$*

In the systems investigated only the compounds AsAlCl_8 and AsGaCl_8 are found. Raman spectra were recorded for the solid and molten compounds and for mixtures with excess $\text{AsCl}_3 + \text{Cl}_2$ and AlCl_3 and GaCl_3 , respectively. The observed frequencies are assigned to tetrahedral AsCl_4^+ , AlCl_4^- and GaCl_4^- units. Melting of $\text{AsCl}_4\text{AlCl}_4$ and $\text{AsCl}_4\text{GaCl}_4$ causes a decomposition into AsCl_3 , Cl_2 and AlCl_3 and GaCl_3 , respectively.

Während Phosphorpentachlorid bei Reaktionen mit anderen Chloriden allermeist als Cl^- -Donor fungiert, reagiert SbCl_5 in allen bekannten Fällen als Lewis-Säure. Arsenpentachlorid ($\text{AsCl}_3-\text{Cl}_2$ -Mischung) nimmt eine gewisse Mittelstellung ein,

Reprint requests to Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

denn sowohl $\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$ als auch $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ sind bekannt [1]. Die Lewis-Säure-Basen-Stärke von AsCl_5 , das bei Raumtemperatur nicht beständig ist [2], ist deshalb von Interesse. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen $\text{AsCl}_3-\text{MCl}_n-\text{Cl}_2$ -Systemen wurden von Kolditz und Schmidt [3] die Bildung von ionischen Verbindungen gefunden und die Komplexverbindungen AsAlCl_8 und AsGaCl_8 kristallin erhalten. Ohne Belege oder Argumente wird als Struktur $[\text{AsCl}_4][\text{AlCl}_4]$ bzw. $[\text{AsCl}_4][\text{GaCl}_4]$ vorgeschlagen [3].

Im Rahmen von Untersuchungen zur Struktur und thermischen Stabilität von PCl_5 - und $\text{AsCl}_5-\text{MCl}_n$ -Systemen [1, 4] wurden von uns AsAlCl_8 und AsGaCl_8 , wie nachfolgend beschrieben, dargestellt und ramanspektroskopisch untersucht. In eine Lösung aus dreifach sublimiertem AlCl_3 bzw. GaCl_3 und der doppelten Menge AsCl_3 wird bei Raumtemperatur etwa 1 h trockenes Chlor geleitet, wobei sich AsAlCl_8 in Form farbloser Kristalle abscheidet. Farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche AsGaCl_8 -Kristalle ($F_p 5^\circ\text{C}$) fallen nach CCl_4 -Zugabe bei -10°C aus.

Die Raman-Spektren, der sich in druckstabilen und abgeschmolzenen Raman-Küvetten befindlichen Proben, wurden mit einem Coderg PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics, Modell 165/01, mittlere

Tab. 1. Raman-Frequenzen (cm^{-1}) der kristallinen Verbindungen $\text{AsCl}_4\text{AlCl}_4$ und $\text{AsCl}_4\text{GaCl}_4$ mit den jeweiligen Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung, sowie Literaturangaben für die tetraedrischen AsCl_4^+ -, AlCl_4^- und GaCl_4^- -Komplexionen.

$\text{AsCl}_4\text{AlCl}_4$ Feststoff, 20°C	$\text{AsCl}_4\text{GaCl}_4$ Feststoff, -10°C	AsCl_4^+ [7]	AlCl_4^- [8]	GaCl_4^- [9]	Zuordnung (T_d)
	120 m			121	$v_2(\text{E})/\text{GaCl}_4^-$
	140 mw			154	$v_4(\text{T}_2)/\text{GaCl}_4^-$
149 w, sh			147		$v_2(\text{E})/\text{AlCl}_4^-$
155 w, sh	150 m	152			$v_2(\text{E})/\text{AsCl}_4^+$
168 m			176		$v_4(\text{T}_2)/\text{AlCl}_4^-$
192 m	182 s	184			$v_4(\text{T}_2)/\text{AsCl}_4^+$
	346 m			344	$v_1(\text{A}_1)/\text{GaCl}_4^-$
359 w			352		$v_1(\text{A}_1)/\text{AlCl}_4^-$
	392 sh			375	$v_3(\text{T}_2)/\text{GaCl}_4^-$
416 vs	408 vs	412			$v_1(\text{A}_1)/\text{AsCl}_4^+$
487 w, sh			490		$v_3(\text{T}_2)/\text{AlCl}_4^-$
498 w, br	492 m	494			$v_3(\text{T}_2)/\text{AsCl}_4^+$
550 w, br	545 w, br				Cl_2 [8]

