

Komplexe Chloride V¹.

Verbindungen des Vanadin-IV-chlorids.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 14 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dez. 1953.)

Vanadin-IV-chlorid stellt in Jodmonochlorid, Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylechlorid und Sulphurylchlorid eine Solvosäure dar. Daher gelingt es, dieses in den genannten Solvosystemen mit Solvobasen zur Reaktion zu bringen, wobei Chlorokomplexe des Vanadin-IV-chlorids entstehen. Bei der konduktometrischen und präparativen Untersuchung der Umsetzungen zeigt es sich, daß der zum Hexachlorovanadit-IV führenden Komplexstufe (K. Z. 6) der Vorzug gegeben wird. Aber auch andere Chlorokomplexe sind nachweisbar. Als Solvobasen wurden verwendet: Tetramethylammoniumchlorid, Zinkchlorid, Quecksilber-II-chlorid, Aluminiumchlorid, Phosphor-V-chlorid und Tellur-IV-chlorid. Auf diesem Wege sind Chlorokomplexe folgender Zusammensetzungen nachgewiesen oder erhalten worden: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{VCl}_8$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{VCl}_7$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{VCl}_6$, $(\text{CH}_3)_4\text{NVCl}_5$, ZnVCl_6 , $(\text{ZnCl})_2\text{VCl}_6$, HgVCl_6 , $(\text{HgCl})_2\text{VCl}_6$, $\text{AlCl}_2\text{VCl}_5$, $(\text{PCl}_4)_2\text{VCl}_6$, $(\text{PCl}_4)_3\text{VCl}_7$ und $(\text{TeCl}_3)_2\text{VCl}_6$. Die angegebenen Formulierungen sind hauptsächlich auf Grund der Leitfähigkeitsdiagramme angenommen worden.

1. Einleitung.

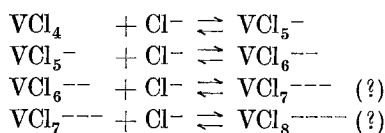
In der Literatur finden sich keine Angaben über Verbindungen des äußerst hygroskopischen Vanadin-IV-chlorids vor. Nachdem Solvoneutralisationen in Bromtrifluorid zur Darstellung zahlreicher Fluorokomplexe führten², darunter zur Auffindung der Hexafluorovanadate³,

¹ IV.: V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 583 (1952).

² V. Gutmann, Angew. Chem. **62**, 312 (1950).

³ H. J. Emeléus und V. Gutmann, J. Chem. Soc. London **1949**, 2979.

war es naheliegend, entsprechende Untersuchungen über die in chloridotropen Solvosystemen⁴ aufgefundenen Solvoneutralisationsreaktionen⁵ in Angriff zu nehmen. Als chloridotrope Solvosysteme wurden im Rahmen der vorliegenden Untersuchung Jodmonochlorid⁶, Arsenrichlorid⁷, Phosphoroxychlorid^{8, 9}, Thionylchlorid¹⁰ und Sulphurylchlorid¹¹ verwendet. Allen Umsetzungen des Vanadin-IV-chlorids in diesen Lösungen liegt seine solvosaurer Natur zugrunde, da es sich als Chloridionenakzeptor erweist:



Da sich außer den alkaliähnlichen Chloriden (Tetramethylammoniumchlorid) auch andere wasserfreie Chloride, wie Zinkchlorid, Quecksilber-II-chlorid, Aluminiumchlorid, Tellur-IV-chlorid und Phosphor-V-chlorid in den untersuchten Solvosystemen als Solvobasen verhalten können (Chloridionendonoren), entstehen durch Umsetzung (Solvoneutralisation) mit solvosauerm Vanadin-IV-chlorid die entsprechenden Chlorokomplexe, die im folgenden erstmalig beschrieben werden.

2. Ausführung der Untersuchungen.

a) *Reindarstellung der Lösungsmittel:* Jodmonochlorid wurde durch direkte Vereinigung der Elemente unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhalten und durch fraktionierte Kristallisation in geschlossenen Systemen gereinigt. Die Leitfähigkeit der verwendeten Präparate betrug bei 40° $\kappa = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Arsenrichlorid wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation in Schlifffapparaturen gereinigt und nur der bei 130,2° übergehende Anteil der Vakuumdestillation über blankem Natrium

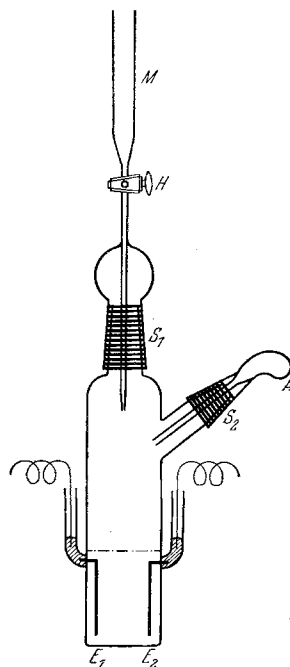


Abb. 1. Anordnung zur konduktometrischen Titration in Arsenrichlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid und Sulphurylchlorid. S_1 und S_2 Normalschliffe, M Mikrobürette, E_1 und E_2 Platinelektroden, A Ansatz zum Hinzufügen vorher gewogener fester Stoffe.

⁴ V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem., im Druck.

⁵ H. Spandau und V. Gutmann, Angew. Chem. **64**, 93 (1952).

⁶ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **264**, 151 (1951).

⁷ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

⁸ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **269**, 279 (1952).

⁹ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **270**, 179 (1952).

¹⁰ H. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. Chem. **270**, 201 (1952).

¹¹ V. Gutmann, Manuskript in Vorbereitung.

unterworfen. Die dabei übergehende Mittelfraktion wurde direkt in das Leitfähigkeitsgefäß eindestilliert. Spezifisches Leitvermögen bei 20°: 4,5 bis $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Reinigung des Phosphoroxychlorids erfolgte durch 2malige fraktionierte Destillation, wonach die zwischen 106 und 106,8° übergegangene Fraktion über Na fraktioniert wurde¹². Das Leitvermögen der Präparate schwankte zwischen $7 \cdot 10^{-7}$ und $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20°.

Thionylchlorid wurde über Leinöl fraktioniert destilliert¹⁰. Anschließend destillierte man über Phosphor-V-oxyd und erhielt ein Produkt, dessen spez. Leitvermögen zwischen $7 \cdot 10^{-9}$ und $6 \cdot 10^{-8}$ bei 20° lag.

