

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid.* 5. Mitt.:¹

Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid

Von

V. Gutmann und M. Baaz

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

Das Komplexion FeCl_4^- ist auch in Phosphoroxychlorid sehr stark, nicht wesentlich solvolysiert, solvatisiert oder zu Polyionen assoziiert. Dagegen zeigt ein Vergleich einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften von Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid mit ihren POCl_3 -Verbindungen in diesen das Vorliegen von O-Koordination. In Lösung liegt FeCl_3 auch im verd. Zustand noch als Polyion vor; das Verhältnis Ladung:Fe ist kleiner als 1:3. AlCl_3 besitzt als in POCl_3 amphoterer Chlorid eine um Größenordnungen zu hohe Leitfähigkeit; das geht vermutlich auf Koordinationsformen des Typs $[\text{AlCl}_4]^-$ $[\text{AlCl}_2(\text{POCl}_3)_2]^+$ zurück.

Eisen(III)- und Aluminiumchlorid können ähnlich dem Antimon(III)-chlorid mit Donoren Komplexe bilden. Eisen(III)-chlorid bildet mit konz. Salzsäure FeCl_4^- -Ionen²; die Tendenz zur Bildung von Verbindungen mit O—Fe- und N—Fe-Bindungen ist weniger stark ausgeprägt. Aluminiumchlorid ist sowohl zur Bildung von Chlorid- als auch zur Bildung von Sauerstoffkomplexen befähigt, wie die Verwendbarkeit als *Friedel-Crafts*-Katalysator bei Alkyl- und Acylhalogeniden sowie bei der Ätherspaltung zeigt. Die Untersuchungen des Verhaltens des Antimon(V)-chlorids und seiner Komplexe mit Chloridionen und Phosphoroxychlorid haben die Annahme der Konkurrenz von O- und Cl⁻-Koordination in

* Zugleich 16. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid.

¹ 4. Mitt.: M. Baaz und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **90**, 426 (1959).

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

Lösung von Phosphoroxychlorid bestätigt¹. Ähnliche Verhältnisse sind auch beim Eisen(III)- und Aluminiumchlorid zu erwarten.

Die Existenz des FeCl_4^- -Ions in Lösung von Phosphoroxychlorid

Die Existenz und Stärke des FeCl_4^- -Ions in Phosphoroxychlorid wird folgendermaßen bewiesen:

1. Die konduktometrische Titration von Eisen(III)-chlorid mit Tetraäthylammoniumchlorid und umgekehrt bei Konzentrationen von etwa

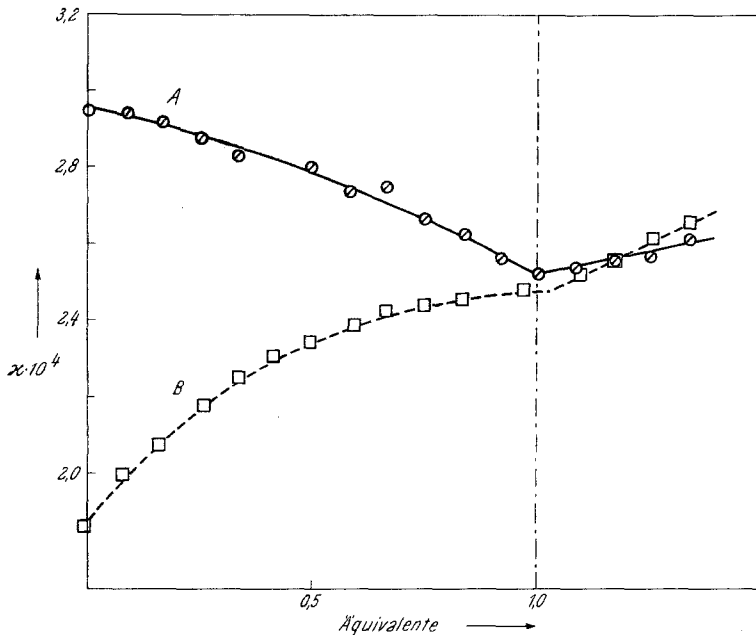


Abb. 1. Konduktometrische Titration von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ mit FeCl_3 (A) und umgekehrt (B) bei Konzentrationen von etwa 10^{-2} Mol/Liter

10^{-2} Mol/Liter gibt beim Äquivalenzpunkt (Molverhältnis 1:1) einen deutlichen Knickpunkt, der die Bildung eines Komplexes anzeigt. Dieser besitzt etwa die Dissoziation einer Ionenverbindung (Abb. 1).

2. Die potentiometrische Titration von Tetraäthylammoniumchlorid mit Eisen(III)-chlorid und umgekehrt^{3, 4} zeigt bei Verwendung von Molybdänelektroden beim Molverhältnis 1:1 eine sprunghafte Änderung des Potentials um etwa 0,8 V; die Chloridionen-aktivität ändert sich also

³ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

⁴ V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

am Äquivalenzpunkt um Zehnerpotenzen, die Chloridionen des Tetraäthylammoniumchlorids werden unter Bildung eines starken Komplexes [Tetrachloroferrat (III)] verbraucht.

3. Die kolorimetrische Titration von Tetraäthylammoniumchlorid mit Eisen(III)-chlorid und umgekehrt zeigt bei Konzentrationen oberhalb 10^{-2} Mol/Liter einen Farbumschlag von gelb nach rot und umgekehrt⁵.

