

Komplexe Chloride I. Verbindungen des Arsenpentachlorids.

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Das Arsen nimmt in seinem Verhalten gegenüber Chlor eine eigenartige Stellung ein. Während die Pentachloride sowohl des Phosphors als auch des Antimons bekannt sind, gelingt es nicht, die entsprechende Arsenverbindung zu isolieren. Wohl löst Arsentrichlorid namentlich bei tiefer Temperatur reichlich Chlor, doch wird dieses schon beim Durchleiten indifferenten Gase wieder abgegeben¹. Eine bei 0° mit Chlor gesättigte Lösung von Arsentrichlorid erstarrt nach *Besson*² erst bei —30°, während reines Arsentrichlorid schon bei —13° fest wird. *Baskerville* und *Bennet*³ erhielten durch Einleiten von Chlor in Arsentrichlorid bei —78° eine Flüssigkeit, die durch Erwärmen auf —31° vom überschüssigen Chlor befreit werden sollte. Die zurückbleibende Flüssigkeit entsprach bei —35° der Zusammensetzung AsCl_6 und bei —25° einer solchen von AsCl_5 , woraus die Autoren, ohne analytische Ergebnisse anzuführen, auf die Existenz des Arsenpentachlorids schließen. Daß es sich dabei nicht um definierte chemische Verbindungen gehandelt hat, unterliegt wohl kaum einem Zweifel. So konnten *Smith* und *Hora*⁴ zeigen, daß die Schmelzpunktskurve für Arsentrichlorid-Chlor bis zur Zusammensetzung AsCl_9 auf —60° kontinuierlich abfällt, ohne daß eine chlorreichere chemische Verbindung als Arsentrichlorid dabei entsteht. Auch eine kritische Untersuchung des Systems Arsen-Chlor durch *Biltz* und *Meinecke*⁵.

¹ *J. Mayrhofer*, Liebigs Ann. Chem. **158**, 326 (1871).

² *A. Besson*, C. R. Acad. Sci. Paris **109**, 940 (1889).

³ *C. Baskerville* und *H. H. Bennet*, J. Amer. chem. Soc. **24**, 1070 (1902).

⁴ *W. R. Smith* und *J. E. Hora*, J. Amer. chem. Soc. **26**, 632 (1904).

⁵ *W. Biltz* und *E. Meinecke*, Z. anorg. allg. Chem. **131**, 1 (1923).

erbrachte keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz eines Arsenpentachlorids.

Außer einigen organischen Abkömmlingen, die aber weniger als 5 Chloratome enthalten, waren auch komplexe Verbindungen des Arsenpentachlorids bisher unbekannt, doch ist ihre Existenz entsprechend der *Biltz-Regel* (S. 476) durchaus zu erwarten. Chlorreiches Arsenrichlorid ist auf sein chemisches Reaktionsvermögen noch nicht geprüft worden. Im Zuge von Untersuchungen über Reaktionen in flüssigem wasserfreien Arsenrichlorid wurden nun auch einige Reaktionen des bei 0° mit Chlor gesättigten Arsenrichlorids studiert. Es zeigte sich dabei, daß bei der Anlagerung von Arsenrichlorid an andere Verbindungen, wie z. B. Antimonpentachlorid oder Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Chlor dasselbe mit in Reaktion zu treten vermag, wobei 2 Atome Chlor pro Molekel Arsenrichlorid gebunden werden. Dadurch geht Arsen in den fünfwertigen Zustand über, der durch die Verbindungsbildung stabilisiert wird. Es entstehen Derivate des unbekanntes Arsenpentachlorids.

Chlorfreies Arsenrichlorid löst Antimonpentachlorid leicht vollständig auf. Wird hingegen Antimonpentachlorid mit einem geringen Überschuß einer Mischung von Arsenrichlorid und Chlor versetzt, so fällt augenblicklich ein weißer breiiger Körper aus, der die Zusammensetzung AsSbCl_{10} ($\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$) hat und keine durch Bromat oxydierbare Wertigkeit beinhaltet. Durch Entfernen des überschüssigen Arsenrichlorids und Chlors im Vakuum kann die Verbindung isoliert werden. Die Ausbeute ist jedoch gering. Dies hat zweierlei Ursachen: Erstens verläuft die Umsetzung nicht vollständig und zweitens sind sowohl Reaktionsprodukt als auch seine freien Bestandteile im Vakuum flüchtig, ersteres nur sehr geringfügig, letztere hingegen erheblich. Erwärmt man alle vorher in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangenen flüchtigen Bestandteile auf Zimmertemperatur, so beobachtet man abermals die Bildung des festen Körpers. Man pumpt abermals die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und erhält so den weißen, mitunter blaß gelbstichigen Körper derselben Zusammensetzung. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Operation gelingt es schließlich, den Großteil der Ausgangsprodukte in die feste Doppelverbindung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ überzuführen, sofern man dafür Sorge trägt, daß das bei jeder Destillation rasch übergehende Chlor nicht entweichen kann (Kühlung der Vorlage mit flüssiger Luft). Daß in der entstandenen Verbindung tatsächlich Arsen im fünfwertigen Zustand vorliegt, beweist nicht nur die gravimetrische Analyse der Verbindung, sondern auch der Versuch der Titration mit Kaliumbromat, bei der höchstens Spuren dreiwertigen Arsens vorgefunden werden konnten, vorausgesetzt, daß die Verbindung in Lauge gelöst wurde (siehe S. 478). Die Verbindung ist hygroskopisch und wird durch Wasser und wasser-

