

## Das Solvosystem Sulphurylchlorid. II.<sup>1</sup>

Ionenreaktionen unter Bildung von Chlorokomplexen.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Januar 1954.)

Säure-Basen-Reaktionen in wasserfreiem Sulphurylchlorid sind auf die Fundamentalreaktion der Chloridotropie zurückführbar. Auf konduktometrischem Wege werden Ionenreaktionen zwischen Solvobasen (Chloridionendonoren) und Solvosäuren (Chloridionenakzeptoren) nachgewiesen. Als Solvobasen wurden verwendet: Tetramethylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid, Phosphorpentachlorid, Tellurtetrachlorid und Pyridin. Als solvosäure Komponenten dienten: Antimon-V-chlorid, Titan-IV-chlorid, Vanadin-IV-chlorid, Zinn-IV-chlorid, Arsen-III-chlorid und Antimon-III-chlorid. Im Verlaufe dieser Umsetzungen entstehen Chlorokomplexe, in denen die Zentralionen besonders hohe Koordinationszahlen gegenüber Chlor vertreten.

Sulphurylchlorid wurde als chloridotropes Solvosystem bezeichnet<sup>1</sup>, in dem alle Säure-Basen-Reaktionen auf die Fundamentalreaktion der Chloridotropie zurückführbar sind<sup>2</sup>. Dementsprechend wird bei einer Anzahl von Elektrolyten zwischen Chloridionendonoren (Solvobasen) und Chloridionenakzeptoren (Solvosäuren) unterschieden. An anderer Stelle sind schon vorwegnehmend Ionenreaktionen in wasserfreiem Sulphurylchlorid zwischen Vanadin-IV-chlorid (Solvosäure) und Tetramethylammoniumchlorid bzw. Phosphorpentachlorid (Solvobasen) beschrieben worden<sup>3</sup>, die zu bisher unbekanntem Chlorokomplexen geführt haben. Besonders bemerkenswert war das Ergebnis, daß Verbindungen entstehen,

<sup>1</sup> I.: V. Gutmann, vorhergehende Mitteilung.

<sup>2</sup> V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem., im Druck.

<sup>3</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. 85, 286 (1954).

in denen Vanadin-IV gegenüber Chlor die Koordinationszahlen 8, 7 und 6 vertreten dürfte. Im folgenden wird gezeigt, daß auch bei anderen Elementen Chlorokomplexe entstehen, deren Koordinationszahlen gegenüber Chlor in Chlorokomplexen höher sind, als bisher als möglich angenommen wurde. Beim Titan und Zinn werden die dem Vanadin entsprechenden Verbindungen gebildet und bei Antimon-V und Arsen-III ebenfalls bisher unbekannte Verbindungen aufgefunden. Im einzelnen wird das Reaktionsvermögen der Solvosäuren Antimonpentachlorid, Titantetrachlorid, Zinntetrachlorid, Arsentrichlorid und Antimontrichlorid gegenüber den Solvobasen Tetramethylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid, Phosphorpentachlorid, Tellurtetrachlorid und Pyridin untersucht.

Die Eigenheiten des Solvosystems Sulphurylchlorid bringen es mit sich, daß die Umsetzungen am zweckmäßigsten nur in hochverdünnten Lösungen studiert werden. Einerseits sind nämlich die solvobasischen Stoffe (Tetramethylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid, Phosphorpentachlorid, Tellurtetrachlorid und Pyridin) nur sehr geringfügig löslich und andererseits auch die gut löslichen Solvosäuren nur in hochverdünnten Lösungen in relativ größeren Ionenkonzentrationen in der Lösung vorhanden<sup>1</sup>. Da die Umsetzungen auf konduktometrischem Wege verfolgt wurden und durch sie auch die Bildung unlöslicher Stoffe zu erwarten war, war es auch aus diesem Grunde vorteilhaft, in hohen Verdünnungsstufen zu arbeiten.

Im einzelnen wurde in experimenteller Hinsicht folgendermaßen vorgegangen: Durch Fraktionierung frisch gereinigtes Sulphurylchlorid wurde auf seine Eigenleitfähigkeit geprüft und nur diejenigen Präparate als Lösungsmittel verwendet, deren Eigenleitfähigkeit kleiner als  $6 \cdot 10^{-8}$  bei 18° war. In dieses wurde eine kleine, eben noch lösliche Menge der solvobasischen Komponente unter Feuchtigkeitsausschluß eingewogen. Titriert wurde aus einer Mikrobürette unter Feuchtigkeitsausschluß, aus der bei tropfenweiser Zugabe Volumensunterschiede von 0,005 ccm noch erfaßt werden konnten. Die Lösungen der Solvosäuren, mit denen titriert wurde, lagen in der Größenordnung  $10^{-2}$  molar. Nähere Einzelheiten der Anordnung, für deren Überlassung ich Herrn Prof. *Nowotny* bestens danke, sind erst kürzlich an anderer Stelle mitgeteilt worden<sup>1</sup>.

Wegen des anomalen Verlaufes der spezifischen Leitfähigkeit von  $SbCl_5$ -Lösungen in Sulphurylchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration war bei der Interpretation der betreffenden Leitfähigkeitsdiagramme besondere Vorsicht erforderlich. Aus Übersichtsgründen werden die Ergebnisse in wenigen Abbildungen rein schematisch dargestellt.

