

## 232. Die Additionsverbindungen der Pentachloride von Niob und Tantal mit Phosphorchloriden

von R. Gut und G. Schwarzenbach

(27. VIII. 59)

Metallchloride, die den Charakter starker LEWIS-Säuren haben, bilden oft Additionsverbindungen mit Phosphoroxychlorid, z. B.:  $\text{AlCl}_3, \text{POCl}_3^1$ ;  $\text{GaCl}_3, \text{POCl}_3^2$ ;  $\text{FeCl}_3, \text{POCl}_3^3$ ;  $\text{TiCl}_4, 2\text{POCl}_3^4$ ;  $\text{ZrCl}_4, \text{POCl}_3^5$ ;  $\text{SnCl}_4, 2\text{POCl}_3^6$ ;  $\text{SbCl}_5, \text{POCl}_3^7$ ). Etwas weniger häufig sind Addukte mit Phosphorpentachlorid beschrieben worden:  $\text{AlCl}_3, \text{PCl}_5^8$ ;  $\text{TiCl}_4, \text{PCl}_5^9$ ;  $\text{ZrCl}_4, \text{PCl}_5^{10}$ ;  $\text{SbCl}_5, \text{PCl}_5^{11}$ ). Diese Verbindungen haben in letzter Zeit im Hinblick auf ihre mögliche Verwendung zur Trennung von Schwermetallen erhöhtes Interesse gefunden und deren Struktur ist mehrmals diskutiert worden. Das veranlasst uns, die Erfahrungen, die wir an den analogen Verbindungen von  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  gemacht haben, mitzuteilen.

**A. Phosphoroxychlorid-Addukte.** – Auf die Tatsache, dass  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  mit  $\text{POCl}_3$  Addukte geben, wurden wir von Dr. W. SCHELLER (CIBA AG., Basel) aufmerksam gemacht, und sie ist später auch in der Literatur<sup>12</sup>) erwähnt worden. Zur Herstellung werden  $\text{NbCl}_5$  bzw.  $\text{TaCl}_5$  einfach unter rigorosem Feuchtigkeitsausschluss in  $\text{POCl}_3$  eingetragen und der Überschuss des Phosphoroxychlorides weggedampft. Dann bleiben die 1:1-Verbindungen  $\text{NbCl}_5, \text{POCl}_3$  oder  $\text{TaCl}_5, \text{POCl}_3$  zurück, die dann in einem geschlossenen und evakuierten Glasrohr destilliert werden können, wobei mehrere Millimeter lange, glasklare Prismen erhalten werden. Wie bei den Pentahalogeniden selbst, ist die Niobverbindung gelb und die Tantalverbindung farblos. Die Verbindungen fallen auch aus Lösungen der Metallpentachloride in Tetrachlorkohlenstoff aus, wenn man Phosphoroxychlorid hinzugibt. Als Lösungsmittel, in welchem die Komponenten zusammengefügt werden können, kann man auch Äther verwenden. Nachdem man diesen verdampft hat, bleiben nicht die von FAIRBROTHER<sup>13</sup>) beschriebenen Ätherate, sondern die Phosphoroxychlorid-Addukte zurück. Schliesslich entstehen dieselben Addukte auch aus dem Metalloxychlorid, z. B.  $\text{NbOCl}_3$  und Phosphorpentachlorid (s. experimenteller Teil).

<sup>1</sup>) V. GUTMANN, Z. anorg. Chem. **269**, 279 (1952).

<sup>2</sup>) N. S. GREENWOOD & K. WADE, J. chem. Soc. **1957**, 1516.

<sup>3</sup>) V. V. DADAPE & M. R. A. RAO, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6192 (1955).

<sup>4</sup>) W. L. GROENEVELD, J. W. VAN SPRONSEN & H. W. KOUWENHOVEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **72**, 950 (1953).

<sup>5</sup>) E. M. LARSEN & L. J. WITTENBERG, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5850 (1955).

<sup>6</sup>) G. ODDO & M. TEALDI, Gazz. chim. ital. **33**, II, 427 (1903).

<sup>7</sup>) R. WEBER, Pogg. Ann. Physik **125**, 78 (1865).

<sup>8</sup>) W. FISCHER & O. JÜBERMANN, Z. anorg. Chem. **235**, 337 (1938).

<sup>9</sup>) W. L. GROENEVELD & A. P. ZUUR, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **72**, 617 (1953).

<sup>10</sup>) A. E. VAN ARKEL & J. H. DE BOER, Z. anorg. Chem. **141**, 289 (1924).

