

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.

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	$\nu_2(\text{E})/\text{GaCl}_4^-$
	140 mw			154	$\nu_4(\text{T}_2)/\text{GaCl}_4^-$
149 w, sh			147		$\nu_2(\text{E})/\text{AlCl}_4^-$
155 w, sh	150 m	152			$\nu_2(\text{E})/\text{AsCl}_4^+$
168 m			176		$\nu_4(\text{T}_2)/\text{AlCl}_4^-$
192 m	182 s	184			$\nu_4(\text{T}_2)/\text{AsCl}_4^+$
	346 m			344	$\nu_1(\text{A}_1)/\text{GaCl}_4^-$
359 w			352		$\nu_1(\text{A}_1)/\text{AlCl}_4^-$
	392 sh			375	$\nu_3(\text{T}_2)/\text{GaCl}_4^-$
416 vs	408 vs	412			$\nu_1(\text{A}_1)/\text{AsCl}_4^+$
487 w, sh			490		$\nu_3(\text{T}_2)/\text{AlCl}_4^-$
498 w, br	492 m	494			$\nu_3(\text{T}_2)/\text{AsCl}_4^+$
550 w, br	545 w, br				Cl_2 [8]

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

0340-4811 / 83 / 0700-0811 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

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 °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



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.

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 Strukturvorschläge 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. $\text{AsCl}_4\text{AlCl}_4$, Fp 60°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).