

# Das Solvosystem Phosphoroxchlorid. V<sup>1</sup>.

## Das Verhalten des Pyridins.

Von

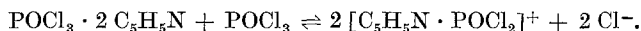
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. Juli 1954.)

Pyridin bildet mit Phosphoroxchlorid die in letzterem schwer lösliche Verbindung der Zusammensetzung  $\text{POCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . In hochverdünnter Lösung von Phosphoroxchlorid beträgt ihre Dissoziationskonstante bei 20°  $K_0 = 1,34 \cdot 10^{-4}$ . Auf Grund ihres Reaktionsvermögens mit anderen Elektrolyten des Solvosystems Phosphoroxchlorid wird ihr basischer Charakter (Chloridionendonor) gezeigt:



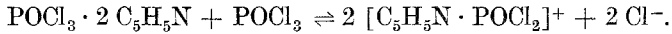
Die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid zeigt, daß dieses als Ampholyt in Phosphoroxchlorid aufzufassen ist.

Wegen der geringen Löslichkeit der in Phosphoroxchlorid unter basischer Reaktion dissoziierenden Stoffe<sup>2</sup> mußten ihre Ionenreaktionen in sehr stark verdünnten Lösungen studiert werden<sup>1</sup>. Auf der Suche nach anderen basischen Stoffen wurden nun organische Stickstoffbasen untersucht. Während z. B. Anilin oder Triäthylamin mit Phosphoroxchlorid zu vollkommen unlöslichen Produkten reagieren, zeigt die aus Pyridin und Phosphoroxchlorid entstehende Verbindung eine geringe Löslichkeit unter deutlicher elektrolytischer Dissoziation. Aus der Lösung bzw. Suspension kann eine Verbindung der Zusammen-

<sup>1</sup> IV.: V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **270**, 179 (1952).

<sup>2</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 279 (1952); bei den in dieser Arbeit dargestellten Abb. 1, 2 und 3 soll die auf der Abszisse aufgetragene Größe richtig „Millimole pro Mol  $\text{POCl}_3$ “ an Stelle von „Mol pro Mol  $\text{POCl}_3$ “ heißen.

setzung  $\text{POCl}_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  isoliert werden. Die weiße Verbindung ist sehr hygroskopisch. Das Reaktionsvermögen ihrer Lösungen in Phosphoroxychlorid steht im Einklang mit folgender Dissoziation, nach der sie sich in bezug auf Pyridin wie ein binärer Elektrolyt verhält:



Unter dieser Annahme wurden die Leitfähigkeitsmessungen ihrer Lösungen in Phosphoroxychlorid bei hoher Verdünnung zur Ermittlung der

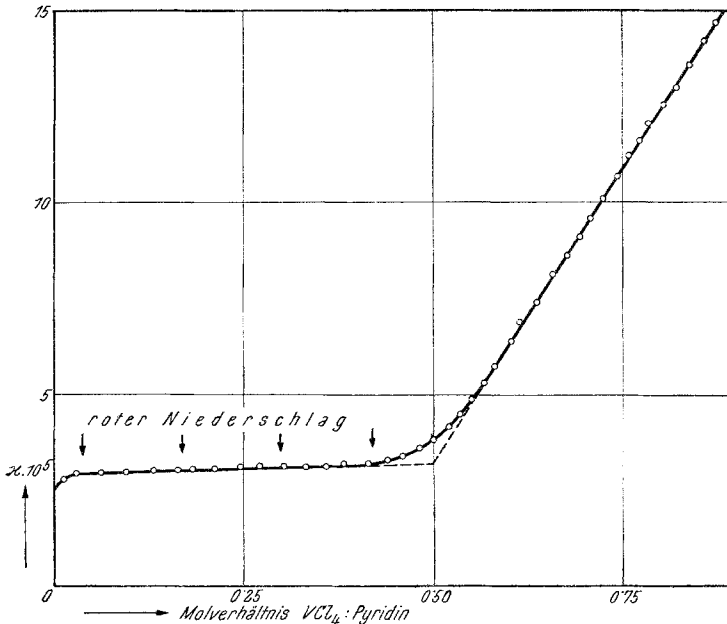


Abb. 1. Leitfähigkeitstiteration in Phosphoroxychlorid bei 20°. Vorgelegt: 0,0206 g Pyridin in 25 g  $\text{POCl}_3$ . Titriert mit 0,032 m  $\text{VCl}_4$ -Lösung in  $\text{POCl}_3$ .

