

# Raman-spektroskopische Untersuchungen an $\text{PCl}_5$

## VI. Das System $\text{PCl}_5 - \text{AuCl}_3$

Wolfgang Brockner und Bülent Demircan

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch 35a, 1379–1381 (1980); eingegangen am 13. September 1980

### *Raman Spectra of the System $\text{PCl}_5-\text{AuCl}_3$*

Raman spectra of some solid and molten  $\text{AuCl}_3\text{-}\text{PCl}_5$  mixtures have been recorded. In the system investigated only the compound  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  is found. This adduct is built up by ionic  $\text{PCl}_4^+$  and  $\text{AuCl}_4^-$  units and it should be formulated as  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ . These complex ions are present in the melt too. The thermal stability of  $\text{AuCl}_4^-$  is noteworthy, and it is explained by pressure influenced equilibria. Only  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ , besides excess  $\text{PCl}_5$  or  $\text{AuCl}_3$ , is present in the mixtures.

### Einleitung

Das Verhalten von Gold und Goldchloriden gegenüber Phosphorpentachlorid interessierte Lindet [1] schon vor ziemlich genau 100 Jahren. Bei nahezu allen solchen Umsetzungen erhielt er einen gelben Feststoff, den er als  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  formulierte. Obwohl das chemische Verhalten dieses Stoffes untersucht wurde [1], sind weder seine Struktur noch Schwingungsspektren bekannt. Mit Alkalichloriden beispielsweise reagiert  $\text{AuCl}_3$  unter Bildung gelber  $\text{AlkAuCl}_4$ -Komplexverbindungen, von denen sowohl Röntgen-Strukturbestimmungen [2–4] als auch Schwingungsspektren [5, 6] vorliegen.  $\text{PCl}_5$  verhält sich gegenüber einer Reihe von kovalenten Chloriden als Lewis-Base [7–11], und häufig treten dabei unterschiedliche Species im Vergleich zu den Alkalichlorid-kovalente Chloridsystemen auf. Weitere Vorteile des  $\text{PCl}_5$  liegen in seiner niedrigen Schmelz- bzw. Reaktionstemperatur von etwa 190 °C in geschlossenen Ampullen und seiner chlorierenden Wirkung.

Ein anderer interessanter Aspekt ist das thermische Verhalten der Verbindung  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ . Bei Normaldruck zerfällt  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  nach Lindet [1] schon bei 120 °C in  $\text{AuCl}_3$  bzw.  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{PCl}_5$ . Unsere Untersuchungen wurden jedoch in geschlossenen, druckstabilen Ampullen durchgeführt. Strähle, Gelinek und Kölmel [12] studierten kürzlich den thermischen Abbau einiger Alkalitetrachloroaurate(III) und fanden dabei gemischtvalente Chlo-

roaurate(I, III) vom Typus  $\text{Alk}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  bzw.  $\text{Alk}_3\text{Au}_2^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_8$ . Bei der Verbindung  $\text{AsCl}_4\text{AuCl}_4$  wird Laserlicht-Zerfall beobachtet [13].

### Experimentelles

Die Präparation von  $\text{AuCl}_3$  erfolgte aus den Elementen [14]. Das erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung im Chlorstrom sublimiert und  $\text{AuCl}_3$  in Form rubinroter Kristalle erhalten. Zur Darstellung von  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  wurden  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$  (p. A. Merck) im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in druckstabile Ampullen ( $\phi_a = 7 \text{ mm}$ ,  $\phi_i = 2 \text{ mm}$ , planes Endstück) eingewogen und danach unter Kühlung mit fl.  $\text{N}_2$  abgeschmolzen. Bei erhöhter Temperatur (80–100 °C) reagierte die Mischung zum gelben Produkt. Um das Gesamtsystem  $\text{AuCl}_3\text{-}\text{PCl}_5$  abzudecken, wurden in analoger Weise noch andere  $\text{AuCl}_3 : \text{PCl}_5$ -Stöchiometrien dargestellt und Raman-spektroskopisch untersucht. Das Addukt  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  verfärbt sich beim Erhitzen nach orange (reversibel) und schmilzt (druckstabile Kuvette!) bei etwa 420 °C zu einer dunkelrotbraunen homogenen Schmelze. Bei einer zu hoch erhitzten Probe (550 °C) verblieb nach dem Abkühlen neben dem gelben  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  eine geringe Menge eines rotbraunen Produktes (gemischtvalente Chloroaurate (I, III)?). Keinerlei Anzeichen von Laserlichtzersetzung des festen  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  war während der Aufnahme des Raman-Spektrums zu beobachten.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-PH1-Spektrographen und Laserlichtanregung (Krypton Ion Laser, Spectra Physics, Modell 164/01) auf-