Durch fraktionierte Destillation von analysenreinem Sulphurylchlorid wurde ein farbloses Produkt mit einer Eigenleitfähigkeit von $\kappa = 5 \cdot 10^{-8}$ bei 20° gewonnen. Dieses färbte sich beim Aufbewahren unter Feuchtigkeitsausschluß langsam schwach gelblich, aber ohne wesentliche Änderung der Eigenleitfähigkeit.

b) Reindarstellung der Reaktionspartner: Vanadin-IV-chlorid erhielt man durch direkte Chlorierung von Vanadinpulver, wobei das in der gekühlten Vorlage aufgefangene Tetrachlorid auch Chlor gelöst enthielt. Dieses wurde durch vorsichtiges Abpumpen an der Ölpumpe entfernt und die hinterbleibende dunkelbraune Flüssigkeit durch 2malige Kondensation im Vak. gereinigt. Um bei seiner Aufbewahrung eine teilweise Zersetzung zu verringern, wurden

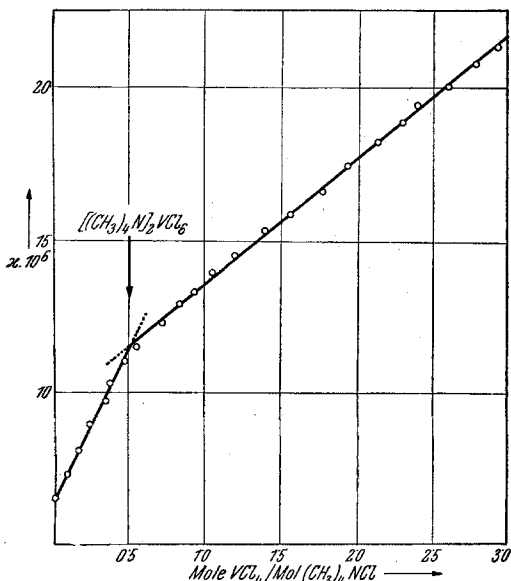


Abb. 2. Leitfähigkeitstiteration in Phosphoroxychlorid bei 18°.

Vorgelegt: 8,2 mg $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in 26 g POCl_3 . Titriert mit 0,29 m VCl_4 -Lösung in POCl_3 .

den sofort Lösungen in den entsprechenden Lösungsmitteln hergestellt, die in mit Schliffkappenverschluß versehenen Glasgefäßen aufbewahrt und zu Titrationen verwendet wurden.

Tellur-IV-chlorid wurde durch Chlorierung des Metalles gewonnen und im Vak. durch Sublimation gereinigt. Tetramethylammoniumchlorid, das vom I. Chemischen Universitätsinstitut überlassen wurde, wurde aus absol. Alkohol umkristallisiert und im Vak. vom Solvens befreit. Die übrigen Chloride waren käufliche Präparate hohen Reinheitsgrades: AlCl_3 pro synthese, PCl_5 p. a., HgCl_2 p. a. und ZnCl_2 p. a.

c) Ausführung der Leitfähigkeitstiterationen: Abb. 1 zeigt das Leitfähigkeitsgefäß mit Mikrobürette. Die mit zylinderförmigen Platinelektroden ausgestattete Zelle wurde nach sorgfältiger Reinigung im Vak. bei 130° entgast und getrocknet. Nachdem in A eine gewogene Menge des zu titrierenden,

¹² V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 164 (1952).

wasserfreien festen Chlorids eingebracht worden war, wurde *A* über *S*₂ mit dem Leitfähigkeitsgefäß verbunden und letzteres über *S*₁ an das Vak. angeschlossen. Nach dem Evakuieren wurde die Zelle mit flüssiger Luft gekühlt und das betreffende Solvens direkt in die Zelle einkondensiert. Nach dem Aufschmelzen des Solvens wurde die Anordnung mit trockenem N₂ gefüllt, das Leitgefäß abgenommen, mit der Schließkappe verschlossen und die Anfangsleitfähigkeit des Solvens gemessen.

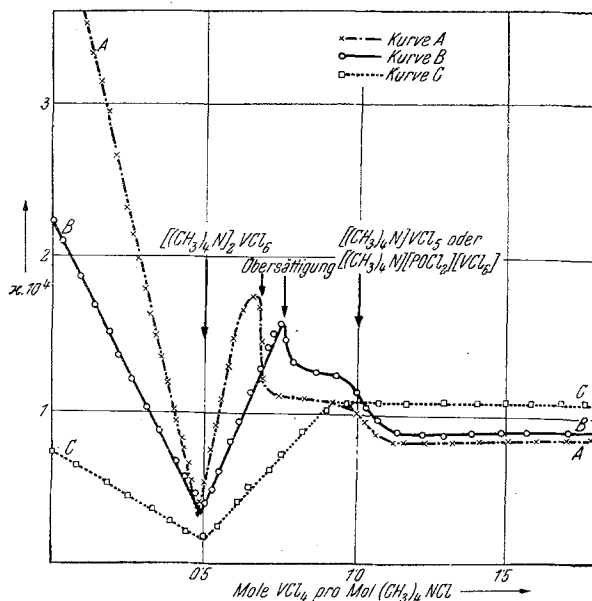


Abb. 3. Leitfähigkeitstitrations in Thionylchlorid bei 20°:

Kurve A: Vorgelegt: 79,2 mg (CH₃)₄NCl in 24 g SOCl₂. Titriert mit 0,27 m VCl₄-Lösung in SOCl₂.
 Kurve B: Vorgelegt: 40,7 mg (CH₃)₄NCl in 24 g SOCl₂. Titriert mit 0,27 m VCl₄-Lösung in SOCl₂.
 Kurve C: Vorgelegt: 10,8 mg (CH₃)₄NCl in 24 g SOCl₂. Titriert mit 0,11 m VCl₄-Lösung in SOCl₂.

Die Widerstandsmessung erfolgte mit Hilfe eines *Philips*-Philoskops, Type GM 4140, das uns von Herrn Prof. *Nowotny* zur Verfügung gestellt wurde. Alle Messungen erfolgten bei konstanter Temp. (Wasserthermostat). Durch Drehen des Ansatzes *A* an *S*₂ des Leitfähigkeitsgefäßes wurde nun das darin enthaltene Chlorid in die Lösung eingeworfen, durch leichtes Schütteln des Gefäßes in Lösung gebracht und die Leitfähigkeit gemessen. Die Mikrobürette *M* war gegen das Eindringen von Feuchtigkeit durch ein Röhrchen mit Silikagel geschützt und enthielt die kurz vorher hergestellte Lösung des Reaktionspartners in demselben Lösungsmittel. Sie wurde rasch auf den Schließ *S*₁ aufgesetzt und sodann mit der Titration begonnen, wobei jeweils durch leichtes Schütteln der Anordnung mit der Hand Konzentrationsgleichheit erreicht wurde und durch gelegentliches kurzes Lüften bei *S*₂ Druckunterschiede ausgeglichen wurden. Die Untersuchungen wurden in einem Raum ausgeführt, dessen Raumtemp. um maximal 0,5° von der Thermostattemp. abwich, um eine rasche Titration ohne störende Temperatureffekte zu ermöglichen.

