

Я. А. ФИАЛКОВ и Я. Б. БУРЬЯНОВ

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ PCl_5 С ХЛОРИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 VII 1953)

Пятихлористый фосфор, молекулы которого в жидком и газообразном состоянии имеют структуру тригональной бипирамиды, переходя в кристаллическое состояние или находясь в растворителях с большой диэлектрической постоянной, поляризуется и образует структуры ионного типа*. Эта особенность пятихлористого фосфора привлекает внимание к нему как к комплексообразователю. По литературным данным, PCl_5 образует соединения с хлоридами ряда элементов — иода, алюминия, железа, олова, платины, селена и некоторых других металлов (1-3). Соединения этого типа изучены весьма недостаточно: их физико-химические свойства почти не исследовались, не было известно, являются ли они проводниками тока, и т. д.

Большой интерес представляет вопрос о строении таких комплексных хлоридов. По этому вопросу в литературе отсутствуют экспериментальные данные, за исключением лишь тех, которые были получены для комплексов $PCl_5 \cdot JCl$ (4) и $PVg_5 \cdot JVg$ (5), причем на основании электрохимических исследований было установлено строение, выражаемое формулами $[PCl_4]^+[JCl_2]^-$ и $[PVg_4]^+[JVg_2]^-$, с четырехгалогенозамещенным фосфониевым катионом. Можно было предположить, что такие тетрацидокатионы (6) $[PCl_4]^+$ имеются и в комплексных соединениях PCl_5 с хлоридами ряда металлов**. Для решения этого вопроса было предпринято исследование систем PCl_5 с хлоридами алюминия, железа и комплексных соединений, образующихся в этих системах.

Комплексные соединения состава $PCl_5 \cdot AlCl_3$ и $PCl_5 \cdot FeCl_3$ впервые были получены Вебером (1) и Будримом (2) непосредственным взаимодействием двух хлоридов или действием PCl_5 на соответствующие металлы, причем в этом случае часть PCl_5 восстанавливается до PCl_3 . Состав этих комплексов был выведен на основании химического анализа. Литературные данные не дают уверенности в том, что указанными выше авторами были получены индивидуальные вещества. Так, по Будриму, комплекс $PCl_5 \cdot AlCl_3$ плавится при 89°; однако Фишер и Зюберман (7), исследовавшие систему $PCl_5 \cdot AlCl_3$ методом термического анализа, обнаружили дистектику состава $PCl_5 \cdot AlCl_3$ с т. пл. 380° и эвтектику, содержащую 33 мол. % PCl_5 , плавящуюся при 25°.

В настоящем сообщении описаны результаты термического анализа систем $PCl_5 \cdot AlCl_3$, $PCl_5 \cdot FeCl_3$, а также получение и исследование комплексных соединений PCl_5 с $AlCl_3$ и $FeCl_3$.

* Кристаллическая решетка PCl_5 состоит из ионов PCl_4^+ и PCl_6^- .

** Нельзя было исключить и предположение о том, что PCl_5 в этих соединениях образует комплексные анионы.

1. Система $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$. Термический анализ этой системы сопровождается значительными экспериментальными трудностями: в интервале концентраций 20—40 мол. % PCl_5 расплавы сильно переохлаждались и кристаллизацию удалось вызвать только путем внесения кристаллика эвтектики*. Смеси с содержанием PCl_5 больше 54—55 мол. % расплавить не удалось**, так как PCl_5 в этих условиях возгонялся. Диаграмма плавкости этой системы приведена на рис. 1.

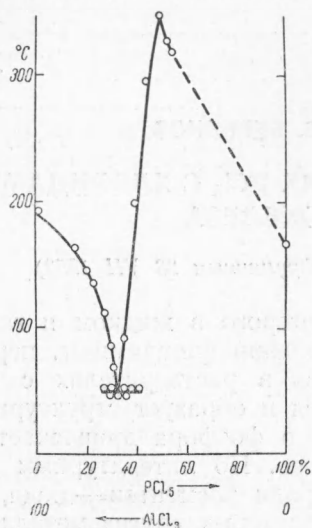


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$

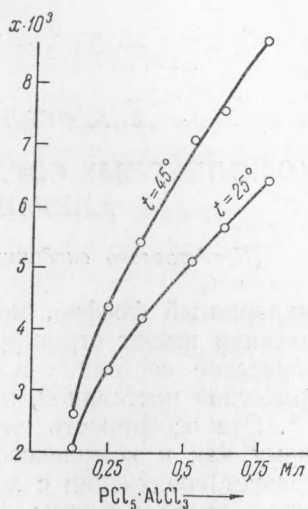


Рис. 2. Удельная электропроводность $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$ в нитробензоле

Состав дистектики $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$ (т. пл. 345°) и эвтектики 33 мол. % PCl_5 (т. пл. 52%) совпадает с данными, полученными Фишером и Зюберманом, но найденные нами температуры плавления расходятся с величинами, указанными этими авторами (см. выше).

