

Ramanspektrographische Untersuchungen des Systems Phosphoroxychlorid — Antimonpentachlorid.

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid. VI¹.

Von

A. Maschka, V. Gutmann und R. Spöner.

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 Phosphoroxychlorid 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 aufgefunder Ramanfrequenzen wird versucht, Aufschluß über den Bau des POCl_2^+ -Ions zu gewinnen.

1. Problemstellung.

Antimonpentachlorid bildet in Phosphoroxychlorid eine leitende Lösung. Aus gesättigten Lösungen kann die Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ im kristallisierten Zustand gewonnen werden². Ihre elektrolytische Dissoziation in Phosphoroxychlorid wurde entsprechend dem Reaktionsvermögen der Lösung folgendermaßen formuliert³:



Wir versuchten, dieses Gleichgewicht durch Ramanaufnahmen nachzuweisen, was durch die Kenntnis von drei der insgesamt sechs zu erwartenden Linien des Hexachloroantimonat-Ions⁴ ermöglicht wird. Ferner

¹ V.: *V. Gutmann*, Mh. Chem. 85, 1077 (1954).

² *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. 269, 279 (1952).

³ *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. 270, 179 (1952).

⁴ *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 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 POCl_2^+ -Ions zu erhalten.

2. Experimentelles.

Phosphoroxychlorid wurde, wie früher beschrieben, gereinigt⁵. 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 POCl_3 hinzugefügt, wobei beträchtliche Wärmeentwicklung 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 Vergroßerung 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 Pulver² 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 Sb_2S_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 *Försterling*-schem Dreiprismensatz zur Verfügung, wobei eine Kamera mit einem Öffnungsverhältnis 1 : 4,5, mit 27 cm Brennweite und ein Spektrographen- spalt von 0,03 mm verwendet wurde. Die Anordnung war nach *Dadieu* und *Kohlrausch*⁶. Für die Aufnahmen des farblosen 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 Ramanröhren, die Rhodamin 6 GDN extra enthielt, verwendet. Zur Untersuchung des intensiv gelb gefärbten SbCl_5 und der gesättigten Lösung des SbCl_5 in POCl_3 wurde mit der grünen Hg c-Linie erregt. Zur Filterung dienten eine Lösung von Malachitgrün und Tartrazin⁷ sowie eine Lösung von Natriumnitrit. Wegen der Fluoreszenzstrahlung des Rhodaminlackes wurden blanke Ramanröhren verwendet.

Als Streugläser für Flüssigkeiten dienten übliche Ramanröhren, die mit einem Schliffkappenverschluß versehen waren. Für Feststoffaufnahmen wurden solche mit Innenkegel und Schliffkappenverschluß verwendet. Die Dichtung der Schlitte erfolgte mit Silikonfett. Die Belichtungszeiten schwankten zwischen 2 und 6 Stdn. für POCl_3 und zwischen 6 und 18 Stdn. für die übrigen Stoffe.

⁵ V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 164 (1952).

⁶ A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Mh. Chem. 52, 220 (1929).

⁷ W. Otting, 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 Literaturangaben⁸; 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 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 SbCl_5 in POCl_3 und der kristallisierten Verbindung $[\text{POCl}_2]^+ [\text{SbCl}_6]^-$.

Ges. Lösung von SbCl_5 in POCl_3			Kristallisiertes $[\text{POCl}_2]^+ [\text{SbCl}_6]^-$		
cm^{-1}	Intensität*	Zugehörigkeit	cm^{-1}	Intensität*	Zugehörigkeit
—			86	3	
110 (?)	2		106 (?)	3	
127 (?)	1	SbCl_6^- ?	129 (?)	1	SbCl_6^- ?
155	1		162 (?)	1	
172	2	SbCl_6^-	171	3	SbCl_6^-
—			182 (?)	3	SbCl_6^- ?
192	4	POCl_3	—		
—			202 (?)	1	
214	3	POCl_2^+ ?	215 (?)	2	POCl_2^+ ?
—			224 (?)	1	
240 (?)	1		235 (?)	2	
249 (?)	2		248	1	
257 (?)	1		—		
—			278	3	SbCl_6^-
296 (?)	1	POCl_2^+ ?	301 (?)	2	POCl_2^+ ?
339	6	POCl_3 , SbCl_6^-	338	8	SbCl_6^-
364	2	POCl_2^+ ?	362	4	POCl_2^+ ?
—			384 (?)	2	
397	1		—		
445 (?)	2	POCl_2^+ ?	441	2	POCl_2^+ ?
486	8	POCl_3 , POCl_2^+ ?	—		
1292 (?)	2	POCl_3	—		

* Schätzwerte in einer 10stufigen Skala.

4. Diskussion der Ergebnisse.

Das Spektrum der gesättigten Lösung von SbCl_5 in POCl_3 (etwa 10 Mol-%) zeigte wohl die POCl_3 -Linien, aber keine SbCl_5 -Linien mehr.

⁸ 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 cm^{-1}), die in Übereinstimmung steht mit einer starken Linie des Hexachloroantimonat-Ions. Die bekannte Frequenz dieses Komplexions bei 277 cm^{-1} konnte nicht beobachtet werden; der Grund hierfür liegt offensichtlich in der zu geringen Konzentration. Die stärkste Linie bei 337 cm^{-1} koinzidiert mit einer starken Linie von 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 Phosphoroxychlorids sichere Aussagen. Wie in der Lösung waren auch hier die Linien des Antimonpentachlorids abwesend. Tatsächlich treten alle drei bekannten Linien des Hexachloroantimonat-Ions auf. Die feste Verbindung ist daher als Dichlorooxyphosphonium-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 unbekannten Linien des SbCl_6^- -Ions diejenigen des POCl_2^+ -Ions befinden müssen.

Legt man die Annahme zugrunde, daß das 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 Bindungen¹⁰ und demnach für höhere Frequenzen des 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 POCl_2^+ -Ion angegebenen Linien. Die bei etwa 1300 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 cm^{-1} zu erwartenden ω_1 -

Tabelle 2. Vergleich der Ramanspektren des Thionylchlorids und des POCl_2^+ -Ions.

SOCl_2	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)		

⁹ 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).

¹⁰ 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 Phosphoroxychloridmoleköl und Dichlorooxyphosphonium-Ion, wie er für das Reaktionsgeschehen in Lösung von Phosphoroxychlorid angenommen wurde¹¹ 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.

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