4. Die gelben Lösungen, die Eisen(III)-chlorid und Tetraäthylammoniumchlorid in gleichen Mengen enthalten, besitzen im ultravioletten

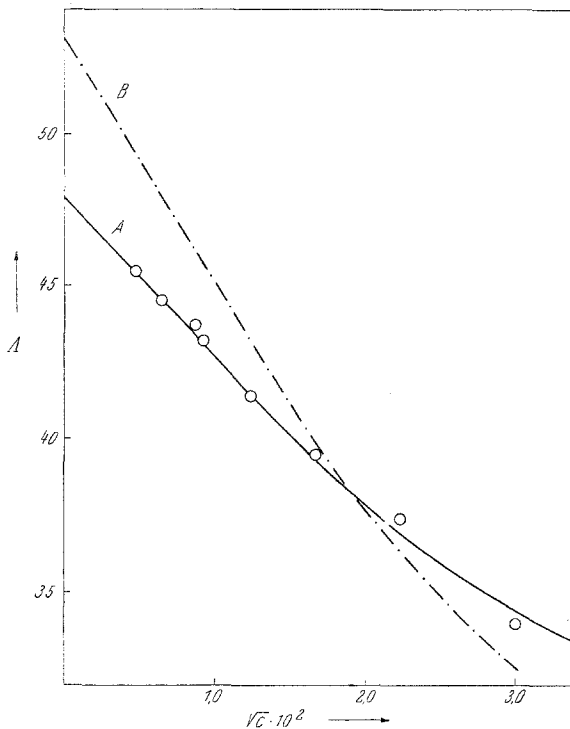


Abb. 2. Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumchloroferrates von \sqrt{c} (A); zum Vergleich die Kurve des Tetraäthylammoniumchlorids (B)

und sichtbaren Gebiet die Extinktionskurve des FeCl_4^- -Ions⁵. *Friedman* hat diese durch Vergleich von KFeCl_4 und HFeCl_4 in verschiedenen Lösungsmitteln festgelegt². Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Lösung von Phosphoroxychlorid ist sehr gut. Da die Extinktion der reinen Eisen(III)-chloridlösungen stark nach Rot verschoben ist, und z. B. im Bereich zwischen 400 und 500 m μ eine Extinktion besitzt, die mindestens um zwei Zehnerpotenzen größer ist als die des gelben Kom-

⁵ *V. Gutmann* und *M. Baaz*, *Mh. Chem.* **90**, 271 (1959).

plexes, so kann der Anteil an Körpern der roten Farbe höchstens einige Prozente der Gesamtkonzentration an Eisen betragen, ein Beweis für die Stärke des FeCl_4^- -Komplexes in Phosphoroxychlorid⁵.

5. Aus den gelben Lösungen von Eisen(III)-chlorid neben Tetraäthylammoniumchlorid fällt beim Einengen im Hochvakuum bei Konzentrationen oberhalb 10^{-2} Mol/Liter ein gelber kristalliner Niederschlag aus, dessen Analyse die Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}:\text{FeCl}_3 = 1:1$ ergibt.

6. Leitfähigkeitsmessungen an dieser Verbindung sowie an frisch bereiteten Lösungen äquimolarer Mengen von Eisen(III)-chlorid und Tetraäthylammoniumchlorid zeigen übereinstimmend das Vorliegen einer Ionenverbindung. Das $\Lambda-\sqrt{c}$ -Diagramm (Abb. 2) zeigt die große Ähnlichkeit des Verhaltens dieser Lösungen mit den in Phosphoroxychlorid bisher untersuchten Ionenverbindungen, z. B. Tetraäthylammoniumchlorid⁶ (Abb. 2, Kurve B); beide Kurven sind jedoch deutlich verschieden. Die Fuoss-Funktion⁷ ist linear (Abb. 3); die Auswertung führt zu den Werten $\Lambda_0 = 47,2$ und $K = 1,61 \cdot 10^{-3}$. Die quantitative Beziehung zwischen diesen beiden Größen steht in Übereinstimmung mit jener, die schon früher für Ionenverbindungen aufgefunden wurde⁸, nämlich

$$\log K = -5,2 + \frac{1,1}{\Lambda_0} \cdot 10^2$$

(Abb. 4). Die Beweglichkeit des FeCl_4^- -Ions errechnet sich zu 23,2, der Stokesche Radius zu 3,1 Å.

Chloridionendonoren bilden demnach mit Eisen(III)-chlorid in Phosphoroxychlorid einen Chlorokomplex mit der Koordinationszahl 4; der Komplex ist sehr stark, nicht wesentlich dissoziiert, solvolysiert, solvatisiert oder zu Polyionen assoziiert; die Extinktion stimmt mit der des FeCl_4^- -Ions in anderen Lösungsmitteln überein.

Das Vorliegen der O-Koordination in den festen Verbindungen von Eisen(III)-chlorid bzw. Aluminiumchlorid mit Phosphoroxychlorid

Die Strukturen der Verbindungen $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ ⁹, $(\text{FeCl}_3)_2 \cdot (\text{POCl}_3)_3$ ⁹, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ ¹⁰ und $(\text{AlCl}_3)_2 \cdot (\text{POCl}_3)_3$ sind noch nicht untersucht worden,

⁶ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

⁷ R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

⁸ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

⁹ V. V. Dadape und M. R. A. Rao, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6192 (1955).

¹⁰ W. L. Groeneveld und A. P. Zuur, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **76**, 1005 (1957).

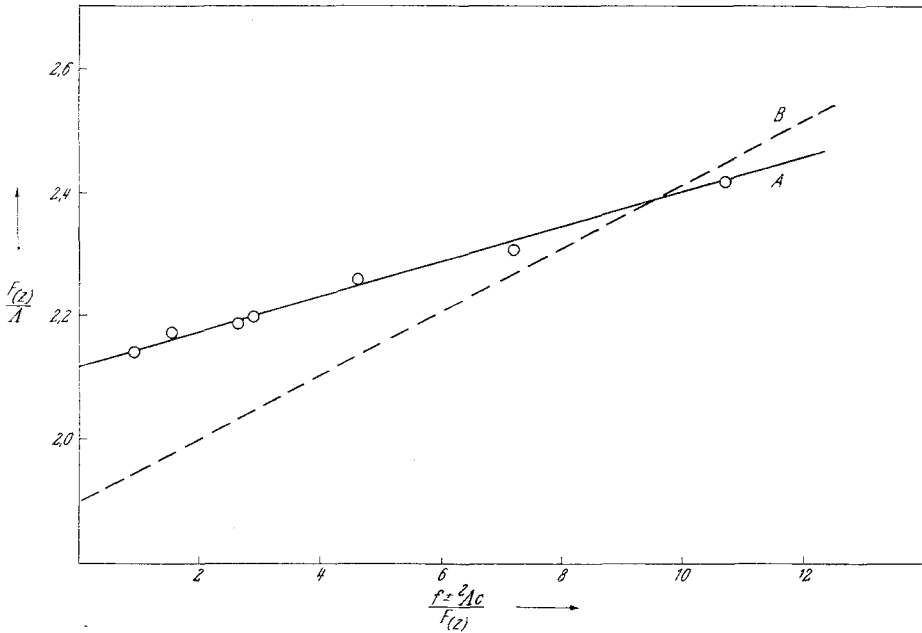


Abb. 3. Fuoss-Gerade des Tetraäthylammonium-chloroferrates (A); zum Vergleich die Gerade des Tetraäthylammoniumchlorids (B)

