

Das Solvosystem Benzoylchlorid II¹ Ionenreaktionen

Von

V. Gutmann und H. Tannenberger

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1957)

Durch Umsetzungen in Benzoylchlorid wurden Tetraäthylammonium-hexachlorozirkonat und -hexachlorotitanat dargestellt. Zahlreiche weitere Ionenreaktionen wurden auf potentiometrischem und konduktometrischem Wege nachgewiesen.

Mit Hilfe potentiometrischer Untersuchungen in Benzoylchlorid ist gezeigt worden, daß in diesem Lösungsmittel Tetraäthylammoniumchlorid und Pyridin basische Funktionen ausüben, während eine Anzahl von Chloriden und Oxychloriden der weniger elektropositiven Elemente als Säuren fungieren. Ihre relative Acidität wurde auf potentiometrischem Wege in bezug auf eine Antimon(V)-chlorid-Lösung in Benzoylchlorid festgelegt¹. Demnach war zu erwarten, daß saure Chloride in Lösung von Benzoylchlorid mit Tetraäthylammoniumchlorid Chlorokomplexe bilden werden. Die Umsetzungen wurden potentiometrisch und konduktometrisch verfolgt und teilweise durch die präparative Isolierung von Chlorokomplexen sichergestellt.

Dabei zeigte sich, daß sich die Tetrachloride des Zirkoniums, Titans, Zinns und Tellurs als zweibasige Säuren, die Chloride von Antimon(V), Niob(V), Tantal(V), Eisen(III) und Aluminium(III) als einbasige Säuren im Solvosystem Benzoylchlorid verhalten.

Für die Leitfähigkeitstitrationen wurde eine Zelle mit unplatinierten kreisförmigen Platinelektroden verwendet. Der Zutritt von Feuchtigkeit wurde durch mit P_2O_5 gefüllte Röhren verhindert. Die vorzulegenden

¹ I: V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. 88, 216 (1957).

Lösungen wurden mit Hilfe einer Fortuna-Pipette eingebracht. Für die Titrationsen wurde eine Mikrobürette verwendet. Nach jeder Zugabe wurde durch Schütteln der Zelle Konzentrationsgleichheit erreicht. Der Widerstand der Lösungen wurde bei 1000 Hz mit einem *Philips*-Gerät der Type GM 4249 bei 20° gemessen.

Für die potentiometrischen Untersuchungen wurden Molybdänelektroden verwendet, wobei mit Bezugselektrode mit praktisch veränderter Diffusion gearbeitet wurde. Die Messung der Potentialdifferenzen erfolgte mittels eines Röhrenvoltmeters, für dessen Überlassung Herrn Prof. *G. Wagner* bestens gedankt sei.

Fügt man zu einer Lösung von Zirkonium(IV)-chlorid in Benzoylchlorid eine solche von Tetraäthylammoniumchlorid hinzu, so steigt die

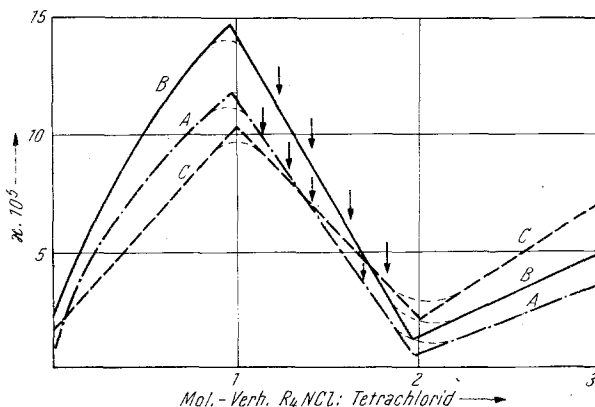


Abb. 1. Leitfähigkeitstitrations in Benzoylchlorid bei 20°; A: vorgelegt 0,0135 Millimol $ZrCl_4$ in 2 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,01 m $(C_2H_5)_4NCl$ -Lösung; B: vorgelegt 0,015 Millimol $SnCl_4$ in 2 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,01 m $(C_2H_5)_4NCl$ -Lösung; C: vorgelegt 0,018 Millimol $TeCl_4$ in 2 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,01 m $(C_2H_5)_4NCl$ -Lösung

Leitfähigkeit zunächst an (Abb. 1, Linienzug A). Nach Erreichen des Molverhältnisses 1 : 1 beginnt ein Niederschlag auszufallen, wobei die Leitfähigkeit absinkt. Die Niederschlagsbildung ist beim Überschreiten der Zusammensetzung eines Hexachlorzirkonates beendet und die Leitfähigkeit steigt nunmehr entsprechend der im Überschuß zugesetzten Base wieder an.