Präparative Untersuchungen.

Diese wurden nach den üblichen Methoden ausgeführt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden die beiden getrennt hergestellten Lösungen vereinigt. Entstand ein unlösliches Reaktionsprodukt, so wurde dieses durch Zentrifugieren in mit Schliffkappenverschluß versehenen Röhrchen vom Solvens getrennt. Resultierte eine Lösung, so wurde das Solvens im Vak. bei Raumtemp. abgedampft und der Rückstand bis zur Erreichung konstanten Gewichtes weiter evakuiert. In manchen Fällen (hoher Zersetzungsdruck der entstehenden Verbindung) wurde die Entfernung des Solvens bei 2 oder 4 Torr vorgenommen.

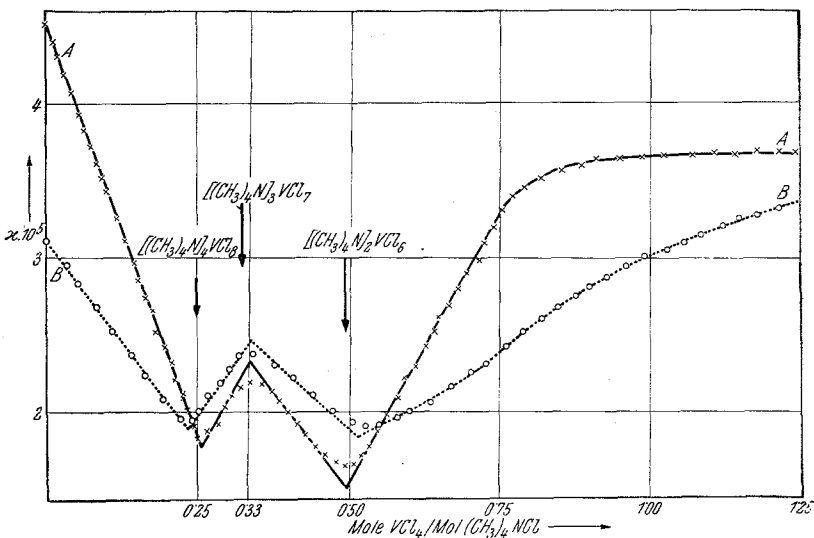


Abb. 4. Leitfähigkeitstitrations in Sulphorylchlorid bei 18°.

Kurvenzug A: Vorgelegt: 23 mg $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in 25 g SO_2Cl_2 . Titriert mit 0,046 m VCl_4 -Lösung in SO_2Cl_2 .
 Kurvenzug B: Vorgelegt: 17 mg $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in 25 g SO_2Cl_2 . Titriert mit 0,046 m VCl_4 -Lösung in SO_2Cl_2 .

Analytische Untersuchungen.

Die Stoffe wurden in Schliffgefäßen in Wasser oder verd. Natriumhydroxyd gelöst und zur Bestimmung der einzelnen Ionen meist aliquote Teile verwendet. Vanadin wurde stets durch Titration mit KMnO_4 in H_2SO_4 -saurer Lösung bestimmt, wobei man nach Reduktion der oxydierten Lösung mit SO_2 und Verkochen des letzteren den Vorgang beliebig oft wiederholen konnte. Chlor wurde durch Fällung als Silberchlorid und Phosphor nach der Ammoniummolybdatmethode bestimmt.

3. Chlorokomplexe mit Alkali- und alkaliähnlichen Chloriden.

Schon bei der konduktometrischen Titration einer Lösung von Vanadin-IV-chlorid in geschmolzenem Jodmonochlorid mit solvobasischem Alkali-chlorid ergab sich ein sehr unscharfer Knickpunkt bei der Zusammen-

setzung K_2VCl_6 . Die präparativen Untersuchungen führten jedoch zu Vanadintetrachlorid, das sich in Tetrachlorkohlenstoff löste und zu Kaliumdichlorohypojodit, das in diesem unlöslich war. Es zeigt dies, daß der im Leitfähigkeitsdiagramm angedeutete Chlorokomplex entweder praktisch vollständig in der Lösung solvolysiert vorliegt oder durch Tetrachlorkohlenstoff zersetzt wird.

In wasserfreiem Phosphoroxychlorid ist Vanadin-IV-chlorid ein relativ guter Leiter des elektrischen Stromes. Seine Lösung ist tief dunkelrot

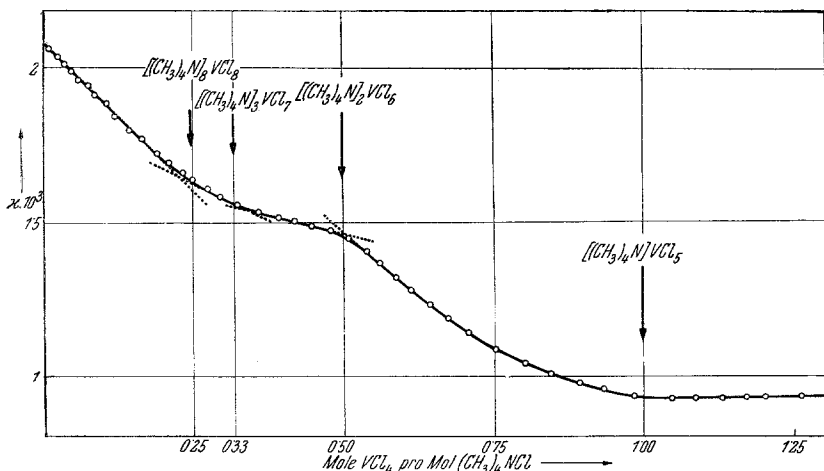
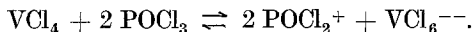
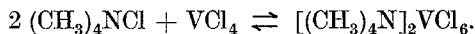


Abb. 5. Leitfähigkeitstitration in wasserfreiem Arsenrichlorid: (18°).
Vorgelegt: 80 mg $(CH_3)_4NCl$ in 35 g $AsCl_3$. Titriert mit 0,23 m VCl_4 -Lösung in $AsCl_3$.

und schon bei sehr geringen Konzentrationen für das Licht undurchlässig. Das Leitvermögen scheint im wesentlichen auf folgendem Dissoziationsvorgang zu beruhen:



Bei seinen Umsetzungen mit Solvobasen in Phosphoroxychlorid zeigt sich nämlich bevorzugt die Hexachlorovanadit-Stufe. Abb. 2 zeigt das Leitfähigkeitsdiagramm bei der Reaktion mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid, die entsprechend folgender Gleichung erfolgt:



Bei der Zusammensetzung des Pentachlorovanadites (Mol-Verh. 1 : 1) kann im Gegensatz zu den Verhältnissen in Arsenrichlorid keine Änderung des Ganges der Leitfähigkeit festgestellt werden. Wegen der geringen Löslichkeit der Solvobase in Phosphoroxychlorid¹³ ist die Reaktion nur

¹³ V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 279 (1952).

im stark verdünnten Bereich untersucht und von einer präparativen Überprüfung abgesehen worden.