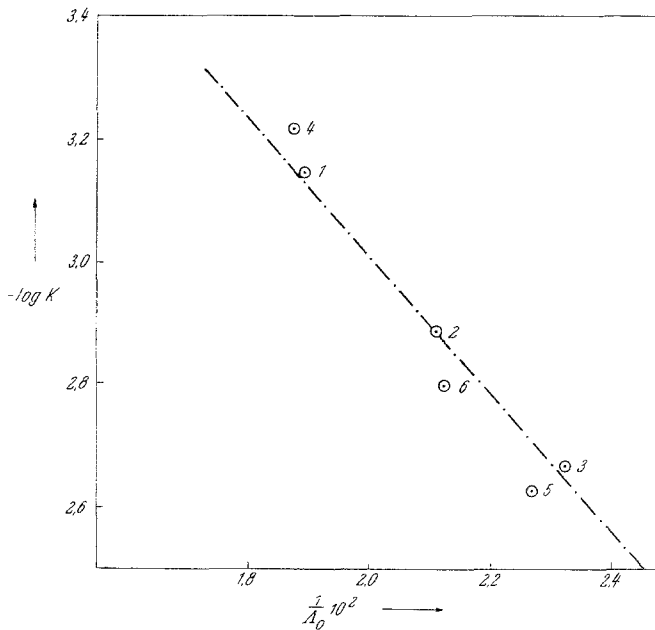


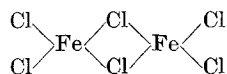
Abb. 4. Überprüfung der Gültigkeit der Beziehung

$$\log K = -5,2 + \frac{1,1}{\Lambda_0} \cdot 10^{-2}$$

Die Punkte bedeuten: 1. $(C_2H_5)_4NCl$ 2. $(C_3H_7)_4NCl$ 3. $(C_4H_9)_4NCl$ 4. $(C_2H_5)_4NClO_4$
 5. $(C_2H_5)_4NSbCl_6$ 6. $(C_2H_5)_4NFeCl_4$

doch ergeben sich Anhaltspunkte über ihren Aufbau aus verschiedenen physikalisch-chemischen Daten.

Eisen(III)-chlorid sublimiert um 300°, Aluminiumchlorid bei etwa 190°; die Sublimationswärme beträgt beim FeCl₃ 31 kCal, beim AlCl₃ 27 kCal/Mol Me₂Cl₆. In beiden Fällen erfolgt dabei die Umwandlung aus einem Gitter des BiJ₃-Typs mit bereits stark polaren Bindungen (festes Aluminiumchlorid leitet z. B. den Strom besser als geschmolzenes) zu Doppelmolekülen, die über Cl-Brücken zusammengehalten werden, also tetraedrische Koordination aufweisen:



Die Umwandlungsenergie ist beim Aluminiumchlorid also wesentlich kleiner als beim Eisen(III)-chlorid; die Tendenz, in Cl-koordinierter Assoziation zu verharren, ist demnach beim Eisen(III)-chlorid größer als beim Aluminiumchlorid.

Das Gegenteil beobachtet man bei den Verbindungen mit Phosphoroxychlorid. So schmelzen FeCl₃ · POCl₃ bei 119°⁹ und (FeCl₃)₂(POCl₃)₃ bei 98°⁹, hingegen AlCl₃ · POCl₃ bei 186°¹⁰ und (AlCl₃)₂(POCl₃)₃ oberhalb 160°. Letztere Verbindung wurde im Schmelzdiagramm nicht nachgewiesen¹⁰, läßt sich jedoch beim Abpumpen von Lösungen des Aluminiumchlorids in Phosphoroxychlorid bei etwa 8 Torr gewinnen. Dementsprechend zeigt FeCl₃ · POCl₃ einen Dampfdruck von 1,3 Torr⁹ und (FeCl₃)₂(POCl₃)₃ von 12 Torr⁹ bei Zimmertemp.; der Dampfdruck der Verbindung (AlCl₃)₂(POCl₃)₃ liegt unterhalb 8 Torr, der der Verbindung AlCl₃ · POCl₃ sicherlich unter 1 Torr. Bei den Verbindungen mit Phosphoroxychlorid ist also Gitterenergie und Koordinationsaffinität der Verbindung beim Aluminiumchlorid größer als beim Eisen(III)-chlorid.

Vergleicht man schließlich die Chlorokomplexe beider Chloride in Lösung von Phosphoroxychlorid, so ergibt sich aus potentiometrischen Messungen^{3, 4}, daß die Sprunghöhe in der Nähe des Äquivalenzpunktes bei der Titration Tetraäthylammoniumchlorid—Eisen(III)-chlorid größer ist als bei Tetraäthylammoniumchlorid—Aluminiumchlorid. Die Chloridionenaffinität des Eisen(III)-chlorids ist also größer als die des Aluminiumchlorids.

Aus der Gegenüberstellung dieser drei Beobachtungen folgt, daß die Verbindungen von Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid mit Phosphoroxychlorid O-Koordination besitzen sollten, wie das bereits für die Verbindungen SbCl₅ · POCl₃¹¹ und TiCl₄(POCl₃)₂^{12, 13} nachgewiesen wurde. Sowohl im Falle einer Assoziation der Metallchloridmolekel über

¹¹ I. Lindqvist und C. I. Brändén, Acta Chem. Scand. **12**, 134 (1958).