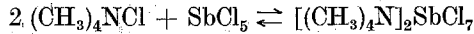
### 1. Umsetzungen des Antimon-V-chlorids.

Während bei Umsetzungen des Antimon-V-chlorids in anderen chloridotropen<sup>4</sup> oder oxydotropen<sup>5</sup> Solvosystemen nur die Bildung des Hexachloroantimonations beobachtet wurde, entsteht bei der Reaktion

<sup>4</sup> *V. Gutmann*, Research **3**, 336 (1950). — *H. Spandau* und *V. Gutmann*, Angew. Chem. **64**, 93 (1952).

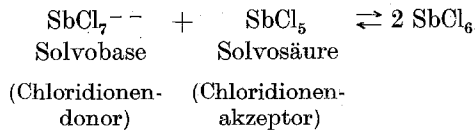
<sup>5</sup> *G. Jander* und *H. Hecht*, Z. anorg. Chem. **250**, 308 (1943).

einer Lösung von Tetramethylammoniumchlorid mit einer Auflösung von Antimon-V-chlorid in wasserfreiem Sulphurylchlorid zunächst das lösliche Tetramethylammonium-Heptachloroantimonat (Abb. 1, Kurve A)

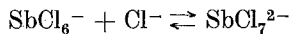


Die Existenz wasserfreier Heptachloroantimonate war bisher unbekannt. *Weinland* und Mitarbeiter haben jedoch einige kristallwasserhaltige Salze der Heptachloroantimonsäure beschrieben<sup>6, 7</sup>. Weder von diesen noch von den in Sulphurylchlorid entstehenden Stoffen ist allerdings bekannt, ob die Annahme der K. Z. 7 des Antimon-V gegenüber Chlor auch wirklich gerechtfertigt ist.

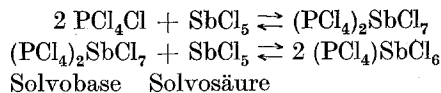
Erst bei weiterer Zugabe von Antimon-V-chlorid werden daraus 2 Mole des bekannten und erstmalig von *Jander* und *Hecht*<sup>5</sup> beschriebenen Tetramethylammonium-Hexachloroantimonats gebildet (2. Knickpunkt in Kurve A der Abb. 1), da gegenüber der Neutral-Solvosäure Antimonpentachlorid das Heptachloroantimonat solvobasische Funktionen (Chloridionenabgabe) betätigt:



Andererseits aber kann das Hexachloroantimonat gegenüber stärkeren Solvobasen (Tetramethylammoniumchlorid) zur Chloridionenaufnahme (solvosaure Funktion) verhalten werden:



Bei der Reaktion mit solvobasischem Phosphorpentachlorid (Abb. 1, Kurve C) wird die Heptachloroantimonatstufe in sehr verdünnter Lösung auf dem Leitfähigkeitsdiagramm verschleiert, während in etwas konzentrierteren Bereichen (0,1 m-Lösungen) ein der Verbindung  $(\text{PCl}_4)_2\text{SbCl}_7$  entsprechendes Leitfähigkeitsmaximum und ein zweiter scharfer Knickpunkt aufgefunden wird, der der schon lange bekannten Verbindung  $(\text{PCl}_4)\text{SbCl}_6$  entspricht (Abb. 1, Kurve B). Auch diese Umsetzungen werden in Termen der Chloridotropie dargestellt:



Hingegen erfolgt keine eindeutig nachweisbare Reaktion des Antimonpentachlorids mit Tellurtetrachlorid. Die aufgefundenen Kurven zeigen

<sup>6</sup> R. F. Weinland und C. Feige, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 244 (1903).

<sup>7</sup> R. F. Weinland und H. Schmid, Z. anorg. Chem. **44**, 37 (1905).

prinzipiell dieselbe Form, wie sie bei Auflösungen des Antimonpentachlorids in reinem Sulphurylchlorid aufgefunden werden, wobei kleinere auftretende Abweichungen wahrscheinlich auf die starken elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen, nicht aber auf chemische Reaktion zwischen ihnen zurückzuführen sein dürften.

