

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid II*¹.

Über das elektrische Leitvermögen der Auflösungen einiger Alkalisalze in flüssigem Phosphoroxychlorid.

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

Wie verschiedene, meist qualitative, aber nicht systematische Beobachtungen verschiedener Autoren zeigen, ist wasserfreies Phosphoroxychlorid ein relativ gutes Lösungsmittel für zahlreiche anorganische und organische Stoffe. Sein Lösevermögen erinnert an das von flüssigem Schwefeldioxyd, mit dem es auch seine chemische Reaktionsträgheit gegenüber zahlreichen gelösten Stoffen gemeinsam hat. In präparativer Hinsicht wird sich aber Phosphoroxychlorid leichter handhaben lassen, da alle Umsetzungen in flüssiger Phase bei Zimmertemperatur ausgeführt werden können.

Zur Orientierung seien zunächst alle bisher einschließlich der in der vorliegenden Arbeit gesammelte Beobachtungen über die Löslichkeit anorganischer Stoffe in wasserfreiem Phosphoroxychlorid zusammengestellt:

1. Gut lösliche Stoffe:

a) Nach kryoskopischen Messungen vollständig oder erheblich dissoziiert: PCl_5 , PBr_5 , AuCl_3 , BiCl_3 , BiBr_3 , BiJ_3 , JCl_3 , SbCl_4^2 , PtCl_4^3 .

b) Nach kryoskopischen bzw. konduktometrischen Messungen monomolekular gelöst: SiCl_4 , SiBr_4 , SnBr_4^2 , N_2O_5 , OsO_4^4 .

* Herrn Professor Dr. A. Skrabal zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ I.: V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).

² G. Oddo und M. Tealdi, Gazz. chim. ital. **33** II, 427 (1903).

³ G. Oddo, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) **10**, 452 (1905).

⁴ P. Walden, Z. anorg. allg. Chem. **68**, 312 (1910).

c) Unter Verbindungsbildung löslich: AlCl_3^2 , BBr_3^2 , SbCl_5^5 , SnCl_4^6 , TeCl_4^7 , TiCl_4^8 , BCl_3^9 .

d) Unter Neigung zur Assoziation löslich: $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3^2$, Cl_2O_7^4 .

e) Gefärbte Lösungen ohne nähere Kenntnis ihres Molekularzustandes geben: Chlor, Brom, Jod, NaJ , KJ , RbJ , RbJCl_2 , RbJCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$, MnJ_2 , CoJ_2^{10} , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , CuCrO_4 , CuCr_2O_7 , KMnO_4^{11} , JCl^{10} , VOCl_3^{12} .

f) Farblose Lösungen ohne Angabe des Molekularzustandes der gelösten Stoffe: AsCl_3 , AsBr_3 , AsJ_3 , SbCl_3 , SbBr_3 , SbJ_3 , SnJ_4 , HgJ_2^{10} , FeCl_2 , Br , KClO_3 , KBrO_3^{11} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}^3$, JCN^4 .

2. *Mäßig oder geringfügig lösliche Stoffe*: KJO_3 , KClO_4 , KJO_4^{11} , FeCl_3^{10} , $\text{Hg}(\text{CN})_2^{11}$, HAuCl_4^{10} .

3. *Unter elektrolytischer Dissoziation geringfügig bis mäßig lösliche Stoffe*¹³: LiCl , NaCl , KCl , NH_4Cl , RbCl , CsCl , KF , KBr , KJ , KCN , KCNO , KCNS .

4. *Unlösliche Stoffe*: KNO_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4^{11}$, TiCl_2 , AgCl^{13} , HgCl , CuCl_2^{11} , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdJ_2^2 , MnCl_2^{11} , VCl_3^{13} , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^{11}$, P_2O_5 , CrO_3 , J_2O_5^4 .

Die Alkalichloride und Alkalibromide wurden von *Oddo* und *Tealdi*² als in Phosphoroxchlorid völlig unlöslich beschrieben. Die im folgenden mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen zeigen jedoch, daß sie nicht nur nicht unlöslich sind, sondern auch, daß der gelöste Anteil merklich elektrolytisch dissoziiert in der Lösung vorliegt. Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten ihrer Lösungen zeigen in Abhängigkeit von der Konzentration beim Erreichen des Löslichkeitsproduktes einen merkbaren Knickpunkt, so daß diese Messungen auch zur Löslichkeitsbestimmung der genannten Salze dienen können.

Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß das spezifische Leitvermögen von Auflösungen der Alkalichloride mit steigendem Ionenradius des Kations in Abhängigkeit von der Konzentration steiler ansteigt.

Eine ähnliche Abhängigkeit ist auch von der Größe des negativen Ions bei gleichbleibendem Kation festzustellen, wie am Beispiel der

⁵ *H. Köhler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 875 (1880). — *R. Weber*, Pogg. Ann. Chem. **125**, 78 (1865).

⁶ *W. Casselmann*, Liebigs Ann. Chem. **98**, 213 (1856).

⁷ *V. Lenher*, J. Amer. chem. Soc. **30**, 740 (1908).

⁸ *O. Ruff* und *R. Ipsen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1783 (1903).

⁹ *G. Gustavson*, Z. Chem. (2) **7**, 417 (1871).

¹⁰ *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 212 (1900).

¹¹ *H. P. Cady* und *R. Taft*, J. physic. Chem. **29**, 1057 (1925).

¹² *F. E. Brown* und *J. E. Snyder*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2671 (1925).

¹³ Diese Angaben sind der vorliegenden Arbeit entnommen.

Kaliumhalogenide zu sehen ist (Abb. 2). Das Leitvermögen nimmt in dieser Reihe vom Fluorid über Chlorid, Bromid, zum Jodid, also mit zunehmender Größe des Anions, zu. Die im einzelnen erhaltenen Werte werden nicht tabellarisch angeführt, da sie aus den Abbildungen mit hinreichender Genauigkeit ersehen werden können.

Die Lösung des Kaliumjodids ist, wie auch die verschiedener anderer Jodide in Phosphoroxychlorid, braunrot gefärbt. Die Farbe geht aber nicht auf die Gegenwart von freiem Jod zurück, das in der Lösung nicht nachzuweisen ist, sondern ist wahrscheinlich auf die Bildung gefärbter Komplexe zurückzuführen. Diese zeichnen sich durch ihre Wasserbeständigkeit aus. Hydrolysiert man nämlich eine solche rotbraune Lösung und schüttelt mit Tetrachlorkohlenstoff aus, so bleibt die wäßrige Phase gefärbt, die organische hingegen farblos. Es ist also kein freies Jod vorhanden. Auch *Cady* und *Taft*¹⁴ haben nachgewiesen, daß die Absorptionsspektren der Lösungen von Jod und Kaliumjodid in Phosphoroxychlorid verschieden sind, letztere also kein freies Jod enthalten können. Ähnliche

Verhältnisse sind in verflüssigtem Schwefeldioxyd anzutreffen. Die Lösungen zahlreicher Jodide sind gefärbt, da durch Reaktion mit dem Solvens gefärbte Solvationen entstehen¹⁴.

Wie Abb. 3 zeigt, ist eine analoge, von der Ionengröße abhängige Gesetzmäßigkeit des Leitfähigkeitswertes bei den Pseudohalogeniden des Kaliums nicht anzutreffen, da im Leitvermögen und in der Löslichkeit

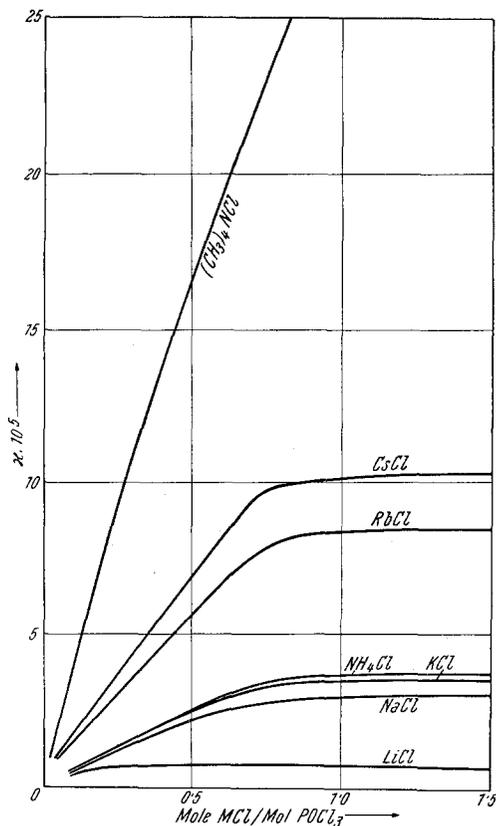


Abb. 1. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen von Alkali chloriden in wasserfreiem Phosphoroxychlorid bei 20° C.