¹² I. Lindqvist, Abstr. Int. Conf. co-ordination Chemistry, London **1959**, 65.

¹³ J. C. Sheldon und S. Y. T'yree, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4775 (1958).

Chlorbrücken wie im reinen Zustand, als auch bei Cl⁻-Koordination zu FeCl₄⁻POCl₂⁺ bzw. AlCl₄⁻POCl₂⁺-Einheiten sollten die Verbindungen des Eisenchlorids größere Gitterenergie und einen geringeren POCl₃-Dampfdruck aufweisen, als die des Aluminiumchlorids.

Über den Lösungszustand des Eisen(III)-chlorids in Phosphoroxychlorid

Eisen(III)-chlorid löst sich bis etwa 1 Mol/Liter in Phosphoroxychlorid. Die hochkonzentrierte Lösung ist schwarzbraun; mit der Zeit tritt Aufhellung nach Rot ein. Bei Verdünnung erfolgt Farberhöhung nach Gelb; hochverdünnte Lösungen von etwa 10⁻⁴ Mol/Liter zeigen dieselbe Extinktion im UV wie die Lösungen von FeCl₃ + (C₂H₅)₄NCl; sie enthalten also offenbar FeCl₄⁻-Ionen⁵. Aus den roten Lösungen scheidet sich beim Eindampfen die Verbindung (FeCl₃)₂(POCl₃)₃ aus⁹; pumpt man frische Lösungen scharf ab, so erhält man braunschwarze amorphe Rückstände. In beiden Fällen führt weiteres Abpumpen bei Drucken unter 12 Torr zur gelben Verbindung FeCl₃ · POCl₃. Löst man diese jedoch wieder in Phosphoroxychlorid, so erhält man wieder die rote Lösung.

Das Farbverhalten der Verbindungen und Lösungen enthält also einen Widerspruch; bei den Verbindungen tritt Farberhöhung ein, wenn das Verhältnis FeCl₃ zu POCl₃ größer wird; bei den Lösungen ist es umgekehrt. Es muß sich also um verschiedene Effekte handeln; während die Gelbfärbung der Lösung beim Verdünnen auf der Bildung von FeCl₄⁻-Ionen beruht, ist das bei den sauerstoffkoordinierten festen Verbindungen wahrscheinlich nicht der Fall.

Leitfähigkeitsmessungen wurden beim Eisen(III)-chlorid an diesem selbst und an der gelben Verbindung FeCl₃ · POCl₃ durchgeführt. Während die verd. Lösungen zeitlich unabhängige Leitfähigkeiten zeigen, nimmt die Leitfähigkeit in konz. Lösungen sowohl beim FeCl₃ als auch beim FeCl₃ · POCl₃ beträchtlich zu und strebt einem gemeinsamen Endzustand zu (Abb. 5). Die Änderung ist beim Eisen(III)-chlorid wesentlich stärker als bei der Koordinationsverbindung. Diese Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit nimmt mit der Verdünnung ab; bei Lösungen von Konzentrationen kleiner als 10⁻³ Mol/Liter ist der Gleichgewichtszustand der frischen Lösungen sofort erreicht.

Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration (Abb. 5) zeigt einen unerwarteten Verlauf. Die bisher untersuchten Elektrolyte zeigen eine Krümmung im verd. Gebiet und einen näherungsweise geraden Verlauf im konz. Gebiet^{1, 6, 14}, wobei die Lage der Geraden vom Ordinatenabschnitt $\frac{1}{2} \cdot (\log K + 2 \log \Lambda_0)$ abhängt (Tetraäthylammoniumchlorid, Kurve C in Abb. 5). Hingegen zeigen die Kurven des Eisen(III)-chlorids

¹⁴ M. Baaz und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **80**, 276 (1959).

einen S-förmigen Verlauf. Mit zunehmender Verdünnung nimmt das Gefälle ab, bei 10^{-3} Mol/Liter wird die Kurve fast horizontal. Erst dann erfolgt ein neuerliches Aufkrümmen. Diese Erscheinung zeigt sich gleichermaßen bei Lösungen von $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$.

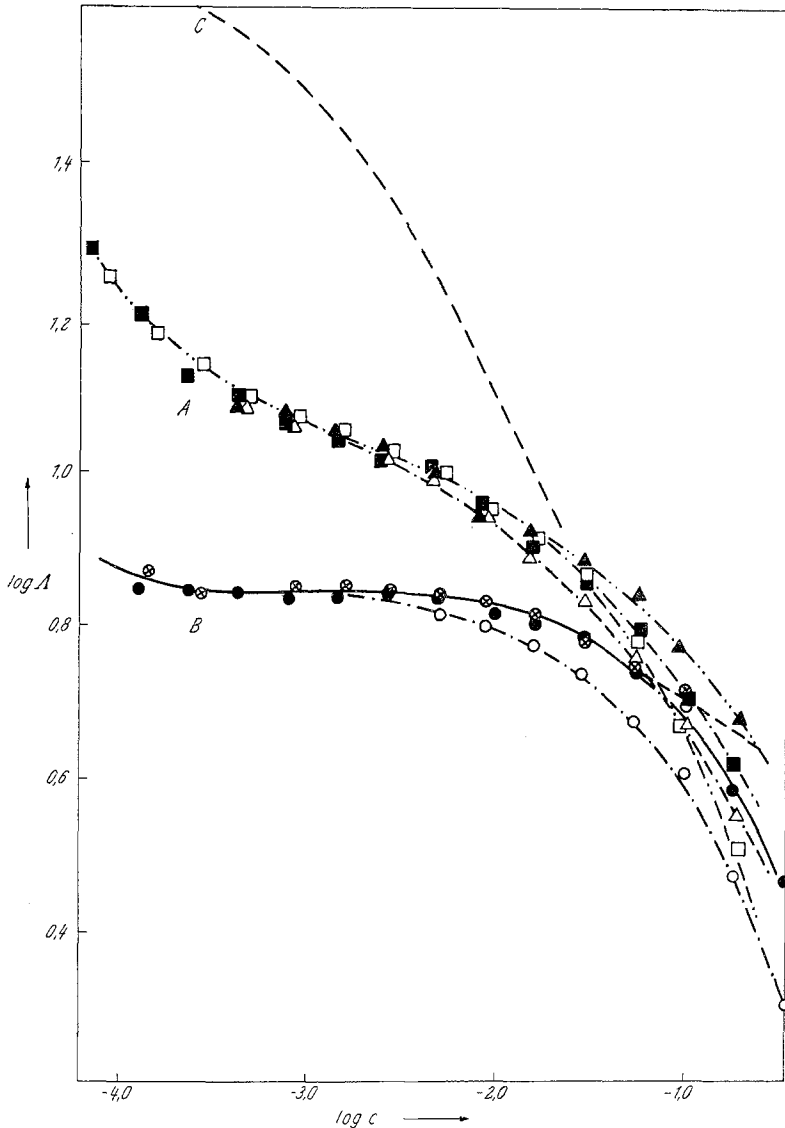
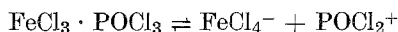