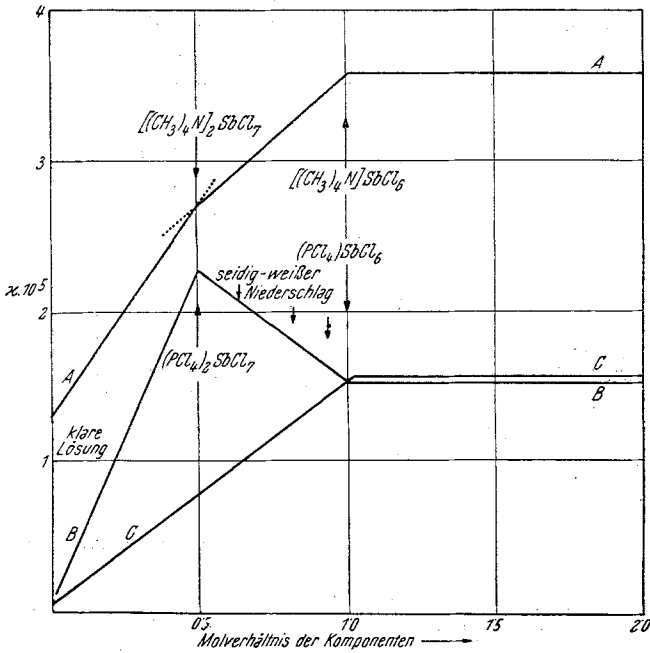


Abb. 1. Leitfähigkeitstiterationen in Sulphurylchlorid bei 18°.  
 Linienzug A: Vorgelegt: 5,7 mg  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in 25 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .  
 Titriert mit 0,03 m  $\text{SbCl}_5$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .  
 Linienzug B: Vorgelegt: 96 mg  $\text{PCl}_5$  in 25 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .  
 Titriert mit 0,52 m  $\text{SbCl}_5$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .  
 Linienzug C: Vorgelegt: 18 mg  $\text{PCl}_5$  in 25 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .  
 Titriert mit 0,08 m  $\text{SbCl}_5$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

## 2. Umsetzungen des Titan-IV-chlorids.

Die Ähnlichkeit zwischen Titan-tetrachlorid und Vanadintetrachlorid zeigt sich auch in ihrem analogen Verhalten im Solvosystem Sulphurylchlorid. Beide Chloride stellen in diesem Solvens schwache Solvosäuren dar<sup>1</sup>, deren Leitvermögen in Abhängigkeit von der Verdünnung nahezu denselben Verlauf zeigt. Bei der Umsetzung mit Pyridin (Abb. 2, Kurven A und B) entstehen zunächst die unlöslichen Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NSOCl})_2\text{TiCl}_6$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NSOCl})_2\text{VCl}_6$ . Bei weiterer Zugabe des betreffenden Tetrachlorids entstehen aus diesen die löslichen und elektrolytisch dissoziierten Stoffe  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NSOCl})\text{TiCl}_3$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NSOCl})\text{VCl}_3$ . Aus diesen werden bei

weiterem Zusatz der Solvosäure Stoffe gebildet, die Pyridin und Tetrachlorid im Molverhältnis 1 : 2 enthalten.

Wird eine Auflösung des solvobasischen Tetramethylammoniumchlorids in Sulphurylchlorid mit einer Lösung von Titan-tetrachlorid in demselben Lösungsmittel titriert, so fällt zunächst unter Leitfähigkeitsabnahme ein käsiger weißer Niederschlag aus, dessen aus dem Leitfähigkeitsdiagramm sich ergebende Zusammensetzung einem Octo-

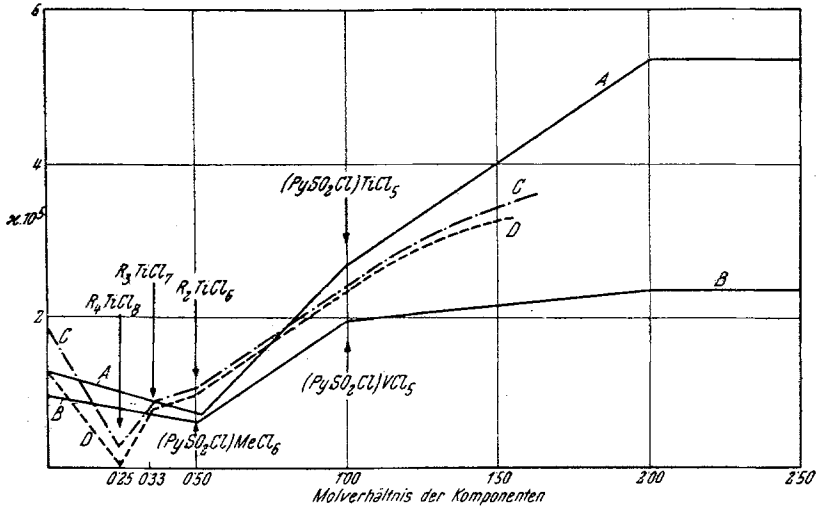
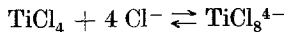


Abb. 2. Leitfähigkeitstitrations in Sulphurylchlorid bei 18°.  
 Linienzug A: Vorgelegt: 12 mg Pyridin in 24 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 Titriert mit 0,09 m TiCl<sub>4</sub>-Lösung in SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 Linienzug B: Vorgelegt: 15 mg Pyridin in 25 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 Titriert mit 0,23 m VCl<sub>4</sub>-Lösung in SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 Linienzug C: Vorgelegt: 6,4 mg (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl in 24 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 Titriert mit 0,09 m TiCl<sub>4</sub>-Lösung in SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 Linienzug D: Vorgelegt: 5,4 mg (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl in 24 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 Titriert mit 0,06 m TiCl<sub>4</sub>-Lösung in SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

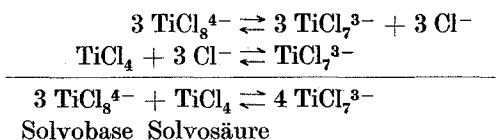
chlorotitanat R<sub>4</sub>TiCl<sub>8</sub> entspricht (Abb. 2, Kurven C und D). Es verhält sich also auch hierbei das Titan-tetrachlorid ebenso wie das Vanadin-tetrachlorid<sup>8</sup>.