Dissoziationskonstante ausgewertet. Demnach ergab sich nach der Methode von Fuoss<sup>3</sup> die Dissoziationskonstante bei 20° zu  $K_0 = 1,34 \cdot 10^{-4}$ .

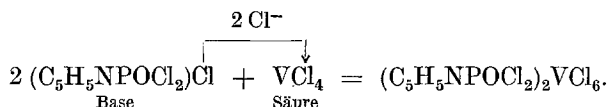
Nach diesem Dissoziationsgleichgewicht verhält sich Pyridin als Chloridionendonator. Da in Phosphoroxychlorid Säure-Basen-Reaktionen auf die Fundamentalreaktion der Chloridotropie zurückgeführt werden können<sup>4</sup> und in einem chloridotropen Solvosystem jeder Chloridionendonator als Base bezeichnet wird<sup>4</sup>, stellt Pyridin in Phosphoroxychlorid eine Base dar, die stärker ist als z. B. Ammoniak in Wasser.

Das basische Verhalten des Pyridins in Phosphoroxychlorid ergibt

<sup>3</sup> R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

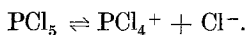
<sup>4</sup> V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem. **203**, 250 (1954).

sich aus seinem Reaktionsvermögen mit sauren Elektrolyten dieses Solvosystems. So entsteht mit dem zur Chloridionenaufnahme befähigten Vanadintetrachlorid<sup>5</sup> eine in Phosphoroxychlorid schwer lösliche Verbindung, die 2 Mole Pyridin je Mol Vanadintetrachlorid enthält (Abb. 1):



Ebenso werden Umsetzungen mit Antimonpentachlorid und Tantalpentachlorid beobachtet. Phosphoroxychlorid scheint daher ein geeignetes Solvens zur Bildung der noch unbekannt Chlorotantalate-V zu sein, worüber noch ausführlicher berichtet werden wird (Abb. 2).

Andererseits kann aber Pyridin in Phosphoroxychlorid auch mit Phosphorpentachlorid in Reaktion treten. Dieses ist bekanntlich ebenfalls zur Chloridionenabgabe (basische Reaktion) befähigt, da es mit Chloridionenakzeptoren, wie Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Titan-tetrachlorid und Bortrichlorid, zu Chlorokomplexen reagieren kann<sup>6, 7</sup>, die das (PCl<sub>4</sub>)<sup>+</sup>-Ion enthalten dürften:



Die Leitfähigkeit seiner Lösungen ist aber im Bereiche höherer Verdünnungen so gering, daß daraus seine Dissoziationskonstante nicht ermittelt werden konnte. Diese ist somit um mehrere Größenordnungen

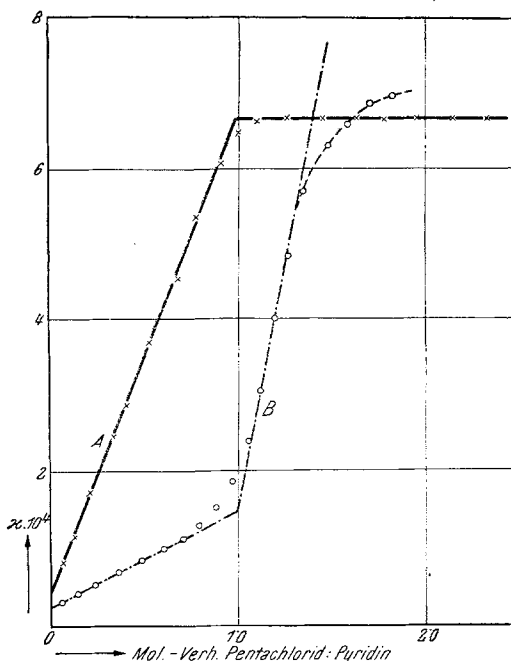


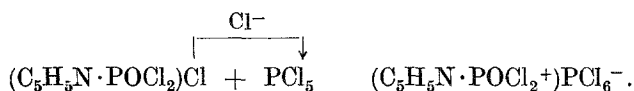
Abb. 2. Leitfähigkeitstitrations in Phosphoroxychlorid bei 20°. Kurve A: Vorgelegt: 0,0325 g Pyridin in 26 g POCl<sub>3</sub>. Titriert mit TaCl<sub>5</sub>. Kurve B: Vorgelegt: 0,093 g Pyridin in 26,5 g POCl<sub>3</sub>. Titriert mit PCl<sub>5</sub>.

<sup>5</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. 85, 286 (1954).