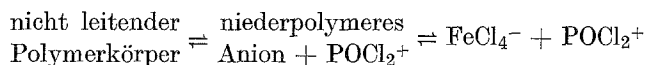
Abb. 5. Die Abhängigkeit $\log A$ von $\log c$ für FeCl_3 und $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ (Kurven A) und AlCl_3 und $(\text{AlCl}_2)_2(\text{POCl}_2)_2$ (Kurven B). Zum Vergleich die Kurve des Tetraäthylammoniumchlorids (C)
 A \square FeCl_3 frische Lösung; \blacksquare FeCl_3 gealterte Lösung (7 Tage); \triangle $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ frische Lösung;
 \blacktriangle $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ gealterte Lösung (5 Tage);
 B \circ AlCl_3 frische Lösung; \bullet AlCl_3 gealterte Lösung (6 Tage); \otimes $(\text{AlCl}_2)_2(\text{POCl}_2)_2$.

Der rechte Teil der Kurve bis zum Wendepunkt erinnert an die Ionenverbindungen, nur liegt die Horizontaltangente bei viel kleineren Werten von Λ . Man kann grob etwa einen Wert von $\Lambda_0 = 13$ abschätzen, das ist nur ein Viertel des Wertes, der für eine normale Dissoziation



auf Grund des potentiometrischen Verhaltens^{3, 4} und der Leitfähigkeitsmessungen¹ zu erwarten wäre. Der Kurvenverlauf spricht also für eine Dissoziation in Ionen, es müssen aber Dissoziationsprodukte entstehen, die wesentlich schwächer leiten als FeCl_4^- und POCl_2^+ . Andererseits ist, wie potentiometrische Messungen zeigen^{3, 4}, die Aktivität der POCl_2^+ -Ionen in Eisen(III)-chloridlösungen kaum schwächer als in Antimon(V)-chloridlösungen. Weiters folgt aus dem übereinstimmenden Verhalten von FeCl_3 und $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$, daß auch das Vorliegen von unverändertem Eisen(III)-chlorid nicht dafür verantwortlich gemacht werden kann. Man muß vielmehr annehmen, daß die Dissoziation in Lösungen bis $c \sim 10^{-3}$ nicht zu FeCl_4^- , sondern zu Polymeren dieses Ions erfolgt und daß diese Dissoziation erst bei $c \sim 10^{-3}$ Mol/Liter beendet ist.

Erst bei hohen Verdünnungen tritt, wie die spektrophotometrischen Messungen⁵ und die Aufkrümmung der Leitfähigkeitskurven zeigen, die vollständige Dissoziation zu FeCl_4^- -Ionen auf. Der grundsätzliche Unterschied gegenüber den gekoppelten Gleichgewichten mit nicht leitender Zwischenstufe, wie z. B. beim Triäthylamin¹⁴ oder bei der Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ ¹ besteht darin, daß die Zwischenstufe selbst leitet, wodurch in der $\log \Lambda$ - $\log c$ -Darstellung die S-Form der Kurve entsteht. Das Leitfähigkeitsverhalten läßt sich also am einfachsten durch die Annahme folgenden Dissoziationsschemas erklären:



Für diese Annahme sprechen noch andere Beobachtungen. Die Aufhellung der konzentrierten Lösungen von Rotbraun nach Hellrot⁵, die erhöhte Viskosität und die verminderte Oberflächenspannung der konzentrierten Lösungen sowie orientierende ebullioskopische Messungen jüngeren¹⁵ und älteren¹⁶ Datums deuten auf eine solche Polymerisation des Eisen(III)-chlorids in konz. und halbkonzentrierten Lösungen, wobei die Änderung der Zähigkeit und Oberflächenspannung eher für zweidimensionale als für dreidimensionale Gebilde spricht.

Eine quantitative Auswertung ist nur grob möglich. Die Konstante der ersten Dissoziation läßt sich mit dem Ordinatenabschnitt der Geraden

¹⁵ V. Gutmann und F. Mairinger, unveröffentlicht.

¹⁶ E. Beckmann, Z. physik. Chem. **46**, 864 (1903).

zu $K \sim 10^{-2}$ abschätzen, wenn man für die Grenzleitfähigkeit einen Wert von 13 benützt. Bei den Polymerionen kann es sich nicht um Aggregate von FeCl_4^- handeln; eine solche Assoziation läßt sich beim Tetraäthylammonium-tetrachloroferrat nicht beobachten, außerdem sollten solche Assoziate eine größere Leitfähigkeit besitzen als die Einzelionen. Man kann eher annehmen, daß in den Polymerionen die Zahl der Ladungen kleiner ist als die der in ihnen enthaltenen Fe-Atome. Im einfachsten Fall einwertiger Ionen ergibt sich ein Verhältnis 1:3, wenn man die Größe solcher Ionen aus den Ionenradien des FeCl_4^- -Ions abschätzt (Tab. 1).