¹⁴ P. Walden und M. Centnerszwer, Z. physik. Chem. 42, 432 (1903).

von Kaliumcyanid, Kaliumcyanat und Kaliumrhodanid keine ausgeprägten Unterschiede zu beobachten sind.

Am Beispiel des am stärksten dissoziierten Tetramethylammoniumchlorids sei gezeigt, daß auch bei sehr hohen Verdünnungen (10^6 cm/Mol) die Äquivalentleitfähigkeit noch eine deutlich steigende Tendenz aufweist, so daß ein Extrapolieren auf unendliche Verdünnung nach den für hochverdünnte wäßrige Lösungen starker Elektrolyte gültigen Methoden nicht möglich ist (Tabelle 1). Es lassen sich also für die besprochenen, keinesfalls starken Elektrolyte in Phosphoroxychlorid aus den Leitfähigkeitsmessungen keine Werte für die Grenzleitfähigkeiten ermitteln. Es werden daher die bei hohen Verdünnungen (1000 l/Mol) gemessenen Äquivalentleit-

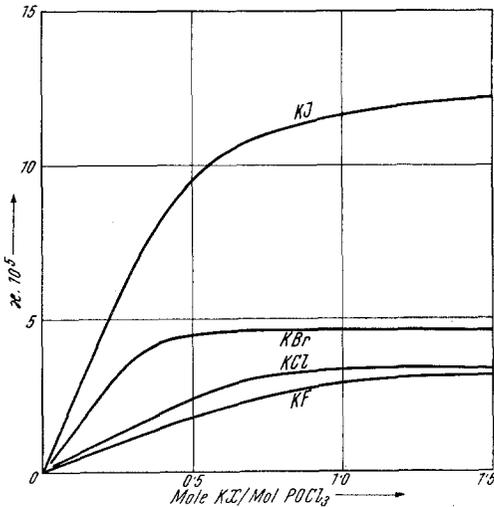


Abb. 2. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen der Kaliumhalogenide in Phosphoroxychlorid bei 20° C.

Tabelle 1. Spezifische und Äquivalentleitfähigkeiten von Tetramethylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid bei 20°.

$\frac{\text{Mole } (\text{CH}_3)_4\text{NCl}}{\text{Mol POCl}_3}$	Spezifische Leitfähigkeit ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\frac{\text{Mole } (\text{CH}_3)_4\text{NCl}}{\text{Liter POCl}_3}$	Verdünnung (Liter/Mol)	Äquivalentleitfähigkeit ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$)
$5,51 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$5,98 \cdot 10^{-4}$	1670	38,0
$9,80 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	946	37,5
$1,46 \cdot 10^{-4}$	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	633	36,9
$1,93 \cdot 10^{-4}$	$7,58 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	498	37,6
$2,46 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	377	36,2
$3,11 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	297	34,2
$4,64 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$	199	30,5
$6,22 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$6,64 \cdot 10^{-3}$	151	30,3
$8,21 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$8,90 \cdot 10^{-3}$	112	28,0
$1,04 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	89	25,7
$1,38 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	67	23,2
$1,79 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	53	21,8
$2,08 \cdot 10^{-3}$	$4,48 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$	43	19,3
$2,48 \cdot 10^{-3}$	$5,06 \cdot 10^{-4}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$	37	18,8
$2,98 \cdot 10^{-3}$	$5,14 \cdot 10^{-4}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$	31	16,0
$3,40 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$	27	14,2

fähigkeiten (Abb. 4) zusammen mit den Löslichkeiten der betreffenden Verbindungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid in Tabelle 2 zusammengefaßt.