Die Bildung des Hexachlorzirkonates konnte durch seine präparative Gewinnung gezeigt werden. Damit wurde gleichzeitig für das erst vor kurzem durch Umsetzungen in Phosphoroxychlorid erhaltene² Hexachlorzirkonat eine neue Darstellungsmethode aufgefunden.

Zur Herstellung der Ausgangslösungen wurden einerseits 0,35 g $ZrCl_4$ und andererseits 0,5 g $(C_2H_5)_4NCl$ in je 100 ml Benzoylchlorid gelöst. Die beiden Lösungen wurden vereinigt und durch Hinzufügen des 4fachen Volu-

² *V. Gutmann* und *R. Himml*, anorg. Chem. Z. **287**, 199 (1956).

mens von wasserfr. CCl_4 ein weißer Niederschlag ausgefällt, der sich langsam zu Flocken zusammenballte und absetzte. Nach dem Filtrieren unter Feuchtigkeitsausschluß wurde mit CCl_4 gewaschen und im Vak. von Solvensresten befreit. Zur Zr-Bestimmung wurde in H_2SO_4 gelöst, mit NaOH gefällt und als ZrO_2 ausgewogen. Gef. 15,3% Zr, 32,6% C, 6,6% H, 4,8% N, ber. für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{ZrCl}_6$: 15,6% Zr, 33,1% C, 6,9% H und 4,8% N.

Bei der Verfolgung der Umsetzung auf potentiometrischem Wege treten zwei deutliche Potentialsprünge auf, deren Lage den Knickpunkten

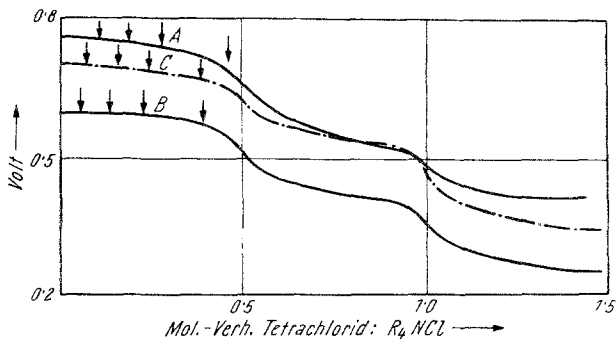
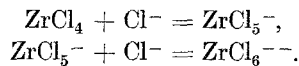


Abb. 2. Potentiometrische Titrations in Benzoylchlorid bei 20° ; A: vorgelegt 0,15 Millimol $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ in 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,05 m ZrCl_4 -Lösung; B: vorgelegt 0,16 Millimol $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ in 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,053 m SnCl_4 -Lösung; C: vorgelegt 0,075 Millimol $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ in 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,05 m TeCl_4 -Lösung

im Leitfähigkeitsdiagramm entsprechen (Abb. 2, Kurve A); demnach tritt in der Lösung stufenweiser Verbrauch von Chloridionen durch Zirkonium(IV)-chlorid ein:



Dabei muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß an Stelle von Pentachlorozirkonat auch ein saures Salz des Hexachlorozirkonates entstanden sein könnte:



Analog verhält sich Titan(IV)-chlorid. Entsprechend seiner relativ hohen Basizität sind die bei der potentiometrischen Titration einer Tetraäthylammoniumchloridlösung auftretenden Potentialsprünge viel schwächer ausgeprägt als beim Zirkonium(IV)-chlorid, aber deutlich erkennbar (Abb. 3).

Zur präparativen Gewinnung des Tetraäthylammonium-hexachlorotitanates, das in Benzoylchlorid schwerer löslich ist als das Tetraäthylammonium-hexachlorozirkonat, wurden Lösungen von 0,52 g TiCl_4 in 50 ml Benzoylchlorid und von 0,91 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ in 150 ml Benzoylchlorid vereinigt. Der dabei entstehende Niederschlag wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit

filtriert, mit CCl_4 gewaschen und von diesem im Vak. befreit. Gef. 8,7% Ti, 35,1% C, 8,2% H und 5,1% N, ber. für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{TiCl}_6$: 9,2% Ti, 36,9% C, 7,7% H und 5,4% N.

