

И. Д. МУЗЫКА и Я. А. ФИАЛКОВ

О СМЕШАННЫХ ГАЛОГЕНИДАХ ФОСФОРА, ОБРАЗУЕМЫХ  $PCl_5$  И  $PBr_5$  С ГАЛОГЕНИДАМИ ИОДА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 2 I 1952)

Соединения, которые могут быть получены при взаимодействии пятихлористого и пятибромистого фосфора с хлористым и бромистым иодом, следует разделить на две группы.

К первой из них относятся те комплексы, состав которых выражается формулой  $PX_5 \cdot JX$ , где X — соответственно, Cl или Br. Таковы:  $PCl_5 \cdot JCl$  (1, 2) и  $PBr_5 \cdot JBr$  (3).

Ко второй группе должны быть отнесены продукты взаимодействия компонентов систем  $PX_5 - JY$ , причем X и Y — атомы разных галогенов.

Соединения первого типа подробно исследованы в ИОНХ АН УССР Фиалковым и Кузьменко. Изучен механизм образования этих комплексов при окислительно-восстановительном взаимодействии  $PCl_5$  и  $PBr_5$  с иодом (2, 3) или  $PCl_3$  с  $JCl$  и  $PBr_3$  с  $JBr$  (4), а также при непосредственном соединении  $PCl_5$  с  $JCl$  и  $PBr_5$  с  $JBr$  (5); эти комплексы были получены в кристаллическом состоянии и изучен ряд физико-химических свойств.

$PCl_5 \cdot JCl$  — вещество лимонно-желтого цвета, плавится (в запаянном капилляре) при 212—214° с начинающимся разложением.  $PBr_5 \cdot JBr$  — иглы темного красного цвета, т. пл. 114,6°.

Оба эти комплекса — хорошие электролиты: их удельная электропроводность в расплавленном состоянии порядка  $10^{-2}$ , а в неводных растворах (в нитробензоле, ацетонитриле) — порядка  $10^{-3}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. По химической природе их следует отнести к комплексным галогенидам, строение которых может быть выражено общей формулой  $[PX_4][JX_2]$ .

Соединения второй из приведенных выше групп в литературе не описаны. Между тем, получение и исследование таких комплексов представляет интерес для более углубленного изучения высших и смешанных галогенидов фосфора и для сопоставления с комплексами типа  $PX_5 \cdot JX$ .

Соединения типа  $PX_5 \cdot JY$ , как и комплексы  $PCl_5 \cdot JCl$  и  $PBr_5 \cdot JBr$ , могут быть получены при сплавлении соответствующих пятигалогенидов фосфора с хлористым или бромистым иодом или при взаимодействии этих веществ в неводных растворах. Как показали Я. А. Фиалков и А. А. Кузьменко (2), второй из этих методов позволяет получать подобные комплексы с очень хорошим выходом и в чистом состоянии.

Применяемый для этой цели растворитель должен быть индифферентным по отношению к исходным веществам (не должен галогенироваться или окисляться), должен хорошо растворять их и возможно меньше растворять продукты реакции. Предварительные опыты пока-

зали (2), что для таких препаративных работ целесообразно применять  $CCl_4$ .

Получение комплекса  $PBr_5 \cdot JCl$ . Приготовленный заранее раствор хлористого иода в  $CCl_4$  помещали в сосуд *A* (см. рис. 1). В сосуд *B* вносили  $CCl_4$  и равномолекулярное по отношению к  $JCl$  количество  $PBr_5^*$  и затем небольшими порциями приливали раствор  $JCl$  при энергичном перемешивании содержимого сосуда *B* посредством стеклянной мешалки *C*. Сразу же образуется темно-красный осадок комплекса, первые порции которого растворяются в избытке растворителя, а по достижении предела растворимости в  $CCl_4$  он начинает выпадать на дно колбы.

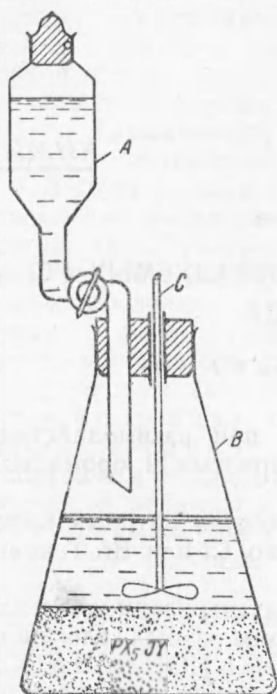


Рис. 1

При подогревании содержимого колбы на водяной бане до  $80-90^\circ$  осадок комплекса растворяется (если взято достаточное количество  $CCl_4$ ), а по охлаждении вновь выпадает. Таким образом осуществляется одновременно и перекристаллизация комплекса. По охлаждении колбы жидкость сливают с осадка, а остаток растворителя удаляют с помощью вакуума и легкого подогрева колбы на воздушной или водяной бане.

Для анализа навеску комплекса  $0,3-0,5$  г обрабатывали насыщенным водным раствором  $SO_2$  до обесцвечивания жидкости, в результате чего получают раствор фосфорной и галондородородных кислот; затем оставляли стоять  $10-15$  мин. и нагревали на водяной бане при  $50^\circ$  для удаления избытка  $SO_2$ , после чего раствор переносили в мерную колбу

и доводили водой до метки.