Reprint requests to PD Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

0340-4811 / 80 / 1200-1379 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitized 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.

genommen. Die Registrierung der Raman-Streustrahlung erfolgte senkrecht zur Einstrahlrichtung. Der prinzipielle Aufbau des Raman-Spektrographen und die benutzte modifizierte Probenanordnung sind bereits anderweitig eingehend beschrieben [15, 16].

## Ergebnisse

Die Raman-Spektren der festen und geschmolzenen Verbindung  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  sind in Abb. 1 darge-

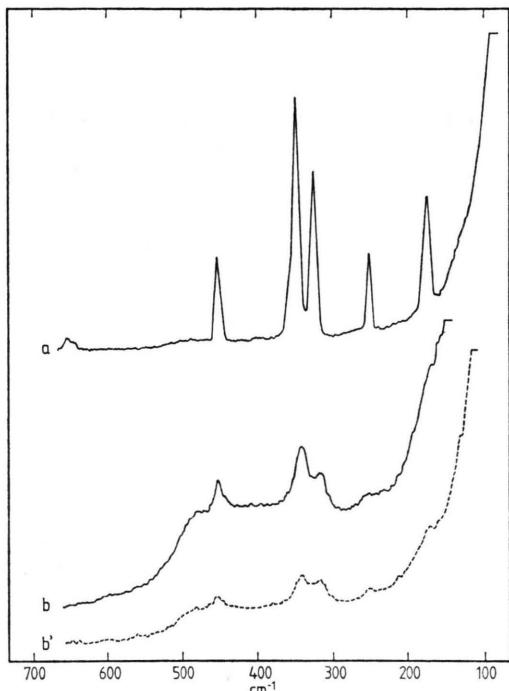


Abb. 1. Raman-Spektren des festen und geschmolzenen  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ . Spektrometer — Coderg PH1 mit Photomultiplierröhre EMI 9558A. Erregerlicht — Krypton Ion Laser, Spectra Physics, Modell 164/01. a)  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ , Feststoff,  $20^\circ\text{C}$ ,  $568.2 \text{ nm}$ ,  $200 \text{ mW}$ , Spaltbreite  $4 \text{ cm}^{-1}$ . b)  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ , Schmelze,  $430^\circ\text{C}$ ,  $647.1 \text{ nm}$ ,  $200 \text{ mW}$ ,  $8 \text{ cm}^{-1}$ . b') Polarisationsaufnahme zu b).

$\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ Feststoff	$\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ Schmelze	$\text{AuCl}_4^-$ [6] $\text{HAuCl}_4$ -Lösung	$\text{PCl}_4^+$ [17] in $\text{PCl}_4\text{PCl}_6$	Zuordnung
$20^\circ\text{C}$	$430^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$	
653 w, br	660 vw		657	$v_3(T_2)/\text{PCl}_4^+$
453 m	453 m, p		456	$v_1(A_1)/\text{PCl}_4^+$
348 vs	345 m, p	347 vs, p		$v_1(A_1g)/\text{AuCl}_4^-$
325 s	318 w	324 s		$v_5(B_2g)/\text{AuCl}_4^-$
250 m	253 w		252	$v_4(T_2)/\text{PCl}_4^+$
173 s	170 w	171 br	177 }	$v_2(E)/\text{PCl}_4^+$ $v_3(B_1g)/\text{AuCl}_4^-$

(s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, p = polarized).

stellt. Die gemessenen Frequenzwerte ( $\text{cm}^{-1}$ ) des Feststoffes und der Schmelze sind mitsamt ihren Intensitäts- und Polarisationsangaben und ihrer Zuordnung in Tab. 1 zusammengefaßt und Literaturwerten gegenübergestellt.