Tabelle 1. Berechnung des Ladungsverhältnisses $1/n$

$c \cdot 1/n$	c	$c/2$	$c/3$	$c/4$
Λ_0	13	26	39	52
R_{St} je nach Anordnung [Å]	3	4	5—6	6—8
l_{Anion}	23	17	12—14	9—12
$l_{\text{POCl}_2^+}$	—	9	25—27*	43—46

* $l_{\text{POCl}_2^+} = 29$ ermittelt aus Messung an SbCl_5 -Lösungen¹.

Tatsächlich dürften aber mehrfach geladene Ionen vorliegen, die infolge ihrer relativ höheren Beweglichkeit mit einem Ladungsverhältnis kleiner als 1:3 die experimentell gefundenen Beweglichkeiten geben könnten.

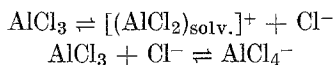
Über den Lösungszustand des Aluminiumchlorids in Phosphoroxychlorid

Aluminiumchlorid löst sich in Phosphoroxychlorid zu farblosen Lösungen. Alle Reaktionen rufen keinerlei Farbänderung hervor. Die Lösungen sind wesentlich stärker viskos als die des Eisen(III)-chlorids und zeigen ebenfalls eine herabgesetzte Oberflächenspannung.

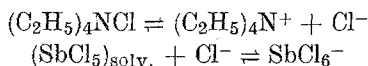
Das Leitfähigkeitsverhalten des Aluminiumchlorids ist dem des Eisen(III)-chlorids ähnlich. Beim Aluminiumchlorid nimmt die Leitfähigkeit in konz. Lösungen mit der Zeit stark zu, in verd. Lösungen bleibt sie auch bei längerem Stehen gleich. Die Verbindung $(\text{AlCl}_3)_2(\text{POCl}_3)_3$ zeigt auch in konz. Lösungen keinerlei Änderung der Leitfähigkeit. Diesem konstanten Zustand streben auch die Lösungen des Aluminiumchlorids zu. Trägt man $\log \Lambda$ gegen $\log c$ auf (Abb. 5), so ergibt sich wie beim Eisen(III)-chlorid ein S-förmiger Verlauf der Kurven: starker Anstieg im konzentrierten Gebiet, Umbiegen zu horizontalem Verlauf und ein sehr schwacher Anstieg bei hohen Verdünnungen. Der Wendepunkt liegt bei $\Lambda \sim 7$. Für die erste Dissoziationsstufe läßt sich aus dem Ordinatenabschnitt der $\log \Lambda$ - $\log c$ -Geraden eine Konstante von 10^{-2} ab-

schätzen. Auf Grund der Leitfähigkeit des Horizontalteiles dürfte das Verhältnis Ladung zu Aluminiumatom in den Polyionen weniger als 1:6 betragen. Der Wiederanstieg ist so wenig ausgeprägt, daß sich die Frage nach einer zweiten Dissoziation nicht beantworten läßt.

Die Art dieser Dissoziation muß aber von der des Eisen(III)-chlorids grundsätzlich verschieden sein. Aluminiumchlorid kann nämlich in Phosphoroxychlorid sowohl Chloridionen abgeben, als auch aufnehmen, es ist also amphoter. Konduktometrische Titrations zeigen Komplexbildung mit Antimon(V)-chlorid¹⁷; verfolgt man die Umsetzung des Aluminiumchlorids mit Eisen(III)-chlorid kolorimetrisch, so sieht man, daß mindestens zwei Äquivalente Chloridionen vom Aluminiumchlorid unter Bildung von FeCl_4^- -Ionen abgegeben werden^{18, 19}. Potentiometrische Titrations mit Antimon(V)-chlorid beweisen die Abgabe eines Cl^- -Ions³; ebenso läßt sich potentiometrisch die Aufnahme eines Chloridions bei der Titration mit Tetraäthylammoniumchlorid nachweisen⁴. Das Verhältnis der Konstanten der amphoterer Reaktionen



zu den Dissoziationskonstanten des Tetraäthylammoniumchlorids bzw. Antimonpentachlorids



sind von gleicher Größenordnung, wie aus der Übereinstimmung der elektrischen Potentialabstände zwischen den Lösungen von $\text{AlCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ (2:1) und $\text{SbCl}_5 + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ (2:1) einerseits und zwischen den Lösungen von $\text{AlCl}_3 + \text{SbCl}_5$ (2:1) und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} + \text{SbCl}_5$ (2:1) andererseits hervorgeht. Im einen Fall beträgt $\Delta E \sim 0,5$ V, im anderen Fall 0,6 V. Beachtet man aber, daß die Dissoziationskonstante des $(\text{SbCl}_5)_{\text{solv.}}$ nach konduktometrischen Messungen¹ etwa $4 \cdot 10^{-6}$, die des $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ aber $7 \cdot 10^{-4}$ beträgt⁶, die beiden also um zwei Zehnerpotenzen auseinanderliegen, was bei normalem Verhalten der Elektroden etwa 0,1 V entspricht, so sieht man, daß beide Potentialabstände und damit auch beide Konstanten tatsächlich ähnlich sind. Das bedeutet aber, daß die Chloridionen-aktivität von Lösungen des Aluminiumchlorids in Phosphoroxychlorid der des reinen Lösungsmittels entspricht. Aluminiumchlorid befindet sich also in reinen Aluminiumchlorid-lösungen etwa am isoelektrischen Punkt, wie das z. B. auch beim Aluminiumhydroxyd in Wasser der Fall ist.

Für diesen Zustand ist die Löslichkeit und Leitfähigkeit des Alu-

¹⁷ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 179 (1952).

¹⁸ V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1958).

¹⁹ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, wird demnächst veröffentlicht.

miniumchlorids außergewöhnlich hoch. Andere amphotere oder schwach basische Chloride, z. B. Niob(V)-chlorid oder Phosphor(V)-chlorid, zeigen wesentlich geringere Leitfähigkeiten (Abb. 6).

