

# Das Solvosystem Phosphoroxchlorid I.

## Eigenleitfähigkeit und Eigendissoziation.

Von  
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Im Zuge von Untersuchungen über die Eigenschaften protonenfreier ionisierender Lösungsmittel (Solvosysteme) wurde Phosphoroxchlorid in den Kreis der Betrachtungen einbezogen. Phosphoroxchlorid ist zwischen  $+1,25^\circ$  und  $+106^\circ$  flüssig. Seine geringe Eigenleitfähigkeit entspricht etwa der des Wassers und seine Dielektrizitätskonstante ist sogar etwas größer als die des verflüssigten Schwefeldioxyds. Schon in diesen wenigen physikalischen Eigenschaften erinnert es also an andere ionisierende Lösungsmittel, von denen es sich andererseits durch ein relativ großes Molvolumen von 101,8 beim Siedepunkt unterscheidet. Da bei der Beurteilung der ionisierenden Eigenschaften eines Stoffes auch das Molvolumen herangezogen wird<sup>1</sup>, ist es von Interesse, Untersuchungen an Solvosystemen mit relativ großem Molvolumen, wie es übrigens auch beim Arsenichlorid der Fall ist<sup>2</sup>, durchzuführen. Phosphoroxchlorid besitzt ein ausgeprägtes Lösevermögen für zahlreiche anorganische und organische Stoffe, von denen manche, wie *P. Walden*<sup>3</sup> am Beispiel des Tetramethylammoniumjodids und des Triphenylsulfonjodids schon gezeigt hat, in der Lösung elektrolytische Dissoziation erfahren. Es war also zu erwarten, daß Phosphoroxchlorid sich als ein Solvosystem erweisen würde, in dem die gelösten Elektrolyte entsprechend ihrem Verhalten als Solvobasen, Solvosäuren und Solvosalze klassifizierbar sein werden<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> *G. Jander*, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Berlin: Springer-Verlag, 1949.

<sup>2</sup> *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem., **266**, 330 (1951).

<sup>3</sup> *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 212 (1900).

<sup>4</sup> *H. Spandau* und *V. Gutmann*, Angew. Chem., im Druck.

An die Spitze der Betrachtungen sei eine kurze Übersicht über einige physikalische Konstanten des Lösungsmittels gestellt:

Tabelle I. Physikalische Konstante von Phosphoroxychlorid.

Molgewicht .....	153,39
Schmelzpunkt .....	+ 1,25°
Siedepunkt (760 Torr) .....	+ 105,8°
Kritische Temperatur .....	+ 329° <sup>5</sup>
Molvolumen beim Siedepunkt .....	101,85*
Dichte der Flüssigkeit bei 25° .....	1,648*
Spezifische Leitfähigkeit bei 25° .....	$1,7 \cdot 10^{-6}$ Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> <sup>6</sup>
	$1,63 \cdot 10^{-6}$ Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> *
Dielektrizitätskonstante bei 22° .....	13,97
Kryoskopische Konstante .....	76,8 <sup>8</sup>
Ebullioskopische Konstante .....	54,7 <sup>9</sup>
Oberflächenspannung bei 18° .....	31,9 dyn/cm <sup>5</sup>
Schmelzwärme .....	3,07 kcal/Mol <sup>8</sup>
Verdampfungswärme (Sdp.) .....	8,06 kcal/Mol <sup>9</sup>
Troutonsche Konstante .....	21,3 cal/Grad
Bildungswärme der Flüssigkeit .....	146 kcal/Mol <sup>10</sup>
Kinematische Viskosität bei 22° .....	0,669 Centistokes*

Die mit einem \* bezeichneten Werte sind der vorliegenden Arbeit entnommen.