haltige organische Lösungsmittel zersetzt. In einigen wasserfreien organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, ist sie hingegen unlöslich.

Phosphorpentachlorid ist in einer Lösung von Chlor in Arsenrichlorid bei Raumtemperatur mäßig, bei gelindem Erwärmen aber reichlich löslich. Nach dem Abdunsten des Überschusses an Arsenrichlorid und Chlor im Vakuum bei Zimmertemperatur bleibt eine weiße Masse der Zusammensetzung $\text{PCl}_5 \cdot \text{AsCl}_5$ zurück. Die Verbindung ist bei längerem Verweilen im Hochvakuum bei Raumtemperatur merkbar flüchtig und zerfällt noch viel leichter, als die schon wenig beständige Verbindung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$. Erstere Verbindung dürfte schon *Cronander*⁶ in Händen gehabt haben, der seine vorwiegend qualitativen Beobachtungen mit folgenden Worten wiedergibt: „Die Versuche ließen es außer Zweifel, daß Arsenrichlorid, was sonst nicht geschieht, bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid Chlor aufnimmt und in ein Superchlorid übergeht.“ Allerdings werden weder experimentelle Einzelheiten noch Analysenergebnisse angeführt. Wie orientierende Versuche ergaben, sind die Tetrachloride des Zinns und Titans zur Bildung analoger Verbindungen nicht befähigt.

Beide nun untersuchten Verbindungen sind weder thermisch noch in wäßriger Lösung beständig. Sie werden durch Wasser unter leichtem Aufbrausen und geringer Wärmeentwicklung zersetzt, wobei teilweiser Abbau des Arsens in den dreiwertigen Zustand erfolgt. Dieser wird bedeutend, wenn man die Verbindung mit Säuren zersetzt (siehe S. 478). Auch an der Luft tritt rascher Zerfall ein. Es wird noch zu untersuchen sein, ob dabei Chlor in elementarer Form abgegeben wird oder aber durch die Feuchtigkeit ein hydrolytischer Zerfall unter Bildung von Chlorwasserstoff eintritt. Bringt man die Verbindung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ unter guter Kühlung in verdünnte Natronlauge ein, so läßt sich zeigen, daß fast das gesamte Arsen im fünfwertigen Zustand vorhanden ist. Es erfolgte also beim Lösen Umsetzung unter Bildung von Alkaliarsenat. Beim Erwärmen im Vakuum auf 70° erfolgt weitgehender Zerfall ohne vorherigem Schmelzen.

Die Versuche, Alkalichloride auf ähnlichem Wege mit einer Lösung von Chlor in Arsenrichlorid zur Reaktion zu bringen, zeigten, daß unter diesen Bedingungen *keine Hexachloroarsenate* entstehen. Die Reaktionsprodukte enthalten wohl Arsen, dieses aber nur im dreiwertigen Zustand. Es darf daher angenommen werden, daß die maximale Koordinationszahl des Arsens gegenüber Chlor niemals 6 erreicht.

Die Unbeständigkeit von Verbindungen des Arsenpentachlorids ist nicht überraschend. Wenn nämlich eine solche Verbindung einen noch so geringen Dissoziationsdruck hat, so bedeutet dies eine gewisse Dis-

⁶ A. W. Cronander, Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 1466 (1873).

soziation in ihre Komponenten, deren eine Arsenpentachlorid ist. Da dieses aber augenblicklich unter Chlorentwicklung zum Trichlorid abgebaut wird, so bedeutet das stete Sich-Neueinstellen des Dissoziationsgleichgewichtes einen relativ raschen Zerfall. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß es trotzdem eine beständigere Verbindung des Arsenpentachlorids gibt, und zwar eine solche, die überhaupt nicht in ihre Komponenten dissoziiert, ähnlich der Beständigkeit von Hexafluoromanganiten⁷, die sich vom nicht isolierbaren Mangantetrafluorid ableiten, das in freiem Zustand augenblicklich unter Abgabe von Fluor zerfällt⁸.