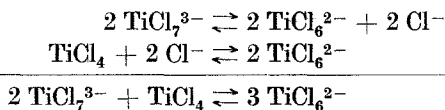
Dieses Ion ist bisher noch nicht beschrieben worden. Hingegen ist beim Zirkonium die Verbindung 4 NaCl · ZrCl<sub>4</sub> (Fp. 535°) bekannt<sup>8</sup>, deren Formulierung als Natriumoctochlorozirkonat-IV wohl möglich ist. Entsprechende Versuche über das Verhalten des Zirkontetrachlorids in chloridotropen Solvosystemen sind geplant. Das Octochlorotitanation

<sup>8</sup> N. A. Bolozerski und O. A. Kutscherenko, Chem. Zbl. 1942 I, 1861.

stellt im Sulphurylchlorid eine schwache Solvobase vor, da es an solvosaurer Titan-tetrachlorid Chloridionen abgeben kann:

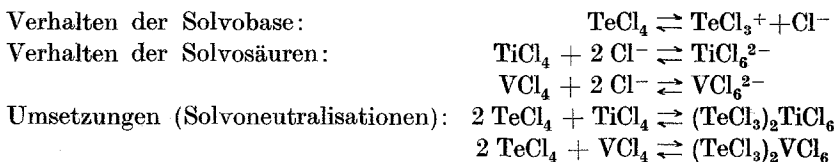


Es entsteht daher bei weiterer Zugabe der solvosaurer Titan-tetrachloridlösung aus dem Octochlorotitanat-IV das elektrolytisch dissoziierte Heptachlorotitanat-IV. Auch dieses Ion ist noch nicht beschrieben worden. In diesem Verhalten prägt sich ebenfalls die Ähnlichkeit des Titan-IV-chlorids mit Vanadin-IV-chlorid aus. Ebenso wie das Heptachlorovanadat-IV-Ion ist auch sein Titananalogon ein Ampholyt im Solvosystem Sulphurylchlorid, da es einerseits durch Zusatz von Solvobasen unter Chloridionenaufnahme wieder in das unlösliche Octochlorotitanat-IV übergehen kann (solvosaure Funktion), andererseits aber an Solvosäuren, z. B. Titan-tetrachlorid, Chloridionen abgeben kann (solvobasische Funktion). Die Ausübung der solvobasischen Funktion zeigt sich bei weiterer Zugabe von Titan-tetrachloridlösung, durch die es in das etwas schwächer leitende Hexachlorotitanat-IV übergeht:



Bei weiterem Zusatz der Solvosäure löst sich der ursprünglich ausgefallene Niederschlag vollständig auf und das Leitvermögen der Lösung bleibt sodann auch bei weiterem Zusatz der Titan-tetrachloridlösung praktisch konstant.

Gegenüber Tellur-IV-chlorid verhält sich Titan-tetrachlorid ebenso wie das Vanadin-IV-chlorid. Unter starker Leitfähigkeitsabnahme entstehen Verbindungen der Zusammensetzungen  $\text{VCl}_4 \cdot 2 \text{TeCl}_4$  bzw.  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{TeCl}_4$ , die folgendermaßen formuliert werden können:



Ein kaum nachweisbarer Knick im Leitfähigkeitsdiagramm läßt die Bildung der Verbindungen  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{VCl}_4$  offen, deren Bildung aber noch fraglich erscheint. (Abb. 3.)

Wird nun solvobasisches Phosphorpentachlorid mit Titan-tetrachloridlösung titriert (Abb. 4, A), so entsteht unter Leitfähigkeitszunahme

eine blaßgelbe Trübung, die sich im späteren Verlauf der Titration wieder klar löst. Das Leitfähigkeitsdiagramm weist 2 Knickpunkte auf, deren erster der auch in Phosphoroxychlorid auftretenden, aber nicht isolierbaren Verbindung  $(\text{PCl}_4)_2\text{TiCl}_6$ <sup>9</sup> entspricht. Der schärfere Knickpunkt entspricht der schon lange bekannten Verbindung  $\text{PCl}_5 \cdot \text{TiCl}_4$ , deren Bildung sowohl in Arsentrichlorid<sup>10</sup> und Phosphoroxychlorid<sup>9</sup>, als auch

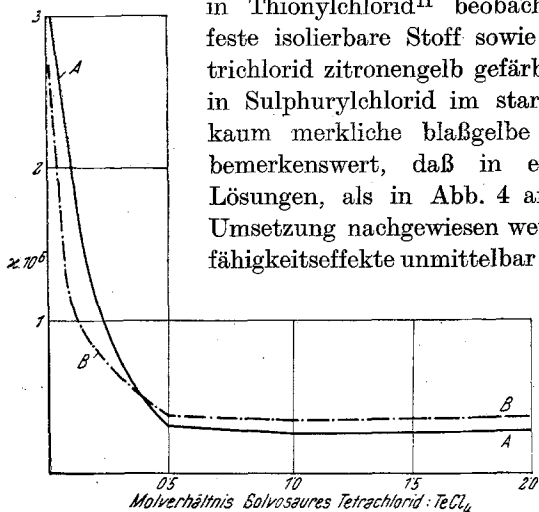


Abb. 3. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.

