

Komplexe Chloride IV*.

Das Verhalten von Phosphorpentachlorid in einigen Solvosystemen und einige Versuche zur Darstellung von Hexachlorophosphaten^{1, 2, 3}.

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

In der 3. Periode ist der Unterschied im Verhalten der Elemente gegenüber Fluor und den anderen Halogenen scharf ausgeprägt. Aluminium, Silizium und Phosphor erreichen gegenüber Fluor die Koordinationszahl 6 in komplexen Fluoriden (Hexafluoroaluminat, Hexafluorosilikate, Hexafluorophosphate), während Schwefel dieselbe in einer binären Verbindung, dem Schwefelhexafluorid, erreicht. Von keinem dieser Elemente sind mit Sicherheit Verbindungen bekannt, in denen sie auch Chlor gegenüber dieselbe Koordinationszahl vertreten, was ja schon aus räumlichen Gründen verständlich ist.

Die Existenz von Hexachloroantimonaten und die Nichtexistenz von Hexachloroarsenaten¹ weist auf einen regelmäßigen Gang der Eigenschaften innerhalb der 5. Gruppe hin. Dieser besteht aber nicht bei den binären Chloriden derselben Gruppe. Die höchsten Chloride dieser Elemente sind die Verbindungen: NCl_3 , PCl_5 , AsCl_3 , SbCl_5 , BiCl_3 . Entsprechend der Biltz-Regel der Stabilisierung höherer Wertigkeitsstufen durch Komplexbildung sollte man annehmen, daß zumindest Komplexe derselben Wertigkeitsstufe existieren sollten, deren binäre Chloride bekannt sind.

* Herrn Prof. Dr. G. Jantsch zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ I. V. Gutmann, Mh. Chem. **82**, 473 (1951).

² II. V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **266**, 331 (1951).

³ III. V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 159 (1952).

Tatsächlich ist der Kristall von Phosphorpentachlorid aus tetraedrischen $[\text{PCl}_4^+]$ - und oktaedrischen $[\text{PCl}_6^-]$ -Einheiten aufgebaut⁴. Diese Tatsache zeigt, daß Phosphor als einziges Element der 3. Periode 6 Chloratome zu koordinieren vermag. Es kann also Phosphorpentachlorid als Tetrachlorophosphonium-Hexachlorophosphat bezeichnet werden. Es war daher von Interesse, einige Untersuchungen durchzuführen, die die Frage der Existenz von Hexachlorophosphaten beleuchten sollten. Da in Phosphorpentachlorid das $[\text{PCl}_4^+]$ -Ion relativ groß ist, war es naheliegend, vor allem Versuche zur Darstellung von Hexachlorophosphaten mit möglichst großräumigem Kation anzustellen.

1. Reaktion von Alkalichlorid mit Phosphorpentachlorid.

Die direkte Vereinigung von Alkalichlorid mit Phosphorpentachlorid wurde noch nicht beobachtet⁵. Die Reaktion von Nitrosylchlorid mit Phosphorpentachlorid führt nicht zu Nitrosylhexachlorophosphat, sondern unter Zersetzung zu Stickstofftrichlorid und Phosphoroxychlorid⁶. Ammoniumchlorid setzt sich mit Phosphorpentachlorid unter Bildung einer Reihe von Phosphornitrilchloriden, nicht aber von Ammoniumhexachlorophosphat um⁷.

Es wurde die Reaktion von Kaliumchlorid mit Phosphorpentachlorid bei verschiedenen Temperaturen in im Vakuum abgeschmolzenen Röhren versucht.

Zu diesem Zwecke wurden PCl_5 und KCl im Verhältnis 1:1 in eine *Carius*-Röhre eingebracht und mit trockenem CCl_4 überschichtet. Das offene Ende wurde zu einer dickwandigen Kapillare ausgezogen und oberhalb der Verengung an das Vak. der Ölpumpe angeschlossen (Schlauchverbindung). Dadurch wurde CCl_4 entfernt und dann die Röhre im Vak. abgeschmolzen. Diese wurde in einen horizontalen Röhrenofen eingeschoben, dessen Temp. auf $\pm 10^\circ$ konstant gehalten werden konnte. Nach 20stünd. Erhitzen auf 200, 250, 300, 350, 400 und 450° wurde das Reaktionsprodukt untersucht. Chlorabspaltung hatte in keinem Falle stattgefunden. Über erfolgte Vereinigung der Komponenten konnte nur die Röntgenuntersuchung entscheiden. Alle Präparate zeigten das dem KCl zugehörige Diagramm und die stärksten Linien des Phosphorpentachlorids.