<sup>11</sup>) W. L. GROENEVELD, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **71**, 1152 (1952).

<sup>12</sup>) L. A. NISEL'SON, Zhur, inorg. Khim. **2**, 816 (1957).

<sup>13</sup>) A. COWLEY, F. FAIRBROTHER & N. SCOTT, J. chem. Soc. **1958**, 3133.

Die 1:1-Verbindungen sind die einzigen, die sich zwischen den Metallpentachloriden und  $\text{POCl}_3$  bilden, was aus den von uns aufgenommenen Liquiduskurven der Phasendiagramme eindeutig hervorgeht (Fig. 1). Um diese zu erhalten, wurden Gemische von  $\text{MCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  verschiedener Zusammensetzung zum Schmelzen gebracht und Abkühlungskurven aufgenommen. Die Temperatur des ersten Auftretens von Kristallen ergab sich dabei nicht nur aus der Knickstelle der Temp.-Zeit-Diagramme, sondern auch visuell. Beide Liquiduskurven zeigen mit ihrem gut ausgeprägten Maximum die 1:1-Verbindung an. Allerdings liegt dieses nur etwa  $10^\circ$  über dem Eutektikum, welches das Addukt mit dem reinen Metallchlorid bildet, was auf verhältnismässig schwache Kräfte zwischen den Molekeln der Komponenten hinweist.

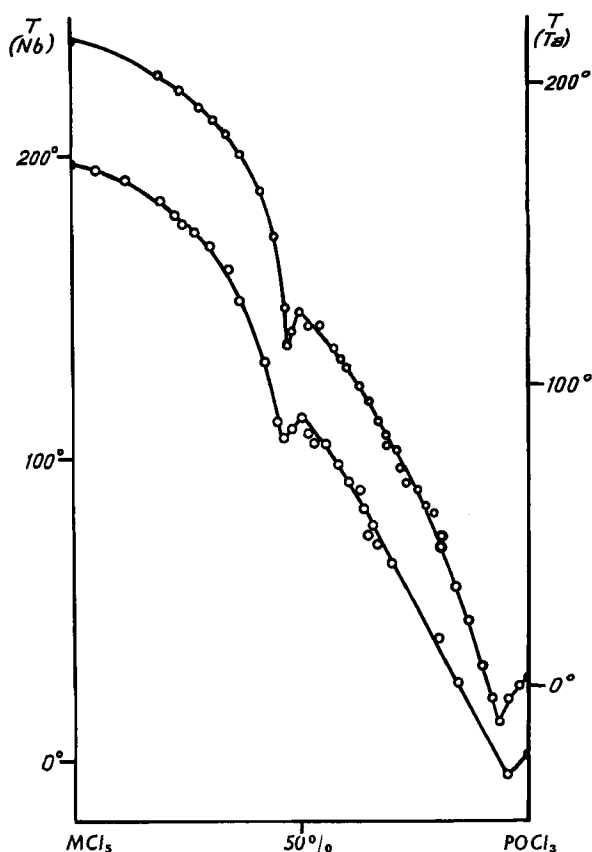


Fig. 1. Liquiduskurven

Aus den Phasendiagrammen kann man auch die Schmelzpunkte der Addukte entnehmen. Bessere Werte hierfür wurden mit mehrmals im Vakuum umdestillierten, schön kristallisierten Präparaten erhalten, nämlich:

Smp.  $\text{NbCl}_5, \text{POCl}_3$ : 122,5 – 124,5°; Smp.  $\text{TaCl}_5, \text{POCl}_3$ : 133,5°.

Zum Vergleich mit diesen Zahlen sei angegeben, dass die Pentachloride viel höher schmelzen:  $\text{NbCl}_5$  bei  $203,4^\circ$  und  $\text{TaCl}_5$  bei  $215,9^\circ$ <sup>14)</sup>.

Erhitzt man die Addukte bei Atmosphärendruck, so beginnen deren Schmelzen bei  $263^\circ$  ( $\text{NbCl}_5, \text{POCl}_3$ ) bzw.  $285^\circ$  ( $\text{TaCl}_5, \text{POCl}_3$ ) zu sieden. Im Dampf findet sich die Komponente  $\text{POCl}_3$  zunächst angereichert. Nachdem die Schmelze daran genügend verarmt ist, destilliert ein azeotropes Gemisch, das nach NISEL'SON<sup>12)</sup> Nb:P im Verhältnis von 1,49:1 oder Ta:P im Verhältnis von 1,22:1 enthalten soll.