## Diskussion

Das Raman-Spektrum des festen  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  zeigt zum einen die charakteristischen Frequenzen des  $\text{PCl}_4^+$ -Komplexions [17], so daß, da vom  $\text{AuCl}_3$  lediglich das  $\text{AuCl}_4^-$ -Komplexion bekannt ist, die verbleibenden Raman-Banden  $\text{AuCl}_4^-$  zugeschrieben werden können. Röntgenographische [2 – 4] und schwingungsspektroskopische [5, 6] Untersuchungen von Alkalichloroauraten (III) ergeben für  $\text{AuCl}_4^-$  einen quadratisch-planaren Aufbau. Eine Schwingungsanalyse ergibt für ein solches  $\text{MX}_4$ -Gebilde ( $D_{4h}$ -Symmetrie) [18]:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2 E_u,$$

wobei die geraden Species Raman-aktiv und die ungeraden, außer  $B_{1u}$ , ultrarotaktiv sind.

Ein Vergleich der Raman-Frequenzen der Verbindung  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  mit bekannten Werten des  $\text{PCl}_4^+$ - und  $\text{AuCl}_4^-$ -Komplexions (Tab. 1) belegt zweifelsfrei den ionischen Aufbau, also  $\text{PCl}_4^+\text{AuCl}_4^-$  und führt zu der vorgenommenen Zuordnung.

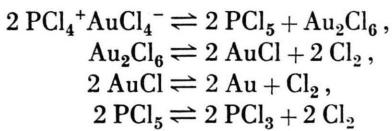
Raman-Spektren von durchreagierten  $\text{PCl}_5$ -reichen  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ -Feststoffmischungen ( $\text{AuCl}_3 : \text{PCl}_5 = 1 : 2$  und  $1 : 3$ ) zeigen lediglich  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$  und überschüssiges  $\text{PCl}_5$  an. Die dargestellte  $\text{AuCl}_3$ -reiche Probe ( $\text{AuCl}_3 : \text{PCl}_5 = 2 : 1$ ) andererseits ist inhomogen, und die Verbindung  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$  läßt sich darin neben nichtumgesetztem  $\text{AuCl}_3$  erkennen.

Die Verbindung  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ , die nach Lindet [1] schon bei etwa  $120^\circ\text{C}$  in die Ausgangschloride  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$  zerfällt, schmilzt in unseren druckstabilen Küvetten bei etwa  $420^\circ\text{C}$ . Das Raman-

Tab. 1. Raman-Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) des festen und geschmolzenen  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$  mit den jeweiligen Intensitäts- und Polarisationsangaben und ihrer Zuordnung sowie Literaturwerten.

Schmelzspektrum (Abb. 1 b) ähnelt, abgesehen von der üblichen Bandenverbreiterung, dem des Feststoffes sehr, was bedeutet, daß die Schmelze auch aus den Komplexionen  $\text{PCl}_4^+$  und  $\text{AuCl}_4^-$  aufgebaut ist.

Die beobachtete thermische Stabilität des  $\text{AuCl}_4^-$ , belegt durch den doch recht hohen Schmelzpunkt des  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$  und den ionischen Aufbau dieser Schmelze, ist bemerkenswert, denn Alkalichloroaurate(III) zerfallen üblicherweise, wie z. B. Strähle, Gelinek und Kölmel [12] kürzlich zeigten, schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen unter  $\text{Cl}_2$ -Abspaltung und Bildung von gemischvalenten Chloroauraten(I, III) bzw. letztlich Au und Alkalichloriden. Die thermische Stabilität des  $\text{AuCl}_4^-$  in der  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ -Schmelze (wohlgemerkt in den druckstabilen Ampullen) können wir nur durch eine druckbedingte Zurückdrängung verschiedener Gleichgewichte wie beispielsweise



erklären.

Wie schon erwähnt, verblieb bei einer hocherhitzten  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ -Probe ( $550^\circ\text{C}$ ) nach dem Abkühlen neben der Hauptmenge des gelben  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$  eine geringe Menge eines rotbraunen Stoffes, der vermutlich ein gemischvalentes Chloroaurat(I, III) ist. Das Raman-Spektrum zeigte jedoch nur die  $\text{PCl}_4^+$ - und  $\text{AuCl}_4^-$ -Frequenzen. Die Raman-Frequenzen des

linearen  $\text{AuCl}_2^-$ -Komplexions sind auch andererseits bislang nicht bekannt, da sich offenbar  $\text{AuCl}_2^-$ -Verbindungen im Laserlicht zersetzen [19].