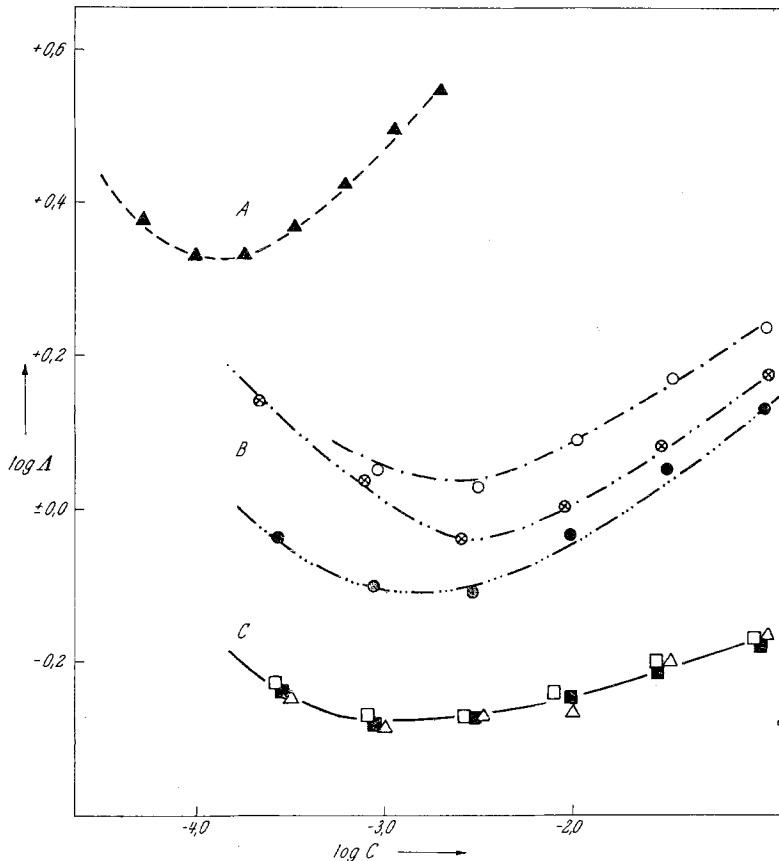


Abb. 6. Die Abhängigkeit von $\log \Lambda$ des NbCl_5 (A), ZnCl_2 (B) und PCl_5 (C) von $\log c$. A \blacktriangle NbCl_5 ; B \circ ZnCl_2 frische Lösung; \otimes ZnCl_2 gealterte Lösung (8 Stunden); \bullet ZnCl_2 gealterte Lösung (24 Stunden); C \square PCl_5 frische Lösung; \square PCl_5 gealterte Lösung (1 Tag); \blacksquare PCl_5 gealterte Lösung (2 Tage)

Der Widerspruch zeigt sich deutlich, wenn man $\log \Lambda$ von verd. Lösungen der untersuchten Chloride (z. B. $c \sim 10^{-3}$ Mol/Liter) gegen die erwähnten, aus potentiometrischen Titrations ermittelten, Halbwellenpotentiale aufträgt. Mit

$$\log \Lambda = -\frac{1}{2} \log c + \frac{1}{2} \log K + \log \Lambda_0$$

und

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \text{konst.} (E_2 - E_1)$$

wird bei konstanter Konzentration und ähnlicher Grenzleitfähigkeit

$$\log (\Lambda)_c = a + b \cdot E$$

worin a und b Konstante sind. Trägt man $\log (\Lambda)_c$ gegen E auf (Abb. 7), so kann jeder Punkt mit Ausnahme der beiden Titrationsmittel Tetraäthylammoniumchlorid und Antimon(V)-chlorid zweimal auftreten. Das eine Mal als Chloridionendonator (schwarzer Punkt), das andere Mal als Chlo-

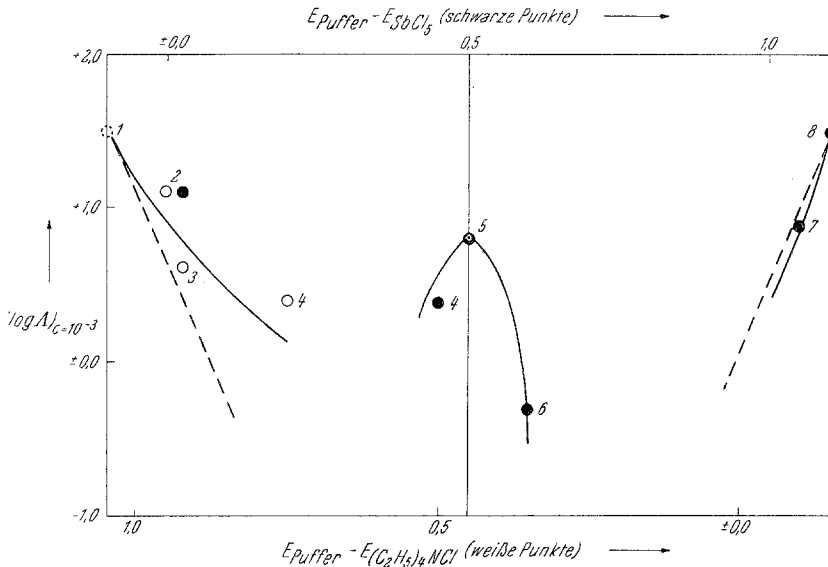


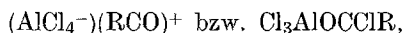
Abb. 7. Zusammenhänge zwischen den Leitfähigkeiten ($\log \Lambda$ bei $c = 10^{-3}$ Mol/Liter) und der Dissoziationskonstante der sauren Reaktion (z. B. $\text{MeCl}_3 + \text{POCl}_3 = \text{MeCl}_2^+ + \text{POCl}_2^+$) und der basischen Reaktion (z. B. $\text{MeCl}_3 = [(\text{MeCl}_2)_{\text{Solv}}]^+ + \text{Cl}^-$), dargestellt durch die Potentialdifferenz der halbneutralisierten Puffergemische gegen SbCl_5 -Lösungen (obere Skala; schwarze Punkte) bzw. gegen $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ -Lösungen (untere Skala; weiße Punkte). Die beiden Abszissen sind durch den Punkt für AlCl_3 in Relation gesetzt

