

Röntgenographische Untersuchungen an $\text{POCl}_3\text{SbCl}_5$

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Gutmann, A. Wittmann und G. Nahrungbauer

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie und dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 25. April 1957)

Sowohl die Eigenionisation verschiedener Chloride und Oxychloride als auch die Reaktionen im Sinne eines Säure-Basen-Geschehens in ihren Lösungen sind auf Chloridionenübergänge (Chloridotropie) zurückführbar¹⁻³. Auch die hohen Überführungszahlen von Solvens-Ionen können auf diesem Wege erklärt werden⁴⁻⁶. Als Maß der Basizität der Lösungen wird die Chloridionenaktivität herangezogen⁷⁻⁹. In Analogie zu den in Wasser und anderen protonenhaltigen Lösungsmitteln vorliegenden Wasserstoffbrücken kann an die Möglichkeit der Existenz von Chlorbrücken in chloridotropen Lösungsmitteln gedacht werden^{2, 3}. Als erster Schritt zur Klärung dieser Frage erschien die strukturelle Untersuchung von aus den Lösungen isolierbaren Solvaten aussichtsreich. Als solches wurde $\text{POCl}_3\text{SbCl}_5$ ausgewählt, das auf Grund von ramanspektrographischen Untersuchungen aus POCl_2^+ - und SbCl_6^- -Einheiten aufgebaut sein dürfte¹⁰.

Zu diesem Zwecke wurden Einkristalle aus schwach übersättigten Lösungen in Phosphoroxychlorid gezüchtet und wegen ihrer hohen Wasserempfindlichkeit in *Mark*-Kapillaren abgeschmolzen¹¹. Aus Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen ergaben sich die Gitterkonstanten der einfach primitiven rhombischen Zelle zu: $a = 8,8$, $b = 16,2$ und $c = 8,1$ Å.

Die Aufnahmen zeigen als systematische Auslöschung Reflexe ($0kl$) mit ungeradem k . Diese Daten sind mit den Raumgruppen D_{2h}^5 (Pbmm), C_{2v}^4 (Pbm2) und C_{2v}^2 (Pb2m) vereinbar. Die optische Vermessung der

¹ V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem. **203**, 250 (1954).

² V. Gutmann, Svensk Kem. Tidskr. **68**, 1 (1957).

³ I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **9**, 73 (1955).

⁴ V. Gutmann und R. Himml, Z. physik. Chem. (N. F.) **4**, 157 (1955).

⁵ A. B. Burg und D. E. McKenzie, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3143 (1952).

⁶ K. Frycz und S. Tolloczko, Chem. Zbl. **1913 I**, 91.

⁷ L. H. Andersson und I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **9**, 79 (1955).

⁸ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. Chem. **289**, 279 (1957).

⁹ V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 216 (1957).

¹⁰ A. Maschka, V. Gutmann und R. Spöner, Mh. Chem. **86**, 52 (1955).

¹¹ Einzelheiten siehe: G. Nahrungbauer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien (1956).

prismatisch geformten Kristalle mit Kantenlängen bis zu 10 mm spricht für die Kristallklasse D_{2h} , so daß die Raumgruppe D_{2h}^5 (Pbmm) die wahrscheinlichste ist.

Mit Hilfe der pyknometrisch ermittelten Dichte von 2,62 ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu $n = 4$.

Der Versuch der vollständigen Strukturaufklärung wird gegenwärtig von Herrn Dr. *Lindqvist*, Uppsala, unternommen.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir aufrichtig für die Förderung der Untersuchung.

Das Solvosystem Benzoylchlorid III. Das Verhalten seiner Lösungen an der Quecksilbertropfelektrode

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Gutmann und G. Schöber

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Mai 1957)

Es werden polarographische Versuche in Benzoylchlorid beschrieben. Die dabei auftretenden Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf werden auf Reaktion des Lösungsmittels mit dem Quecksilber zurückgeführt.

Obwohl in verschiedenen nichtwäßrigen Lösungsmitteln polarographische Messungen ausgeführt wurden, sind solche in Lösungen wasserfreier Chloride und Oxychloride noch nicht beschrieben worden. Bekanntlich reagiert Dischwefeldichlorid stürmisch mit dem Quecksilber, aber auch Arsen(III)-chlorid oder Phosphoroxychlorid bilden rasch eine dünne Salzschiebt auf dem Metall. Daher haben polarographische Untersuchungen der Lösungen des Tetraäthylammoniumchlorids und des Pikrates nur stark ansteigende Ohmsche Gerade ergeben. Die Wirkung von Agar oder Gelatine konnte nicht untersucht werden, da sie bei Zimmertemperatur schwer löslich waren, beim Erwärmen in Phosphoroxychlorid aber verkohlten.

Da die Oberfläche des Quecksilbers unter wasserfreiem Benzoylchlorid längere Zeit blank zu bleiben scheint und erst nach mehreren Tagen eine dünne Haut wahrnehmbar wird, wurden einige polarographische Untersuchungen in diesem Solvens ausgeführt.

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