<sup>6</sup> W. L. Groeneveld, Rec. trav. chim. Pays-Bas 71, 1152 (1952).

<sup>7</sup> W. L. Groeneveld und A. P. Zuur, Rec. trav. chim. Pays-Bas 72, 617 (1953).

geringer als die des Pyridins in Phosphoroxychlorid. Daher ist es möglich, daß Phosphorpentachlorid gegenüber dem wesentlich stärker basischen Pyridin schwach saure Funktionen ausüben und mit diesem in Reaktion treten kann. Wird nämlich Pyridin in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid konduktometrisch titriert, so entsteht ein deutlicher Knickpunkt nach Zugabe gleich molarer Mengen (Abb. 2). Es kann angenommen werden, daß Phosphorpentachlorid in diesem Falle zunächst Chloridionen akzeptiert und sich demnach als Ampholyt in Phosphoroxychlorid verhält:



Da aber das Hexachlorophosphation sehr instabil ist<sup>8</sup> und im festen Zustand bisher nur im Kristall des festen Phosphorpentachlorids nachgewiesen werden konnte<sup>9</sup>, treten beim Entfernen des Solvens die Ionen nur unter Austritt von Phosphoroxychlorid zur Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{PCl}_5$  zusammen.

### Experimenteller Teil.

*Pyridin* wurde über KOH aufbewahrt und unmittelbar vor Gebrauch 2mal unter Ausschluß von Feuchtigkeit destilliert.

*Phosphoroxychlorid* wurde, wie früher beschrieben, gereinigt<sup>10</sup>.

*Darstellung der Verbindung  $\text{POCl}_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$* : Beim Hinzufügen von Pyridin zu  $\text{POCl}_3$  fällt ein weißer Stoff aus, der langsam an die Oberfläche steigt und daher nicht durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt werden kann. Beim Versuch der Vakuumfiltration in einer ähnlichen Anordnung, wie sie von *Lindqvist* und *Andersson*<sup>11</sup> verwendet wurde, konnten nur schlecht kristallisierende Produkte erhalten werden. Da beim Entfernen des Solvens im Vak. auch die weiße Verbindung teilweise überging, wurde seine Isolierung aus der Suspension von wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  versucht. Dieser wurde vor Gebrauch durch Destillation über  $\text{P}_2\text{O}_5$  entwässert. Verwendete man einen Überschuß  $\text{POCl}_3$  oder gleich molare Mengen Pyridin und  $\text{POCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$ , so wurden nach der Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß und Entfernen des Suspensionsmittels im Vak. ebenfalls schlecht kristallisierende Produkte erhalten, die der Zusammensetzung  $\text{POCl}_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  entsprachen. Das darüber hinausgehende Phosphoroxychlorid war also nicht zur Verbindungsbildung befähigt. Wurden nun die für diese Verbindung berechneten Mengen oder ein Überschuß an Pyridin verwendet, so entstanden Produkte derselben Zusammensetzung. Das rein weiße Produkt zeigt unter Ausschluß von Feuchtigkeit keinen Geruch nach  $\text{POCl}_3$ , unterliegt aber an feuchter Luft der Hydrolyse, wobei die Kristalle zerfließen. In Wasser geht die Verbindung unter Bildung von Phosphorsäure in Lösung.

<sup>8</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 583 (1952).

<sup>9</sup> D. Clark, H. M. Powell und A. F. Wells, J. Chem. Soc. London 1942, 642.

<sup>10</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 164 (1952).

<sup>11</sup> I. Lindqvist und L. H. Andersson, Acta Chem. Scand. 8, 128 (1954).

Zur Analyse wurde mit Wasser zersetzt, P nach der Molybdatmethode und Cl als AgCl bestimmt. Zur Pyridinbestimmung wurde eine andere Probe über NaOH der Destillation unterworfen, wobei Pyridin in eine vorgelegte 0,1 n HCl destillierte, die dann mit 0,1 n NaOH zurücktitriert wurde. Gef.: P 9,7, 10,0%; Cl 34,0, 34,2%, Pyridin 51,1, 50,7%; ber. für  $\text{POCl}_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : P 9,9, Cl 34,2 und Pyridin 50,8%.

*Leitfähigkeitsmessungen:* Ausführung und Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen sowie die Ausführung der konduktometrischen Titrationsen wie an anderer Stelle näher beschrieben<sup>12</sup>.

Herrn Professor *Klemenc* wird für die Förderung der Arbeit bestens gedankt.

---

<sup>12</sup> *V. Gutmann*, Mh. Chem. 85, 491 (1954).