Da sich nur Spuren von Verunreinigungen sehr störend bemerkbar machen können (Spuren von Wasser erhöhen z. B. die Leitfähigkeit um 1 bis 2 Größenordnungen), wird die Reindarstellung kurz besprochen: *Walden*<sup>6</sup> behandelte das handelsübliche Produkt zur Entwässerung mit Phosphorpentoxyd. Die entstehende Metaphosphorsäure kann dann durch Destillation getrennt werden, nicht aber der durch vorangegangene Hydrolyse entstandene Chlorwasserstoff. Daher haben *Cady* und *Taft*<sup>11</sup> die Flüssigkeit über Natrium destilliert, wobei es allerdings mitunter zu explosionsartiger Reaktion kam. Es erwies sich im Verlaufe der Arbeiten am zweckmäßigsten, Phosphoroxychlorid zunächst über eine 30 cm hohe Kolonne (Schliffapparatur) zu destillieren, dann mit metallischem Natrium zur Bindung des Chlorwasserstoffes vorsichtig am Rückflußkühler zu erwärmen und nach dem Erkalten 2mal im Hochvak. zu destillieren. Unter diesen Bedingungen kam es niemals zu heftigen Reaktionen. Das so erhaltene Produkt ist dann frei von Verunreinigungen und wird im folgenden als „hochgereinigtes Phosphoroxychlorid“ bezeichnet werden.

Die spezifische Leitfähigkeit des flüssigen Phosphoroxychlorids wurde von *Walden*<sup>2</sup> zu  $2,2 \cdot 10^{-6}$  bei 105° und in einer späteren Arbeit<sup>6</sup> zu

<sup>5</sup> *W. Ramsay* und *J. Shields*, J. chem. Soc. London **63**, 1108 (1893).

<sup>6</sup> *P. Walden*, Z. physik. Chem. **43**, 445 (1903).

<sup>7</sup> *H. Schlundt*, J. physik. Chem. **5**, 515 (1901).

<sup>8</sup> *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **68**, 307 (1910).

<sup>9</sup> *P. Walden*, Z. physik. Chem. **65**, 271 (1909).

<sup>10</sup> *J. Thomsen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2619 (1883).

<sup>11</sup> *H. P. Cady* und *R. Taft*, J. physik. Chem. **29**, 1057 (1925).

$1,7 \cdot 10^{-6}$  rez. Ohm bei  $25^\circ$  angegeben. Hochgereinigtes Phosphoroxychlorid zeigte eine nur etwas geringere spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $1,55 \cdot 10^{-6}$  rez. Ohm bei  $20^\circ$ . Die Untersuchung ihrer Temperaturfunktion ergab folgendes:

Unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes beträgt das spezifische Leitvermögen  $1,26 \cdot 10^{-6}$  rez. Ohm und zeigt bei steigender Temperatur einen steten schwach positiven Temperaturkoeffizienten (Abb. 1). Bei  $60^\circ$  beginnt sich die Steigungstangente der Kurve allmählich etwas zu

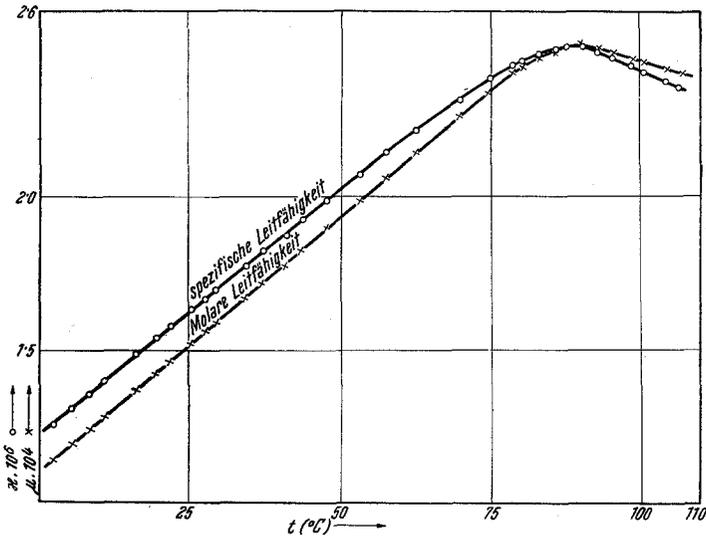


Abb. 1. Leitvermögen von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid als Temperaturfunktion.

verflachen und bei  $88^\circ$  wird das Maximum der spezifischen Leitfähigkeit von  $2,49 \cdot 10^{-6}$  rez. Ohm erreicht, nach dessen Überschreiten die Leitfähigkeit bis zum Siedepunkt auf den Wert von  $2,35 \cdot 10^{-6}$  Ohm $^{-1}\text{cm}^{-1}$  stetig und schwach reversibel abfällt. Auch unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte nach pyknometrischen Messungen (Berechnung der molaren Leitfähigkeit) bleibt das Maximum erhalten (Tabelle 2).