Bei den Leitfähigkeitstitrationsen treten Knickpunkte bei den Molverhältnissen $\text{R}_4\text{NCl}:\text{TiCl}_4 = 1:1$ und $3:1$ auf. Bei dem der Bildung eines Hexachlorotitanates entsprechenden Molverhältnis konnte keine Änderung des Ganges festgestellt werden. Die im Verlaufe der konduktometrischen Titration auftretenden Verhältnisse sind in diesem Falle unklar und zeigen, daß man vorsichtig sein muß, aus den Ergebnissen

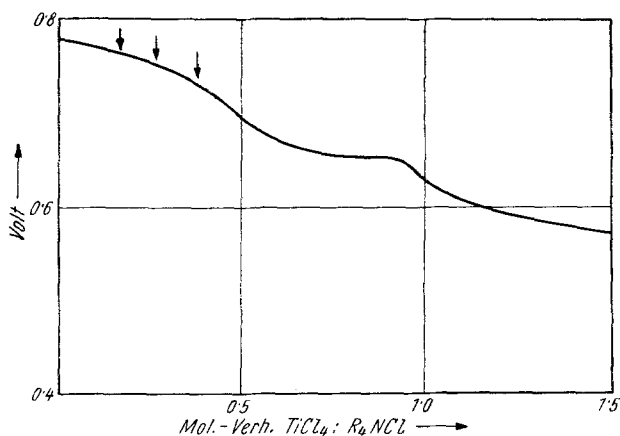


Abb. 3. Potentiometrische Titration einer Lösung von 0,15 Millimol $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ in 25 ml Benzoylchlorid mit 0,05 m TiCl_4 -Lösung

konduktometrischer Titrationsen Schlußfolgerungen zu ziehen. Es bedürfen daher z. B. die nur auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen interpretierten Umsetzungen in wasserfreiem Sulfurylchlorid³ weiterer experimenteller Befunde.

Sowohl beim Zinn(IV)-chlorid (Abb. 1, Linienzug B und Abb. 2, Kurvenzug B) als auch beim Tellur(IV)-chlorid (Abb. 1, Linienzug C und Abb. 2, Kurvenzug C) zeigen konduktometrische und potentiometrische Ergebnisse wieder volle Übereinstimmung. Die Verhältnisse ähneln in jeder Weise sehr den beim Zirkonium(IV)-chlorid aufgefundenen. Die dabei ausfallenden Niederschläge dürften aus Hexachlorostannat bzw. Hexachlorotellurat bestehen, deren präparative Gewinnung aus den Suspensionen ebenso einfach möglich sein wird, wie beim Hexachlorotitanat.

Da Hexachloroniobate und Hexachlorotantalate noch unbekannt sind, war das Verhalten der Lösungen ihrer Pentachloride in Benzoyl-

³ V. Gutmann, Mh. Chem. 85, 404 (1954).

chlorid gegenüber Tetraäthylammoniumchlorid von Interesse. Bei der potentiometrischen Titration von Niob(V)-chlorid tritt beim Erreichen der Zusammensetzung eines Hexachloroniobates ein gut ausgeprägter Potentialsprung auf (Abb. 4, Kurve B). Auch die Leitfähigkeitstitration

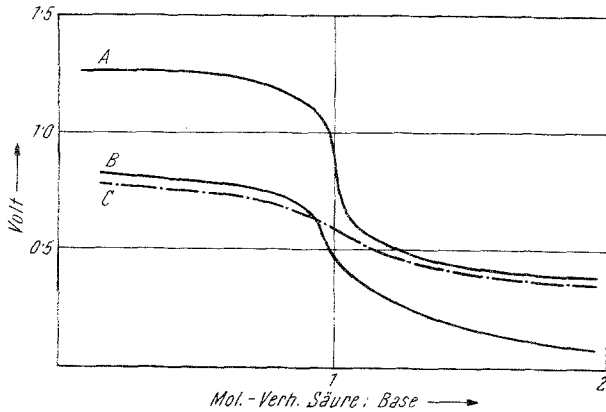


Abb. 4. [Potentiometrische Titrations in Benzoylchlorid bei 20°; A: vorgelegt 0,102 Millimol $(C_2H_5)_4NCl$ in 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,051 m $FeCl_3$ -Lösung; B: vorgelegt 0,15 Millimol $(C_2H_5)_4NCl$ in 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,05 m $NbCl_5$ -Lösung; C: vorgelegt 0,075 Millimol $(C_2H_5)_4NCl$ in 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,025 m $TaCl_5$ -Lösung