Trotz ihrer Unbeständigkeit wird man auch die genannten Verbindungen des Arsenpentachlorids als Komplexverbindungen auffassen. Sie bilden eine weitere schöne Bestätigung der *Biltz-Regel*⁹, nach der im allgemeinen höhere Wertigkeitsstufen durch Komplexsalzbildung stabilisiert werden. Neben den oben erwähnten Hexafluoromanganiten stellt auch das Verhalten der Verbindungen des fünfwertigen Wismuts eine Bestätigung der *Biltz-Regel* dar. Wismutpentafluorid, eine äußerst unbeständige Verbindung¹⁰, wird in Hexafluorowismutaten stabilisiert¹¹. Auch Wismutpentoxyd ist in reinem Zustand mit 100% fünfwertigem Wismut nicht bekannt, doch gelingt es, ein Natriumwismutat mit 100% fünfwertigem Wismut auf trockenem Wege darzustellen¹².

Über die Konstitution der Verbindungen lassen sich vorläufig nur Vermutungen anstellen. Ihre, wenn auch unbedeutende Flüchtigkeit steht in einem gewissen Gegensatz zu ihrer Unlöslichkeit in typisch kovalenten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. wasserfreien Tetrachlorkohlenstoff. Letztere Eigenschaft würde auf einen merkbaren Anteil an Ionenbindungen schließen lassen. Konduktometrische Titrationen in geschmolzenem Jodmonochlorid weisen darauf hin, daß die ähnliche, aber wesentlich beständigere Verbindung $\text{PCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ in Lösung von Jodmonochlorid teilweise dissoziiert vorliegt¹³, und zwar in Form von $[\text{PCl}_4]^+$ - und $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen. Auch Phosphorpentachlorid, mit dem die genannten Verbindungen die Flüchtigkeit gemeinsam haben, ist im festen Zustand aus tetraedrischen $[\text{PCl}_4]^+$ - und oktaedrischen $[\text{PCl}_6]^-$ -Einheiten aufgebaut¹⁴. Aus Analogiegründen mit diesen beiden Ver-

⁷ R. F. Weinland und O. Lauenstein, Z. anorg. allg. Chem. **20**, 40 (1899). — E. Huß und W. Klemm, ebenda **262**, 25 (1950).

⁸ V. Gutmann und H. J. Emeléus, Mh. Chem. **81**, 1157 (1950).

⁹ W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 225 (1933); Angew. Chem. **46**, 224 (1933).

¹⁰ H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 337 (1940).

¹¹ V. Gutmann und H. J. Emeléus, J. chem. Soc. London **1950**, 1047.

¹² E. Zintl und K. Scheiner, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 32 (1940).

¹³ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 151 (1951).

¹⁴ D. Clark, H. M. Powell und A. F. Wells, J. chem. Soc. London **1942**, 642.

bindungen könnte man der Verbindung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ die Formel $[\text{AsCl}_4]^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^-$ zuschreiben. Eine Formulierung, wie $[\text{SbCl}_4][\text{AsCl}_6]$ erscheint so gut wie ausgeschlossen, da die maximale Koordinationszahl des Arsens gegenüber Chlor wohl kaum 6 betragen dürfte. Tatsächlich waren Versuche zur Darstellung von Verbindungen vom Typ MeAsCl_6 erfolglos, während Salze der Hexachloroantimonsäure beständige Verbindungen sind. Es wird von Interesse sein, eine Strukturaufklärung dieser Verbindungen anzuschließen.

Experimenteller Teil.

Das „Arsenrichlorid-Chlor“-Gemisch wurde durch direkte Chlorierung des Metalls im Chlorstrom erhalten. In einer gut gekühlten Vorlage (-20°) sammelte sich eine gelbe Flüssigkeit, die reichliche Mengen freies Chlor enthielt. Beim Einbringen derselben in ein mit Eis gekühltes Gefäß entwich freies Chlor. Die so bei 0° mit Chlor gesättigte Lösung von Arsenrichlorid wurde für die weiteren Versuche verwendet. Phosphorpentachlorid und Antimonpentachlorid waren analysenreine Präparate.

