

Raman-spektroskopische Untersuchungen an 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 $\text{AuCl}_3 - \text{PCl}_5$ 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 PCl_4^+ and 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 AuCl_4^- is noteworthy, and it is explained by pressure influenced equilibria. Only $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$, besides excess PCl_5 or 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 AuCl_3 unter Bildung gelber AlkAuCl_4 -Komplexverbindungen, von denen sowohl Röntgen-Strukturbestimmungen [2–4] als auch Schwingungsspektren [5, 6] vorliegen. 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 PCl_5 liegen in seiner niedrigen Schmelz- bzw. Reaktionstemperatur von etwa 190°C in geschlossenen Ampullen und seiner chlorierenden Wirkung.

Ein anderer interessierender 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 AuCl_3 bzw. Au_2Cl_6 und 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 AuCl_3 erfolgte aus den Elementen [14]. Das erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung im Chlorstrom sublimiert und AuCl_3 in Form rubinroter Kristalle erhalten. Zur Darstellung von $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ wurden AuCl_3 und 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. N_2 abgeschmolzen. Bei erhöhter Temperatur ($80 - 100^\circ\text{C}$) reagierte die Mischung zum gelben Produkt. Um das Gesamtsystem $\text{AuCl}_3 - \text{PCl}_5$ 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 Küvette!) 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 Laserlichtzerersetzung 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 digitalized 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 dargestellt.

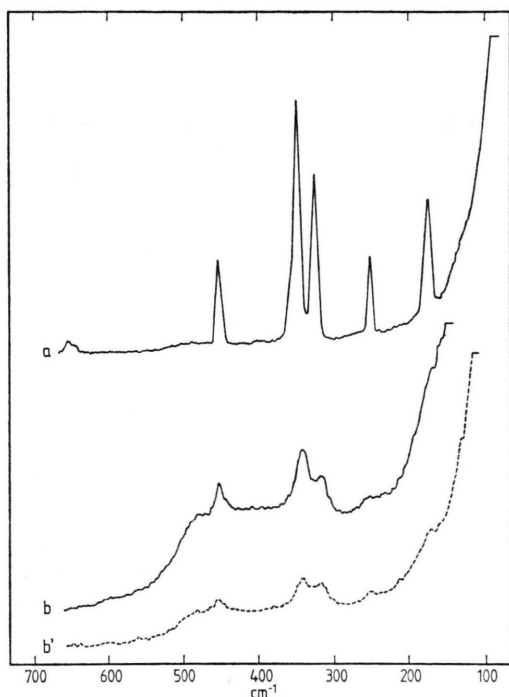


Abb. 1. Raman-Spektren des festen und geschmolzenen $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$. Spektrometer — Coderg PH1 mit Photomultiplier EMI 9558A. Erregerlicht — Krypton Ion Laser, Spectra Physics, Modell 164/01. a) $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$, Feststoff, 20 °C, 568,2 nm, 200 mW, Spaltbreite 4 cm⁻¹. b) $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$, Schmelze, 430 °C, 647,1 nm, 200 mW, 8 cm⁻¹. b') Polarisationsaufnahme zu b).

stellt. Die gemessenen Frequenzwerte (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 PCl_4^+ -Komplexion [17], so daß, da vom AuCl_3 lediglich das AuCl_4^- -Komplexanion bekannt ist, die verbleibenden Raman-Banden AuCl_4^- zugeschrieben werden können. Röntgenographische [2–4] und schwingungsspektroskopische [5, 6] Untersuchungen von Alkalichlorauraten(III) ergeben für AuCl_4^- einen quadratisch-planaren Aufbau. Eine Schwingungsanalyse ergibt für ein solches 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 PCl_4^+ - und 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 PCl_5 -reichen AuCl_3 - PCl_5 -Feststoffmischungen ($\text{AuCl}_3 : \text{PCl}_5 = 1 : 2$ und $1 : 3$) zeigen lediglich $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ und überschüssiges PCl_5 an. Die dargestellte 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 AuCl_3 erkennen.

