

Das Solvosystem Phosphoroxchlorid

9. Mitt.: Das Verhalten gelöster Chloride gegenüber Tetraäthylammoniumchlorid¹

Von

V. Gutmann und F. Mairinger

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. September 1958)

Verschiedene Metalle werden auf ihre Brauchbarkeit als Elektrodenmaterial für potentiometrische Titrationsen in Phosphoroxchlorid geprüft. Das Verhalten saurer Chloride in Phosphoroxchlorid gegenüber Tetraäthylammoniumchlorid wird auf potentiometrischem Wege untersucht. Die erhaltenen Titrationskurven werden diskutiert und zur näherungsweise Ermittlung der relativen Acidität gelöster Chloride herangezogen.

Auf Grund potentiometrischer Titrationsen der Phosphoroxchlorid-Lösungen von Chloriden mit Lösungen des Antimonpentachlorids wurde die relative Basizität verschiedener gelöster Chloride näherungsweise ermittelt¹. Ähnlich wurden die Ergebnisse potentiometrischer Titrationsen in Benzoylchlorid ausgewertet². Die angegebene Einreihung derjenigen Chloride, die gegenüber dem Solvens sauer fungieren (z. B. Zirkonium(IV)-chlorid), läßt sich auf Grund der Titrationsen gegenüber einer Säure [Antimon(V)-chlorid] nicht aufrechterhalten. Vielmehr muß für diese Chloride die Lösung eines stark basischen Stoffes als Bezugssystem gewählt werden. Im folgenden werden potentiometrische Titrationsen saurer Elektrolytlösungen mit Lösungen des Tetraäthylammoniumchlorids beschrieben.

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

² V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 216 (1957).

Die Untersuchung verschiedener Metalle auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial (Tab. 1) zeigte, daß sich Molybdän, über dessen Verwendung schon in der letzten Arbeit berichtet wurde¹, noch am besten hierzu eignet. Allerdings ist in diesem Falle der Elektrodenvorgang nicht bekannt.

Bei den potentiometrischen Titrationsen wurde jeweils die basische Lösung, in der sich die Bezugs elektrode befand, teilweise zur sauren Lösung (mit Indikatorelektrode) hinzugefügt. Während bei der Titra-

Tabelle 1. In Phosphoroxychlorid versuchte Chloridelektroden

Metall	Angriff durch POCl_3	Löslichkeit des vermutlich gebildeten Metallchlorids in Phosphoroxychlorid	Beobachtungen bei den Titrationsen
Cu	mäßig	unlöslich	} brechen im sauren Gebiet zusammen (Komplexbildung)
Ag	kaum	unlöslich	
Au	nicht beobachtbar	unlöslich	schlecht reproduzierbare Kurven
Mg	stark	unlöslich	unbrauchbar
Zn	stark	löslich	unbrauchbar
Hg	langsam	unlöslich	reproduzierbare Resultate an Konzentrationsketten von Tetraäthylammoniumchlorid
Al	stark	löslich	unbrauchbar
Pb	kaum	unlöslich	dürfte nur bei Verwendung von reinstem Blei gut verwendbar sein
Mo	kaum	?	in Lösungen $c \sim 10^{-2} \text{ m}$ für Titrationsen mit einer Genauigkeit von $\pm 20 \text{ mV}$ brauchbar
Pt	nicht beobachtbar	?	unbrauchbar

tion einer vorgelegten basischen Lösung mit der Säure die Potentialeinstellung rasch erfolgt, treten im beschriebenen Falle Verzögerungen auf, die sich auch im Kurvenverlauf bemerkbar machen. Obwohl erst 5 Min. nach jeder Zugabe abgelesen wurde, ist der Kurvenverlauf in der Nähe des Äquivalenzpunktes flacher. Selbst der Äquivalenzpunkt erscheint ein wenig verschoben. In beiden Fällen ist nur der im sauren Bereich liegende Kurventeil schlecht reproduzierbar.