In  $\text{PCl}_5$ -reichen  $\text{AuCl}_3\text{-PCl}_5$ -Schmelzen werden neben überschüssigen  $\text{PCl}_5$ -Molekülen lediglich  $\text{PCl}_4^+$ - und  $\text{AuCl}_4^-$ -Komplexionen gefunden. Der strukturelle Aufbau  $\text{AuCl}_3$ -reicher Schmelzen ist noch ungeklärt, da keine diesbezüglichen Raman-Spektren erhalten werden konnten. Aufgrund des Aussehens solcher Feststoffmischungen ( $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$  und  $\text{AuCl}_3$ ) sind nach unserer Meinung  $\text{PCl}_4^+$ -,  $\text{AuCl}_4^-$ - und  $\text{AuCl}_3$ - bzw.  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ -Teilchen in diesen Schmelzen vorhanden. Das Auftreten von polynuklearen Spezies wie  $\text{Au}_2\text{Cl}_7^-$  oder  $\text{Au}_3\text{Cl}_{10}^-$ , wie sie beispielsweise von AlkCl-AlCl<sub>3</sub>-Systemen [20, 21] bekannt sind, halten wir für unwahrscheinlich.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß im Gesamtsystem  $\text{AuCl}_3\text{-PCl}_5$  nur die ionisch aufgebaute Verbindung  $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ , die sich durch eine auffallende thermische Stabilität auszeichnet, aufgefunden wurde. Weitere Untersuchungen anderer Chloroaurate(III) wie z. B.  $\text{AsCl}_4\text{AuCl}_4$  sind im Gange.

### Anerkennungen

Herrn Prof. Dr. W. Bues möchten wir für sein stetig förderndes Interesse danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung. Herrn D. Grünwald sei für die sorgfältige Aufnahme der Raman-Spektren gedankt.

- [1] L. Lindet, C. R. Acad. Sci. Paris **98**, 1382 (1884); **101**, 164 (1885) in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System-Nr. 62 „Gold“, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1954, S. 700.
- [2] M. Bonamico u. G. Dessy, Acta Crystallogr. **B 29**, 1735 (1973).
- [3] G. Sleater, H. Bärnighausen u. G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 9 (1970).
- [4] J. Strähle u. H. Bärnighausen, Z. Kristallogr. **134**, 471 (1971).
- [5] S. D. Ross, Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw-Hill, London 1972.
- [6] H. Stammreich u. R. Forneris, Spectrochim. Acta **16**, 363 (1960).
- [7] A. F. Demiray u. W. Brockner, Spectrochim. Acta **35 A**, 659 (1979).
- [8] W. Brockner u. A. F. Demiray, Z. anorg. allg. Chem. **461**, 205 (1980).
- [9] A. F. Demiray u. W. Brockner, Monatsh. Chem. **111**, 21 (1980).
- [10] W. Brockner u. A. F. Demiray, Z. Naturforsch. **34a**, 976 (1979).
- [11] A. F. Demiray u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **35a**, 103 (1980).
- [12] J. Strähle, J. Gelinek u. M. Kölmel, Z. anorg. allg. Chem. **456**, 241 (1979).
- [13] B. Demircan u. W. Brockner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Bd., S. 1013, 3. Aufl., 1978, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart.
- [15] W. Bues, W. Brockner u. D. Grünwald, Spectrochim. Acta **28 A**, 1519 (1972).
- [16] H. A. Øye u. W. Bues, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 31 (1972).
- [17] Ph. van Huong u. B. Desbat, Bull. Soc. Chim. France **2631** (1972).
- [18] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.
- [19] J. Gelinek, Universität Tübingen, Privatmitteilung (1980) und eigene Untersuchungen.
- [20] S. J. Cyvin, P. Klaeboe, E. Rytter u. H. A. Øye, J. Chem. Phys. **52**, 2776 (1970).
- [21] H. A. Øye, E. Rytter, P. Klaeboe u. S. J. Cyvin, Acta Chem. Scand. **25**, 559 (1971).