

Tellurtetrachlorid als Ampholyt im Solvosystem Arsenrichlorid.

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Nov. 1953.)

Tellurtetrachlorid reagiert in Arsenrichlorid nicht nur mit Solvobasen, wie Tetramethylammoniumchlorid oder Phosphor-pentachlorid, sondern auch mit Solvosäuren, wie Zimntetra-chlorid, Antimonpentachlorid und Vanadintetrachlorid, wobei als Zwischenprodukte solvosäure und solvobasische Salze ge-bildet werden. Da im ersten Falle sich Tellurtetrachlorid als Solvosäure (Chloridionenakzeptor), im zweiten Falle als Solvo-base (Chloridionenendonor) verhält, ergibt sich das amphotere Verhalten dieser Verbindung im Solvosystem Arsenrichlorid.

Die eben erschienenen Arbeiten *Groenevelds*^{1, 2, 3} geben Veranlassung zur vorläufigen Mitteilung einiger Versuchsergebnisse über Reaktionen in flüssigem Arsenrichlorid. Dieses stellt ein chlorotropes Solvosystem vor⁴. In einem solchen ist ein Ampholyt dadurch gekennzeichnet, daß er einerseits Chloridionen zur Verfügung stellen kann (solvobasische Funktion) und andererseits Chloridionen zu akzeptieren vermag (solvo-säure Funktion). In einer vorangegangenen Mitteilung⁵ ist gezeigt worden, daß Tellurtetrachlorid in Lösung von Arsenrichlorid solvosäuren Charakter haben kann und mit solvobasischem Tetramethylammonium-chlorid bzw. Tetrachloroarsenit glatt reagiert. Die Reaktion des Phosphor-

¹ *W. L. Groeneveld*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **71**, 1152 (1952).

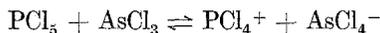
² *W. L. Groeneveld*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **72**, 617 (1953).

³ *W. L. Groeneveld*, Diss. Leiden (1953).

⁴ *V. Gutmann* und *I. Lindqvist*, unveröffentlicht.

⁵ *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 159 (1952).

pentachlorids mit Titan-tetrachlorid in Arsen-trichlorid wurde auf den solvobasischen Charakter des Phosphor-pentachlorids zurückgeführt⁶:



Dementsprechend konnte Phosphor-pentachlorid auch mit anderen Solvo-säuren, wie Antimon-pentachlorid in Arsen-trichlorid zur Reaktion ge-bracht werden, wobei die Verbindung $\text{PCl}_4 \cdot \text{SbCl}_6$ entsteht, wogegen

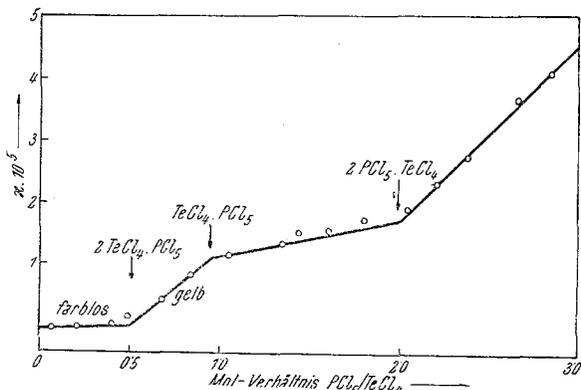


Abb. 1. Leitfähigkeitstiteration in Arsen-trichlorid: (20°).
Vorgelegt: 104 mg TeCl_4 in 30 g AsCl_3 .
Titriert mit: Phosphor-pentachlorid.

keine Umsetzung mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid erfolgt.

Im System TeCl_4 — PCl_5 ist die Verbindung $2 \text{TeCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ von Metzner⁷ beschrieben worden. Groeneveld^{2, 3} konnte auf Grund präparativer und konduktometrischer Untersuchungen in Phosphoroxychlorid keine Anhaltspunkte für die Existenz dieser Verbindung auffinden. Seine Untersuchungen führten hingegen zu den Verbindungen $\text{TeCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ und $\text{TeCl}_4 \cdot 2 \text{PCl}_5$.

Titriert man eine Auflösung von Tellur-tetrachlorid in Arsen-trichlorid mit Phosphor-pentachlorid, so entstehen deutlich alle drei genannten Verbindungen, die in Arsen-trichlorid löslich sind, sich aber infolge ihres verschiedenen Beitrages zum Leitvermögen der Lösung deutlich voneinander abheben (Abb. 1).

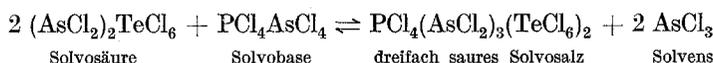
Unter annähernd konstantem Leitvermögen entsteht zunächst die farblose Verbindung $2 \text{TeCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$. Es wird angenommen, daß in der Lösung zunächst die Ionen eines dreifach solvosäuren Salzes verbleiben, die beim Versuch ihrer Isolierung durch Entfernen des Solvens im Vakuum

⁶ V. Gutmann, Mh. Chem, 83, 583 (1952).