Es war also in keinem Falle Umsetzung eingetreten. Vor allem in den letzten Jahren ist die Bedeutung von Umsetzungen in nichtwäßrigen

⁴ D. Clark, H. M. Powell und A. F. Wells, J. chem. Soc. London 1942, 642.

⁵ Gmelin-Kraut, Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. I, 3, 7. Aufl., S. 321. 1911.

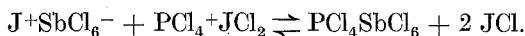
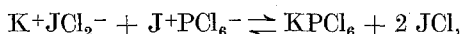
⁶ N. V. Sidgwick, Chemical Elements and their Compounds, Bd. I, S. 705. Oxford University Press. 1950.

⁷ H. N. Stokes, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 437 (1895). — R. Steinmann, F. B. Schürmer und L. F. Audrieth, J. Amer. chem. Soc. 64, 2377 (1942); — H. Bode und H. Bach, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 215 (1942). — H. Bode und H. Thamer, ebenda 76, 121 (1943). — L. O. Brockway und W. M. Bright, J. Amer. chem. Soc. 65, 1551 (1943).

Lösungsmitteln (Solvosystemen) für die präparative Chemie unterstrichen worden. Es war daher naheliegend, Umsetzungen von Phosphorpentachlorid in geeigneten Solvosystemen zu studieren.

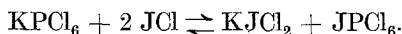
2. Umsetzungen in geschmolzenem Jodmonochlorid.⁸

Sowohl Alkalichloride⁸ als auch Phosphorpentachlorid⁹ sind in geschmolzenem Jodmonochlorid unter Verbindungsbildung mit dem Solvens leicht löslich, und ihre Lösungen sind beträchtlich elektrolytisch dissoziiert. Aus den Lösungen der Alkalichloride können Dichlorohypodjodite isoliert werden, die in Lösung von Jodmonochlorid als Solvobasen fungieren¹⁰. Die Verbindung $\text{PCl}_5 \cdot \text{JCl}$ verhält sich nach Aussage von Leitfähigkeitstitrationsen als Ampholyt und kann gegenüber Solvobasen als Solvosäure wirken¹¹, mit stärkeren Solvosäuren hingegen als Solvobase reagieren¹⁰:



Während die Leitfähigkeitstitrationsen obige Reaktionen anzeigen, ist es aber, wie im folgenden gezeigt wird, nicht möglich, aus diesen Lösungen Hexachlorophosphat zu isolieren.

Da es sich gezeigt hat, daß Kaliumchlorid in geschmolzenem Jodmonochlorid nicht sofort vollständig zu KJCl_2 umgesetzt wird¹², wurde als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Solvobase Kaliumkarbonat verwendet. Dieses reagiert mit siedendem Jodmonochlorid analog den Umsetzungen zahlreicher Karbonate in flüssigem Bromtrifluorid¹³ vollständig unter Bildung der entsprechenden Solvobase. Vereintigt man eine solche Lösung mit einer Lösung der Verbindung PJCl_6 (im trockenen Stickstoffstrom) in gleichmolaren Mengen, so erfolgt die Bildung von Hexachlorophosphat nur in äußerst geringem Maße. Dies ist wahrscheinlich durch das Eintreten der Solvolyse bedingt, die bei den amphoterer Eigenschaften der sehr schwachen Solvosäure JPCl_6 zu erwarten ist und zu folgendem stark nach rechts verschobenem Gleichgewicht führt:



Es wird ein leuchtend orangegelbes Pulver erhalten, dessen Farbe etwa der dem Gemisch der solvolytischen Zerfallsprodukte bzw. der

⁸ H. W. Cremer und D. R. Duncan, J. chem. Soc. London 1931, 1857.

⁹ J. A. Fialkow und A. A. Kuzmenko, Zhur. Obshchei Khim. 19, 1645 (1949).

¹⁰ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. 264, 151 (1951).