Соединение $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$ было получено путем сливания растворов PCl_5 и AlCl_3 в хлороформе, в котором этот комплекс мало растворим. Этот метод, впервые примененный в данной работе, давал возможность избежать действия высокой температуры. Для анализа навеску комплекса растворяли в воде в мерной колбе и в аликвотных количествах раствора определяли фосфор объемным методом после осаждения в виде аммониевой соли фосфорномолибденовой кислоты (8), хлор титровали по Фольгарту, а алюминий определяли весовым путем в виде Al_2O_3 (после удаления фосфора).

Найдено %: P 9,27; Al 7,72; Cl 81,70
 $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$. Вычислено %: P 9,07; Al 7,89; Cl 83,04

Соединение $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$ имеет вид белого порошка. В запаянных или хорошо закупоренных сосудах сохраняется без разложения. Т. пл. 343° (в запаянных капиллярах). Он растворяется в нитробензоле и ацетонитриле, нерастворим в бензоле. Хорошо проводит ток в нитробензольном растворе; удельная электропроводность в пределах концентраций 0,13—0,77 мол/л при 25 и 45° растет концентрацией и достигает значений порядка 10^{-2} ом $^{-1}$ см $^{-1}$ (рис. 2). Молекулярный вес комплекса в нитробензольном растворе, определенный методом криоскопии, в пределах концентраций от 0,52 до 5,48 вес. % изменялся от 179,7 до 203,2. Пониженный молекулярный вес (теоретическое значение 341,6) можно

* Фишер и Зюберман в этом интервале концентраций не могли определить первых температурных остановок.

** Такое же явление наблюдалось в работе Фишера и Зюбермана.

объяснить электролитической *, а вероятно, и термической диссоциацией (табл. 1).

Опыты по переносу ионов проводились в сосуде с тремя отделениями. Количественное определение алюминия, фосфора и хлора производили так же, как при анализе комплекса.

Данные табл. 2 показывают, что количество фосфора увеличивается в катодной и уменьшается в анодной части системы, содержание же алюминия изменяется в обратном направлении; количество хлора в анолите и католите почти не изменилось. Результаты этих опытов дали основание считать, что фосфор входит в состав катиона, а алюминий — в состав аниона и что строение комплекса может быть выражено формулой $[PCl_4]^+[AlCl_4]^-$.

2. Система $PCl_5 \cdot FeCl_3$. Ход кривой температур кристаллизации почти такой же, как и в системе $PCl_5 \cdot AlCl_3$. Диаграмма плавкости указывает на образование комплексного соединения состава $PCl_5 \cdot FeCl_3$ с т. пл. 332° . Эвтектика содержит 33 мол. % PCl_5 и плавится при 98° (рис. 3). Смеси, содержащие больше 55,4 мол. % PCl_5 , не удавалось расплавить по причине, указанной при описании системы $PCl_5 \cdot AlCl_3$. Комплекс состава $PCl_5 \cdot FeCl_3$ был получен таким же методом, как $PCl_5 \cdot AlCl_3$, но в качестве растворителя был взят CCl_4 . Он имеет вид желто-зеленого порошка, плавящегося в запаянном капилляре при 330° , хорошо растворяется в нитробензоле и значительно

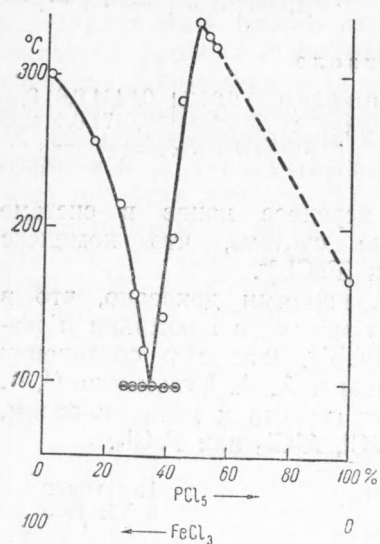


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы $PCl_5 \cdot FeCl_3$

Таблица 1
Определение молекулярного веса методом криоскопии

Конц. в вес. %	Депрессия	Мол. вес
а) $PCl_5 \cdot AlCl_3$ в нитробензоле		
0,52	0,20	179,7
2,50	0,98	180,5
3,26	1,27	183,0
5,48	1,97	203,2
б) $PCl_5 \cdot FeCl_3$ в нитробензоле		
1,35	0,57	165,4
2,69	1,12	170,0
3,62	1,41	184,0
в) $PCl_5 \cdot FeCl_3$ в бензоле		
0,394	0,055	368,9
0,655	0,09	375,8
0,853	0,12	367,6