Diese beim Destillieren erhaltenen Ergebnisse lassen vermuten, dass die Addukte in der Dampfphase völlig in die Komponenten gespalten sind. Das wurde durch eine mit  $\text{NbCl}_5, \text{POCl}_3$  bei  $280^\circ$  durchgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigt, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von 235 und 215 lieferte, während das Formelgewicht des Adduktes 423,6 beträgt.

Die Addukte sind in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{PCl}_3$  und überschüssigem  $\text{POCl}_3$  leicht löslich und können daraus durch Abdampfen des Lösungsmittels wieder erhalten werden. Die Löslichkeit im Phosphoroxychlorid beträgt etwa 1,4 Formelgewichte pro Liter. Petroläther löst nicht, und mit Alkohol und Aceton gibt es rasche und mit Benzol und Schwefelkohlenstoff langsame Zersetzungserscheinungen.

**B. Phosphorpentachlorid-Addukte.** – Wir haben gefunden, dass  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  auch mit  $\text{PCl}_5$  reagieren. Schmilzt man die beiden Komponenten zusammen, so tritt eine stürmische Reaktion ein, und wenn man einen Überschuss von  $\text{PCl}_5$  verwendet, so kann man diesen nachher abdestillieren, und es bleibt ein 1:1-Addukt zurück:  $\text{NbCl}_5, \text{PCl}_5$ ;  $\text{TaCl}_5, \text{PCl}_5$ . Wiederum ist die Niobverbindung gelb und die Tantalverbindung farblos. Diese 1:1-Addukte fallen auch aus, wenn man stöchiometrische Mengen von Metallchlorid und  $\text{PCl}_5$  in Form ihrer Lösungen in  $\text{POCl}_3$  zusammengibt, da die Additionsverbindungen nur eine mässige Löslichkeit von etwa 0,2 Formelgewicht pro Liter Phosphoroxychlorid aufweisen. Mischt man nicht-stöchiometrische Mengen, so fallen aus Phosphoroxychlorid-Lösung nicht-stöchiometrisch zusammengesetzte Niederschläge, woraus wir schliessen, dass  $\text{NbCl}_5$  bzw.  $\text{TaCl}_5$  mit  $\text{PCl}_5$  Mischkristalle bilden kann. Von denjenigen dieser Fällungen, die gegenüber dem 1:1-Addukt überschüssiges  $\text{PCl}_5$  enthalten, kann man dieses durch Destillation entfernen und, wie erwähnt, derart zur stöchiometrischen 1:1-Verbindung gelangen. Hingegen ist es schwierig, einen allfälligen Überschuss an Metallchlorid zu entfernen wegen des zu kleinen Unterschiedes seines Dampfdruckes gegenüber demjenigen des Adduktes. Wenn man die stöchiometrisch zusammengesetzten 1:1-Verbindungen erhitzt, so beginnen sie zwischen  $200^\circ$  und  $250^\circ$ , ohne zu schmelzen, zu sublimieren.

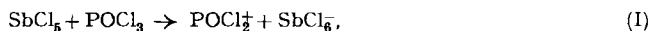
**C. Phosphortrichlorid** bildet mit  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  keine Addukte.

**D. Struktur.** – Die  $\text{POCl}_3$ -Addukte von Metallchloriden sind schon sehr früh beschrieben worden. Neues Interesse daran entstand durch die Untersuchungen von GUTMANN über die Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, als er auch das Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel zu studieren begann<sup>15)</sup>. Dessen geringe Eigenleit-

<sup>14)</sup> J. B. AINSCOUGH, R. J. W. HOLT & F. TROWSE, J. chem. Soc. 1957, 1034.

<sup>15)</sup> V. GUTMANN, Mh. Chem. 83, 164 (1952); Z. anorg. Chem. 269, 280; 270, 179 (1952); Österr. Chemiker-Zeitg. 56, 126 (1955).

fähigkeit wurde dabei durch die Annahme einer Dissoziation in die Ionen  $\text{POCl}_2^+$  und  $\text{Cl}^-$  erklärt und dem für wässrige Lösungen üblichen Schema folgend, das Solvens-Kation als Träger der sauren und das Chlorion als Träger der basischen Eigenschaften bezeichnet. Da die Chloride mehrwertiger Metalle Chlorionen anzulagern vermögen (z. B.  $\text{SbCl}_5 \rightarrow \text{SbCl}_6^-$ ) kann man ihnen nach diesem Schema eine saure Natur zuschreiben, und in deren Lösungen wurde die folgende Reaktion angenommen:



die auch die gegenüber dem reinen Lösungsmittel erhöhte Leitfähigkeit der Lösungen verständlich machte. Das brachte GUTMANN auf den Gedanken, die Phosphoroxychlorid-Addukte als aus Ionen aufgebaut, nämlich als Solvolyseprodukte, zu formulieren:  $[\text{POCl}_2^+][\text{SbCl}_6^-]$ ;  $[\text{POCl}_2^+]_2[\text{SnCl}_6^{2-}]$  usw.