Die Anomalien können am Beispiel des Eisen(III)-chlorids folgendermaßen erklärt werden: Eisen(III)-chlorid-Lösungen sind auf Grund ebullioskopischer Messungen im untersuchten Konzentrationsbereich oberhalb $10^{-3} \text{ Mol/Liter}$ stark assoziiert³. Ähnliche Erscheinungen wur-

³ V. Gutmann und F. Mairinger, wird demnächst veröffentlicht.

den an den Lösungen des Eisen(III)-chlorids und der Eisen(III)-chlorid-Phosphoroxychlorid-Verbindungen in Nitrobenzol beobachtet⁴. Andererseits zeigt die Leitfähigkeit der Lösungen⁵ das Vorhandensein von Ionen an. Die verzögerte Potentialeinstellung im sauren Gebiet kann demnach darauf zurückzuführen sein, daß der zur Ionenbildung führende Dissoziationsvorgang langsamer verläuft als die Neutralisation.

Die schlechte Reproduzierbarkeit im sauren Gebiet, die auch in sauren

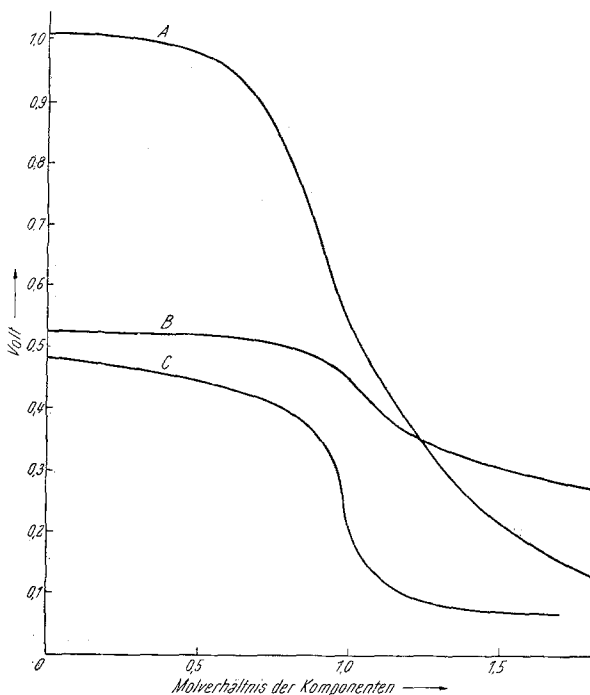


Abb. 1. Potentiometrische Titrationsen in Phosphoroxychlorid

A: vorgelegt: 0,4 mM FeCl_3 in 25 ml POCl_3

B: vorgelegt: 0,4 mM TiCl_3 in 25 ml POCl_3

C: vorgelegt: 0,4 mM AlCl_3 in 25 ml POCl_3

Titriert mit 0,2 m Tetraäthylammoniumchloridlösung

Lösungen einiger prototroper Systeme beobachtet wurde⁶, wird vor allem durch die verschieden starke Absorption von Ionen an der polaren Elektrodenoberfläche maßgeblich verursacht werden. Die Absorptionseigenschaften der Elektrode sind auch von ihrer Vorgeschichte abhängig. Schließlich spielt auch das Alter der sauren Lösung eine Rolle.

Die rotbraun gefärbte $8 \cdot 10^{-2}$ m Lösung des Eisen(III)-chlorids wird während der Titration mit Tetraäthylammoniumchlorid immer heller

⁴ V. V. Dadape und M. R. A. Rao, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6192 (1955).

⁵ V. Gutmann und M. Baaz, wird demnächst veröffentlicht.

⁶ H. B. van der Heijde, Anal. Chim. Acta **16**, 392 (1957).

und im Äquivalenzpunkt zitronengelb. Dieser liegt beim Molverhältnis 1:1. Dabei fällt ein vermutlich aus Tetraäthylammoniumtetrachloroferrat bestehender Niederschlag aus.