Kurve A: Vorgelegt: 8,3 mg  $\text{TeCl}_4$  in 23 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Titriert mit 0,09 m  $\text{TiCl}_4$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Kurve B: Vorgelegt: 10,6 mg  $\text{TeCl}_4$  in 24 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Titriert mit 0,23 m  $\text{VCl}_4$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Während der feste isolierbare Stoff sowie seine Auflösung in Arsentrichlorid zitronengelb gefärbt sind, hat seine Auflösung in Sulphurylchlorid im stark verdünnten Bereich eine kaum merkliche blaßgelbe Farbe. Es erscheint auch bemerkenswert, daß in etwa 10fach verdünnten Lösungen, als in Abb. 4 angegeben, keine eindeutige Umsetzung nachgewiesen werden konnte. Anomale Leitfähigkeitseffekte unmittelbar nach Titrationsbeginn (Leitfähigkeitsspitze, Kurve A, Abb. 4) werden auch bei der Titration von Phosphorpentachlorid mit anderen Solvosäuren in Sulphurylchlorid (Zinn-IV-chlorid, Arsentrichlorid) festgestellt.

Eine Reaktion mit der stärkeren Solvosäure Antimonpentachlorid, wie sie in Thionylchlorid möglich ist<sup>11</sup>, ist im Solvosystem Sulphurylchlorid nicht nachweisbar.

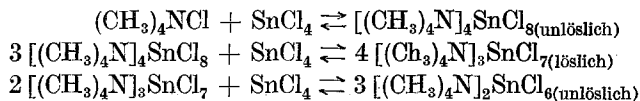
### 3. Umsetzungen des Zinn-IV-chlorids.

Bei der Solvonneutralisation einer Lösung von Tetramethylammoniumchlorid mit einer solchen von Zinn-IV-chlorid in Sulphurylchlorid entstehen Verbindungen der Zusammensetzungen  $\text{R}_4\text{SnCl}_8$ ,  $\text{R}_4\text{SnCl}_7$  und  $\text{R}_2\text{SnCl}_6$ . Damit verhält sich Zinn-IV-chlorid ähnlich wie Titan-tetrachlorid und Vanadintetrachlorid. Die einzelnen Stufen heben sich im Leitfähigkeitsdiagramm scharf voneinander ab, weil Octochlorostannat-IV und Hexachlorostannat-IV im Gegensatz zum löslichen Heptachlorostannat-IV in Sulphurylchlorid unlöslich sind (Abb. 4, Kurve C).

<sup>9</sup> W. L. Groeneveld und A. P. Zuur, Rec. trav. chim. Pays-Bas 72, 617 (1953).

<sup>10</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 583 (1952).

<sup>11</sup> H. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. Chem. 270, 201 (1952).



Da alle Chlorostannate des Tetraäthylammoniums in Sulphurylchlorid löslich sind, können in diesem Falle keine so scharfen Knickpunkte aufgefunden werden. Am stärksten elektrolytisch dissoziiert ist das

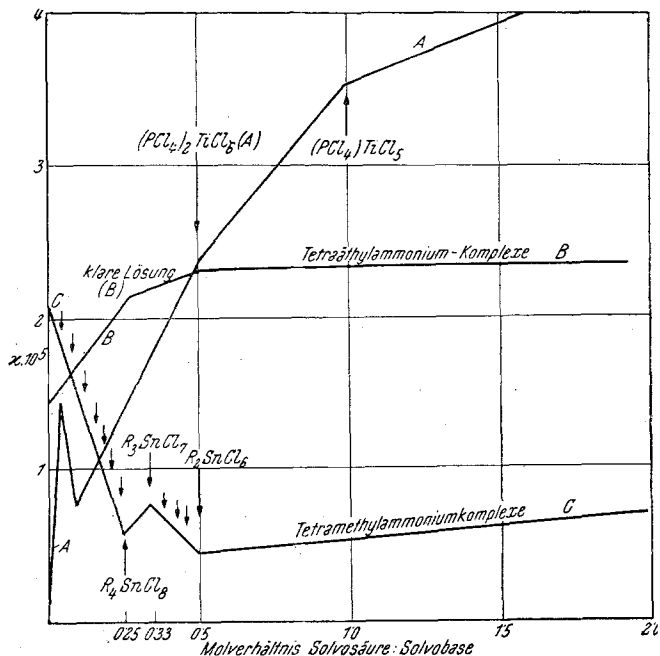


Abb. 4. Leitfähigkeitstitrations in Sulphurylchlorid bei 18°.

Linienzug A: Vorgelegt: 67 mg  $\text{PCl}_5$  in 25 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Titriert mit 0,2 m  $\text{TiCl}_4$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Linienzug B: Vorgelegt: 5,3 mg  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  in 24 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Titriert mit 0,042 m  $\text{SnCl}_4$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Linienzug C: Vorgelegt: 7,9 mg  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in 24 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

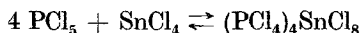
Titriert mit 0,051 m  $\text{SnCl}_4$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Octochlorostannat, während Hexachlorostannat nur mäßig die Leitfähigkeit erhöht und etwa denselben Beitrag zum Leitvermögen der Lösung liefert, wie eine entsprechende Menge des Tetraäthylammonium-Heptachlorostannates, das aus dem Leitfähigkeitsdiagramm überhaupt nicht ablesbar ist (Abb. 4, Kurve B).

