

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid, 13. Mitt.:¹

Spektrophotometrische Untersuchungen im System
 $\text{FeCl}_3\text{-POCl}_3$

Von

V. Gutmann und M. Baaz

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1959)

Aus dem Vergleich der UV-Absorptionsspektren von verd. Phosphoroxychlorid-Lösungen von Eisen(III)-chlorid allein und von Eisen(III)-chlorid neben Tetraäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid mit dem Spektrum des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions folgt, daß FeCl_3 in beiden Fällen als $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion vorliegt. Außerdem wurde die Eigenabsorption des Phosphoroxychlorids untersucht.

1. Einleitung

Eisen(III)-chlorid löst sich bis etwa 1 Mol/l in Phosphoroxychlorid. Die hochkonzentrierten Lösungen sind rot- bis schwarzbraun, im Auflicht grün; mit der Zeit tritt Aufhellung ein, doch bleiben die Lösungen auch nach monatelangem Stehen rot. Verdünnt man diese Lösungen, so tritt neben Aufhellung Farberhöhung nach Gelb ein.

Bei Zugabe von Tetraäthylammoniumchlorid schlägt die Farbe der roten Lösung am Äquivalenzpunkt (Molverhältnis 1:1) ebenfalls auf Gelb um; setzt man Eisenchloridlösung zu einer Tetraäthylammoniumchloridlösung zu, so kann man den Äquivalenzpunkt sogar auf einige Procente genau am Farbumschlag gelb — rot erkennen, wenn die Konzentration der Lösungen $c > 10^{-2}$ Mol/l ist. Umgekehrt nimmt die gelbe Lösung des Eisen(III)-chlorids in Gegenwart von Tetraäthylammoniumchlorid

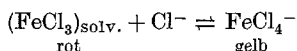
¹ 12. Mitt.: M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

Tabelle 1. Änderung der Farbe von Eisen(III)-chloridlösungen in Phosphoroxychlorid beim Verdünnen (Schichtdicke etwa 5 cm)

Konzentration Mol/l	Farbe
$3 \cdot 10^{-1}$	dunkelbraun
$1 \cdot 10^{-1}$	dunkelrot
$1 \cdot 10^{-2}$	hellrot bis orange
$1 \cdot 10^{-3}$	gelb
$1 \cdot 10^{-4}$	grüngelb
$1 \cdot 10^{-5}$	farblos

wieder die ursprüngliche rote Farbe an, wenn man die Lösung eines starken Chloridionenakzeptors, z. B. Antimon(V)-chlorid, zusetzt.

Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß zumindest in den gelben, neutralisierten Eisen(III)-chlorid-Lösungen Tetrachloroferrat-(III)-Komplexe vorliegen, die durch die Chloridionen des Tetraäthylammoniumchlorids gebildet werden, entsprechend



Der Verbrauch der Chloridionen durch einen anderen Akzeptor führt wieder zur Rückbildung des roten Komplexes. Da das Absorptionsspektrum des FeCl_4^- -Ions bereits einigermaßen bekannt ist², kann die Identifizierung auf spektrophotometrischem Wege erfolgen. Gleichzeitig soll hier auch die Eigenabsorption des Phosphoroxychlorids untersucht werden.

2. Experimentelles

Das Arbeiten unter Luftabschluß ist hier ebenso wichtig wie bei den Leitfähigkeitsmessungen³, da die durch Feuchtigkeit entstehenden Hydrolysenprodukte des Phosphoroxychlorids Chloridionenendonoren sind³. In den hoch verdünnten Bereichen kann das zu vollständiger Verfälschung der Ergebnisse führen.

Eisen(III)-chlorid „Schuchardt 99% Fe“ wurde im Chlorstrom resublimiert.

Die Reinigung von Tetraäthylammoniumchlorid und Phosphoroxychlorid wurde bereits früher diskutiert³.

Die Darstellung der Lösungen wurde in der früher³ für konduktometrische Verdünnungsreihen beschriebenen Anordnung durchgeführt. Bis zur Erreichung der gewünschten Konzentration wurde, wie dort beschrieben, vorgegangen. Von dieser Lösung muß ein Teil in den Abfallkolben abgedrückt werden, um das Kapillarsystem von den Resten der vorhergehenden Lösungen zu reinigen. Erst dann wird die Spinne gedreht und der Rest in den vorbereiteten reinen Kolben abgelassen.

Das Füllen der Küvetten erfolgte aus diesem Kolben in der mit trockenem N_2 bespülten Trockenkammer. Die Küvetten bestanden aus Quarz und waren mit Schliffstopfen verschließbar.

² H. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5 (1952).

³ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

Die Messungen wurden an einem Beckmann DU-Gerät mit Photomultiplikator durchgeführt, für dessen Überlassung wir Herrn Prof. Dr. K. Peters aufrichtig danken.