⁷ R. Metzner, Ann. chim. phys. (7) 15, 254 (1898).

ihr Arsenrichlorid abgeben und in die oben erwähnte Verbindung übergehen:

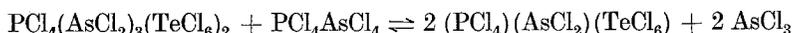
Solvoneutralisation:



Thermischer Zerfall:



Beim Überschreiten des Molverhältnisses $\text{PCl}_5 : \text{TeCl}_4 = 0,5$ steigt das Leitvermögen an, wobei eine kanariengelbe Lösung entsteht, die das einfach solvosaurer Salz enthält, das sehr leicht in die Verbindung $\text{TeCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ übergeht:

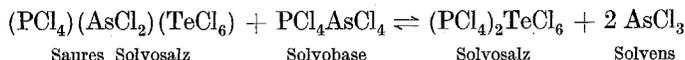


Thermischer Zerfall des einfach solvosaurer Salzes:

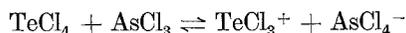


Der isolierbare Stoff wird als Tetrachlorophosphonium-Pentachlorotellurit formuliert, obwohl erst strukturelle Untersuchungen hierüber endgültige Aufklärung geben werden.

Erst im dritten Reaktionsschritt erfolgt die endgültige Solvoneutralisation zu neutralem Tetrachlorophosphonium-Hexachlorotellurit:



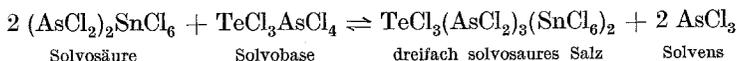
In allen diesen Fällen hat sich Tellurtetrachlorid als Solvosäure verhalten. Gegenüber anderen Solvosäuren des Solvosystems Arsenrichlorid kann es nun solvobasische Funktionen übernehmen und das solvatisierbare Chloridion zur Verfügung stellen:



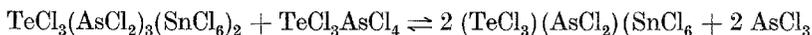
Dadurch wird die Umsetzung des Tellurtetrachlorids mit Zinn(IV)-chlorid, Antimon(V)-chlorid und Vanadin(IV)-chlorid ermöglicht:

Im System Tellurtetrachlorid—Zinntetrachlorid sind bisher keine Verbindungen beschrieben worden. Die konduktometrische Titration einer Lösung von Zinn(IV)-chlorid mit Tellurtetrachlorid zeigt, daß die Reaktion in 3 Stufen erfolgt, da Knickpunkte im Leitfähigkeitsdiagramm aufgefunden werden, die den Molverhältnissen $\text{SnCl}_4 : \text{TeCl}_4 = 2 : 1, 1 : 1$ und $1 : 2$ entsprechen (Abb. 2).

Der zunächst ansteigende Ast der Leitfähigkeitskurve mit seinem Knickpunkt beim Molverhältnis 0,5 zeigt die Bildung eines dreifach solvosaurer Salzes an:



Bei weiterer Zugabe von Tellurtetrachlorid fällt unter nur geringem Leitfähigkeitsanstieg das einfach solvosaure Salz aus der Lösung aus:



Nach erfolgter Bildung dieses Stoffes steigt die Leitfähigkeit stärker an, wobei sich das unlösliche, einfach saure Solvosalz wieder löst und in das neutrale Solvosalz übergeht:

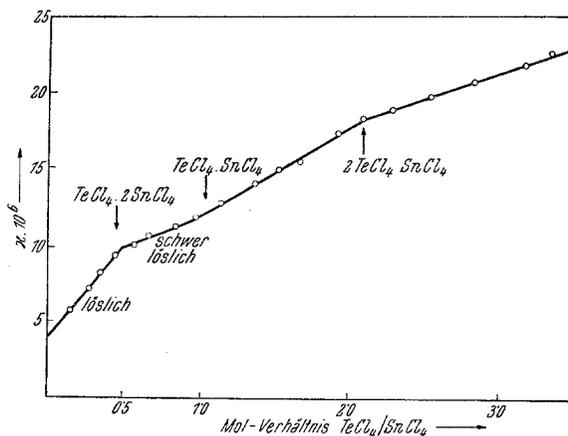
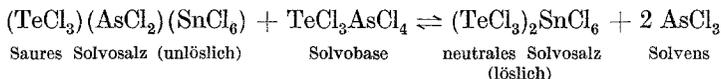
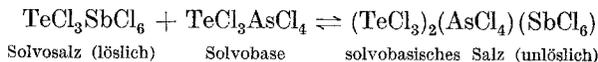
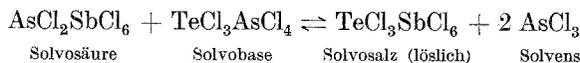


Abb. 2. Leitfähigkeitstiteration in Arsenrichlorid bei 20°.
Vorgelegt: 91,5 mg SnCl_4 in 28 g AsCl_3 .
Titriert mit: Tellurtetrachlorid.