Gegen eine solche salzartige Struktur, speziell von  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  und  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ , sprechen aber folgende Gründe:

1. Die Addukte haben mit ihrem niederen Schmelzpunkt keineswegs den Charakter von Salzen. Sie sind in Phosphoroxychlorid-Lösung zudem schwache Elektrolyte, was aus der Fig. 2 hervorgeht, in welcher die durch das echte Salz  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  einerseits und die durch  $\text{NbCl}_5$  andererseits bewirkte Leitfähigkeitserhöhung als Funktion der Konzentration aufgetragen sind.

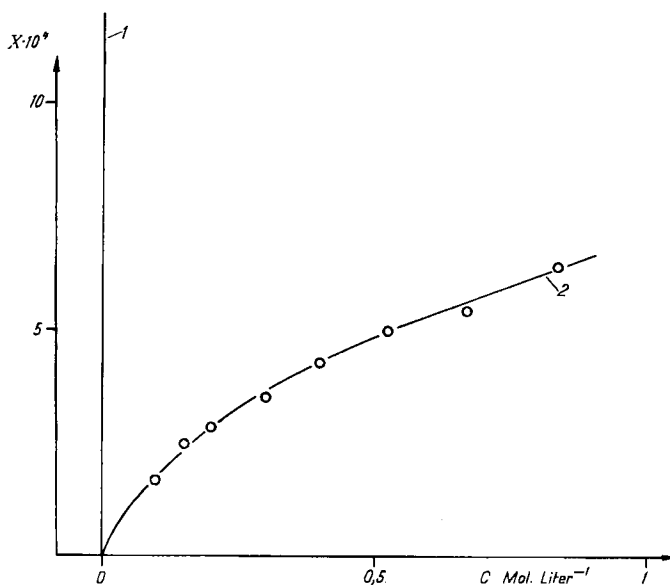
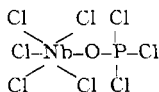


Fig. 2. Spezifische Leitfähigkeiten

2. Da sich gemäss Fig. 2 nur wenige Ionen bilden, kann also Reaktion I nur in geringem Ausmass nach rechts ablaufen, während die Phasendiagramme zeigen, dass die Pentachloride in verdünnter  $\text{POCl}_3$ -Lösung vollständig in Form des Adduktes vorliegen. In diesem können Nb (bzw. Ta) und P entweder durch eine Chlorbrücke oder durch eine Sauerstoffbrücke zusammengehalten werden, und die allgemeine

Erfahrung über die Koordinationstendenz der verschiedenen Metalle<sup>16)</sup> macht es sehr wahrscheinlich, dass letzteres und nicht ersteres der Fall ist. A-Metallkationen (solche mit Edelgaskonfiguration) bevorzugen nämlich allgemein möglichst elektro-negative Ligandatome, so dass in wässriger Lösung überhaupt nur Liganden mit O und F angelagert werden können. Wenn das 5wertige Nb oder Ta wegen der Tendenz, die Koordinationszahl zu erhöhen, POCl<sub>3</sub> anlagert, so wird deshalb sicher-lich O und nicht Cl koordiniert, was zu folgender Struktur des Adduktes führt:



3. Eine Stütze für die Auffassung, dass die Anlagerung mit dem Sauerstoffatom von Phosphoroxychlorid erfolgt, ist ferner die von uns festgestellte Tatsache, dass Phosphorthiochlorid PSCl<sub>3</sub> keinerlei Addukte mit NbCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> bildet. Im Gegen-satz zu NbCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, und übrigens auch TiCl<sub>4</sub>, bildet SbCl<sub>5</sub> eine Anlagerungsverbin-dung mit PSCl<sub>3</sub>: SbCl<sub>5</sub>, PSCl<sub>3</sub>. Das ist in Übereinstimmung mit dem andersartigen Charakter von 5wertigem Sb, welches als B-Metallkation eine recht grosse Tendenz hat, wenig elektronegative Ligandatome wie Cl oder S anzulagern.