3. Die Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Durchlässigkeit des Phosphoroxychlorids. Die Absorption beginnt bei 280 $m\mu$ und ist bei 250 $m\mu$ praktisch vollständig. Im längerwelligen Bereich finden sich nur zwei Banden bei 310 $m\mu$ und 360 $m\mu$. Absorptionsmessungen sind daher in Phosphoroxychloridlösungen bis etwa 260 $m\mu$ möglich.

Die Extinktionskurven für Phosphoroxychloridlösungen von Eisen(III)-chlorid allein ($c = 2,84 \cdot 10^{-4}$; Kurve 5), von Eisen(III)-chlorid neben einem Äquivalent Tetraäthylammoniumchlorid ($c = 1,48 \cdot 10^{-4}$;

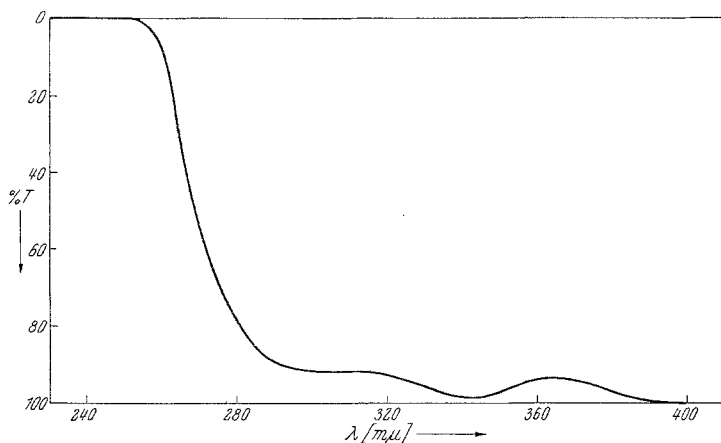


Abb. 1. Eigenabsorption des Phosphoroxychlorids

Kurve 3) sind in Abb. 2 eingetragen. Sie stimmen weitgehend überein. Zum Vergleich ist eine eigene Messung an Eisen(III)-chlorid in konzentrierter Salzsäure von $d = 1,19$ (Kurve 2), in Übereinstimmung mit den Literaturangaben^{2, 4}, sowie die Extinktionskurven von $KFeCl_4$ in Äther (Kurve 6), von $KFeCl_4$ in Äthylenbromid (Kurve 1) und von $HFeCl_4 \cdot 4,5 H_2O$ in Äther (Kurve 4) nach den Messungen von Friedman² dazugezeichnet. Letztere wurden zusammen mit Reflexionsmessungen an festem $KFeCl_4$ und Absorptionsmessungen von $FeCl_3$ in 11 n und 16 n Salzsäure durchgeführt, um die Existenz des $FeCl_4^-$ -Ions nachzuweisen und dessen Spektrum festzulegen. Der Vergleich dieser sechs Kurven zeigt gute Übereinstimmung: das gilt interessanterweise besonders für die beiden Phosphoroxychloridlösungen und die Lösung von

⁴ A. v. Kiss, J. Abrahám und J. Hegedüs, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 98 (1940).

$\text{HFeCl}_4 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ in Äther (3, 4, 5) einerseits, und die Eisenchloridlösung in konzentrierter Salzsäure sowie KFeCl_4 in Äthylbromid und Äther