Darstellung der Verbindung $\text{PCl}_5 \cdot \text{AsCl}_5$. Eine gewogene Menge PCl_5 (etwa 0,5 bis 0,9 g) wurde in ein mit langem Hals und Schliiff versehenes Kölbchen (Inhalt zirka 60 ccm) unter Ausschluß von Feuchtigkeit eingebracht und rasch mit einem Überschuß an AsCl_3 , das mit Chlor gesättigt war, versetzt. Versucht man die Reaktion im Vak. auszuführen, indem man das Gemisch „Arsenrichlorid-Chlor“ auf gekühltes PCl_5 aufdestilliert, so entweicht beim Schmelzen des Reaktionsgemisches reichlich Chlor, bevor die Reaktion einsetzen konnte, so daß stets ein Gemisch der Verbindungen $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ und $\text{AsCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ entsteht. Es wurde daher die Reaktion unter Atmosphärendruck im trockenen Stickstoffstrom ausgeführt, dann das Reaktionsgefäß über einen Trockenturm mit der Atmosphäre verbunden und sein Inhalt, der bei Zimmertemp. meist noch ungelöstes PCl_5 enthielt, erwärmt. Bei etwa 60° ging etwa 1 g PCl_5 leicht in zirka 10 ccm gelbem AsCl_3 in Lösung. Die noch goldgelbe, freies Chlor enthaltende Lösung wurde dann vorsichtig bis zum eben beginnenden Sieden erwärmt, rasch abgekühlt und an die Vakuumpumpe über eine in flüssiger Luft gekühlte Vorlage angeschlossen. Beim Abkühlen unterhalb Zimmertemp. wuchsen weiße Kristallnadeln aus der Lösung aus. Die flüchtigen Bestandteile wurden nun im Vak. der Ölpumpe ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) bei Zimmertemp. entfernt und in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Der Rückstand wurde solange im Vak. belassen, bis er annähernd konstantes Gewicht erreicht hatte. Aber selbst nach 5 Stdn. fand eine merkliche, wenn auch sehr langsame Gewichtsverminderung statt. Das entstandene $\text{PCl}_5 \cdot \text{AsCl}_5$ ist nämlich unter diesen Bedingungen fast nicht flüchtig, doch erfolgt ihrem Dissoziationsdruck entsprechend langsame Zersetzung in die flüchtigen Komponenten.

Der nach 5 Stdn. erhaltene Rückstand wurde in verd. Natronlauge gelöst und wie folgt analysiert: Ein bestimmter Anteil der Lösung wurde zur Chlorbestimmung als Silberchlorid nach Zusatz von genügend Salpetersäure, um Silberarsenat und Silberphosphat in Lösung zu halten, verwendet. In einem anderen Teil der Lösung wurde nach dem Versetzen mit dem doppelten Volumen konz. Salzsäure unter guter Kühlung Arsen als Penta-sulfid ausgefällt und als solches bestimmt. Das Filtrat wurde zur Trockene

eingedampft und zur Phosphorbestimmung als Magnesiumpyrophosphat verwendet.

Ber. für $\text{PCl}_5 \cdot \text{AsCl}_5$: As 16,2, Cl 77,1, P 6,7.

Gef.: As 16,5, 16,9, Cl 76,2, 76,4, P 6,4, 6,5.

Darstellung der Verbindung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$. Beim Hinzufügen von mit Chlor gesättigtem AsCl_3 zu etwa 1 g SbCl_5 fällt sofort eine weiße breiige Masse aus, die beim Erwärmen im Überschuß des Reaktanten löslich ist und beim Erkalten wieder teilweise ausfällt. Um möglichst reines $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ zu erhalten, verwendet man einen nur geringen Überschuß an chlorreichem AsCl_3 und unterläßt das Erwärmen, um die ansonsten teilweise erfolgende thermische Spaltung zu verhindern. Man verbindet das Reaktionsgefäß sofort nach dem Vermischen der Bestandteile, was am besten im trockenen Stickstoffstrom erfolgt, über eine in flüssiger Luft gekühlte Vorlage mit der Ölpumpe. Beim andauernden Evakuieren findet auch nach dem Entfernen der bei Raumtemp. im Vak. flüchtigen Bestandteile eine stetige, sehr langsame Gewichtsverminderung statt. Nach etwa 4 bis 5 Stdn. bleibt etwa ein Zehntel der erwarteten Menge festen Rückstandes zurück. Die entstandene Verbindung zersetzt sich teils im Vak., teils ist sie aber auch unzersetzt unter diesen Bedingungen flüchtig. Die übergangenen Bestandteile erwärmt man auf Zimmertemp. und wiederholt denselben Prozeß, wobei abermals die feste weiße Masse der Zusammensetzung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ zurückbleibt. Durch wiederholte Vakuumdestillationen gelingt es schließlich, den Großteil der ursprünglich verwendeten Chloride in die weiße, bei Zimmertemp. feste Doppelverbindung überzuführen. Wie schon erwähnt, zeigt diese Verbindung im Vak. eine gewisse Flüchtigkeit und sublimiert beim fortgesetzten Abpumpen langsam, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden, in die gekühlte Vorlage.