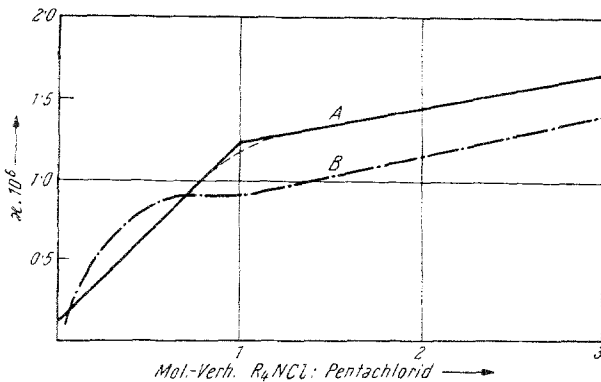


Abb. 5. Leitfähigkeitstitrationen in Benzoylchlorid bei 20°; A: vorgelegt 0,015 Millimol $NbCl_5$ in 2 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,01 m $(C_2H_5)_4NCl$ -Lösung; B: vorgelegt 0,015 Millimol $TaCl_5$ in 2 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,01 m $(C_2H_5)_4NCl$ -Lösung

bestätigt die Bildung dieser Verbindung, deren Leitvermögen in Benzoylchlorid wesentlich besser ist als das des Niob(V)-chlorides (Abb. 5, Linienzug A).

Entsprechend der geringeren Acidität des Tantal(V)-chlorids in Benzoylchlorid¹ ist bei der potentiometrischen Titration mit Tetraäthylammoniumchlorid ein geringer Potentialsprung zu beobachten (Abb. 4,

Kurve C). Bei der konduktometrischen Titration tritt ebenfalls beim Molverhältnis 1 : 1 ein Knickpunkt auf (Abb. 5, Kurve B).

Wie sich aus dem steilen Potentialabfall bei der Bildung eines Tetra-chloroferrates ergibt (Abb. 4, Kurve A), verhält sich Eisen(III)-chlorid als relativ starke Säure in Benzoylchlorid. Seine Acidität ist etwa so

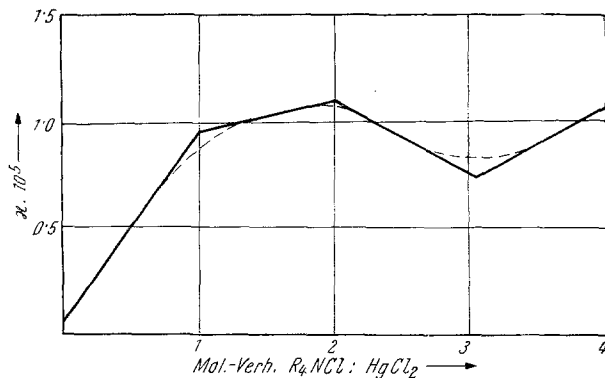


Abb. 6. Konduktometrische Titration einer Lösung von 0,014 Millimol $HgCl_2$ in 2 ml Benzoylchlorid mit 0,01 m $(C_2H_5)_4NCl$ -Lösung

groß wie diejenige des Antimon(V)-chlorides in Benzoylchlorid. Hingegen ist Aluminium(III)-chlorid nur eine schwache Säure in Benzoylchlorid.

Die konduktometrische Titration einer Lösung von Quecksilber(II)-chlorid, das nur geringfügig in Benzoylchlorid löslich ist, mit Tetra-äthylammoniumchlorid zeigt 3 Knickpunkte, die möglicherweise auf die Bildung von Chloromercuraten(II) zurückzuführen sind (Abb. 6).

Weitere Umsetzungen zwischen stärker sauren und weniger sauren Chloriden erscheinen in Benzoylchlorid möglich, doch werden sie wegen der zu erwartenden Solvolyse für die präparative Chemie kaum von Interesse sein.