Abb. 3 zeigt die Umsetzung des Tellurtetrachlorids mit solvosaurem Antimonpentachlorid. Dabei entsteht zunächst das neutrale, lösliche und elektrolytisch dissoziierte Solvosalz, das im Überschuß der Solvbase in das unlösliche solvobasische Salz übergeht (Solvolyse):



Als weiterer Beweis des amphoteren Verhaltens des Tellurtetrachlorids in Arsenrichlorid diene seine Umsetzung mit Vanadintetrachlorid. Dieses stellt in Arsenrichlorid eine Solvosäure vor⁸ und reagiert dem-

⁸ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

entsprechend mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid zu Chlorovanadit⁸. *Groeneveld*³ hat kürzlich berichtet, daß Vanadinoxychlorid in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid zu der in Arsentrichlorid auflösbaren Verbindung $\text{PCl}_5 \cdot \text{VCl}_4$ führt, die als Tetrachlorophosphonium-Pentachlorovanadit formuliert wird: $\text{PCl}_4^+ \text{VCl}_5^-$. Nach Untersuchungen des Verfassers wird die Existenz dieses Stoffes allerdings in Frage gestellt⁹. Auch das in Arsentrichlorid solvobasische Nitrosylchlorid¹⁰ vermag nach *Groeneveld*³ mit Vanadintetrachlorid zusammenzutreten, wobei das oberhalb -30° instabile Nitrosonium-

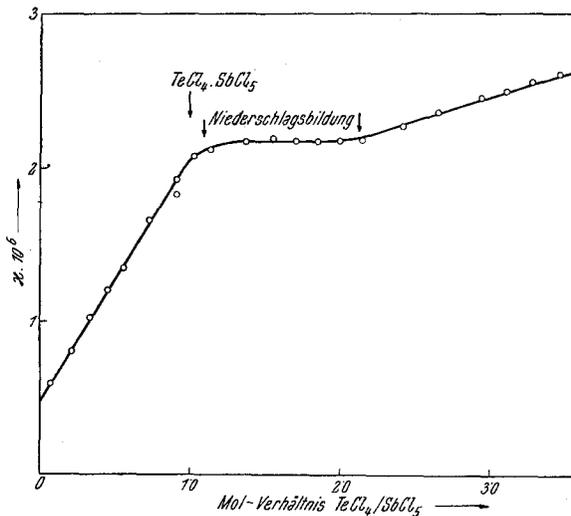


Abb. 3. Leitfähigkeitstiteration in Arsentrichlorid bei 18° .
Vorgelegt: 0,234 g SbCl_3 in 34 g AsCl_3 .
Titriert mit Tellurtetrachlorid.

Pentachlorovanadit entstehen soll. Dementsprechend sind auch die Versuche des Verfassers, diesen Stoff durch Umsetzungen in Arsentrichlorid zu erhalten, erfolglos gewesen⁹. Fügt man eine Lösung von Vanadintetrachlorid in Arsentrichlorid teilweise zu einer Lösung von Tellurtetrachlorid in Arsentrichlorid, so entsteht zunächst eine blaßgelbe Lösung, die auf die Gegenwart eines Stoffes zurückzuführen ist, der zwei Mole TeCl_4 pro Mol VCl_4 enthält $[(\text{TeCl}_3)_2\text{VCl}_6?]$. Bei weiterer Zugabe der dunkelroten VCl_4 -Lösung entsteht eine grüngelbe Lösung, die Stoffe der Zusammensetzungen $\text{VCl}_4 \cdot \text{TeCl}_4$ und $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{VCl}_4$ enthalten dürfte. Schließlich entsteht eine goldgelbe Lösung, die dann

⁹ V. Gutmann, unveröffentlicht.

¹⁰ V. Gutmann, J. Med. Fac. Baghdad 16, 132 (1953).

durch das überschüssige VCl_4 rotbraune Farbe annimmt. Es hat sich demnach die Solvosäure VCl_4 ähnlich wie die Solvosäure $SnCl_4$ gegenüber $TeCl_4$ verhalten.

Auf die Wiedergabe experimenteller Einzelheiten kann verzichtet werden, da sie an anderer Stelle ausführlicher behandelt wurden⁸. Die präparativen Untersuchungen in den Systemen $TeCl_4$ — $SnCl_4$ und $TeCl_4$ — PCl_5 sind noch nicht abgeschlossen. Über die Umsetzungen des Vanadin-IV-chlorids wird in Bälde ausführlicher berichtet werden.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. *Klemenc*, sei für die freundliche Unterstützung der Untersuchung besonders gedankt.