¹¹ V. Gutmann, Research (London) 4, 336 (1950).

¹² V. Gutmann, unveröffentlicht.

¹³ A. A. Woolf und H. J. Emeléus, J. chem. Soc. London 1950, 164. — V. Gutmann, Angew. Chem. 62, 312 (1950).

Ausgangsprodukte entspricht. Der beim Stehen an der Luft wahrnehmbare stechende Geruch ist auf die Gegenwart von JPCl_6 zurückzuführen.

Eine gewogene Menge trockenen K_2CO_3 wurde mit überschüssigem, geschmolzenem JCl versetzt, wobei schwache Gasentwicklung zu beobachten war. Zur Vervollständigung der Rk. wurde in trockenem N_2 am Rückflußkühler etwas erwärmt und nach dem Abkühlen mit einer Lösung der äquivalenten Menge von JPCl_6 in JCl versetzt, die durch Lösen von PCl_5 in JCl unter Feuchtigkeitsausschluß hergestellt worden war. Nach kurzem Erwärmen wurde mit trockenem CCl_4 extrahiert¹⁴, filtriert und im Vak. der Ölpumpe über Silikagel getrocknet. Die analytische Untersuchung zeigte die vorherrschende Anwesenheit der Ausgangsprodukte KJCl_2 und JPCl_6 . Gesamthalogenbestimmung als Ag-Halogenid nach dem Lösen in Wasser, Reduktion mit SO_2 , Verdünnen, Austreiben von SO_2 und schwachem Ansäuern mit HNO_3 . In einer anderen, ähnlich vorbehandelten Probe wurde die Lösung vor dem Ansäuern mit HNO_3 mit verd. H_2SO_4 und KNO_2 bis zur Entfärbung erhitzt und das verbliebene Chlorid als AgCl gefällt. Ein anderer Teil wurde zur Phosphatbestimmung als Ammoniumphosphomolybdat verwendet. Gef. P 4,9%; Cl 48,6%; J 39,3%; ber. für $\text{KJCl}_2 + \text{JPCl}_6$: P 5,1%; Cl 46,6%; J 41,9%; ber. für KPCl_6 : P 10,9%; Cl 75,3%, kein J.

Selbst bei den möglicherweise nur in sehr geringem Maße vorliegenden Mengen KPCl_6 , die im Reaktionsprodukt enthalten sein konnten, ist es möglich, daß sie nur in Form der Zerfallsprodukte PCl_5 und KCl vorliegen, die etwa durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff entstanden sein könnten. Jedenfalls hätte eine derartige Reaktion die primäre Bildung von Kaliumhexachlorophosphat in Jodmonochlorid zur Voraussetzung. Auch beim Versuch der Reaktion der Ansolvobase Caesiumchlorid (großräumigeres Kation) entsteht ein reichliche Mengen gebundenes Jod enthaltendes Produkt, doch konnten die Versuche wegen Mangels an Caesiumsalzen nicht weitergeführt werden.

Es können also Alkalihexachlorophosphate auf diesem Wege nicht dargestellt werden. *Weltzien*¹⁵ hat gezeigt, daß Tetramethylammoniumchlorid in Jodmonochlorid die Verbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{JCl}_2$ bildet. Diese Verbindung verhält sich in Jodmonochlorid tatsächlich als Solvobase, wie durch die Darstellung von Tetramethylammoniumhexachloroantimonat durch Solvoneutralisation mit der Ansolvosäure Antimonpentachlorid in Jodmonochlorid gezeigt werden konnte. Dieses Salz wurde schon von *Jander* und *Hecht*¹⁶ durch Reaktionen in flüssigem Schwefeldioxyd, später von *Gutmann*¹⁷ durch Solvoneutralisationen in wasserfreiem Arsenrichlorid erhalten.

In experimenteller Hinsicht wurde prinzipiell, wie oben beschrieben, vorgegangen. Das nach Extraktion mit CCl_4 erhaltene Produkt wurde aus

¹⁴ V. Gutmann, Mh. Chem. 81, 1155 (1950).

¹⁵ C. Weltzien, Liebigs Ann. Chem. 91, 1 (1856).

¹⁶ G. Jander und H. Hecht, Z. anorg. allg. Chem. 250, 308 (1943).