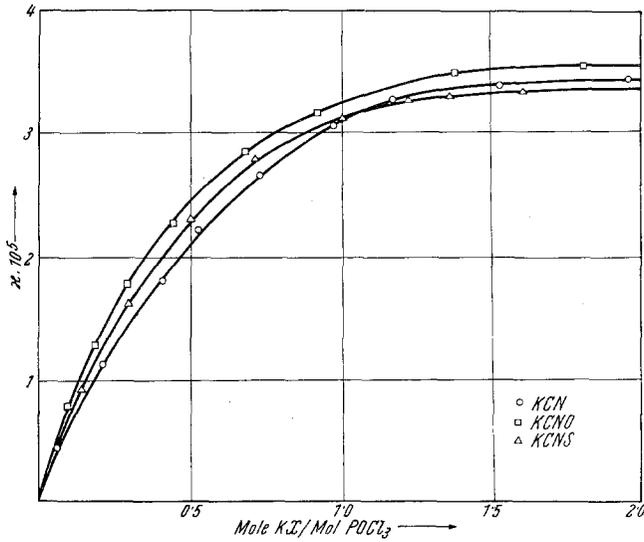


Abb. 3. Spezifisches Leitvermögen von Lösungen der Kaliumpseudohalogenide in Phosphoroxychlorid bei 20° C.

Tabelle 2. Löslichkeit, spezifisches Leitvermögen bei der Sättigungskonzentration und Äquivalentleitfähigkeit einiger Elektrolyte bei $V = 1000$ in wasserfreiem Phosphoroxychlorid bei 20°.

Salz	Löslichkeit (g/Liter)	Spezifische Leitfähigkeit bei Sättigungskonzentration ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Äquivalentleitfähigkeit bei $V = 1000$ l/Mol
LiCl	0,05	$6,6 \cdot 10^{-6}$	4,0
NaCl	0,31	$3,0 \cdot 10^{-5}$	6,4
KCl	~ 0,60	$3,4 \cdot 10^{-5}$	6,7
NH_4Cl	0,46	$3,6 \cdot 10^{-5}$	6,9
RbCl	0,87	$8,3 \cdot 10^{-5}$	14,6
CsCl	1,26	$1,1 \cdot 10^{-4}$	16,0
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	~ 2,00	$5,5 \cdot 10^{-4}$	37,6
KF	~ 0,40	$2,6 \cdot 10^{-5}$	6,4
KBr	0,51	$4,3 \cdot 10^{-5}$	14,5
KJ	~ 1,71	$1,2 \cdot 10^{-4}$	23,1
KCN	~ 0,73	$3,3 \cdot 10^{-5}$	7,2
KCNO	~ 0,80	$3,1 \cdot 10^{-5}$	9,0
KCNS	~ 0,76	$2,9 \cdot 10^{-5}$	6,6

Der Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten bei hoher Verdünnung zeigt, daß die untersuchten Alkalisalze nur schwache bis mäßige Elektrolyte in Phosphoroxychlorid darstellen. Selbst das Tetramethylammoniumchlorid kann nicht zu den starken Elektrolyten in Phosphoroxychlorid gezählt werden, während die übrigen Alkalichloride noch schwächer dissoziiert in Lösung vorliegen.

Der schon erwähnte Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmenden Ionenradien von Kation oder Anion läßt sich, wie folgt, verstehen: Die

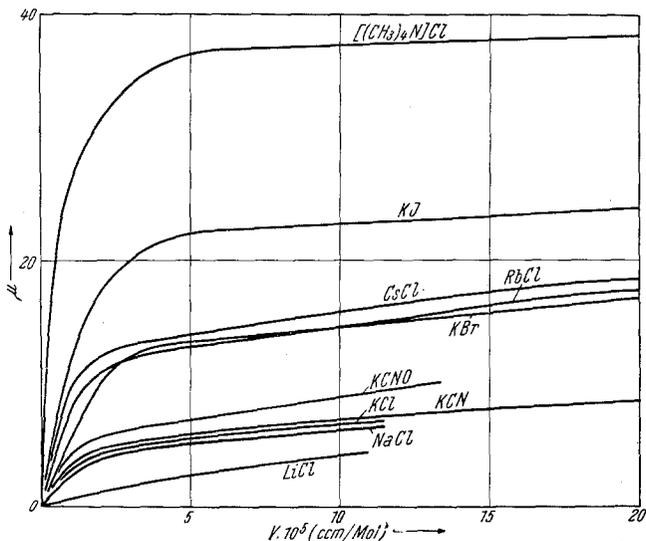


Abb. 4. Äquivalentleitfähigkeiten von Alkalisalzen in Phosphoroxychlorid bei 20°C.