Zur gravimetrischen Analyse wurde die Substanz in wäßr. Natriumhydroxyd gelöst und, um sicher alles Arsen im fünfwertigen Zustand zu haben, mit Wasserstoffperoxyd erwärmt. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung mit etwa dem 3fachen Volumen konz. Salzsäure versetzt und Arsen als Pentasulfid mit H_2S gefällt, während man im Filtrat nach dem Verdünnen mit viel Wasser und abermaligem Einleiten von H_2S Sb_2S_5 ausfällt, das nach dem Erhitzen im Stickstoffstrom bei 300° in schwarzes Trisulfid übergeführt und als solches ausgewogen wurde. Die Chlorbestimmung erfolgte in einem gesonderten Anteil der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure als Silberchlorid.

Ber. für $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$: As 13,6, Sb 22,1, Cl 64,1,

Gef.: As 13,6, 13,5, Sb 22,1, 22,4, Cl 63,8, 63,6.

Löst man die Verbindung in Säuren, so erfolgt teilweise ein Abbau fünfwertigen Arsens zur dreiwertigen Stufe. Daher muß man zur Wertigkeitsbestimmung des Arsens in verd. Natronlauge lösen und dann erst unter guter Kühlung mit Salzsäure ansäuern. Es lassen sich dann sowohl jodometrisch als auch bromatometrisch nur Spuren eines dreiwertigen Salzes nachweisen. Es liegt also Arsen tatsächlich im fünfwertigen Zustand vor. In gechlorten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff, ist die Verbindung unlöslich, doch reagiert sie mit Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Benzol. Es entsteht dabei eine hellgelbe Lösung. Inwiefern dabei ein Angriff des dabei frei werdenden Chlors auf die organische Molekel erfolgte, steht noch nicht fest.

Versuche zur Darstellung eines Kaliumhexachloroarsenats. Etwa 0,3 g sorgfältig getrocknetes und fein gepulvertes KCl wurden mit etwa 25 ccm chlorreichem AsCl_3 versetzt. Auch beim Erhitzen am Rückflußkühler (unter Ausschluß von Feuchtigkeit) war es nicht möglich, eine klare Lösung zu erhalten. Dabei entwich reichlich Chlor. Ein Teil des KCl blieb ähnlich seinem Verhalten in reinem AsCl_3 ¹⁵ ungelöst. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. blieb ein festes weißes Pulver zurück, das Arsen enthielt. Letzteres ließ sich nicht nur gravimetrisch als Trisulfid oder nach Oxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxyd als Pentasulfid, sondern auch jodometrisch und bromatometrisch bestimmen. Es enthielt die Substanz, also Arsen, nur in der dreiwertigen Form. Ein Eintritt des freien Chlors in die Molekel erfolgte unter diesen Bedingungen nicht. Die im Gemisch mit unverbrauchtem KCl (dem ungelösten Anteil) entstandene Verbindung dürfte mit der aus KCl und AsCl_3 entstehenden identisch sein, über die in Kürze an anderer Stelle berichtet werden wird¹⁵.

Aber auch der Versuch der Darstellung eines Tetramethylammoniumhexachloroarsenates durch Umsetzung von Tetramethylammoniumchlorid mit dem Arsenrichlorid-Chlor-Gemisch im Bombenrohr bei Temperaturen bis zu 250° führte nicht zum Ziel.

Zusammenfassung.

Durch Reaktion von an Chlor gesättigtem Arsenrichlorid mit Antimonpentachlorid bzw. Phosphorpentachlorid entstehen die Verbindungen $\text{AsCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ bzw. $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$. Die bei Zimmertemperatur festen Verbindungen stellen Abkömmlinge des in freier Form unbekanntes Arsenpentachlorids dar. Ihre Herstellung und einige ihrer Eigenschaften werden beschrieben und ihre Formulierung diskutiert.

Dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. A. Klemenc, danke ich aufrichtig für das fördernde Interesse und die Unterstützung der Arbeit.

¹⁵ V. Gutmann, unveröffentlicht.