¹⁷ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. 266, 331 (1951).

Methanol umkristallisiert. Analyse: Sb 29,9, 30,0%; Cl 51,6, 51,4%; ber. für $(\text{CH}_3)_4\text{NSbCl}_6$: Sb 29,8, Cl 52,1%.

Die Reaktion der Solvobase $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{JCl}_2$ mit einer Lösung von JPCl_6 in Jodmonochlorid führt zu einem leuchtend orangegelben Reaktionsprodukt etwa der folgenden Zusammensetzung: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{PCl}_6]\text{JCl}$. Wahrscheinlich handelt es sich aber nicht um kristall-jodmonochloridhaltiges Hexachlorophosphat, sondern um eine durch Solvolyse bedingte nur sehr unvollkommen verlaufene Solvoneutralisation.

Analyse des Reaktionsproduktes: J 27,5, Cl 51,4%; ber. für $(\text{CH}_3)_4\text{NPCl}_6 \cdot \text{JCl}$: J 26,4, Cl 52,8%.

3. Umsetzungen in wasserfreiem Arsentrichlorid.

Da Phosphorpentachlorid in Schwefeldioxyd zu Phosphoroxychlorid solvolysiert wird, sind Umsetzungen zu Hexachlorophosphat in diesem Lösungsmittel nicht möglich. Wasserfreies Arsentrichlorid hat sich zur Darstellung einiger bisher unbekannter Chlorokomplexe geeignet^{1, 2}. Allerdings findet in diesem Lösungsmittel keine Reaktion von gelöstem Phosphorpentachlorid mit Solvobasen statt. Die von *Cronander*¹⁸ beschriebene Verbindung $\text{AsCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ konnte nicht durch Vakuumdestillation vom Solvens getrennt werden. Phosphorpentachlorid ist in Arsentrichlorid löslich und mäßig elektrolytisch dissoziiert (Abb. 1).

Die konduktometrische Titration einer solchen Lösung mit der Solvobase Tetramethylammonium-tetrachloroarsenit ergibt keine Knickpunkte im Leitfähigkeitsdiagramm; vielmehr entspricht die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zusatz der Solvobase ihrer eigenen Dissoziation. In der Lösung dürften daher keine $[\text{PCl}_6^-]$ -Ionen vorhanden sein. Die Ionenbildung wird unter Beteiligung des Lösungsmittels erfolgen, und zwar derart, daß die in der Lösung entstehende Verbindung $\text{AsCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ etwa in $[\text{PCl}_4^+]$ - und $[\text{AsCl}_4^-]$ -Ionen dissoziiert.

In diesem Falle wären solvobasische Eigenschaften der Lösung zu erwarten. Es ist tatsächlich möglich, diese Verbindung mit einer Lösung der Ansolvosäure TiCl_4 in wasserfreiem Arsentrichlorid zur Reaktion zu

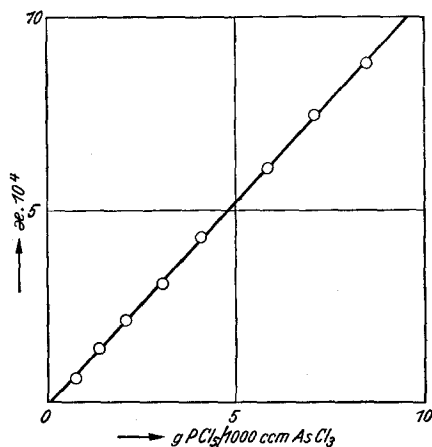


Abb. 1. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen von Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Arsentrichlorid bei 20°.

¹⁸ A. W. Cronander, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1466 (1873).

bringen (Solvoneutralisation). Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der die zitronengelbe Verbindung $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ (als Solvosalz in Arsentrichlorid) isoliert werden kann:



Diese Verbindung ist schon lange bekannt¹⁹. Das zitronengelbe Pulver wird von Wasser rasch zersetzt. Der Ablauf dieser Reaktion kann auch an Hand einer Leitfähigkeitstiteration verfolgt werden, die zeigt, daß das entstehende Solvosalz stärker dissoziiert ist als die Reaktionspartner (Abb. 2).