Die Verbindung $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$, die nach Lindet [1] schon bei etwa 120 °C in die Ausgangschloride AuCl_3 und PCl_5 zerfällt, schmilzt in unseren druckstabilen Küvetten bei etwa 420 °C. Das Raman-

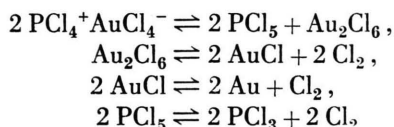
| $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ Feststoff 20 °C | $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ Schmelze 430 °C | AuCl_4^- [6] HAuCl_4 -Lösung 20 °C | PCl_4^+ [17] in PCl_4PCl_6 20 °C | Zuordnung |
|---|---|--|---|---------------------------------|
| 653 w, br | 660 vw | | 657 | $\nu_3(T_2)/\text{PCl}_4^+$ |
| 453 m | 453 m, p | | 456 | $\nu_1(A_1)/\text{PCl}_4^+$ |
| 348 vs | 345 m, p | 347 vs, p | | $\nu_1(A_{1g})/\text{AuCl}_4^-$ |
| 325 s | 318 w | 324 s | | $\nu_5(B_{2g})/\text{AuCl}_4^-$ |
| 250 m | 253 w | | 252 | $\nu_4(T_2)/\text{PCl}_4^+$ |
| | | | 177 } | $\nu_2(E)/\text{PCl}_4^+$ |
| 173 s | 170 w | 171 br | | $\nu_3(B_{1g})/\text{AuCl}_4^-$ |

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

Tab. 1. Raman-Frequenzen (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 PCl_4^+ und AuCl_4^- aufgebaut ist.

Die beobachtete thermische Stabilität des 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 Alkalichloraurate(III) zerfallen üblicherweise, wie z. B. Strähle, Gelinek und Kölmel [12] kürzlich zeigten, schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen unter Cl_2 -Abspaltung und Bildung von gemischtvalenten Chlorauraten(I, III) bzw. letztlich Au und Alkalichloriden. Die thermische Stabilität des 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 hochoerhitzten $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ -Probe (550°C) nach dem Abkühlen neben der Hauptmenge des gelben $\text{PCl}_4\text{AuCl}_4$ eine geringe Menge eines rotbraunen Stoffes, der vermutlich ein gemischtvalentes Chloraurat(I, III) ist. Das Raman-Spektrum zeigte jedoch nur die PCl_4^+ - und AuCl_4^- -Frequenzen. Die Raman-Frequenzen des

linearen AuCl_2^- -Komplexions sind auch andererseits bislang nicht bekannt, da sich offenbar AuCl_2^- -Verbindungen im Laserlicht zersetzen [19].

In PCl_5 -reichen $\text{AuCl}_3\text{-PCl}_5$ -Schmelzen werden neben überschüssigen PCl_5 -Molekülen lediglich PCl_4^+ - und AuCl_4^- -Komplexionen gefunden. Der strukturelle Aufbau 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 AuCl_3) sind nach unserer Meinung PCl_4^+ -, AuCl_4^- - und AuCl_3 - bzw. Au_2Cl_6 -Teilchen in diesen Schmelzen vorhanden. Das Auftreten von polynuklearen Species wie Au_2Cl_7^- oder $\text{Au}_3\text{Cl}_{10}^-$, wie sie beispielsweise von AlCl-AlCl_3 -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, gefunden wurde. Weitere Untersuchungen anderer Chloraurate(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 **35A**, 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 **28A**, 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. Klæboe, E. Rytter u. H. A. Øye, J. Chem. Phys. **52**, 2776 (1970).
- [21] H. A. Øye, E. Rytter, P. Klæboe u. S. J. Cyvin, Acta Chem. Scand. **25**, 559 (1971).