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem mit Schliffkappenverschluß und platinieren Elektroden ausgestatteten Leitfähigkeitsgefäß. Hochgereinigtes Phosphoroxychlorid wurde im Vak. hineindestilliert, dann mit trockenem Stickstoff gefüllt und verschlossen. Zur Ablesung diente ein Gerät mit optischer Ablesung (Philoskop). Zur Aufrechterhaltung der Temperaturkonstanz diente ein mit Rührung versehenes Paraffinbad, während für die Messungen unter  $45^\circ$  ein Wasserthermostat diente.

Das Maximum der Leitfähigkeit tritt nur bei hochgereinigtem Phosphoroxychlorid deutlich in Erscheinung. Die Auflösungen verschiedener

Tabelle 2. Dichte, Molvolumen, spezifische und molekulare Leitfähigkeit von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid in Abhängigkeit von der Temperatur.

t (° C)	$d_4^t$	Mol-Volumen	$\kappa$ ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Molare Leitfähigkeit ( $\mu$ ) ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2$ )
1,8	1,690	90,71	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
5,1	1,684	91,12	$1,31 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$
8,0	1,678	91,40	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$
10,3	1,673	91,67	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
15,8	1,663	92,24	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
19,2	1,659	92,43	$1,54 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$
21,7	1,655	92,70	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
25,0	1,648	93,06	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
27,7	1,644	93,31	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$
29,2	1,642	93,42	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$
34,2	1,632	93,98	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$
37,0	1,628	94,23	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$
41,0	1,620	94,56	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
43,6	1,616	94,92	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
47,7	1,609	95,36	$1,99 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
53,3	1,599	95,93	$2,07 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
57,3	1,592	96,36	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$
62,5	1,582	96,95	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$
69,8	1,570	97,70	$2,31 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$
75,0	1,561	98,30	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$
78,7	1,554	98,69	$2,43 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
80,2	1,552	98,84	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$
83,0	1,546	99,22	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$
86,2	1,541	99,56	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$
87,8	1,538	99,73	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$
90,2	1,534	99,99	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$
92,5	1,530	100,27	$2,47 \cdot 10^{-6}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$
94,8	1,526	100,52	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$
98,0	1,520	100,92	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$
100,5	1,516	101,17	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$
104,0	1,510	101,60	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$
105,8	1,506	101,85	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$

Salze in flüssigem Phosphoroxychlorid, die leitende Lösungen bilden, zeigen, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden soll, hingegen häufig einen positiven Temperaturkoeffizienten.

Wie weitere Messungen ergaben, zeigt im Gegensatz zum elektrischen Leitvermögen nicht nur die Dichte, sondern auch die Viskosität des Lösungsmittels einen normalen Gang mit der Temperatur (Abb. 2). Die Ionen erhalten durch die bei Temperaturerhöhung fallende Viskosität eine erhöhte Beweglichkeit, so daß der über 88° auftretende negative Temperaturkoeffizient der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nicht

auf rein physikalische Effekte zurückzuführen ist. Es handelt sich vielmehr um eine Ionenverminderung bei erhöhten Temperaturen, deren negativer Leitfähigkeitseffekt sogar die durch die abnehmende Viskosität erhöhte Ionenbeweglichkeit überkompensiert.