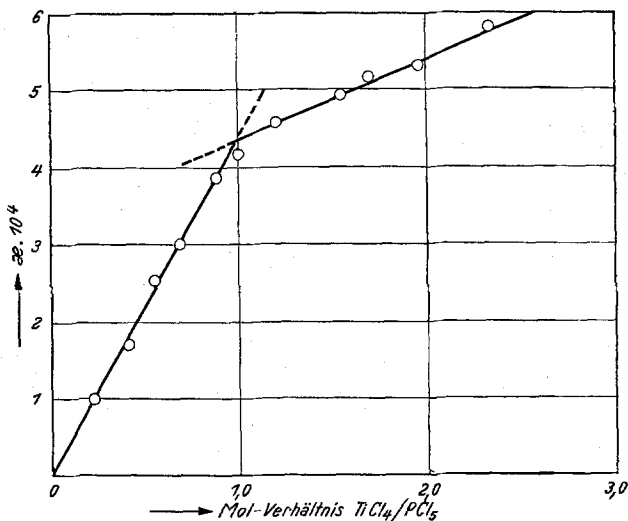


Abb. 2. Konduktometrische Titration einer Lösung von Titan-tetrachlorid in Arsentrichlorid durch Zugabe von Phosphor-pentachlorid bei 20°.

4. Umsetzungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid.

Eine Verbindung von Phosphor-pentachlorid mit Phosphoroxychlorid ist nicht bekannt. Wohl aber ist ersteres in letzterem leicht löslich. *Oddo* und *Tealdi*²⁰ schließen auf Grund kryoskopischer Messungen, daß Phosphor-pentachlorid in der Lösung fast vollständig dissoziiert ist. Abb. 3 zeigt die durch Lösen von Phosphor-pentachlorid in Phosphoroxychlorid bedingte Leitfähigkeitserhöhung. Die Löslichkeit von PCl_5 beträgt in diesem Solvens etwa 0,35 Mole $\text{PCl}_5/1000$ g POCl_3 ; die spezifische Leitfähigkeit einer solchen Lösung $2,8 \cdot 10^{-4}$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 20° (Abb. 3).

¹⁹ *J. Tittschew*, Liebigs Ann. Chem. **141**, 111 (1867). — *J. Gewecke*, ebenda **361**, 79 (1908).

²⁰ *G. Oddo* und *M. Tealdi*, Gazz. chim. ital. **33** (II), 427 (1903).

Titriert man eine Lösung von Tetramethylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid, so ist im Leitfähigkeitsdiagramm kein Knickpunkt feststellbar. Es erfolgt also keine Reaktion zwischen den Ionen der gelösten Bestandteile. Die geringe Löslichkeit der Alkalichloride und des Tetramethylammoniumchlorids in Phosphoroxychlorid²¹ gestatten es nicht, die Messungen bei höheren Konzentrationen vorzunehmen. Das Solvens Phosphoroxychlorid ist zur Darstellung von Hexachlorophosphaten ebenfalls nicht geeignet.

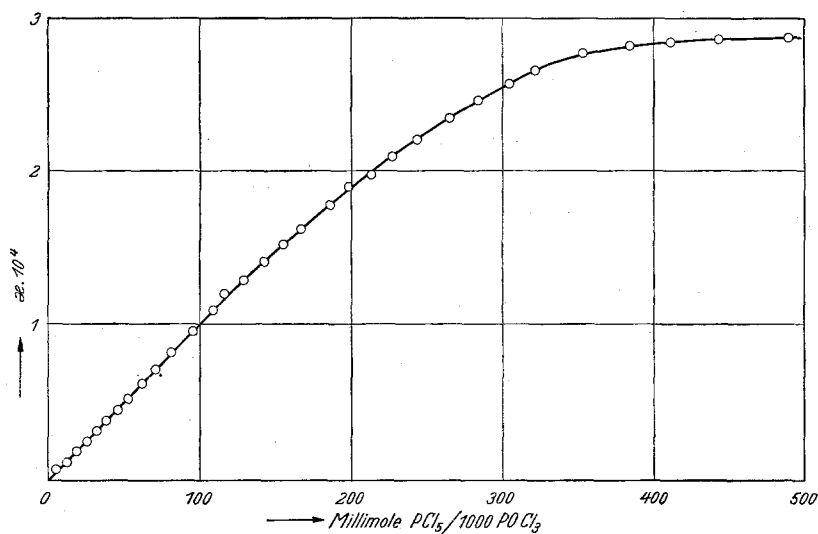


Abb. 3. Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen von Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Phosphoroxychlorid bei 20°

5. Schlußfolgerungen.

Die in verschiedenen wasserfreien Solvosystemen durchgeführten Versuche erbrachten keinen Nachweis für die Existenz freier Hexachlorophosphate. Solche bestehen wahrscheinlich in Lösung von Jodmonochlorid, doch gibt es keine Anhaltspunkte für ihre Existenz in Lösungen von Arsentrichlorid oder Phosphoroxychlorid. Die Lösung von Phosphorpentachlorid in Arsentrichlorid trägt sogar solvobasische Eigenschaften, während zur Bildung von Hexachlorophosphaten solvo-saures Verhalten erforderlich wäre.

Die Formulierung des Phosphorpentachlorids im festen Zustand als Tetrachlorophosphonium-Hexachlorophosphat und die wahrscheinliche Existenz des $[PCl_6^-]$ -Ions in Lösung von geschmolzenem Jodmonochlorid

²¹ V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 279 (1952). Siehe auch: V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).

zeigen, daß das $[\text{PCl}_6^-]$ -Ion nur unter bestimmten Bedingungen beständig ist. Es bildet im Kristall von PCl_5 ein stabiles Gitter, dessen Stabilität wahrscheinlich auf das Größenverhältnis von Anion und Kation zurückgeht. Zerbricht dieses Gitter, so ist das $[\text{PCl}_6^-]$ -Ion im allgemeinen ebenfalls nicht mehr beständig. Ebenso ist dieselbe stabile Gitteranordnung bei Ersatz des $[\text{PCl}_4^+]$ -Ions durch ein Alkali- oder alkaliähnliches Ion nicht möglich. Auch in Lösung von Jodmonochlorid liegen $[\text{PCl}_6^-]$ -Ionen nur unter besonderen Bedingungen, und zwar in stark solvobasischer Lösung, vor. Nur dann wirkt der Ampholyt JPCl_6 als Solvosäure, deren geringe Azidität der Solvolyse breiten Raum gestattet. In neutraler und solvosaurer Lösung von Jodmonochlorid erfolgt hingegen die Dissoziation der Verbindung nach dem schon von *Fialkow* und *Goldman*²² angegebenen Dissoziationsgleichgewicht:



Auch im festen Zustand dürfte die Verbindung JPCl_6 aus PCl_4^+ und JCl_2^- -Einheiten aufgebaut sein²³.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion von Kaliumchlorid mit Phosphorpentachlorid führt bei höheren Temperaturen im Bombenrohr nicht zu KPCl_6 .

2. Versuche zur präparativen Darstellung von KPCl_6 , CsPCl_6 und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{PCl}_6$ durch Solvoneutralisationen des Ampholyten JPCl_6 in geschmolzenem Jodmonochlorid mit Solvobasen erbrachten ebenfalls negative Ergebnisse, die auf das Vorherrschen der Solvolyse zurückgeführt werden.

3. Das Verhalten von Phosphorpentachlorid und sein Leitvermögen in Lösung von wasserfreiem Arsentrichlorid wird beschrieben und gezeigt, daß in der Lösung keine $[\text{PCl}_6^-]$ -Ionen existieren. Vielmehr hat die durch Reaktion mit dem Solvens entstehende Verbindung $\text{AsCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ solvobasischen Charakter und kann mit der Ansolvosäure TiCl_4 zur Solvoneutralisation gebracht werden.

4. Das Leitvermögen der Lösungen von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid und die Unmöglichkeit der Darstellung von Hexachlorophosphat in diesem Solvens werden beschrieben.

5. Das $[\text{PCl}_6^-]$ -Ion ist nur im Kristall von Phosphorpentachlorid und nach den bisherigen Versuchen in solvobasischen Lösungen von Jodmonochlorid existenzfähig.

Herrn Professor Dr. *A. Klemenc* danke ich für die stete Unterstützung, die er der Arbeit angedeihen ließ.

²² *J. A. Fialkow* und *A. A. Kuzmenko*, *Zhur. Obshchei Khim.* **19**, 812 (1949).

²³ *I. A. Popov*, private Mitteilung.