Zunahme der Ionengröße bedingt eine verringerte Ionenbeweglichkeit. Gleichzeitig geht aber mit wachsender Ionengröße eine zunehmende Solvatbeständigkeit Hand in Hand. Da nun der Solvatisierungsvorgang als die energieliefernde Reaktion für die Dissoziation aufgefaßt wird¹⁵, wird letztere dadurch bedeutend erhöht. Die Überschneidung dieser beiden Effekte, der verminderten Ionenbeweglichkeit und der diese überkompensierenden erhöhten Solvatisierungstendenz, bringt es mit sich, daß die dadurch bedingte Zunahme der Dissoziation dem numerischen Wert der Ionengröße nicht proportional ist.

Es ist schwierig, weitere Aussagen aus den Ergebnissen der Experi-

¹⁵ G. Jander, Die Chemie in nicht-wässrigen Lösungsmitteln. Springer. 1949.

mente abzuleiten, da die nur geringe und verschieden große Löslichkeit der untersuchten Verbindungen die Bestimmung vergleichbarer Werte nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich zuläßt und andererseits die Extrapolierung auf unendliche Verdünnung selbst bei Kenntnis hoher Verdünnungsstufen sehr unsicher ist, da einerseits die Verdünnungsgesetze aus wäßrigen Lösungen nicht streng auf das Solvosystem Phosphoroxchlorid übertragbar sein werden und andererseits die nur mäßige Dissoziation der untersuchten Elektrolyte die Anwendung einer solchen nicht gestatten würde.

Sowohl in bezug auf die Löslichkeiten, als auch betreffs ihrer elektrolytischen Dissoziation zeigt das Verhalten der Alkalihalogenide in Phosphoroxchlorid weitgehende Ähnlichkeit mit ihrem Verhalten in flüssigem Schwefeldioxyd¹⁵. Auch in diesem Solvens wird die elektrolytische Dissoziation ihrer Lösungen weitgehend von den Ionen-Größen beeinflußt.

Die nur qualitativ beobachtete Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens zeigt ähnlich, wie in verflüssigtem Schwefeldioxyd, verschiedene Anomalien. So steigt z. B. die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung von Ammoniumchlorid in Phosphoroxchlorid bei Temperaturerhöhung zunächst an, um dann nahe dem Siedepunkt des Lösungsmittels rasch, stark und irreversibel abzufallen. Hier erfolgt offenbar eine Reaktion des Gelösten mit dem Solvens zu komplexen, weniger dissoziierten Verbindungen. Ähnliche Temperatureffekte konnten bei den Pseudohalogeniden des Kaliums beobachtet werden.

Entgegen dem Verhalten der Alkalichloride konnten die Angaben von *Oddo* und *Tealdi*² betreffs der Silberhalogenide bestätigt werden. Silberchlorid ist vollkommen unlöslich und bedingt keine meßbare Änderung des Leitvermögens des reinen Solvens.

In experimenteller Hinsicht wurde, wie in der Arbeit I¹ näher ausgeführt wurde, vorgegangen. Die Messungen der Leitfähigkeit erfolgten durch sukzessive Zugabe der festen Anteile der zu untersuchenden Salze zu einer Lösung in wasserfreiem Phosphoroxchlorid. Reinigung und Eigenleitfähigkeit wie in Arbeit I angegeben. Zur Ablesung wurde ein Philoskop verwendet, für dessen leihweise Überlassung ich Herrn Doz. *Maschka* danke. Vor allem im Bereich hochverdünnter Lösungen war bei fast allen Messungen zu beobachten, daß trotz kräftigen Schüttelns die Endwerte sich frühestens nach 20 Min., spätestens nach 40 Min. einstellten. Es zeigt dies, daß die Ionenbildung keineswegs momentan abläuft. Maßgebend hierfür dürfte vor allem die Lösungs geschwindigkeit sein.

Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Alkalihalogenide und Alkalipseudohalogenide in wasserfreiem Phosphoroxychlorid in einem geringen Konzentrationsbereich unter elektrolytischer Dissoziation löslich sind. Das elektrische Leitvermögen ihrer Lösungen wird in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt. Daraus lassen sich Näherungswerte für die Löslichkeiten ableiten und vorwiegend qualitative Aussagen über den dissoziierten Anteil gewinnen. Die Abhängigkeit des Leitvermögens der Alkalihalogenide von den Ionengrößen von Kation und Anion wurde beobachtet und zur Diskussion gestellt.