4. Wegen des B-Metallcharakters von Sb<sup>V</sup> ist SbCl<sub>5</sub> ein viel stärkerer Chlorionen-acceptor als NbCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub>. Trotzdem ist auch sein Addukt mit Phosphorox-ychlorid SbCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub> durch eine Sauerstoffbrücke zusammengehalten, was durch LINDQUIST's Strukturauflklärung eindeutig festgelegt wurde<sup>17)</sup>. Das zeigt, dass die Chloratome von POCl<sub>3</sub> einen sehr geringen Donorcharakter haben.

Gegen eine salzartige Struktur der POCl<sub>3</sub>-Addukte spricht auch die ungewöhn-liche Koordinationszahl des 5wertigen Phosphors im Kation POCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, die sonst nie weniger als vier beträgt. In Lösung muss man weniger Bedenken haben, dieses Ka-tion anzunehmen, da POCl<sub>3</sub><sup>+</sup> dann als Solvat vorliegen kann, worin die Koordina-tionslücke durch den Sauerstoff einer zweiten POCl<sub>3</sub>-Molekel ausgefüllt wird.

5. Eine starke Stütze für die vorgeschlagene Struktur von NbCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub> und TaCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub> ist auch ihr IR.-Spektrum. Beide Addukte zeigen eine Bande bei etwa 1200 cm<sup>-1</sup>, welche der P-O-Schwingung entspricht. Bei Phosphoroxychlorid selbst liegt die betreffende Bande bei 1300 cm<sup>-1</sup>. Sie ist also durch die Anlagerung an das Metallchlorid nach längeren Wellen gerückt. Das zeigt, dass der Doppelbindungs-charakter der Bindung P-O bei der Adduktbildung abnimmt, wie es sein muss, wenn sich der Sauerstoff koordiniert<sup>18)</sup>. Würde die Bindung zum Metall mit Chlor bewerk-stelligt, so müsste der Doppelbindungscharakter P-O wachsen und damit die Fre-quenz P-O steigen, insbesondere beim Übergang in das Kation POCl<sub>3</sub><sup>+</sup>.

6. Das Metall in NbCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> kann allerdings zur Erhöhung der Koordina-tionszahl auch ein sechstes Chloratom anlagern. Dies führt, wie deren Kristallstruk-tur zeigt, bei den reinen Pentachloriden zur Bildung von Doppeloktaedern M<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>19)</sup>. Wenn man ihnen ein ionogenes Chlorid offeriert, so entstehen die Hexachlorokomplexe

<sup>16)</sup> G. SCHWARZENBACH, *Angew. Chem.* **70**, 451 (1958).

<sup>17)</sup> I. LINDQUIST & C. I. BRÄNDÉN, *Acta chem. scand.* **12**, 134 (1958).

<sup>18)</sup> J. C. SHELDON & S. Y. TYREE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4775 (1958); **81**, 2290 (1959).

<sup>19)</sup> A. ZALKIN & D. E. SANDS, *Acta cryst.* **11**, 615 (1958).

mit dem Anion  $MCl_6^-$ , deren Bildung von GUTMANN bei der Zugabe von Tetraalkylammoniumchlorid zu einer Lösung des Metallpentachlorides in  $POCl_3$ <sup>20)</sup> oder Benzylchlorid<sup>21)</sup> beobachtet worden ist. Die freie Enthalpie zur Anlagerung des sechsten Chlorions ist aber offenbar nicht sehr gross. Das geht aus einer Arbeit von HUBER<sup>22)</sup> hervor, der zeigte, dass wasserfreies  $LiCl$  in einer Schmelze von  $NbCl_5$  kaum löslich ist, und dass sich nur mit  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $RbCl$  und  $CsCl$  ein Salz  $M[NbCl_6^-]$  bildet. Die Bildungsenergie von  $NbCl_6^-$  genügt also nicht, um die gegenüber den Chloriden der schweren Alkalien etwas grössere Gitterenergie von  $LiCl$  zu überwinden, d. h. dass  $NbCl_5$  dem Lithiumchlorid das Chlorion nicht zu entreissen vermag. Das macht es sehr unwahrscheinlich, dass ein Übertritt eines Chlorions von der  $POCl_3$ -Molekel zu  $NbCl_5$  erfolgen kann.