In wasserfreiem Thionylchlorid ist sowohl die Bildung von Hexachlorovanadit als auch die einer als Pentachlorovanadit oder eines solvosäuren Salzes formulierbaren Verbindung feststellbar.

Bei Titration der solvobasischen Auflösung mit VCl_4 bei verschiedenen Konzentrationen tritt stets das dem Hexachlorovanadit entsprechende

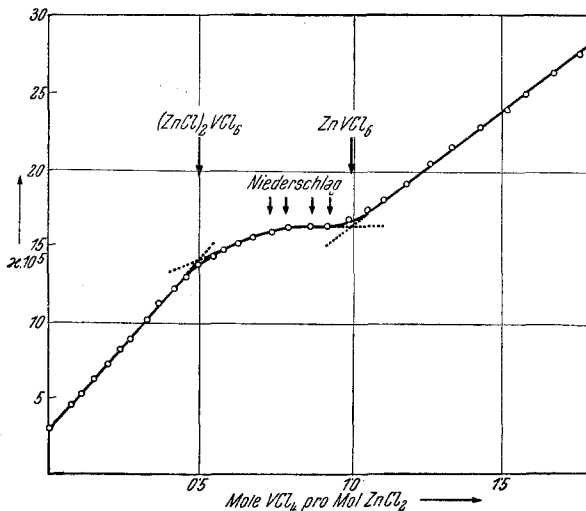


Abb. 6. Leitfähigkeitstiteration in Phosphoroylchlorid bei 19°. Vorgelegt: 50,6 mg $ZnCl_2$ in 25 g $POCl_3$. Titriert mit 0,29 n VCl_4 -Lösung in $POCl_3$.

Leitfähigkeitsminimum auf (Abb. 3). Sodann erfolgt ein steiler Anstieg, dem plötzlich ein fast senkrechter Abfall folgt. Da dieser bei sehr kleinen Konzentrationen nicht mehr feststellbar ist und eine konzentrationsabhängige Lage aufweist, dürfte es sich hierbei um Übersättigungserscheinungen handeln. Erst nach Überschreiten der einem Pentachlorovanadit oder solvosäurem Hexachlorovanadit entsprechenden Zwischenstufe beginnt der auf dem überschüssigen VCl_4 beruhende, beinahe lineare Leitfähigkeitsverlauf. Die Realität der letzten Stufe ergibt sich auch bei der Titration einer vorgelegten VCl_4 -Lösung mit $(CH_3)_4NCl$. Hier wird bei geringen Konzentrationen ein Leitfähigkeitsanstieg mit einem Maximum beim Molverhältnis 1:1 (Pentachlorovanadit oder solvosäures Salz) und später ein flaches Minimum beim Molverhältnis 2:1 (Hexachlorovanadit) aufgefunden.

In wasserfreiem Sulphurylchlorid bildet Vanadin-IV-chlorid bei geringer Konzentration eine goldgelbe, schwach dissoziierte Lösung, während Tetramethylammoniumchlorid bei sehr geringer Löslichkeit eine etwas besser dissoziierte, zart blaßgelbe Lösung bildet. Bei Zugabe eines Tropfens der Vanadinchloridlösung zu letzterer entsteht eine tief weinrot gefärbte Lösung, aus der bei weiterer Zugabe ein sehr fein verteilter

weinroter Niederschlag ausfällt, der 4 Tetramethylammoniumchlorid pro Vanadin-IV-chlorid enthält. Die Bildung dieses Stoffes stellt sich im Leitfähigkeitsdiagramm als das erste Minimum dar (Abb. 4).

Es besteht die Möglichkeit, daß es sich dabei um Octochlorovanadit handelt. Wohl ist die Koordinationszahl 8 beim Vanadin gegenüber Chlor nicht beobachtet worden, doch hätte dieses Ion sein Analogon in den sich vom vierwertigen Molybdän und Wolfram ableitenden Cyano-komplexen¹⁴, die als $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ formuliert werden und zu den sehr beständigen Verbindungen zählen. Strukturelle Unter-

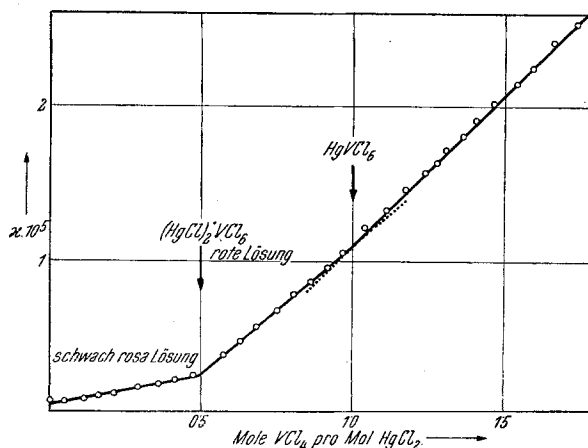


Abb. 7. Leitfähigkeitstitration in Phosphoroxychlorid bei 20°. Vorgelegt: 47 mg HgCl_2 in 25 g POCl_3 . Titriert mit 0,062 m VCl_4 -Lösung in POCl_3 .

suchungen haben ergeben, daß in ihnen tatsächlich die Koordinationszahl 8 auftritt¹⁵. Des weiteren ist die K.-Z. 8 in Fluorokomplexen des Niobs und Tantals bekannt^{16, 17} und die Theorie von *Racah*¹⁸ erörtert worden. Eine Klärung dieser Frage wird aber ohne Strukturaufklärung nicht zu erwarten sein.

Bei weiterer Zugabe von Vanadin-IV-chlorid-Lösung geht der Leitfähigkeitsverlauf bei der Zusammensetzung $\text{VCl}_4 \cdot 3(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ durch

¹⁴ R. C. Young, J. Amer. Chem. Soc. 54, 4515 (1932). — O. Olsson, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 917 (1914); Z. anorg. Chem. 88, 49 (1914). — A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. 54, 97 (1907). — W. R. Bucknall und W. Wardlaw, J. Chem. Soc. London 1927, 2981. — F. Hölzl und G. I. Xenakis, Mh. Chem. 48, 689 (1927).

