

Komplexe Chloride III^{1,2}.

Chlorotellurite.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

In der vorangegangenen Abhandlung² wurde gezeigt, daß sich Ionenreaktionen in wasserfreiem flüssigem Arsentrichlorid zur Darstellung von Pentachlorokomplexen der Tetrachloride des Titans und Vanadins eignen. Da die vom Tellurtetrafluorid sich ableitenden Fluorokomplexe alle vom Typus KTeF_5 sind³ (Pentafluorotellurite), wurden Untersuchungen über die Bildungsmöglichkeiten der analogen Chlorokomplexe durch Studium von Umsetzungen in Arsentrichlorid durchgeführt.

Tellurtetrachlorid ist in Arsentrichlorid leicht zu einer blaßgelben Lösung löslich. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt reines Tellurtetrachlorid, das aus der Lösung auskristallisiert, und nicht etwa eine Verbindung mit Arsentrichlorid zurück. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung nimmt jedoch mit steigendem Zusatz von Tellurtetrachlorid zu (Abb. 1). Eine 0,05 mol. Lösung erhöht die Leitfähigkeit des reinen Solvens um etwa 3 Größenordnungen (Tabelle 1). Es bestehen also Ionen in der Lösung, die, wie im folgenden gezeigt wird, auf die Dissoziation einer in der Lösung bestehenden Verbindung von Tellurtetrachlorid und Arsentrichlorid zurückgehen dürfte.

Die relativ hohe elektrische Leitfähigkeit der Lösung deutet auf den salzartigen Charakter von Tellurtetrachlorid, der sich in Wasser wegen der eintretenden Reaktion mit dem Lösungsmittel nicht zeigen kann.

¹ I: V. Gutmann, Mh. Chem. 82, 473 (1951).

² II: V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem., 266, 331 (1951).

³ H. L. Wells und J. M. Willis, Amer. J. Sci. (4) 12, 190 (1901). — M. A. Högbom, Bull. Soc. chim. France (2) 35, 60 (1881).

Es sind also vor allem für die in Wasser Zersetzung erleidenden Substanzen Untersuchungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln von besonderem Interesse.

Tellurtetrachlorid wurde entweder durch Chlorierung des Metalles oder durch Umsetzung von Tellurpulver mit geschmolzenem Jodmonochlorid erhalten⁴. Zur Erhöhung der Ausbeute erwies sich bei der Extraktion von Jod und Jodmonochlorid die Verwendung von wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gegenüber Tetrachlorkohlenstoff wegen der noch geringeren Löslichkeit

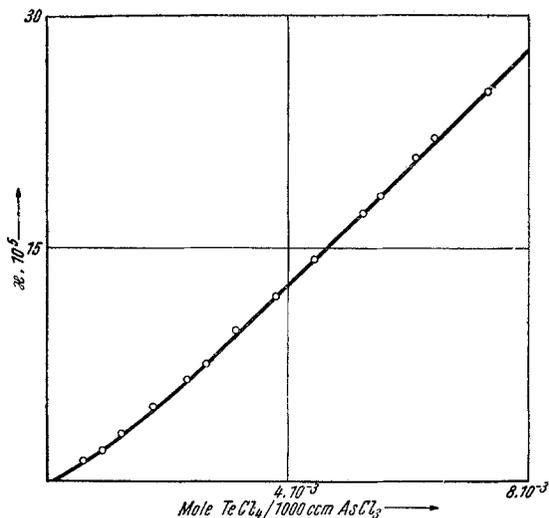


Abb. 1. Spezifische Leitfähigkeiten der Lösungen von Tellurtetrachlorid in wasserfreiem Arsentrichlorid bei 24°.

von Tellurtetrachlorid als günstig. Es wurde gereinigtes Arsentrichlorid verwendet, dessen Eigenleitfähigkeit $4 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm betrug.

Tabelle 1. Spezifische Leitfähigkeiten der Lösungen von Tellurtetrachlorid in wasserfreiem Arsentrichlorid bei 24° C.

$\frac{\text{Mole TeCl}_4}{\text{Liter AsCl}_3}$	$\kappa (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\frac{\text{Mole TeCl}_4}{\text{Liter AsCl}_3}$	$\kappa (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$
0	$3,81 \cdot 10^{-7}$	0,0324	$9,60 \cdot 10^{-5}$
0,00205	$7,22 \cdot 10^{-6}$	0,0377	$1,18 \cdot 10^{-4}$
0,00611	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,0442	$1,42 \cdot 10^{-4}$
0,00905	$1,88 \cdot 10^{-5}$	0,0523	$1,72 \cdot 10^{-4}$
0,0125	$2,90 \cdot 10^{-5}$	0,0553	$1,82 \cdot 10^{-4}$
0,0174	$4,32 \cdot 10^{-5}$	0,0610	$2,09 \cdot 10^{-4}$
0,0228	$6,28 \cdot 10^{-5}$	0,0638	$2,20 \cdot 10^{-4}$
0,0263	$7,58 \cdot 10^{-5}$	0,0731	$2,51 \cdot 10^{-4}$

⁴ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 169 (1951).