7. Im Gegensatz zum  $POCl_3$  kann aber die Molekel  $PCl_5$  sehr leicht ein Chlorion abgeben. Die Addukte mit  $NbCl_5$  und  $TaCl_5$  sind offenbar Salze:  $[PCl_4^+][MCl_6^-]$ . Als solche kann man sie nicht schmelzen, sondern sie sublimieren wie Ammoniumsalze, sobald die thermische Energie für die Rückführung des Chlorions vom Hexachloroanion auf das Phosphonium-Kation genügt, wobei die beiden Molekeln  $PCl_5$  und  $MCl_6^-$  in die Gasphase gehen. Schon das reine Phosphorpentachlorid hat ja Salzstruktur<sup>23)</sup>:  $[PCl_4^+][PCl_6^-]$ , und man kann sich leicht vorstellen, dass man im Gitter  $[PCl_4^+][MCl_6^-]$  die Hexachlorometall-Ionen durch Hexachlorophosphat-Ionen diadoch ersetzen kann, dass also das 1:1-Addukt  $PCl_5, NbCl_5$  mit  $PCl_5$  Mischkristalle bildet, wie es unsere Versuche zeigen.

**E. Experimentelles.** – *Niob- und Tantal-pentachlorid* wurden uns von der Firma CIBA AG., Basel, zur Verfügung gestellt. Die Präparate enthalten, abgesehen von kleinen Mengen Hydrolyseprodukten, nur noch etwas Wolframchlorid (ca. 0,01–0,1%). Vor der Verwendung wurden die Metallchloride folgendermassen im Vakuum sublimiert. Etwa 10–20 g  $NbCl_5$  wurden erst in einem vor Feuchtigkeitzutritt geschützten Pyrexbombenrohr geschmolzen, dieses nach dem Erstarren der Schmelze auf  $10^{-2}$  Torr evakuiert, abgeschmolzen, und nun der Inhalt bei möglichst tiefer Temperatur an das andere Rohrende sublimiert. Auf diese Weise reagiert allfällig zugegetene Feuchtigkeit erst völlig mit dem  $NbCl_5$  unter Bildung von  $HCl$  und  $NbOCl_3$ . Das Salzsäuregas wird abgepumpt, während das  $NbOCl_3$  bei genügend gutem Vakuum völlig als Sublimationsrückstand verbleibt. Analog wurde Tantalpentachlorid umsublimiert. Alle sich anschliessenden Umfülloperationen wurden stets in einer «Drybox» vorgenommen.

Käufliches *Phosphoroxychlorid* wurde erst destilliert und die dabei erhaltene Mittelfraktion 2–3 Std. über Kaliumchlorat unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde nochmals destilliert und die Mittelfraktion für die Versuche verwendet.

a) *Die Herstellung der Addukte.* – 1. Aus Metallpentachlorid und Phosphoroxychlorid. Man löst die Metallchloride in einem Überschuss an Phosphoroxychlorid und destilliert dann diesen Überschuss ab. Dabei bleiben die 1:1-Verbindungen zurück, worüber folgende Zahlen Aufschluss geben.

640,6 mg  $NbCl_5$  wurden in überschüssigem  $POCl_3$  gelöst, das Lösungsmittel abgedampft und das Kölbchen mit der 1:1-Verbindung mit einer Hochvakuumpumpe evakuiert. Theoretisch sollten sich 1004,5 mg der 1:1-Verbindung bilden. Nach 2 Std. bei Raumtemperatur und 0,1 Torr blieb das Gewicht des Kolbeninhaltes praktisch konstant und betrug 1010,8 mg. Erst beim Erwärmen gegen  $100^\circ$  begann das Produkt an Gewicht zu verlieren.

Zur Reinigung lassen sich die 1:1-Addukte leicht destillieren. In einer scharf getrockneten Pyrexglasapparatur nach Fig. 3 wurde z. B. im Kolben A Tantalpentachlorid in überschüssigem

<sup>20)</sup> V. GUTMANN & F. MAIRINGER, *Mh. Chem.* **89**, 724 (1958).

<sup>21)</sup> V. GUTMANN & H. TANNENBERGER, *Mh. Chem.* **88**, 216 (1957).

<sup>22)</sup> K. HUBER & E. JOST, *Helv.* **41**, 2411 (1958).

<sup>23)</sup> D. CLARK, H. M. POWELL & A. F. WELLS, *J. chem. Soc.* **1942**, 642.