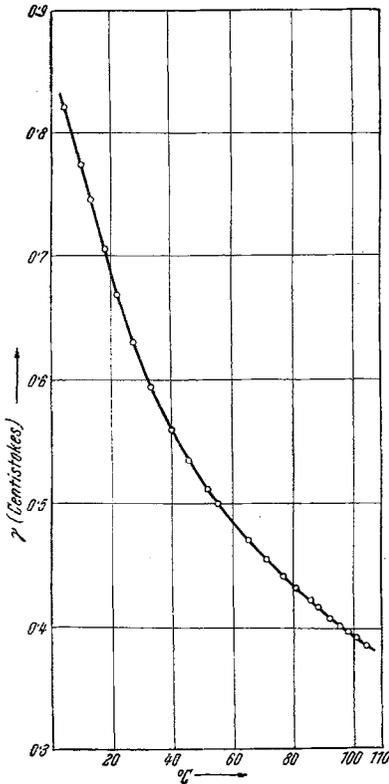


Abb. 2. Kinematische Viskosität von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid als Funktion der Temperatur.

Tabelle 3. Dichte, kinematische Viskosität und dynamische Viskosität von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid in Abhängigkeit von der Temperatur.

t (° C)	ν (Centistokes)	d <sub>4</sub> t	η (Centipoises)
4,5	0,820	1,685	1,3817
10,1	0,771	1,675	1,2912
13,0	0,746	1,670	1,2457
18,2	0,707	1,661	1,1740
22,0	0,669	1,654	1,1119
27,0	0,631	1,646	1,0385
33,5	0,594	1,635	0,9709
40,1	0,558	1,622	0,9052
45,0	0,535	1,614	0,8634
50,9	0,514	1,603	0,8238
55,0	0,499	1,596	0,7964
65,5	0,471	1,578	0,7431
71,0	0,454	1,570	0,7118
77,0	0,440	1,557	0,6849
81,0	0,430	1,550	0,6665
85,9	0,420	1,542	0,6475
88,0	0,415	1,538	0,6382
92,5	0,404	1,530	0,6181
96,0	0,397	1,524	0,6051
98,2	0,393	1,520	0,5838
104,0	0,381	1,510	0,5752
105,5	0,375	1,507	0,5650

Die Viskositätsmessungen wurden in einem *Ubbelohde*-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau und Kapillare

Nr. 1 ausgeführt, für dessen Überlassung ich Herrn Dozent *Maschka* danke. Alle vom Gerät ausgehenden Verbindungen mit der Atmosphäre waren durch Blaugel vor Feuchtigkeit Zutritt gesichert. Zur Aufrechterhaltung der Meßtemperatur wurden die bei den Leitfähigkeitsmessungen vermerkten Bedingungen eingehalten.

Ähnliche Effekte sind auch bei anderen Solvosystemen bekannt. So zeigt z. B. das Bromtrifluorid einen durchwegs negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit<sup>12</sup>. Die geschmolzenen Jodhalogenide Jod-

<sup>12</sup> A. A. Banks, H. J. Emeléus und A. A. Woolf, J. chem. Soc. London 1949, 2861.

monochlorid<sup>13</sup> und Jodbromid<sup>14</sup>, die beide<sup>15</sup> ebenso wie Bromtrifluorid<sup>16</sup> als ionisierende Lösungsmittel (Solvosysteme) fungieren, zeigen Maxima der elektrischen Leitfähigkeit bei bestimmten Temperaturen. Wie auch in diesen Fällen wird die Eigenleitfähigkeit des Phosphoroxchlorids praktisch auf das Vorherrschen der I. Dissoziationsstufe beruhen:

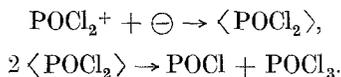


Inwieweit das entstehende Chloridion bzw. das Kation Solvatisierungstendenzen besitzen, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. In Analogie mit anderen protonenfreien Solvosystemen wäre es durchaus möglich, daß die Eigendissoziation richtiger durch das folgende Gleichgewicht mit solvatisiertem Anion wiedergegeben wird, wofür auch die folgenden Überlegungen sprechen:



Allgemein nimmt die Solvatbeständigkeit mit steigender Temperatur ab, dies bei Phosphoroxchlorid-Solvaten um so mehr, da dieses ein relativ großes Molvolumen besitzt. Da die Ionensolvatisierung vor allem bei schwachen Elektrolyten der energispendende Vorgang der Dissoziation ist, mag die Unbeständigkeit des  $\text{POCl}_1^-$ -Ions die Tendenz zur Rekombination des entsolvatisierten Chloridions mit dem ebenfalls bei steigender Temperatur weniger stabilen  $\text{POCl}_2^+$ -Ion zu undissoziierten  $\text{POCl}_3$ -Molekeln erklären.