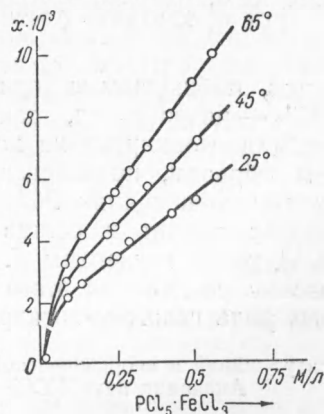


Рис. 4. Удельная электропроводность $PCl_5 \cdot FeCl_3$ в нитробензоле

меньше в хлороформе, четыреххлористом углероде и бензоле. Электропроводность нитробензольных растворов порядка 10^{-3} — 10^{-2} $ом^{-1} см^{-1}$ (рис. 4) и довольно быстро растет с концентрацией.

* Электропроводность раствора 5,48% равна $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ $ом^{-1} см^{-1}$.

Молекулярный вес в нитробензольных растворах понижен почти вдвое, как и для $PCl_5 \cdot AlCl_3$: в интервале концентраций от 1,35 до 3,62 вес. % он изменяется от 165,4 до 184,0 (табл. 1). Теоретический мол. вес 370,5. Растворы $PCl_5 \cdot FeCl_3$ в бензоле не проводят тока. Поэтому было интересно определить молекулярный вес этого комплекса в бензольных растворах, где его величина оказалась близкой к теоретической 370,5 (табл. 1). Этот факт подтверждает, что на понижение величины молекулярного веса большее влияние оказывает электролитическая диссоциация комплекса.

Опыты по переносу ионов в системе $PCl_5 \cdot FeCl_3$ — нитробензол дали результаты, вполне аналогичные тем, какие были получены при исследовании нитробензольного раствора комплекса $PCl_5 \cdot AlCl_3$: в обеих системах фосфор переносится в катодную часть, металл же, железо или алюминий переносятся в анолит. Содержание хлора в католите и анолите почти не изменяется (табл. 2).

Таблица 2

Результаты опытов по переносу ионов

Конц. раствора в вес. %	Выдел. меди в катод. в г.	Опред. вещество	Катодная			Средняя			Анодная			Числа переноса	
			до электролиза	после электролиза	Δ	до электролиза	после электролиза	Δ	до электролиза	после электролиза	Δ	по католилу	по анолилу

1. $PCl_5 \cdot AlCl_3$ в нитробензоле

16,39	0,029	P	0,1289	0,1461	+0,0172	0,1088	0,1094	+0,0006	0,1253	0,1084	-0,0169	0,62	0,61
		Al	0,1123	0,1018	-0,0105	0,0948	0,0952	+0,0004	0,1091	0,1192	+0,0101	0,41	0,39
		Cl	1,1806	1,1819	+0,0013				1,1469	1,1454	0,0015	—	—

$PCl_5 \cdot FeCl_3$ в нитробензоле

8,61	0,0224	P	0,0647	0,0786	+0,0139	0,0887	0,0882	-0,0005	0,0536	0,0445	-0,0141	0,64	0,65
		Al	0,1168	0,0994	-0,0174	0,1600	0,0592	-0,0008	0,1057	0,1234	+0,0171	0,44	0,45
		Cl	0,5928	0,5904	-0,0024				0,5364	0,5372	+0,0008	—	—

Явления, наблюдаемые при изучении переноса ионов в системе $PCl_5 \cdot FeCl_3$ — нитробензол, дают основание считать, что комплекс $PCl_5 \cdot FeCl_3$ диссоциирует на ионы $[PCl_4]^+$ и $[FeCl_4]^-$.

Таким образом, произведенными исследованиями доказано, что в комплексных соединениях PCl_5 с хлоридами металлов алюминия и железа фосфор входит в состав катиона $[PCl_4]^+$, как и в соединении $[PCl_4][JCl_2]$, ранее изученном Я. А. Фиалковым и А. А. Кузьменко (⁴, ⁵). Комплексные соединения этого типа следует отнести к галогено-солям, в которых роль галогено-ангидрида играет JCl , $AlCl_3$ или $FeCl_3$.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
6 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Weber, J. prakt. Chem., 77, 65 (1859). ² E. Boudrimont, C. R., 55, 381 (1862). ³ W. Casselman, Lieb. Ann., 83, 258 (1852). ⁴ Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, ЖОХ, 19, 812 (1949). ⁵ А. А. Кузьменко, Я. А. Фиалков, ЖОХ, 19, 1007 (1949). ⁶ А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1951, стр. 218. ⁷ W. Fischer, O. Sübergmann, Z. allg. anorg. Chem., 235, 377 (1938). ⁸ И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл. Количественный анализ, 1948, стр. 746.