Auch bei der gut reproduzierbaren Titration der Aluminiumchlorid-lösung erfolgt der Potentialsprung beim Molverhältnis 1:1. Der dabei entstehende Niederschlag dürfte Tetraäthylammoniumtetrachloroaluminat sein. Ähnliches Verhalten zeigen Thallium(III)-chlorid (Abb. 1)

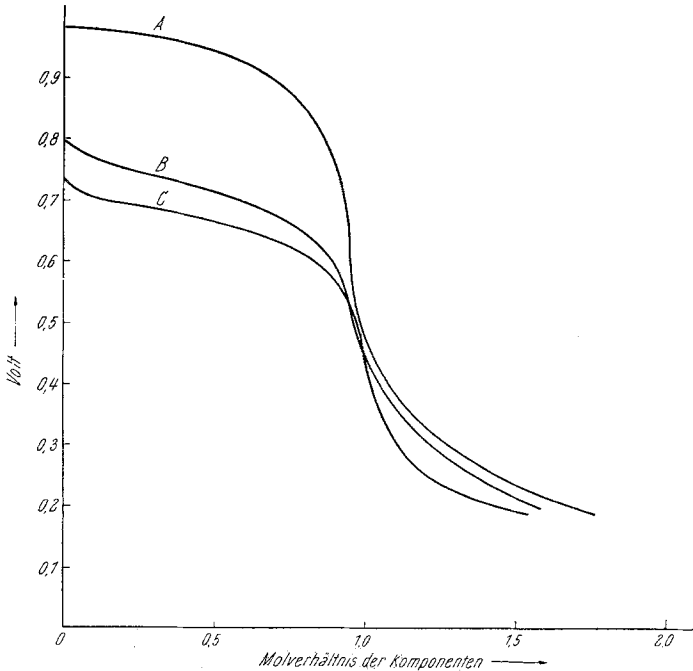


Abb. 2. Potentiometrische Titrationsen in Phosphoroxychlorid
 A: vorgelegt: 0,4 mM SbCl_5 in 25 ml POCl_3
 B: vorgelegt: 0,4 mM NbCl_5 in 25 ml POCl_3
 C: vorgelegt: 0,4 mM TaCl_5 in 25 ml POCl_3
 Titriert mit 0,2 m Tetraäthylammoniumchloridlösung

und Gold(III)-chlorid, dessen Titrationskurve schlecht reproduzierbar ist.

Ähnlich wie die genannten Chloride akzeptieren nicht nur das Antimon(V)-chlorid, sondern auch Niob(V)-chlorid und Tantal(V)-chlorid Chloridionen in Lösungen von Phosphoroxychlorid (saure Funktion). Ihre Lösungen sind gelb bzw. farblos.

Bei den Umsetzungen mit Tetraäthylammoniumchlorid erfolgen deutliche Potentialsprünge beim Mol-Verhältnis 1:1 (Abb. 2). Die dabei entstehenden Niederschläge bestehen vermutlich aus Hexachloroniobat

(gelb) bzw. Hexachlorotantalat (weiß). Die Existenz der entsprechenden Alkalisalze ist kürzlich in Alkalichloridschmelzen nachgewiesen worden⁷.

10^{-2} m Lösungen des Molybdän(V)-chlorids sind tief braunrot gefärbt. Bei der Titration mit Tetraäthylammoniumchlorid erfolgt zunächst Farbaufhellung und sodann Auftreten eines weißen Niederschlages, der vermutlich aus $[(C_2H_5)_4N]MoCl_6$ besteht. Bei erfolgter Neutralisation ist die Lösung hellgrün. Dieselbe Farbe wird auch beim Verdünnen einer Molybdän(V)-chlorid-Lösung mit Phosphoroxychlorid erreicht. Die Ti-