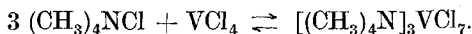
¹⁵ J. L. Hoard und H. H. Nordsieck, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2853 (1939).

¹⁶ J. L. Hoard und W. J. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 63, 11 (1941).

¹⁷ A. W. Laubengayer und C. J. Polzer, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3264 (1941).

¹⁸ C. Racah, J. Chem. Physics 11, 214 (1943).

ein Maximum. Hierbei sei die Vermutung ausgesprochen, daß es sich um ein Heptachlorovanadit-Ion handelt:



Die Koordinationszahl 7 wird bekanntlich in Fluorokomplexen des Niobs, Tantals, Zirkoniums und Hafniums angetroffen, deren Strukturklärung dieselbe bestätigt hat^{19,20}. Nach erfolgter Bildung dieser Zwischenstufe fällt bei weiterem Zusatz von Vanadin-IV-chlorid die Leitfähigkeit zum Hexachlorovanadit ab, um sodann ohne deutliche

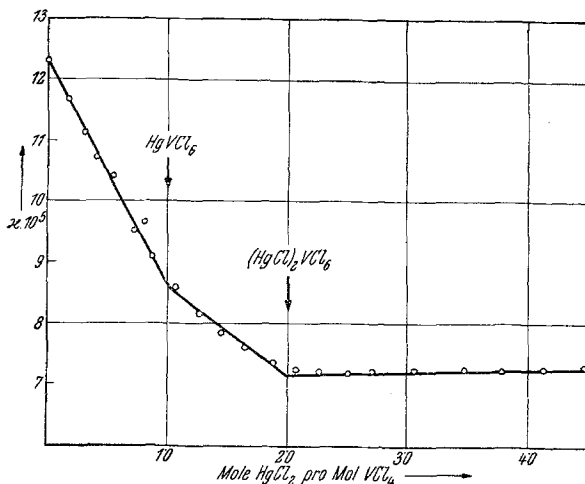


Abb. 8. Leitfähigkeitstiteration in Phosphorylchlorid bei 20°. Vorgelegt: 47,4 mg VCl_4 in 30 g POCl_3 . Titriert mit HgCl_2 .

Knickpunkte anzusteigen. Die Bildung eines Pentachlorovanadits konnte also in Sulphurylchlorid nicht festgestellt werden.

Weniger scharf, aber deutlich erkennbar sind dieselben Verbindungen bei der Verfolgung der Umsetzungen in wasserfreiem Arsentrichlorid, wobei außerdem die schon früher aufgefundene Pentachlorovanadit-Stufe⁷ nachweisbar ist.

Während Hexachlorovanadit im Leitfähigkeitsdiagramm bei der Titration von VCl_4 in AsCl_3 mit der Solvobase verschleiert wird⁷, wird seine Bildung bei der Titration der vorgelegten Solvobase mit VCl_4 -Lösung offenbar. Auch die Entstehung von Octo- und Hepta-Chlorovanadit wird durch Richtungsänderungen im Leitfähigkeitsdiagramm angezeigt (Abb. 5).

¹⁹ J. L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1252 (1939).

²⁰ G. C. Hampson und L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2702 (1938).

4. Umsetzungen mit Zink-chlorid und Quecksilber-II-chlorid.

Die wasserfreien Chloride von Zink und Quecksilber-II sind unter mäßiger elektrolytischer Dissoziation in Phosphoroxychlorid⁸ ein wenig löslich. Hinweise auf das solvobasische Verhalten des Zinkchlorids erbrachten seine Umsetzungen mit Solvosäuren desselben Systems, wie Antimon-V-chlorid und Zinn-IV-chlorid, allerdings jeweils unter Bildung

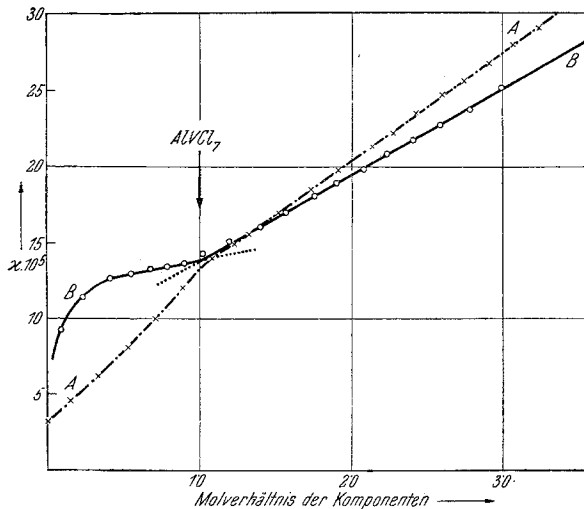


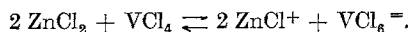
Abb. 9. Leitfähigkeitstitrations in Phosphoroxychlorid bei 19°.

Kurve A: Vorgelegt: 34 mg VCl_4 in 26 g $POCl_3$. Titriert mit $AlCl_3 \cdot POCl_3$.

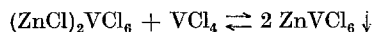
Kurve B: Vorgelegt: 8,6 mg $AlCl_3 \cdot POCl_3$ in 25 g $POCl_3$. Titriert mit 0,032 m VCl_4 -Lösung in $POCl_3$.

unlöslicher Reaktionsprodukte⁹. Eine Bestätigung seines solvobasischen Verhaltens liefert nun seine Umsetzung mit Vanadin-IV-chlorid, wobei Verbindungen der Zusammensetzungen $VCl_4 \cdot 2 ZnCl_2$ und $ZnCl_2 \cdot VCl_4$ in der Lösung entstehen.

Abb. 6 zeigt, daß bei der Titration von $ZnCl_2$ mit VCl_4 in $POCl_3$ die Leitfähigkeit zunächst ansteigt, wobei folgende Ionen in der Lösung angenommen werden:



Bei weiterer Zugabe der Solvosäure wird ein wesentlich schwächerer und schließlich überhaupt kein weiterer Leitfähigkeitsanstieg beobachtet, da Zinkhexachlorovanadit ausfällt:



Erst nach erfolgter Bildung dieses Stoffes steigt das Leitvermögen entsprechend dem überschüssigen VCl_4 wieder an.

Ähnlich erfolgt die Umsetzung des Quecksilber-II-chlorids in Phosphoroxychlorid. Es besteht sowohl die nur schlecht leitende Verbindung Hg_2VCl_8 , die wahrscheinlich als $(\text{HgCl})_2\text{VCl}_6$ zu formulieren sein wird, als auch die besser leitende Verbindung HgVCl_6 (Abb. 7 und 8). Keine der im Leitfähigkeitsdiagramm aufscheinenden Verbindungen konnte isoliert werden, da die Verbindungen einen hohen Zersetzungsdruck haben dürften.