Фосфор определяли объемным методом (6) после предварительного осаждения в виде аммониевой соли фосфорномолибденовой кислоты; хлор, бром и иод определяли по модифицированному методу Бобиньи — Бека (6).

Найдено %: P 5,26; Cl 6,09;  
Br 67,72; J 20,91  
 $PBr_5 \cdot JCl$ . Вычислено %: P 5,22; Cl 5,98;  
Br 67,39; J 21,41

Комплекс  $PBr_5 \cdot JCl$  получен в виде игольчатых кристаллов вишнево-красного цвета. В отсутствие влаги воздуха (в хорошо закупоренных или запаянных сосудах) он сохраняется без разложения. Т. пл. (в запаянном капилляре)  $112,5^\circ$ . Растворяется в ряде органических растворителей — бензоле, нитробензоле, четыреххлористом углероде.

Растворы в бензоле и в  $CCl_4$  не проводят тока. Нитробензолные растворы  $PBr_5 \cdot JCl$  обладают электропроводностью порядка  $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

Таблица 1

Электропроводность нитробензолных растворов  $PBr_5 \cdot JCl$

| Концентрация $PBr_5 \cdot JCl$ в вес. % | Удельная электропроводность $X \cdot 10^4$ |      |      |
|---|--|------|------|
|   | 20°  | 30°  | 50°  |
| 1,91                                    | 1,05                                       | 0,83 | 0,52 |
| 2,23                                    | 1,45                                       | 1,26 | 0,73 |
| 2,52                                    | 2,05                                       | 1,50 | 1,08 |
| 3,04                                    | 2,87                                       | 2,22 | 1,76 |
| 4,62                                    | 5,00                                       | 4,14 | 2,92 |

\* Вследствие сравнительно небольшой растворимости  $PBr_5$  и  $PCl_5$  в  $CCl_4$  некоторое количество  $PX_5$  может находиться в нерастворенном состоянии.

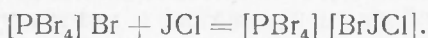
(табл. 1), превышающей электропроводность нитробензольных растворов JCl (<sup>7</sup>) равномолярных концентраций.

Из данных табл. 1 видно, что электропроводность нитробензольных растворов PBr<sub>5</sub>·JCl в области исследованных концентраций растет с концентрацией комплекса. Температурный коэффициент электропроводности отрицателен, что возможно объяснить частичной диссоциацией комплекса на PBr<sub>5</sub> и JCl при повышении температуры. Со временем электропроводность не изменяется (наблюдения велись в течение суток).

Определение молекулярного веса PBr<sub>5</sub>·JCl в бензоле дало величину 590,8, очень близкую к теоретической (592,9). Определение в нитробензоле дало величину 318,9.

Таким образом, в не проводящих тока бензольных растворах комплекс PBr<sub>5</sub>·JCl находится в виде недиссоциированных мономерных молекул. Пониженный (кажущийся) молекулярный вес комплекса в нитробензоле следует объяснить, главным образом, его электролитической диссоциацией. Аналогичное явление наблюдалось при исследовании нитробензольных растворов PCl<sub>5</sub>·JCl и PBr<sub>5</sub>·JBr (<sup>9</sup>).

Результаты всех этих исследований показали, что комплекс PBr<sub>5</sub>·JCl по своим физико-химическим свойствам очень близок к комплексам первой из групп, указанных в начале статьи. Можно поэтому предположить, что он образуется, как и эти комплексы, в результате предварительной поляризации PBr<sub>5</sub> и что его образование и строение можно представить следующим образом:



Комплексные анионы такого состава неоднократно отмечались в литературе по полигалогенидам (<sup>8</sup>).

Получение комплекса PCl<sub>5</sub>·JBr. Этот комплекс был получен и анализирован по такому же методу, как и предыдущий, в виде мелкокристаллического порошка желтого цвета. Температура плавления комплекса (в запаянном капилляре) 140° (с разложением).

Найдено %: P 7,48; Cl 43,55; Br 19,67; J 29,75  
PCl<sub>5</sub>·JBr. Вычислено %: P 7,46; Cl 42,71; Br 19,25; J 30,58

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук УССР

Поступило  
28 XII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> V'audrimont, C. R., **55**, 361 (1862). <sup>2</sup> Я. А. Фиалков и А. А. Кузьменко, ЖОХ, **19**, 812 (1949). <sup>3</sup> А. А. Кузьменко и Я. А. Фиалков, ЖОХ, **19**, 1007 (1949). <sup>4</sup> Я. А. Фиалков и А. А. Кузьменко, ЖОХ, **19**, 1645 (1949).  
А. А. Кузьменко и Я. А. Фиалков, ЖОХ, **21**, 473 (1951). <sup>6</sup> Ф. Тредвел, Курс аналитической химии, **2**, 1935, стр. 323. <sup>7</sup> Я. А. Фиалков и К. Я. Каганская, ЖОХ, **16**, 1961 (1946). <sup>8</sup> Gmelins Handb. d. anorg. Chem., **8**, 1931, S. 407.