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem mit Schliffkappenverschluß versehenen Leitfähigkeitsgefäß mit festen platinieren Elektroden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. in das Meßgefäß eindestilliert, unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit anteilweise das Tellurtetrachlorid hinzugefügt und nach jeweils kräftigem Schütteln abgelesen. Zur Ablesung diente ein Philoskop, für dessen Überlassung ich Herrn Dozent A. Maschka aufrichtig danke.

Fügt man Tetramethylammoniumchlorid, das in Arsenrichlorid die Solvbase Tetrachloroarsenit bildet, zu einer solchen Lösung, so färbt sich diese sofort kanariengelb. Die in der Lösung ablaufenden Vorgänge

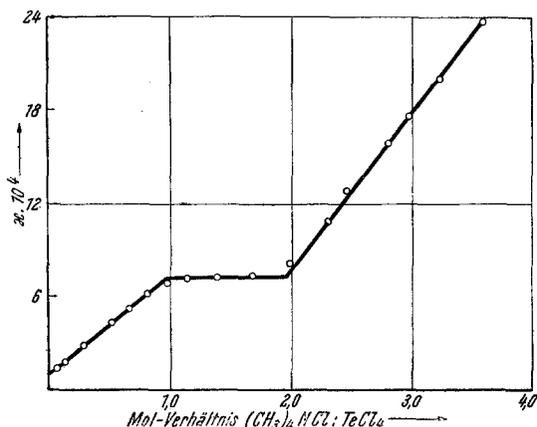


Abb. 2. Konduktometrische Titration einer Lösung von Tellurtetrachlorid in wasserfreiem Arsenrichlorid mit Tetramethylammoniumchlorid bei 22°. Vorgelegt wurden: 111,9 mg TeCl_4 in 27,5 g AsCl_3 .

wurden zunächst an Hand einer Leitfähigkeitstitration verfolgt. Dabei steigt die spezifische Leitfähigkeit zunächst an. Beim Überschreiten des Verhältnisses $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl} : \text{TeCl}_4 = 1 : 1$ tritt ein deutlicher Knickpunkt auf (Abb. 2). Von da an bleibt bei weiterer Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid die Leitfähigkeit beinahe konstant. Es entsteht nach erfolgter Bildung eines Zwischenproduktes das nur mäßig dissoziierte Tetramethylammoniumhexachlorotellurit (s. u.). Erst nach Beendigung der Bildung dieses Salzes tritt der steile Leitfähigkeitsanstieg auf, der auf die Gegenwart des stark dissoziierten solvobasischen Tetramethylammoniumtetrachloroarsenites zurückgeht.

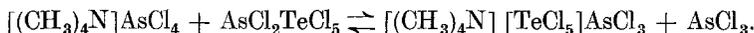
Weitere Aufschlüsse über die entstehenden Produkte erbrachten präparative Versuche. Beim Zusammenbringen der Komponenten im Molverhältnis 1 : 1 in AsCl_3 fallen beim Einengen der Lösung i. Vak. gelbe Kristalle aus, die nach 4stündigem Abpumpen an der Ölpumpe bei Zimmertemp. Gewichtskonstanz erreichen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl} \cdot \text{TeCl}_4 \cdot \text{AsCl}_3$. Da auf Grund des Leit-

Tabelle 2. Konduktometrische Titration einer Lösung von 0,1119 g TeCl_4 in 27,5 g AsCl_3 mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ bei 22°C .

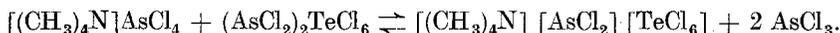
$\text{g } (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	Mol-Verhältnis	$\kappa (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\text{g } (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	Mol-Verhältnis	$\kappa (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$
—	—	$8,72 \cdot 10^{-5}$	0,0627	1,38	$7,24 \cdot 10^{-4}$
0,0028	0,062	$1,31 \cdot 10^{-4}$	0,0758	1,68	$7,32 \cdot 10^{-4}$
0,0062	0,136	$1,83 \cdot 10^{-4}$	0,0891	1,97	$8,12 \cdot 10^{-4}$
0,0126	0,28	$2,80 \cdot 10^{-4}$	0,1044	2,31	$1,08 \cdot 10^{-3}$
0,0228	0,51	$4,23 \cdot 10^{-4}$	0,1118	2,44	$1,28 \cdot 10^{-3}$
0,0297	0,66	$5,19 \cdot 10^{-4}$	0,1269	2,80	$1,59 \cdot 10^{-3}$
0,0361	0,80	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,1344	2,97	$1,76 \cdot 10^{-3}$
0,0441	0,97	$6,83 \cdot 10^{-4}$	0,1410	3,23	$2,02 \cdot 10^{-3}$
0,0517	1,14	$7,20 \cdot 10^{-4}$	0,1627	3,59	$2,39 \cdot 10^{-3}$