Obwohl Zinkchlorid und Quecksilber-II-chlorid auch in Thionylchlorid schwach solvobasische Funktionen ausüben¹⁰, erfolgen in diesem Solvens keine Umsetzungen mit Vanadin-IV-chlorid.

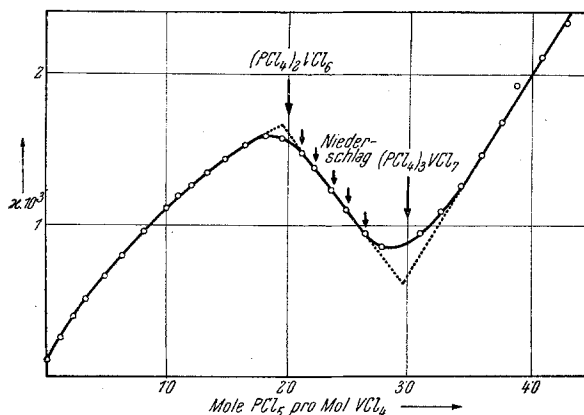


Abb. 10. Leitfähigkeitstiteration in Arsenrichlorid bei 20°. Vorgelegt: 210 mg VCl_4 in 32 g AsCl_3 . Titriert mit PCl_5 .

5. Die Umsetzung mit Aluminiumchlorid.

Aluminiumchlorid ist in wasserfreiem Arsenrichlorid und Sulphurylchlorid kaum löslich. In wasserfreiem Thionylchlorid reagiert es einwandfrei als Solvosäure¹⁰ und kann daher mit dem gleichfalls solvosäuren Vanadin-IV-chlorid nicht zur Reaktion gebracht werden. Hingegen war es nicht klar, welche Ionen in Aluminiumchloridlösungen in Phosphoroxychlorid vorliegen und welche Funktion der aus der Lösung isolierbaren Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ zukommt⁸. Ihre Lösung in Phosphoroxychlorid kann nämlich mit den Solvosäuren Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid unter Bildung unlöslicher Reaktionsprodukte umgesetzt werden, nicht aber mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid. Bei der Umsetzung mit Vanadin-IV-chlorid entsteht eine klare Lösung, die tiefrot gefärbt ist. Die bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführten Leitfähigkeitstiterationen zeigen bei der Zusammensetzung AlVCl_7 einen Knickpunkt. Präparative Untersuchungen zeigten, daß dieser in Phos-

phoroxchlorid überaus reichlich lösliche Stoff die Zusammensetzung $\text{AlVCl}_7 \cdot \text{POCl}_3$ hat, der als Solvat, nicht aber als solvosaurer Salz aufgefaßt wird. Seiner Bildungsweise entsprechend, darf vorläufig die Struktur $\text{AlCl}_2^+ \cdot \text{VCl}_5^-$ vorgeschlagen werden.

Stellt man eine Lösung her, die die Reaktionspartner im Molverhältnis 1 : 1 enthält und entfernt das Solvens im Vak. bei Zimmertemp., so gehen gewisse Mengen VCl_4 über, da die Verbindung einen relativ hohen Dissoziationsdruck hat. Bei einem Druck von 1 bis 2 Torr treten aber praktisch keine Verluste an VCl_4 auf und es entsteht ein in POCl_3 überaus reichlich löslicher,

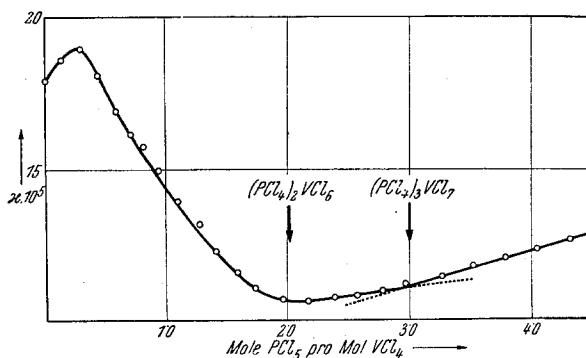


Abb. 11. Leitfähigkeitstiteration in Phosphoroxchlorid bei 20°. Vorgelegt: 151 mg VCl_4 in 26 g POCl_3 . Titriert mit PCl_5 .

leuchtend roter fester Körper (gef. V 10,8%, P 6,2%, Cl 73,0%; ber. für $\text{AlVCl}_7 \cdot \text{POCl}_3$: V 10,5, P 6,5 und Cl 73,1%). Sollte diese Verbindung ein solvosaurer Salz, das ist $\text{AlCl}_2\text{POCl}_2\text{VCl}_6$ sein, so wäre durch Zugabe eines zweiten Moles der Solvobase AlCl_3 ein neutrales Solvosalz zu erwarten. Dieses ist weder im Leitfähigkeitsdiagramm, noch bei präparativen Versuchen nachweisbar. Es entsteht dabei ein Gemisch von rotem $\text{AlVCl}_7 \cdot \text{POCl}_3$ und weißem $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ (gef. Äquiv.-Gew. 775; V 6,8%, P 8,2%; ber. für $\text{AlVCl}_7 \cdot \text{POCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$: Äquiv.-Gew. 766, V 6,5% und P 8,1%).

6. Umsetzungen mit Phosphorpentachlorid.

*Groeneveld*²¹ beschreibt die Verbindung $\text{PCl}_5 \cdot \text{VCl}_4$, die sowohl durch Umsetzung von Vanadinpentoxyd mit der 7fachen molaren Menge Phosphorpentachlorid im *Carius*-Rohr als auch durch Reaktion einer Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxchlorid mit Vanadinoxytrichlorid entstehen soll. In beiden Fällen sollte also eine Reduktion des ursprünglich fünfwertigen Vanadins zur vierwertigen Stufe, sowie vollkommener Ersatz des relativ fest am Vanadin gebundenen Sauerstoffes durch Chlor mit Hilfe von Phosphor-V-chlorid erfolgt sein. Setzt man

²¹ W. L. Groeneveld, Diss. Leiden (1953).

aber Vanadin-IV-chlorid mit Phosphor-V-chlorid in chloridotropen Solvosystemen um, so erhält man in keinem Falle die von *Groeneveld* beschriebene Verbindung $\text{VCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, sondern solche der Zusammensetzungen $\text{VCl}_4 \cdot 2 \text{PCl}_5$ und $\text{VCl}_4 \cdot 3 \text{PCl}_5$.