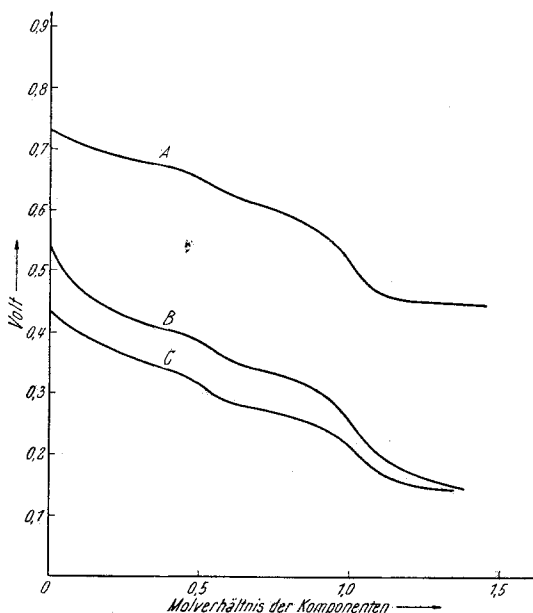


Abb. 3. Potentiometrische Titrationsen in Phosphoroxychlorid
 A: vorgelegt: 0,2 mM $SnCl_4$ in 25 ml $POCl_3$
 B: vorgelegt: 0,2 mM $ZrCl_4$ in 25 ml $POCl_3$
 C: vorgelegt: 0,2 mM $TiCl_4$ in 25 ml $POCl_3$
 Titriert mit 0,2 m Tetraäthylammoniumchloridlösung

trationskurven sind besonders schlecht reproduzierbar, und die Potentiale vor allem vom Alter der Lösung abhängig.

Zwei Potentialsprünge entstehen bei Titrationsen der Tetrachloride des Titans, Zirkoniums und Zinns mit Tetraäthylammoniumchlorid, da sie als zweibasige Säuren fungieren. Die erste Stufe, die z. B. beim Zirkonium(IV)-chlorid konduktometrisch nicht erfaßbar ist⁸ (saures Salz?), ist auch bei den potentiometrischen Titrationsen nur schwach feststellbar (Abb. 3). Bei der zur Bildung der Hexachlorometallate (IV) erforderlichen

⁷ E. Jost, Diss. Bern 1957.

⁸ V. Gutmann und R. Himml, Z. anorg. allgem. Chem. **287**, 199 (1956).

Basenmenge ist der Potentialsprung deutlicher ausgeprägt, die entsprechenden Chlorometallate sind in Phosphoroxychlorid nur wenig löslich.

Auf Grund dieser Befunde ergibt sich in halbneutralisierten Lösungen näherungsweise folgende Reihung der Chloride mit abnehmender Acidität, bezogen auf eine Tetraäthylammoniumchloridlösung in Phosphoroxychlorid (Abb. 4): Eisen(III)-chlorid, Antimon(V)-chlorid, Niob(V)-chlorid,