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

Laserleistung 500 mW, 647,1 nm) aufgenommen [5, 6]. Tabelle 1 enthält die registrierten $\text{AsCl}_4\text{AlCl}_4$ - und $\text{AsCl}_4\text{GaCl}_4$ -Feststoff-Raman-Frequenzen (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben und ihrer Zuordnung, sowie Literaturdaten.

Die Zuordnung der Raman-Frequenzen (Tab. 1) kann zwanglos mit einem ionischen Aufbau der Verbindungen AsAlCl_8 bzw. AsGaCl_8 aus tetraedrischen AsCl_4^+ , AlCl_4^- und GaCl_4^- -Baueinheiten vorgenommen werden. Die beobachteten Frequenzen der genannten Verbindungen stimmen gut mit den Literaturwerten der ionischen Struktureinheiten überein. Die Strukturvorstellungen von Kolditz und Schmidt [3] – $[\text{AsCl}_4^+][\text{AlCl}_4^-]$ und $[\text{AsCl}_4^+][\text{GaCl}_4^-]$ – sind damit gesichert.

Beim Schmelzen zerfallen $\text{AsCl}_4\text{AlCl}_4$ und $\text{AsCl}_4\text{GaCl}_4$, wie alle bislang bekannten AsCl_5 -Komplexverbindungen ($\text{PCl}_4\text{AsCl}_6$, $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$ [1] und $\text{AsCl}_4\text{AuCl}_4$ [10] u.a.) in die Ausgangskomponenten AsCl_3 , Cl_2 und AlCl_3 bzw. GaCl_3 . AsCl_5 konnte nicht aufgefunden werden. Nach Abkühlung

werden $\text{AsCl}_4\text{AlCl}_4$ bzw. $\text{AsCl}_4\text{GaCl}_4$ größtenteils wieder gebildet.

Da die AsCl_4^+ -Verbindungen unterschiedliche Schmelzpunkte haben (z.B. $\text{AsCl}_4\text{AlCl}_4$, $\text{Fp } 60^\circ\text{C}$ [3] oder $\text{AsCl}_4\text{SbCl}_6$, Fp etwa 90°C [1]), ist nach unserer Meinung primär die jeweilige Gitterenergie und nicht die thermische Stabilität des AsCl_4^+ -Komplexions [3] die für die Bildung der jeweiligen Verbindung bestimmende Größe. Entfällt der Gitterenergiegewinn für das jeweilige Salz beim Schmelzen, entsteht intermediär das bei diesen Bedingungen schon lange instabile AsCl_5 [2] und zerfällt sofort in AsCl_3 und Cl_2 .

Anerkennungen

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] W. Brockner u. A. F. Demiray, Monatsh. Chem. **110**, 799 (1979), und die hier zitierte Literatur.
- [2] K. Seppelt, Angew. Chem. **88**, 410 (1976).
- [3] L. Kolditz u. W. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 188 (1958).
- [4] W. Brockner u. B. Demircan, Z. Naturforsch. **35a**, 1379 (1980), und die hier zitierte Literatur.
- [5] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünewald, Spectrochim. Acta **28A**, 1519 (1972).
- [6] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 31 (1972).
- [7] F. J. Brinkmann, H. Gerding u. K. Olie, Rec. Trav. Chim. **88**, 1359 (1969).
- [8] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1966.
- [9] E. Rytter, Dissertation, Universität Trondheim-NTH, S. 132 (1974), und die hier zitierte Literatur.
- [10] B. Demircan, Dissertation, Technische Universität Clausthal (1982).