Die solvobasische Natur des Phosphor-V-chlorids in wasserfreiem Arsen-III-chlorid ist durch seine Umsetzung mit solvosauerm Titan-IV-chlorid¹ und in Phosphoroxychlorid durch Reaktion mit mehreren Solvosäuren gezeigt worden²²:

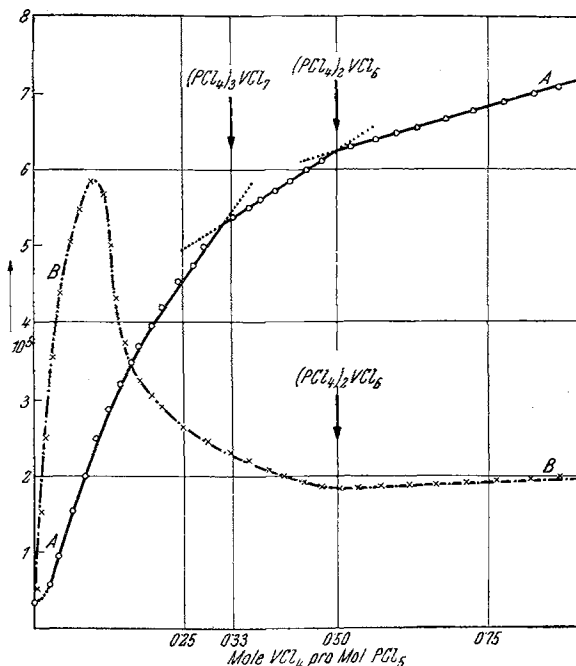


Abb. 12. Leitfähigkeitstitrations in Phosphoroxychlorid und in Thionylchlorid bei 20°. Kurve A: Vorgelegt: 36,7 mg PCl_5 in 25 g POCl_3 . Titriert mit 0,032 m VCl_4 -Lösung in POCl_3 . Kurve B: Vorgelegt: 130 mg PCl_5 in 25 g SOCl_2 . Titriert mit 0,27 m VCl_4 -Lösung in SOCl_2 .

Die amphotere Natur des Phosphorpentachlorids in Thionylchlorid¹⁰ gestattet ebenfalls seine Reaktion mit Solvosäuren. Die durch Solvoneutralisationen in den genannten Solvosystemen entstehende Verbindung $\text{VCl}_4 \cdot 2 \text{PCl}_5$ ist in allen verwendeten Lösungsmitteln löslich, die Verbindung $\text{VCl}_4 \cdot 3 \text{PCl}_5$ in Arsentrichlorid unlöslich. Formuliert man

²² W. L. *Groeneveld* und A. P. *Zuur*, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 72, 617 (1953).

erstere entsprechend ihrer Bildungsweise als Tetrachlorophosphonium-Hexachlorovanadit $(\text{PCl}_4)_2\text{VCl}_6$, so wird man letztere als Heptachlorovanadit auffassen können. Die relativ hohe Koordinationszahl, die wir auch in einer Verbindung mit Tetramethylammoniumchlorid vermutet haben (siehe oben), wird hier offenbar durch das relativ große PCl_4^+ -Ion stabilisiert, ähnlich, wie ja dieses das sonst unbekannte Hexachlorophosphat-Ion, nämlich im Kristall von Phosphorpentachlorid, zu stabilisieren vermag $(\text{PCl}_4^+ \cdot \text{PCl}_6^-)$.

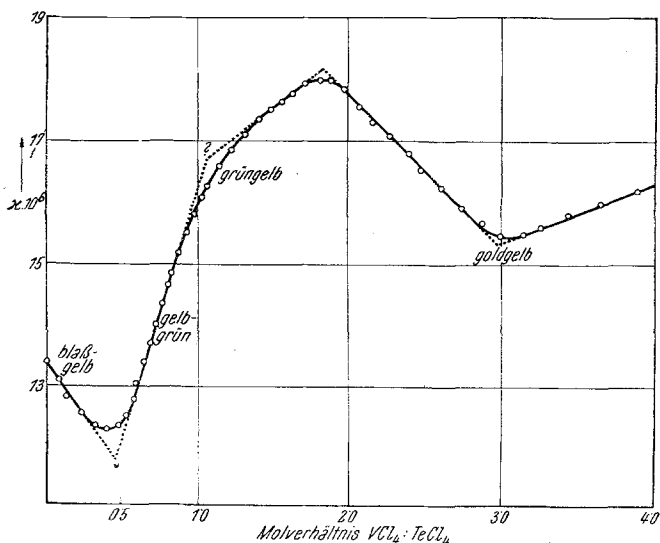
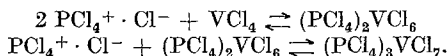


Abb. 13. Leitfähigkeitstitration in Arsenichlorid bei 20°. Vorgelegt: 48 mg TeCl_4 in 35 g AsCl_3 . Titriert mit 0,2 m VCl_4 -Lösung in AsCl_3 .

Titriert man eine (solvosaur) Auflösung von VCl_4 in AsCl_3 mit PCl_5 , so tritt im Leitfähigkeitsverlauf ein der Zusammensetzung $(\text{PCl}_4)_2\text{VCl}_7$ entsprechendes Maximum und nach erfolgter Niederschlagsbildung ein die Zusammensetzung $(\text{PCl}_4)_3\text{VCl}_7$ anzeigendes Minimum auf (Abb. 10). Bei der Zusammensetzung $\text{PCl}_5 \cdot \text{VCl}_4$ wird kein eindeutiger Knickpunkt angetroffen.



Es würde also beim Zutreffen obiger Formulierung das Hexachlorovanadit-ion noch saure Funktionen ausüben und von der Solvobase PCl_5 ein weiteres Chloridion akzeptieren können.

In wasserfreiem POCl_3 ist $(\text{PCl}_4)_2\text{VCl}_6$ nur in stark verd. Lösungen stärker elektrolytisch dissoziiert (Anstieg in Abb. 11). Auch hier wird kein der Zusammensetzung $\text{PCl}_5 \cdot \text{VCl}_4$ entsprechender Knickpunkt aufgefunden. Stellt man nun eine Lösung her, die PCl_5 und VCl_4 im Verhältnis 1:1 enthält, so geht beim Entfernen des Solvens POCl_3 im Vak. solange auch VCl_4 über, bis der Rückstand die Zusammensetzung $(\text{PCl}_4)_2\text{VCl}_6$ erreicht [gef.

V 8,5%, P 10,0%; ber. für $(\text{PCl}_4)_2\text{VCl}_6$: V 8,2%, P 10,2%; ber. für $\text{VCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$: V 12,7% und P 7,7%]. Wird von einer Lösung ausgegangen, die VCl_4 und PCl_5 im Verhältnis 1:2 enthält, ausgegangen, so entsteht dieselbe tief gefärbte Verbindung, ohne daß VCl_4 -Verluste beim Entfernen des Solvens beobachtbar sind [gef.: Äquiv.-Gew. 614, V 8,4%, P 9,9%; ber. für $(\text{PCl}_4)_2\text{VCl}_6$: Äquiv.-Gew. 609, V 8,2% und P 10,2%].