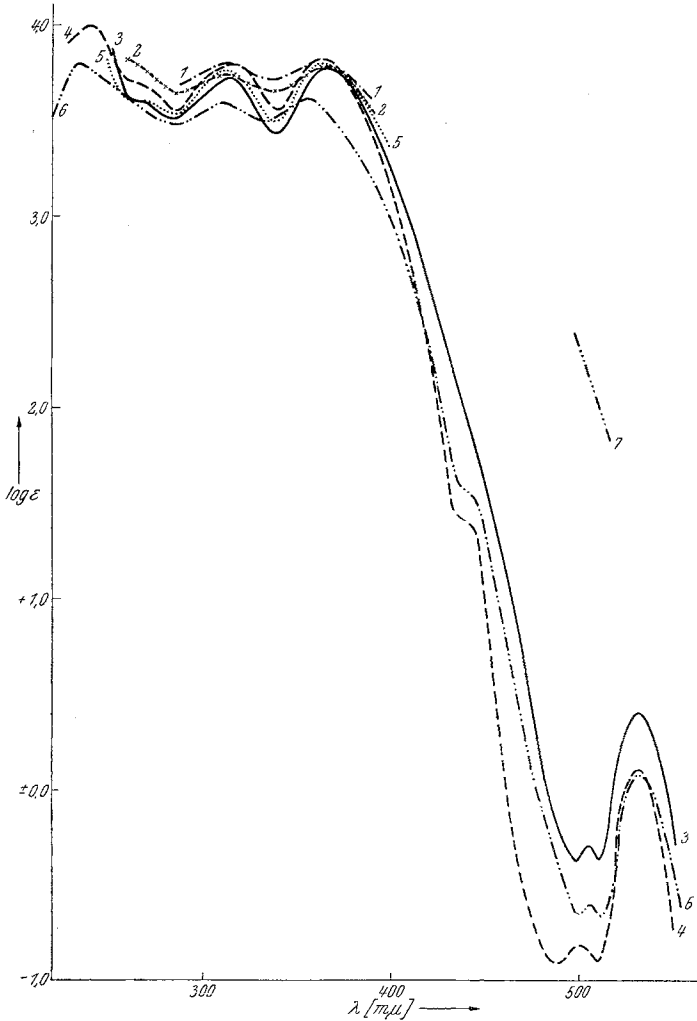


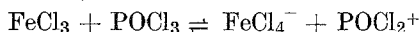
Abb. 2. Absorptionsspektren verschiedener Eisen(III)chloridlösungen

- | | | |
|---------|-----------|--|
| Kurve 1 | — · — · — | KFeCl_4 in Äthylbromid |
| Kurve 2 | × — × — | FeCl_3 in konz. HCl ($d = 1,19$) |
| Kurve 3 | — — — — | $\text{FeCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$ in POCl_3 |
| Kurve 4 | — — — — | $\text{HFeCl}_4 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ in Äther |
| Kurve 5 | · · · · · | FeCl_3 in POCl_3 |
| Kurve 6 | — · — · — | KFeCl_4 in Äther |
| Kurve 7 | — · — · — | FeCl_3 in POCl_3 $c \sim 10^{-2}$ Mol/l (Absorptionskante) |

andererseits (1, 2, 6). Allerdings gehen die bisher durchgeführten Messungen in POCl_3 nicht sehr weit ins sichtbare Gebiet und sind dort auch

weniger genau als im ultravioletten Bereich. Vorbehaltlich einer eingehenden Überprüfung der Verhältnisse im sichtbaren Gebiet kann aber jetzt schon mit Sicherheit gesagt werden, daß sowohl in den mit Tetraäthylammoniumchlorid neutralisierten als auch in den hochverdünnten reinen Eisen(III)chloridlösungen $[\text{FeCl}_4^-]$ -Komplexe die Lichtabsorption bestimmen. Bei der stark rot verschobenen Absorption der nicht neutralisierten konzentrierten Eisen(III)-chloridlösungen (in Abb. 2 sind als Kurve 7 ein paar Punkte der Bandenkante einer etwa 10^{-2} molaren Lösung eingetragen) bedeutet das, daß praktisch alles Eisen als $[\text{FeCl}_4^-]$ vorliegt.

Für die $\text{FeCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ -Lösungen ist das nicht weiter überraschend: die eine Substanz gehört zu den stärksten Chloridionenazeptoren, die andere zu den stärksten Chloridionendonoren, die bisher potentiometrisch untersucht worden sind^{5, 6}. Interessant ist aber die Tatsache, daß auch in den hochverdünnten Eisen(III)-chloridlösungen vorwiegend $[\text{FeCl}_4^-]$ -Ionen vorliegen. Sieht man von der Möglichkeit ab, daß eine systematische Verunreinigung des Lösungsmittels mit einem Chloridionendonator für die Bildung dieser Ionen maßgeblich ist³, so muß man die Erscheinung durch die Reaktion



deuten. Es ist das neben potentiometrischen^{5, 6} und radiochemischen^{7, 8} Untersuchungen einer der wenigen konkreten Hinweise auf die Existenz des bisher noch hypothetischen und vermutlich solvatisierten POCl_2^+ -Ions in den Lösungen und für das Bestehen einer Eigendissoziation des Solvens.

Für Aussagen über die Natur der roten Körper in den konzentrierten Lösungen gibt es derzeit nur wenige Anhaltspunkte. Es könnte sich dabei entweder um sauerstoffkoordinierte POCl_3 -Komplexe wie $\text{Cl}_3\text{FeOPCl}_3$ oder um chlorkoordinierte Assoziationskomplexe des FeCl_3 selbst, etwa $[(\text{FeCl}_3)_n\text{Cl}]^-$, handeln^{9, 10}. Auch über die rote Verbindung $2\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{POCl}_3$, das gelbe $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ ¹¹ und die braunen amorphen Rückstände, die sich bei scharfem Abpumpen frisch bereiteter Eisen(III)-chloridlösungen darstellen lassen, ist noch nichts bekannt. Diese Fragen sollen Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

⁵ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

⁶ V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

⁷ J. Lewis und D. B. Sowerby, J. chem. Soc. [London] **1957**, 336.

⁸ B. J. Masters, N. D. Potter, D. R. Asher und T. H. Norris, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4252 (1956).

⁹ V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

¹⁰ V. Gutmann und M. Baaz, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).

¹¹ V. V. Dadape und M. R. A. Rao, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6192 (1955).