$\text{POCl}_3$  unter Erwärmen gelöst und dann das Gemisch mit Kohlendioxyd-Aceton eingefroren. Jetzt wurde durch den Ansatz a evakuiert und abgeschmolzen. Nun lässt sich sowohl das überschüssige  $\text{POCl}_3$  wie auch das Addukt in den Kolben B destillieren. Darnach wird das überschüssige  $\text{POCl}_3$  durch vorsichtiges Erwärmen der Teile B und C der Apparatur in den nunmehr gekühlten Kolben A zurückdestilliert und dieser bei b abgeschmolzen. Zum Schluss destilliert man das reine Addukt vom Kolben B in die Ampullen C und schmilzt diese ab.

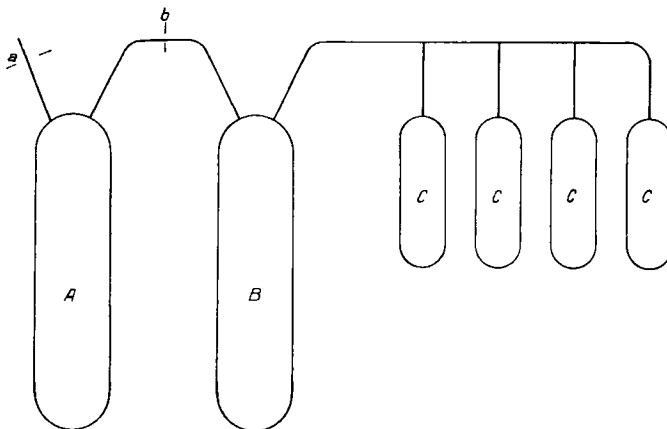
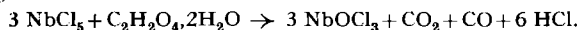


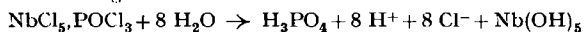
Fig. 3

2. Aus Nioboxychlorid und Phosphorpentachlorid. Nioboxychlorid wurde hergestellt durch Erwärmen eines Gemisches von Niobpentachlorid mit der zur Hydrolyse benötigten Menge kristallwasserhaltiger Oxalsäure in einem offenen Bombenrohr nach der Reaktion:



Diese Reaktion verläuft praktisch quantitativ. Das zurückbleibende Nioboxychlorid wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt, ganz analog der bei den Pentachloriden gegebenen Beschreibung. Zur Darstellung von  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  aus  $\text{NbOCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$  wurde ein genau stöchiometrisches Gemisch dieser Substanzen in den Kolben A der Fig. 3 eingefüllt und die Apparatur evakuiert und abgeschmolzen. Schon bei leichtem Erwärmen bildet sich das 1:1-Addukt unter Gelbfärbung und kann wie oben beschrieben destilliert werden.

b) *Dampfdichtebestimmung*. In einer im Hochvakuum scharf ausgetrockneten Apparatur nach Fig. 4 wurde in den Kolben A ca. 1 g  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ -Addukt eingebracht, die Apparatur daraufhin evakuiert und bei a abgeschmolzen. Die Verbindung wurde jetzt in den Kolben B destilliert und nun bei b abgeschmolzen. Der Ansatz C wurde dann an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen, die Spitze D abgebrochen, das Gefäß zur Entfernung allfälliger Reste von  $\text{POCl}_3$  und  $\text{HCl}$  nochmals gut evakuiert und daraufhin bei c wieder abgeschmolzen. Das Addukt wurde jetzt in den Kolben E destilliert und nun die ganze Apparatur in einer Salzschmelze ( $\text{NaNO}_2$ - $\text{NaNO}_3$ ) auf ca.  $280^\circ$  thermostatisiert. Bei dieser Temperatur entstand Überdruck, der durch Abbrechen der Spitze bei c aufgehoben wurde. Im Moment, wo der letzte Rest Flüssigkeit im Kolben E verdampft ist, wurde die Apparatur für das Abschmelzen der Kapillare bei d etwas aus dem Salzbad gehoben und derart das bekannte Dampfvolumen E abgetrennt. Beim Abkühlen kondensierte sich in E die Verbindung in Form von einigen Kriställchen, die den richtigen Smp.  $122$ - $123^\circ$  zeigten. Aus dem Volumen von E von 115,2 ml, der Temperatur des Salzbad und dem herrschenden Luftdruck ergibt sich die Molzahl von  $2,43 \cdot 10^{-3}$  Mole. Der Inhalt des Kolbens wog 571,2 mg, was einem Molgewicht von 235 entspricht. Durch Hydrolyse des Kolbeninhaltes nach der folgenden Gleichung:



entstehen 8 Äquivalente Salzsäure und 1 Mol Phosphorsäure, die bei der Titration unter Verwendung von Methylrot 9 und bei Verwendung von Thymolphthalein 10 Val  $\text{NaOH}$  verbrauchen. Die beiden Titrationen wurden ausgeführt und ergaben neue Werte für das Gewicht der im