⁵ Fügt man zu einer Lösung von VCl_4 in POCl_3 die 3fach molare Menge PCl_5 , so wird ein Rückstand der Zusammensetzung $(\text{PCl}_4)_3\text{VCl}_7$ isoliert.

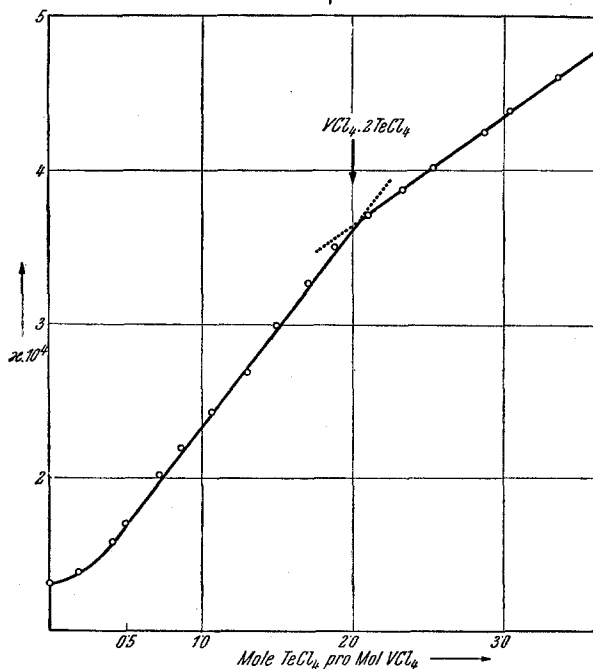


Abb. 14. Leitfähigkeitstiteration in Phosphoroxychlorid bei 20°. Vorgelegt: 130 mg VCl_4 in 26 g POCl_3 . Titrirt mit TeCl_4 .

Auf Grund dieser Tatsache kann aber nicht entschieden werden, ob es sich um ein Gemisch von nichtflüchtigem Hexachlorovanadit und PCl_5 oder um Heptachlorovanadit handelt. Die Leitfähigkeitsdiagramme zeigen, ebenso wie seine Unlöslichkeit in Arsenrichlorid, jedoch deutlich, daß es sich um einen einheitlichen Stoff handelt, dessen strukturelle Untersuchung sehr reizvoll wäre. Die Bildung der beiden Verbindungen ist auch aus dem Leitfähigkeitsdiagramm bei der Titration von in POCl_3 vorgelegtem PCl_5 mit VCl_4 ersichtlich (Kurve A in Abb. 12).

Das in Thionylchlorid auftretende Leitfähigkeitsmaximum (Abb. 12) bedarf noch der Klärung. $(\text{PCl}_4)_2\text{VCl}_6$ verrät sich in diesem Solvens durch ein deutliches Leitfähigkeitsminimum. Eine ähnliche Leitfähigkeitsspitze erhält man auch bei der Titration einer Lösung von PCl_5 mit VCl_4 in SO_2Cl_2 .

7. Umsetzungen mit Tellur-IV-chlorid.

Tellur-IV-chlorid zeigt in Arsen-III-chlorid amphoterer Verhalten²³. Seine Umsetzung mit solvosauerm Vanadin-IV-chlorid verläuft über mehrere Zwischenstufen, die TeCl_4 und VCl_4 in folgenden Verhältnissen enthalten: 2 : 1; 1 : 1 (?); 1 : 2 und 1 : 3.

Abb. 13 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf. Die 1. Stufe zeigt eine blaßgelbe Lösung, die beim Durchschreiten des Leitfähigkeitsminimums in gelbgrün übergeht. Die 2. Stufe ist nicht mit Sicherheit feststellbar. Die Lösung wird grüngelb und es ist möglich, daß der 2. Stufe keine Realität zukommt. Nach dem Leitfähigkeitsmaximum (3. Stufe) wird die Lösung goldgelb und durchheilt in der 4. Stufe abermals ein Minimum, um dann unter Farbänderung nach gelbrot (VCl_4 -Lösung) schwächer anzusteigen.

Auch in Phosphoroxychlorid kann Tellur-IV-chlorid als Solvobase fungieren. Das isolierbare Monosolvat $\text{TeCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ stellt nach *Groeneveld*²² eine bei 93° inkongruent schmelzende Verbindung dar. Bei seiner Umsetzung mit Vanadin-IV-chlorid entsteht die in Arsentrichlorid in der 1. Stufe entstehende Verbindung, die als $(\text{TeCl}_3)_2\text{VCl}_6$ formulierbar ist (Abb. 14).

Die Versuche werden fortgesetzt. Über das Verhalten von ZrCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 und MoCl_5 in chloridotropen Solvosystemen wird in Bälde berichtet werden. Für die stete Förderung der Untersuchung danke ich Herrn Professor Dr. A. Klemenc.

Über das Hexachlorcyclohexan, Schmp. 109 bis 110° und das Heptachlorcyclohexan, Schmp. 119 bis 120°.

Von

G. Goering, O. Sieger und W. Kummerle*.

(Eingelangt am 21. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Zur Zeit kennt man folgende Isomeren des Hexachlorcyclohexans (I) und Heptachlorcyclohexans (II): α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, ζ -1,2,3,4,5,6-I¹, α -1,1,2,4,4,5-I², I, Schmp. 109 bis 110°³, α -, γ -, δ -, ϵ -, ζ -, η -1,1,2,3,4,5,6-II⁴, II,

²³ V. Gutmann, Mh. Chem. 84, 1191 (1953).

* Hamburg-Stellingen, Holsteinallee 65.

¹ T. v. d. Linden, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 231 (1912). — R. E. Slade, Chem. and Ind. 40, 314 (1945). — K. C. Kauer, Ind. Eng. Chem. 39, 1335 (1947). — R. Riemschneider, Mh. Chem. 84, 1068 (1953). — Vgl. auch 9. Beih., I. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, S. 728; Z. angew. Entomol. 33, 481, 600 (1952); 34, 101, 405 (1953).

² R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 6 b, 48, 339, 410 (1951).

³ R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 5 b, 248 (1950); Chem. Zbl. 1952, 4917.

⁴ R. Riemschneider, Angew. Chem. 64, 597 (1952). β -1,1,2,3,4,5,6-II [Z. Naturforsch. 6 b, 413 (1951)] existiert nicht. Vgl. auch Ann. Chem. 580, 191 (1953).