Für das Vorliegen von  $[\text{POCl}_2^+]$ -Ionen sprechen auch einige elektrolitische Studien von *Cady* und *Taft*<sup>11</sup>, die allerdings diese Möglichkeit nicht ins Auge fassen. Bei der Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Eisen-III-chlorid in Phosphoroxchlorid beobachteten sie eine Reduktion von drei- zu zweiwertigem Eisen, sowie an der Kathode die Bildung einer sehr geringen Menge eines stark reduzierend wirkenden Stoffes, dessen Eigenschaften an die von Hypophosphiten erinnerten (z. B. Entfärbung einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung). Unter Annahme des oben angeführten Dissoziationsschemas würde primär  $\langle \text{POCl}_2 \rangle$  kathodisch entladen werden, das sofort unter Disproportionierung zu  $\text{POCl}$  und  $\text{POCl}_3$  zerfallen könnte:



*Besson*<sup>17</sup> will das nur unbeständige stark reduzierende Phosphoroxymonochlorid  $\text{POCl}$  im festen Zustand durch vorsichtige Hydrolyse

<sup>13</sup> N. N. Greenwood und H. J. Emeléus, J. chem. Soc. London **1950**, 987.

<sup>14</sup> J. A. Fialkow und N. I. Goldman, Zhur. Obshechi Khim. **11**, 910 (1941).

<sup>15</sup> V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 151 (1951); Mh. Chem. **81**, 156 (1951).

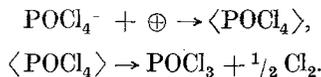
<sup>16</sup> V. Gutmann, Angew. Chem. **62**, 312 (1950).

<sup>17</sup> A. Besson, C. R. Acad. Sci. Paris **125**, 771 (1897).

von Phosphortrichlorid erhalten haben. Seine Angaben werden zur Zeit überprüft. Sicherlich könnte jedoch diese Verbindung, auch wenn sie nicht isolierbar wäre, in der Lösung ihre reduzierende Wirkung z. B. auf Eisen-III-salze entfalten:



Anodisch würde durch Entladung des  $\text{POCl}_4^-$ -Ions Chlorentwicklung zu erwarten sein:



Von einer solchen berichten allerdings die genannten Autoren nichts, doch mag ihnen eine solche wegen der geringfügigen, in der Zeiteinheit transportierten Strommenge visuell schwer zu beobachtende entgangen sein, zumal sie keine Vorkehrungen zur Sammlung gasförmiger Produkte getroffen hatten. Für die weiteren Arbeiten wird daher als Arbeitshypothese das eben dargelegte Dissoziationsschema beibehalten werden.

Herrn Professor Dr. A. Klemenc danke ich aufrichtig für das rege Interesse an der Arbeit.

#### Zusammenfassung.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die kinematische Viskosität und die Dichte von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid wurden im Temperaturbereich zwischen  $+2^\circ$  und  $+105^\circ$  gemessen. Bei  $20^\circ$  beträgt die spezifische Eigenleitfähigkeit  $1,55 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , die kinematische Viskosität 0,690 Centistokes, die Dichte  $d_4^{20} = 1,648$  und das Molvolumen 93,06. Während die Leitfähigkeit bei  $88^\circ$  ein Maximum durchläuft, nehmen Dichte und Viskosität einen normalen Verlauf mit der Temperatur. Die Ergebnisse werden durch Eigendissoziation und deren Temperaturabhängigkeit gedeutet.