fähigkeitsdiagramms deutlich Umsetzung zu einem Produkt erkennbar ist, dessen Dissoziation geringer ist, als die von Tetramethylammonium-tetrachloroarsenit, so ist die Möglichkeit eines vollständigen solvolytischen Zerfalles eines etwa zunächst entstandenen Pentachlorotellurites ausgeschlossen. Die Versuchsergebnisse gestatten es allerdings nicht, ganz eindeutig zwischen den beiden folgenden Möglichkeiten zu entscheiden:

a) Es entsteht Pentachlorotellurit mit einem „Kristall-Arsentrichlorid“:



b) Es entsteht ein „chloroarseniumsaureres Salz“ des Hexachlorotellurites:



In beiden Fällen reagiert Tellurtetrachlorid als Ansolvosäure, während die aus der Ansolvobase $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ und dem Lösungsmittel entstehende Verbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{AsCl}_4$ stets als Solvobase fungiert. Beide Reaktionen stellen also Solvoneutralisationen zwischen Ansolvosäure und Solvobase in AsCl_3 dar⁵. Für die Annahme einer Solvosäure, dem Dichloroarseniumhexachlorotellurit, spricht außerdem das Leitvermögen und die hellgelbe Farbe der Lösung.

Da in AsCl_3 bisher keine kristall- AsCl_3 -haltigen Verbindungen nachgewiesen wurden und zufolge des relativ hohen Molvolumens von AsCl_3 die Bildung von stabilen Verbindungen dieser Art nicht sehr wahrscheinlich ist, wird man die Reaktion nach Möglichkeit b als 1. Stufe der Solvoneutralisation unter Bildung des solvosaureren Salzes auffassen dürfen. Letzteres ist dadurch ausgezeichnet, daß es die solvosaurere Gruppe $[\text{AsCl}_2^+]$ in der Molekel enthält. Für diese Auffassung spricht vor allem der Fortgang der Solvoneutralisation bei weiterer Zugabe der Ansolvobase. In diesem Zusammenhang mag erwähnt werden, daß diese Deutung auch

⁵ Siehe H. Spandau und V. Gutmann, Angew. Chem., im Druck.

den beim vierwertigen Zinn obwaltenden Verhältnissen besser gerecht wird als die Möglichkeit der Solvolyse, die für diesen Fall in Arbeit II vermutet wurde². Weitere präparative Versuche haben gezeigt, daß auch die Verbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{AsCl}_2][\text{SnCl}_6]$ in reinem Zustand isoliert werden kann.

Die i. Vak. bis zum Konstantwerden des Gewichtes vom Lösungsmittel befreiten Produkte wurden in verd. Natronlauge gelöst und ein Teil davon zur Chlorbestimmung als Silberchlorid verwendet. In einem anderen Teil wurde nach dem Ansäuern mit HCl in der Siedehitze mit SO_2 Tellur ausgefällt und das vom SO_2 befreite Filtrat zur Arsenbestimmung als Trisulfid verwendet. Das aus gleichen Molen Tellurtetrachlorid und Tetramethylammoniumchlorid erhaltene Produkt gab folgende Werte: Gef.: Te 23,6, As 14,1, Cl 51,1%; ber. für $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{AsCl}_2][\text{TeCl}_6]$: Te 23,2, As 13,6, Cl 51,6%.

Aus 2 Molen Tetramethylammoniumchlorid und einem Mol Tellurtetrachlorid entstand ein Produkt folgender Zusammensetzung: Te 24,7, Cl 44,0, As 1,3%; ber. für $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TeCl}_6$: Te 26,1, Cl 43,8%.

In der 2. Neutralisationsstufe entsteht also ein nur geringe Mengen Arsen enthaltendes Hexachlorotellurit. Damit steht auch die Formulierung des Zwischenproduktes als solvosaurer Hexachlorotellurit im Einklang. Allerdings konnte nicht entschieden werden, ob der geringe Arsengehalt des Solvosalzes Hexachlorotellurit auf Absorption des Lösungsmittels oder auf ein solvolytisches Gleichgewicht zurückgeht.

Herrn Professor Dr. A. Klemenc danke ich für die Förderung der Arbeit.

Zusammenfassung.

Tellurtetrachlorid verhält sich in wasserfreiem Arsentrichlorid als Ansolvosäure. Bei Reaktion mit der Solvobase Tetramethylammoniumchloroarsenit entsteht in erster Stufe der Solvoneutralisation solvosaurer Hexachlorotellurit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{AsCl}_2][\text{TeCl}_6]$, das den solvosaurer Bestandteil des Lösungsmittels $[\text{AsCl}_2^+]$ enthält und erst in zweiter Stufe das Solvosalz Tetramethylammoniumhexachlorotellurit.