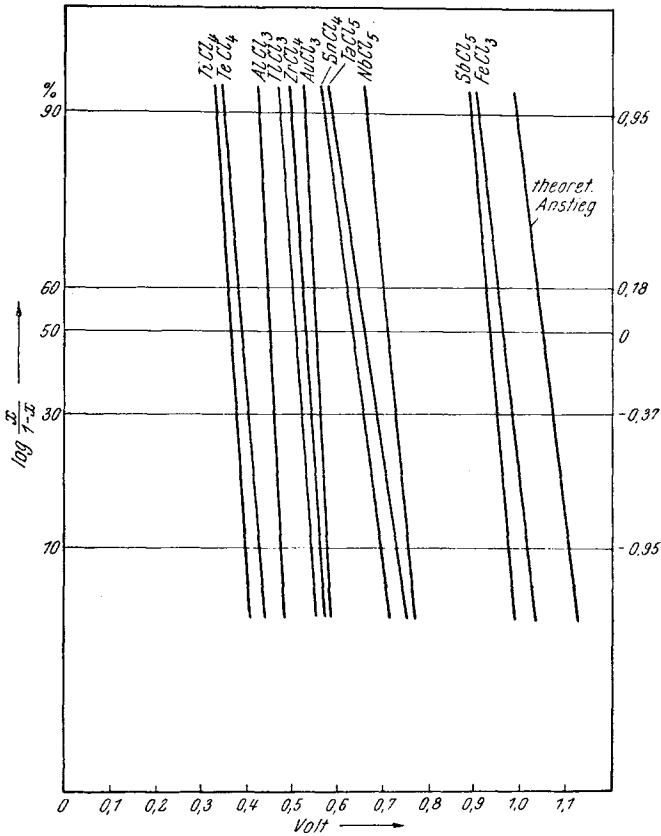


Abb. 4. Logarithmische Darstellung der Titrationskurven verschiedener Chloride mit Tetraäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid. $\frac{x}{1-x}$ Neutralisationsgrad

Tantal(V)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid, Gold(III)-chlorid(?), Zirkonium(IV)-chlorid, Thallium(III)-chlorid, Aluminiumchlorid, Tellur(IV)-chlorid und Titan(IV)-chlorid.

Experimenteller Teil

Die Zellen mit Phosphoroxychloridlösungen weisen relativ hohe Innenwiderstände auf, so daß bei Anwendung einer Poggendorffschen Kompensationsschaltung ein Galvanometer als Nullinstrument ungeeignet ist. Daher

wurde ein direkt anzeigendes Röhrenvoltmeter mit einem Eingangswiderstand von 10^7 Ohm benützt.

Es wurde die schon beschriebene Titrationszelle verwendet¹. Die Einführung der Metalldrähte erfolgte durch Kapillaren, die gegen Zutritt von Feuchtigkeit mit dem Epoxyharz Araldit abgedichtet wurden. Mo- und Pt-Drähte waren eingeschmolzen.

Tetraäthylammoniumchlorid wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus wasserfreiem Aceton gereinigt⁹. Cl wurde potentiometrisch bestimmt. Zur Herstellung der 0,2 m Lösungen wurde Tetraäthylammoniumchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einem meßkolbenartigen Gefäß eingewogen, in das Phosphoroxychlorid eindestilliert wurde. Zur Füllung der Bürette unter Feuchtigkeitsausschluß diente die in Abb. 5 dargestellte Vorrichtung. In diese wurde bei geschlossenen Hähnen die Lösung in der Trockenkammer eingefüllt und mit einem Trockenröhrchen abgeschlossen. Nach dem Aufsetzen auf die mit N_2 bespülte Bürette konnte diese durch Öffnen der Hähne gefüllt werden.

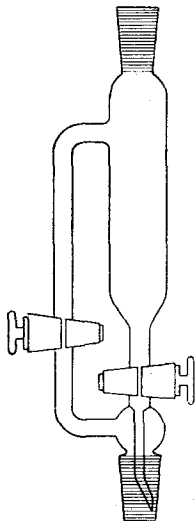


Abb. 5. Büettenfüllgefäß

Niob(V)-chlorid wurde durch Chlorierung des Metalls bei 300° dargestellt und durch anschließende Sublimation im trockenen Stickstoffstrom gereinigt. Die Abwesenheit des in $POCl_3$ unlöslichen Nioboxchlorids zeigte sich in der vollständigen Löslichkeit des Produktes in Phosphoroxychlorid (Löslichkeit etwa 1,5 Mole/Liter). Tantal(V)-chlorid wurde bei 500° aus den Elementen gewonnen und durch Sublimation unter N_2 gereinigt. Zur Herstellung von Molybdän(V)-chlorid wurde Molybdänpulver zunächst zur Befreiung von den oberflächlich anhaftenden Oxyden in einem HCl-Strom vorsichtig erhitzt und sodann mit Chlor zu $MoCl_5$ umgesetzt¹⁰. Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid wurden unmittelbar nach der Sublimation im Vak. verwendet. Titan(IV)-chlorid wurde durch Destillation über Cu-Späne, Zirkonium(IV)-chlorid durch Sublimation im Vak. gereinigt.

⁹ J. Lewis und L. Wilkins, J. chem. Soc. [London] 1955, 56.

¹⁰ G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chem. S. 1051 (1954).