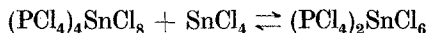
Bei der Umsetzung des Zinn-IV-chlorids mit Phosphorpentachlorid ist die Heptachlorostannatstufe ebenfalls nicht feststellbar. Nach kurzem, sehr scharfem Leitfähigkeitsanstieg, wie er für die Umsetzungen zahlreicher Solvosäuren mit vorgelegtem Phosphorpentachlorid in Sulphuryl-



chlorid charakteristisch zu sein scheint, sinkt das Leitvermögen der Lösung rasch zum Octochlorostannat-IV ab:



Im späteren Verlaufe der Titration verrät sich Hexachlorostannat durch einen sehr flachen Knickpunkt beim Molverhältnis 0,5 (Abb. 5, Kurve A).



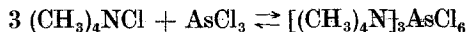
Dieser Stoff dürfte mit der von *Groeneveld*<sup>9</sup> in Phosphoroxychlorid aufgefundenen Verbindung identisch sein.

Obwohl eine Anzahl von Verbindungen zwischen Zinn-IV-chlorid und Tellur-IV-chlorid bekannt ist, war in Lösung von Sulphurylchlorid keine Umsetzung nachweisbar.

#### 4. Umsetzungen des Arsenrichlorids.

Anlässlich von Untersuchungen in wasserfreiem Arsen-III-chlorid<sup>12</sup> ist wasserfreies Tetramethylammonium-tetrachloroarsenit-III aufgefunden und in jüngster Zeit sein Arsenrichloriddisolvat von *Lindqvist* und *Andersson*<sup>13</sup> beschrieben worden. Ein Pyridinium-hexachloroarsenit-III ist von *Audrieth*<sup>14</sup> durch Umsetzung von Arsenrichlorid in geschmolzenem Pyridiniumchlorid erhalten worden. Das in Sulphurylchlorid schwach solvosäure Arsen-III-chlorid<sup>1</sup> kann sowohl mit Tetramethylammoniumchlorid als auch mit Phosphorpentachlorid in Reaktion treten. Die bei der konduktometrischen Titration der vorgelegten Solvobase mit einer Arsenrichloridlösung in Sulphurylchlorid entstehenden Knickpunkte sind auf die Bildung eines Hexachloroarsenits-III, eines Pentachloroarsenits-III und eines Tetrachloroarsenits-III zurückführbar. Somit fungiert Arsenrichlorid als dreibasige Neutral-Solvosäure des Solvosystems Sulphurylchlorid.

Bei der Titration von Tetramethylammoniumchlorid mit Arsenrichlorid sinkt zunächst die Leitfähigkeit (Abb. 6, Kurve A).



Arsenrichlorid hat unter Aufnahme von drei Chloridionen, die von der Solvobase zur Verfügung gestellt wurden, Hexachloroarsenit gebildet, das der Lösung nur geringes Leitvermögen verleiht. Sodann erfolgt ein schwächerer Abfall des Leitvermögens mit einem flachen Knickpunkt beim Molverhältnis  $\text{AsCl}_3 : (\text{CH}_3)_4\text{NCl} = 0,5$ . Daß dieser Stufe Realität zukommt und aus dem schwach solvobasischen Hexachloroarsenit ein

<sup>12</sup> V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

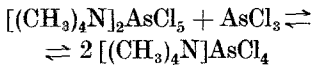
<sup>13</sup> I. Lindqvist und L. H. Andersson, Acta Chem. Scand., im Druck.

<sup>14</sup> L. F. Audrieth, A. Long und R. E. Edwards, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 428 (1936).

Pentachloroarsenit entsteht, ergibt sich aus der Umsetzung des Arsen-trichlorids mit Phosphorpentachlorid (siehe unten).

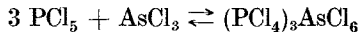


Dabei geht von 2 Molen des solvobasischen Hexachloroarsenits je ein zur Verfügung gestelltes Chloridion an ein solvosaueres Arsen-trichlorid über, so daß 3 Mole Pentachloroarsenit entstehen. Dieses ist in Sulphurylchlorid amphoter und vermag unter schwach solvobasischer Reaktion ein Chloridion an die Neutral-Solvosäure Arsen-trichlorid abzugeben, wodurch Tetrachloroarsenit entsteht:



Sowohl das  $AsCl_6^{3-}$ - als auch das  $AsCl_5^{2-}$ -Ion verhalten sich demnach gegenüber solvosauerm Arsen-trichlorid als Solvobasen (Chloridionendonoren). Das  $AsCl_5^{2-}$ -Ion kann andererseits auch Chloridionen akzeptieren (solvosauer sein), um bei Zusatz stärkerer Solvobasen in das Hexachloroarsenit überzugehen.