Kolben E verdampften Verbindung, die in Kombination mit dem Gasvolumen durchschnittliche Molgewichte von 217 bzw. 212 lieferten.

c) *Liquiduskurven*. In ein mit Schlifffthermometer versehenes Zweihalskölbchen wurde etwas  $\text{NbCl}_5$  eingewogen und anfänglich die für die Erreichung eines Molenbruches von etwa 0,9  $\text{NbCl}_5$  benötigte Menge  $\text{POCl}_3$  zugefügt. Dieses Gemisch wurde durchgeschmolzen, in ein temperiertes Luftbad von der Form eines DEWAR-Gefäßes eingesetzt und die Temperatur-Zeitkurve beim Abkühlen aufgenommen. Nach dem Festwerden wurde das Kölbchen in der «Drybox» geöffnet, erneut etwas  $\text{POCl}_3$  eingewogen und nun die Messung bei verändertem Molenbruch wiederholt, usw. Unterkühlungen konnten durch kurzes gelegentliches Schütteln der Schmelze verhindert werden. Die Luftbadtemperatur wurde jeweils etwa  $50^\circ$  unterhalb der zu erwartenden Erstarrungstemperatur gewählt.  $\text{POCl}_3$ -reiche Mischungen, deren Smp. unterhalb der Zimmertemperatur lagen, wurden in Kohlendioxid-Aceton durchgefroren und dann die Erwärmungskurven aufgenommen.

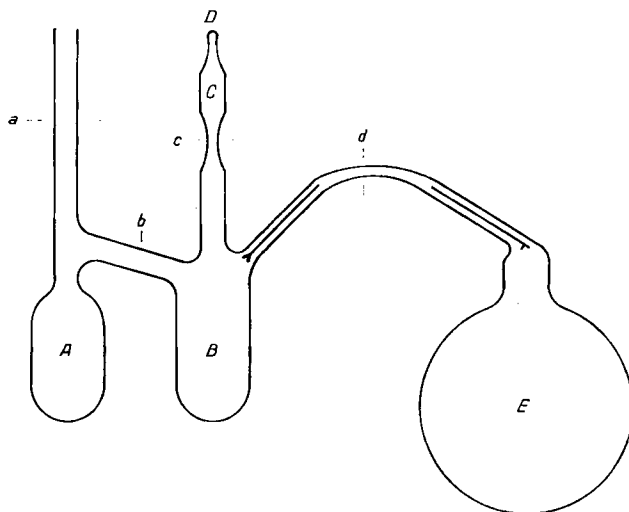


Fig. 4

d) *Leitfähigkeitsmessungen*. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit diente eine Messbrücke PHILIPS «Philoskop», Typ GM 4140, und die Leitfähigkeitsmesszelle PHILIPS, Typ GM 4221. Die Messfrequenz betrug 1000 Hz. Die minimal messbare spezifische Leitfähigkeit dieser Messanordnung beträgt  $10^{-7} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Leitfähigkeit des Tetramethylammoniumchlorides in  $\text{POCl}_3$  (Kurve 1, Fig. 2) ist der Arbeit von GUTMANN<sup>15)</sup> entnommen. Die Kurve 2 gibt die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{NbCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$  als Lösungsmittel bei  $20^\circ$  wieder.

e) *IR.-Spektren*. Die IR.-Spektren der 1:1-Addukte  $\text{NbCl}_5, \text{POCl}_3$  und  $\text{TaCl}_5, \text{POCl}_3$  wurden in einer Nujol-Aufschlämmung aufgenommen, mit Hilfe eines PERKIN-ELMER Double Beam IR. Spektrographen, Typ 21, unter Verwendung von NaCl-Prismen (Laboratorium Prof. GÜNTARD).

#### SUMMARY

From the phase diagrams of  $\text{NbCl}_5\text{-POCl}_3$  and  $\text{TaCl}_5\text{-POCl}_3$  follows that the pentachlorides of Nb and Ta form only one addition compound with  $\text{POCl}_3$ , with a molar ratio of 1:1. In the vapor phase complete dissociation into the components takes place. With phosphorus pentachloride the addition products  $\text{NbCl}_5, \text{PCl}_5$  and  $\text{TaCl}_5, \text{PCl}_5$  are formed, giving solid solutions with an excess of  $\text{PCl}_5$ . The structure of these compounds is discussed.

Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich