

# Ramanspektrographische Untersuchungen des Systems Phosphoroxchlorid — Antimonpentachlorid.

Das Solvosystem Phosphoroxchlorid. VI<sup>1</sup>.

Von

A. Maschka, V. Gutmann und R. Sponer.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und dem  
Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 1. Dezember 1954.)

Ramanspektrographische Untersuchungen gesättigter Lösungen von Antimonpentachlorid in Phosphoroxchlorid machen die Anwesenheit des Hexachloroantimonat-Ions wahrscheinlich. Die Aufnahme des Ramanspektrums der kristallisierten Verbindung  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  zeigt das Vorliegen der  $[\text{SbCl}_6]^-$ -Baugruppe, so daß die Formulierung als  $[\text{POCl}_2]^+[\text{SbCl}_6]^-$  nahegelegt wird. Auf Grund weiterer aufgefundener Ramanfrequenzen wird versucht, Aufschluß über den Bau des  $\text{POCl}_2^+$ -Ions zu gewinnen.

## 1. Problemstellung.

Antimonpentachlorid bildet in Phosphoroxchlorid eine leitende Lösung. Aus gesättigten Lösungen kann die Verbindung  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  im kristallisierten Zustand gewonnen werden<sup>2</sup>. Ihre elektrolytische Dissoziation in Phosphoroxchlorid wurde entsprechend dem Reaktionsvermögen der Lösung folgendermaßen formuliert<sup>3</sup>:



Wir versuchten, dieses Gleichgewicht durch Ramanaufnahmen nachzuweisen, was durch die Kenntnis von drei der insgesamt sechs zu erwartenden Linien des Hexachloroantimonat-Ions<sup>4</sup> ermöglicht wird. Ferner

<sup>1</sup> V.: V. Gutmann, Mh. Chem. 85, 1077 (1954).

<sup>2</sup> V. Gutmann, Z. anorg. Chem. 269, 279 (1952).

<sup>3</sup> V. Gutmann, Z. anorg. Chem. 270, 179 (1952).

<sup>4</sup> O. Redlich, T. Kurz und P. Rosenfeld, Z. physik. Chem., Abt. B 19, 233 (1932). — O. Redlich, T. Kurz und W. Stricks, Mh. Chem. 71, 3 (1937); Die dort ermittelten Frequenzen sind: 172; 277; 337  $\text{cm}^{-1}$ .

sollte durch diese Untersuchung festgestellt werden, ob in der festen Verbindung ebenfalls diese Baugruppe vorliegt; darüber hinaus sollte der Versuch unternommen werden, Aufschlüsse über den Bau des  $\text{POCl}_2^+$ -Ions zu erhalten.

## 2. Experimentelles.

Phosphoroxychlorid wurde, wie früher beschrieben, gereinigt<sup>5</sup>. Antimonpentachlorid (Merck) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Gewinnung der kristallisierten Verbindung  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  wurde wasserfreies Antimonpentachlorid langsam bis zum beginnenden Ausfallen der entstehenden Verbindung zu  $\text{POCl}_3$  hinzugefügt, wobei beträchtliche Wärmentwicklung zu beobachten war. Die heiß gesättigte Lösung wurde in ein mit Schliffkappe verschließbares Innenkegelrohr eingefüllt und innerhalb mehrerer Stunden ohne Zutritt von Feuchtigkeit abgekühlt, wobei etwas größere Kristalle entstanden. Sodann wurde die Mutterlauge abgegossen und neuerlich heiß gesättigte Lösung zugesetzt. Beim Abkühlen wuchsen die schon vorhandenen Kristalle unter gleichzeitiger Vergrößerung dichter zusammen. Durch mehrmalige Wiederholung des ganzen Vorganges konnte das Röhrchen mit zahlreichen, mehrere Millimeter großen Kristallen gefüllt werden. Diese sind zum Unterschied von dem in früheren Versuchen erhaltenen weißen, feinkristallinen Pulver<sup>2</sup> schwach gelb gefärbt. Nach dem Abgießen der letzten Teile der Mutterlauge wurde das Lösungsmittel im Vak. der Ölpumpe entfernt und das Präparat ramanspektrographisch untersucht. Die Reinheit des Produktes wurde durch die Analyse (Sb als  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und P als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) erwiesen, wobei sich für das Molverhältnis  $\text{POCl}_3 : \text{SbCl}_5 = 1,000 \pm 0,005$  ergab.

Für die Ramanaufnahmen stand ein Zeiß-Spektrograph mit Försterlingschem Dreiprismensatz zur Verfügung, wobei eine Kamera mit einem Öffnungsverhältnis 1 : 4,5, mit 27 cm Brennweite und ein Spektrographenspalt von 0,03 mm verwendet wurde. Die Anordnung war nach *Dadiou* und *Kohlbrausch*<sup>6</sup>. Für die Aufnahmen des farblosen  $\text{POCl}_3$  und des nur sehr schwach gelb gefärbten  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  wurde mit der blauen Hg e-Linie erregt. Zur Filterung wurde eine 33%ige Lösung von Natriumnitrit, eine 33%ige Lösung von Praseodymnitrat und schließlich eine Lackschicht auf den Ramanröhrchen, die Rhodamin 6 GDN extra enthielt, verwendet. Zur Untersuchung des intensiv gelb gefärbten  $\text{SbCl}_5$  und der gesättigten Lösung des  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$  wurde mit der grünen Hg c-Linie erregt. Zur Filterung dienten eine Lösung von Malachitgrün und Tartrazin<sup>7</sup> sowie eine Lösung von Natriumnitrit. Wegen der Fluoreszenzstrahlung des Rhodaminlackes wurden blanke Ramanröhrchen verwendet.

Als Streugefäße für Flüssigkeiten dienten übliche Ramanröhrchen, die mit einem Schliffkappenverschluß versehen waren. Für Feststoffaufnahmen wurden solche mit Innenkegel und Schliffkappenverschluß verwendet. Die Dichtung der Schliffe erfolgte mit Silikonfett. Die Belichtungszeiten schwankten zwischen 2 und 6 Stdn. für  $\text{POCl}_3$  und zwischen 6 und 18 Stdn. für die übrigen Stoffe.

<sup>5</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 164 (1952).

<sup>6</sup> A. Dadiou und K. W. F. Kohlbrausch, Mh. Chem. 52, 220 (1929).

<sup>7</sup> W. Ötting, Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung, Springer-Verlag, 1952.

## 3. Versuchsergebnisse.

Die Aufnahmen der Ramanspektren des Phosphoroxychlorids und des Antimonpentachlorids ergaben vollständige Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>8</sup>; von der Wiedergabe dieser Daten wird daher abgesehen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für die Lösung des Antimonpentachlorids in Phosphoroxychlorid sowie für die kristallisierte Verbindung  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ . Es wurden je 18 Aufnahmen hergestellt. Die in der  $\text{cm}^{-1}$ -Spalte mit einem (?) versehenen Linien konnten nur auf einzelnen (etwa 3 bis 5) Aufnahmen gefunden werden, so daß ihre Existenz nicht sichergestellt ist.

Tabelle 1. Ramanfrequenzen der gesättigten Lösung von  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$  und der kristallisierten Verbindung  $[\text{POCl}_2]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ .

Ges. Lösung von $\text{SbCl}_5$ in $\text{POCl}_3$			Kristallisiertes $[\text{POCl}_2]^+ [\text{SbCl}_6]^-$		
$\text{cm}^{-1}$	Intensität*	Zugehörigkeit	$\text{cm}^{-1}$	Intensität*	Zugehörigkeit
—			86	3	
110 (?)	2		106 (?)	3	
127 (?)	1	$\text{SbCl}_6^-$ ?	129 (?)	1	$\text{SbCl}_6^-$ ?
155	1		162 (?)	1	
172	2	$\text{SbCl}_6^-$	171	3	$\text{SbCl}_6^-$
—			182 (?)	3	$\text{SbCl}_6^-$ ?
192	4	$\text{POCl}_3$	—		
—			202 (?)	1	
214	3	$\text{POCl}_2^+$ ?	215 (?)	2	$\text{POCl}_2^+$ ?
—			224 (?)	1	
240 (?)	1		235 (?)	2	
249 (?)	2		248	1	
257 (?)	1		—		
—			278	3	$\text{SbCl}_6^-$
296 (?)	1	$\text{POCl}_2^+$ ?	301 (?)	2	$\text{POCl}_2^+$ ?
339	6	$\text{POCl}_3, \text{SbCl}_6^-$	338	8	$\text{SbCl}_6^-$
364	2	$\text{POCl}_2^+$ ?	362	4	$\text{POCl}_2^+$ ?
—			384 (?)	2	
397	1		—		
445 (?)	2	$\text{POCl}_2^+$ ?	441	2	$\text{POCl}_2^+$ ?
486	8	$\text{POCl}_3, \text{POCl}_2^+$ ?	—		
1292 (?)	2	$\text{POCl}_3$	—		

\* Schätzwerte in einer 10stufigen Skala.

## 4. Diskussion der Ergebnisse.

Das Spektrum der gesättigten Lösung von  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$  (etwa 10 Mol-%) zeigte wohl die  $\text{POCl}_3$ -Linien, aber keine  $\text{SbCl}_5$ -Linien mehr.

<sup>8</sup> K. W. F. Kohlrausch, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. 9 (1943). — Landolt-Börnstein, 6. Aufl., I. Bd., 2. Teil, Molekel I.

Dagegen läßt sich einwandfrei eine Linie nachweisen ( $172\text{ cm}^{-1}$ ), die in Übereinstimmung steht mit einer starken Linie des Hexachloroantimonat-Ions. Die bekannte Frequenz dieses Komplexions bei  $277\text{ cm}^{-1}$  konnte nicht beobachtet werden; der Grund hierfür liegt offensichtlich in der zu geringen Konzentration. Die stärkste Linie bei  $337\text{ cm}^{-1}$  koinzidiert mit einer starken Linie von  $\text{POCl}_3$ , so daß sie für den Nachweis von  $[\text{SbCl}_6]^-$  nicht herangezogen werden kann. Dazu sei aber bemerkt, daß ein Hinweis auf ihre Existenz in der relativ starken Streuung der Meßwerte erblickt werden kann.

Im Spektrum des festen, kristallisierten Stoffes gestattete die Abwesenheit aller, auch der stärksten Linien des Phosphoroychlorids sichere Aussagen. Wie in der Lösung waren auch hier die Linien des Antimonpentachlorids abwesend. Tatsächlich treten alle drei bekannten Linien des Hexachlorantimonat-Ions auf. Die feste Verbindung ist daher als Dichloroxyphosphonium-Hexachloroantimonat  $[\text{POCl}_2]^+[\text{SbCl}_6]^-$  zu formulieren.

Nach Identifizierung der bekannten Linien des Lösungs- bzw. Feststoffspektrums verbleiben noch 10 bzw. 12 weitere Linien, unter denen sich neben den 3 noch unbekannt Linien des  $\text{SbCl}_6^-$ -Ions diejenigen des  $\text{POCl}_2^+$ -Ions befinden müssen.

Legt man die Annahme zugrunde, daß das  $\text{POCl}_2^+$ -Ion ähnlich dem Thionylchlorid gebaut ist (dreiseitige Pyramide, Punktgruppe  $C_s^9$ ), dann kann eine gewisse Übereinstimmung der Frequenzen erwartet werden (Tabelle 2). Die vergleichsweise Betrachtung würde infolge des Elektronenmangels für stärkere Bindungen<sup>10</sup> und demnach für höhere Frequenzen des  $\text{POCl}_2^+$ -Ions sprechen. Im gleichen Sinne wirkt auch die etwas kleinere Masse des Phosphors.

Unter diesem Gesichtspunkt erfolgte die Auswahl der in Tabelle 2 für das  $\text{POCl}_2^+$ -Ion angegebenen Linien. Die bei etwa  $1300\text{ cm}^{-1}$  zu erwartende P—O-Valenzschwingung entzieht sich wegen des starken Untergrundes dem Nachweis.

Die dabei erzielte Übereinstimmung ist bemerkenswert; allerdings scheint wegen der Abwesenheit der bei  $500\text{ cm}^{-1}$  zu erwartenden  $\omega_1$ -

Tabelle 2. Vergleich der Ramanspektren des Thionylchlorids und des  $\text{POCl}_2^+$ -Ions.

$\text{SOCl}_2$	$\text{POCl}_2^+$	
	Feststoff	Lösung
192 (8)	215 (2)	214 (3)
282 (8)	301 (2)	296 (1)
343 (10)	362 (4)	364 (2)
443 (8)	441 (2)	445 (2)
489 (8)		486 (??)
1231 (10)		

<sup>9</sup> J. Cabannes und A. Rousset, Ann. physique (10) 19, 229 (1933). — H. Gerding, E. Smit und R. Westrik, Rec. trav. chim. Pays-Bas 60, 522 (1941).

<sup>10</sup> H. Siebert, Z. anorg. Chem. 275, 210 (1954).

Schwingung der Beweis für die pyramidale Struktur nicht vollständig zu sein.

Trotzdem wäre eine solche Struktur plausibel, weil sie sich aus der des tetraedrischen Phosphoroxychlorids, in dessen Mitte sich der Phosphor befindet, durch Entfernung einer mit Chlor besetzten Tetraederecke ergeben würde. Ein Chloridionenübergang zwischen Phosphoroxychloridmolekel und Dichlorooxyphosphonium-Ion, wie er für das Reaktionsgeschehen in Lösung von Phosphoroxychlorid angenommen wurde<sup>11</sup> wäre daher ohne strukturelle Umgruppierung möglich.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* und Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* danken wir aufrichtig für die stete Förderung der Untersuchung.

<sup>11</sup> *V. Gutmann* und *I. Lindquist*, *Z. physik. Chem.* **203**, 250 (1954).