Kurve B der Abb. 5 zeigt die Leitfähigkeitstiteration von vorgelegtem Phosphorpentachlorid mit Arsen-trichlorid in Sulphurylchlorid. Nach kurzem anfänglichem Anstieg (siehe auch die entsprechenden Verhältnisse beim Titan-IV-chlorid und Zinn-IV-chlorid) sinkt die Leitfähigkeit bis zur vollkommenen Bildung des Hexachloroarsenits ab:



Bei stets klarer und farbloser Lösung folgt dann ein sehr steiler Leitfähigkeitsabfall mit einem Knick, der der Bildung des Di-tetrachlorophosphonium-Pentachloroarsenits-III entspricht:



Die letzte Stufe ist kaum aus dem Leitfähigkeitsdiagramm erkennbar, da sowohl Tetrachlorophosphonium-Tetrachloroarsenit als auch Arsen-

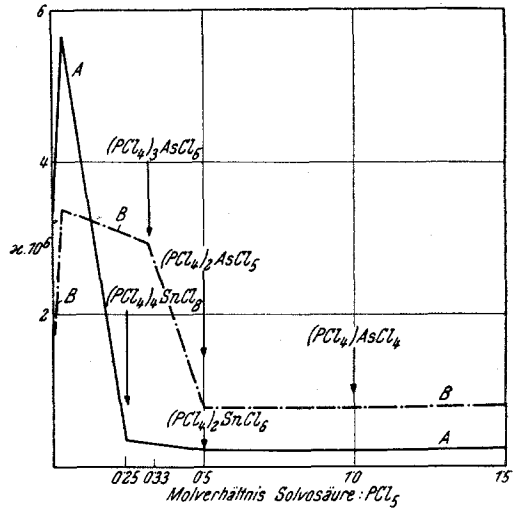


Abb. 5. Leitfähigkeitstiterationen in Sulphurylchlorid bei 18°.

- Linienzug A: Vorgelegt: 19 mg  $PCl_5$  in 24 g  $SO_2Cl_2$ .  
Titriert mit 0,051 m  $SnCl_4$ -Lösung in  $SO_2Cl_2$ .
- Linienzug B: Vorgelegt: 34 mg  $PCl_5$  in 25 g  $SO_2Cl_2$ .  
Titriert mit 0,038 m  $AsCl_3$ -Lösung in  $SO_2Cl_2$ .

trichlorid in Sulphurylchlorid nur sehr geringe und annähernd gleiche Leitfähigkeiten haben. Die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{PCl}_5 \cdot \text{AsCl}_3 \rightleftharpoons (\text{PCl}_4)\text{AsCl}_4$  ist schon früher in Lösung von Arsen-trichlorid angenommen worden<sup>12</sup>.

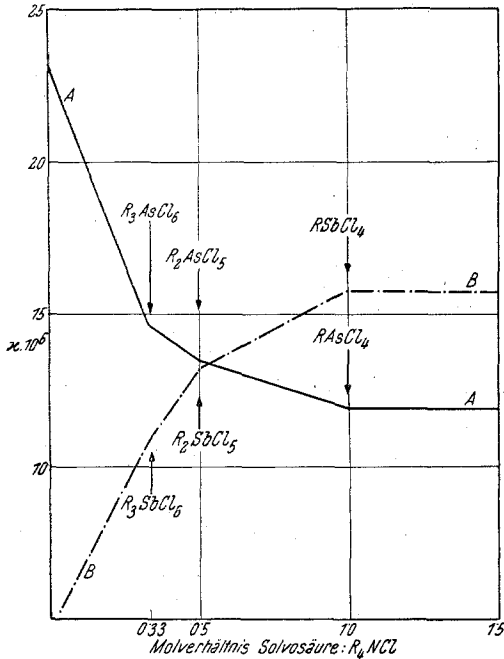


Abb. 6. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.

Limenzug A: Vorgelegt: 8,7 mg  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in 24,5 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .  
Titriert mit 0,0595 m  $\text{AsCl}_3$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Limenzug B: Vorgelegt: 2,2 mg  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  in 23 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .  
Titriert mit 0,004 m  $\text{SbCl}_3$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

mit Antimontrichlorid in Sulphurylchloridlösung sind Hexachlor-, Pentachloro- und Tetrachloroantimonite-III in den farblosen Lösungen erkennbar, da sie wegen ihres verschiedenen Beitrages zum Leitvermögen

### 5. Umsetzungen des Antimon-III-chlorids.

Da sich auch Antimon-III-chlorid als Solvosäure des Solvosystems Sulphurylchlorid erweist, entstehen durch Umsetzungen mit Solvobasen Chlorokomplexe des Antimon-III. Tetrachloroantimonite-III (Typus  $\text{KSbCl}_4$ ) sind meist aus wäßrig-salzsäuren Lösungen erhalten worden<sup>15, 16, 17, 18</sup>. Als Pentachloroantimonite-III werden das kristallwasserhaltige Lithium- sowie das Kaliumsalz aufzufassen sein<sup>19, 20</sup>, deren Existenz allerdings von anderer Seite nicht bestätigt wurde<sup>17</sup>. Thalliumhexachloroantimonat ist von Ephraim und Barteko<sup>21</sup> beschrieben worden. Außerdem bildet Sb-III Chlorokomplexe vom Typus  $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ .

Bei der Reaktion von Tetraäthylammoniumchlorid

<sup>15</sup> A. B. Poggiale, C. r. acad. sci., Paris **20**, 1180 (1845).

<sup>16</sup> H. L. Wheeler, Z. anorg. Chem. **5**, 253 (1893).

<sup>17</sup> J. Kendall, E. D. Crittenden und H. K. Müller, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 963 (1923).

<sup>18</sup> P. P. Deherain, C. r. acad. sci., Paris **52**, 734 (1861).

<sup>19</sup> F. Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1821 (1903).

<sup>20</sup> R. Benedikt, Z. anorg. Chem. **8**, 224 (1894); Proc. Amer. Acad. **20**, 9, 212 (1894).

<sup>21</sup> F. Ephraim und P. Barteko, Z. anorg. Chem. **61**, 238 (1909).

der Lösungen verschiedene Beiträge zum Leitvermögen derselben liefern (Kurve B in Abb. 6).

Über die Verbindung  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  berichtet *Baudrimont*<sup>22</sup>, während *Köhler*<sup>23</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Antimon-III-chlorid Chlorierung des Trichlorids unter Bildung der Verbindung  $\text{PCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$  beobachten konnte. Titriert man bei Zimmertemperatur eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Sulphurylchlorid mit einer

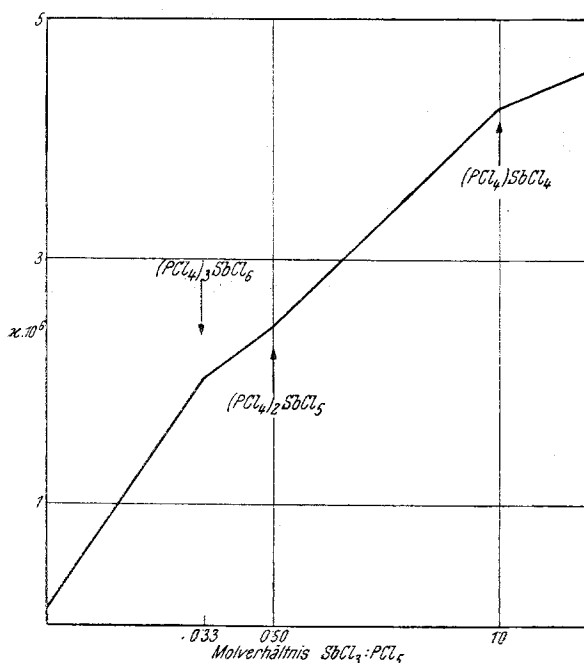


Abb. 7. Leitfähigkeitstitration in Sulphurylchlorid bei 18°.  
Vorgelegt: 19 mg  $\text{PCl}_5$  in 24 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .  
Titriert mit 0,031 m  $\text{SbCl}_3$ -Lösung in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Auflösung von Antimontrichlorid in demselben Solvens, so lassen sich aus dem Leitfähigkeitsdiagramm drei lösliche Verbindungen ablesen, die analog den entsprechenden Arsenverbindungen formulierbar sind:  $(\text{PCl}_4)_3\text{SbCl}_6$ ,  $(\text{PCl}_4)_2\text{SbCl}_5$  und  $(\text{PCl}_4)\text{SbCl}_4$  (Abb. 7).

## 6. Verhalten des Silizium-IV-chlorids.

Das in Sulphurylchlorid lösliche und sehr schwach elektrolytisch dissoziierte Silizium-IV-chlorid ist im Gegensatz zu den eben besprochenen

<sup>22</sup> E. Baudrimont, Ann. chim. physique (4) 2, 5 (1864).

<sup>23</sup> H. Köhler, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 875 (1880).

Chloriden nicht zu Ionenreaktionen unter Chlorokomplexen befähigt. Es verhält sich demnach nicht als Solvosäure und kann keine Chlorosilikate bilden. Die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid ließ die Bildung eines Tetrachlorophosphonium-hexachlorosilikates erwarten, ähnlich wie das sonst unbekannte Hexachlorophosphation nur im Kristall des festen Phosphorpentachlorids  $(\text{PCl}_4)\text{PCl}_6$ , also stabilisiert durch das Tetrachlorophosphoniumion, nachgewiesen wurde. Obwohl diese hypothetische Verbindung  $(\text{PCl}_4)_2\text{SiCl}_6$  die Stabilitätsregeln für Komplexverbindungen erfüllt<sup>24</sup> (großer Radius und kleine Ladung des Kations, kleiner Radius und hohe Ladung des Zentralions) und obwohl in Sulphurylchlorid bei verschiedenen anderen Elementen höhere Koordinationszahlen gegenüber Chlor, als bisher angenommen wurde, aufgefunden werden, entstehen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen keine Chlorosilikate.

Herrn Prof. A. Klemenc wird für die Förderung der Arbeit aufrichtiger Dank ausgesprochen.

<sup>24</sup> A. E. van Arkel, *Molecules and Crystals*, S. 123ff. London. 1949.