Die Punkte bedeuten: 1. hypothetischer Punkt für eine Ionenverbindung $\text{MeCl}_2^+ \text{POCl}_2^-$ analog den polaren Chloriden; 2. FeCl_3 ; 3. SbCl_5 ; 4. NbCl_5 ; 5. AlCl_3 ; 6. PCl_5 ; 7. Triäthylamin — Pyridin. Hier ist die Leitfähigkeit des Triäthylamins beim Potential des Pyridins eingesetzt. Da das Pyridin ein schwächerer Donor ist als das Triäthylamin, sollte der Punkt für das Triäthylamin weiter rechts, der für das Pyridin weiter unten liegen. 8. Tetraäthylammoniumchlorid

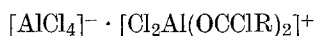
ridionenakzeptor (weißer Punkt). Diese beiden Teildiagramme lassen sich mit Hilfe des Aluminiumchlorids, bei dem nach obigen Überlegungen die beiden Punkte zusammenfallen, zu einem Diagramm vereinigen. In den Grenzbereichen, wo entweder die basische Funktion (links) oder die saure Funktion (rechts) vernachlässigt werden kann, sollte die Abhängigkeit $\log (\Lambda)_c$ von E entsprechend obiger Gleichung durch die in Abb. 6 gestrichelten Geraden dargestellt sein. Diese sollten in der Mitte des Diagrammes in Form einer Kettenlinie ineinander übergehen. Bei amphoteren Verbindungen wie z. B. Aluminiumchlorid, Niob(V)-chlorid oder Phosphor(V)-chlorid, ist also die kleinste mögliche Leitfähigkeit zu erwarten, wenn die Ionen-

bildung ausschließlich auf Säure- und Basendissoziation beruht. Statt dessen besitzt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dissoziationskonstante gerade im amphoteren Bereich ein Maximum.

*Lebedew*²⁰ hat schon früher die Vermutung ausgesprochen, daß in den Anlagerungsverbindungen der *Friedel-Crafts*-Katalysatoren weder O- noch Cl-Koordination allein



sondern beide kombiniert auftreten, etwa in Form einer Verbindung, die sowohl im Kation, als auch im Anion Aluminium enthält:



Obwohl bisher keine weiteren Beweise für diese Annahme aufgefunden werden konnten²¹, sprechen die konduktometrischen und potentiometrischen Ergebnisse in Phosphoroxychlorid-Lösungen für das Vorliegen ähnlicher, wahrscheinlich aber polymerer Koordinationskomplexe.

Aus obigen Überlegungen, der wahrscheinlichen Sauerstoffkoordination in den festen Verbindungen und dem konduktometrisch, potentiometrisch und kolorimetrisch nachgewiesenen amphoteren Dissoziationsverhalten des Aluminiumchlorids ergibt sich folgendes Dissoziationsschema:

Reaktionsbedingungen	Koordinationsformen	Beweis
neutrale Lösung . .	$[\text{AlCl}_4]^- + [\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OPCl}_2)_2]^+$	hohe Leitfähigkeit bei geringer Säure-Base-Dissoziation
feste Verbindung	$\text{Cl}_3\text{AlOPCl}_3$	Vergleich der Eigenschaften von AlCl_3 , FeCl_3 und ihrer Verbindungen mit POCl_3
saure Funktion . . .	$[\text{AlCl}_4]^- + [\text{POCl}_2]^+$	Potentiometrische Titration
basische Funktion	$[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OPCl}_2)_2]^+ + \text{Cl}^-$	Konduktometrische, potentiometrische und kolorimetrische Titration

Experimenteller Teil

Eisen(III)-chlorid (Schuchardt rein 99proz.) wurde im Chlorstrom sublimiert. *Aluminiumchlorid* (Merek, pro synthesi) enthielt an Verunreinigungen Eisen(III)-chlorid, welches nach Sublimation im Chlorstrom zurückblieb.

²⁰ N. N. Lebedew, Z. allg. Chem. USSR **21**, 1788 (1951); ref. in Chem. Abstr. **46**, 6586 (1952).

²¹ B. P. Susz und J. J. Wuhrmann, Helv. Chim. Acta **40**, 971 (1957).

Spektroskopische Überprüfungen haben gezeigt, daß diese Verunreinigung weniger als 1% beträgt. Als *Phosphor(V)-chlorid* und *Zinnchlorid* wurden Merck p. a. Präparate verwendet. *Niob(V)-chlorid* wurde durch Chlorierung des Metalles dargestellt und im Chlorstrom sublimiert.

Zur Darstellung der Solvate und Chlorokomplexe wurden die in der vorhergehenden Arbeit¹ beschriebenen Anordnungen verwendet.

$FeCl_3 \cdot POCl_3$: $FeCl_3$ wurde in der Trockenkammer eingewogen, in $POCl_3$ gelöst und $POCl_3$ im Hochvak. abgepumpt. In diesem Stadium ist die Verbindung rot; es handelt sich dabei um die Verbindung $(FeCl_3)_2(POCl_3)_3$. Dann wird bei 40° und etwa 8 Torr zur gelben Verbindung $FeCl_3 \cdot POCl_3$ entspannt.

	Einwaage in g	Auswaage in g	Prozent der Einwaage	
			gef.	ber.
$FeCl_3$	6,07		100	100
rote Verbindung $(FeCl_3)_2(POCl_3)_3$		14,81	244	243
gelbe Verbindung $FeCl_3 \cdot POCl_3$		12,05	198	195

$(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$: $AlCl_3$ wird in der Trockenkammer eingewogen, in $POCl_3$ gelöst, zur Trockene eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz bei etwa 5 Torr getrocknet.

	Einwaage	Auswaage	Prozent der Einwaage	
			gef.	ber.
$AlCl_3$	3,82		100	100
$(AlCl_3)_2 \cdot (POCl_3)_3$		10,24	268	274
$AlCl_3 \cdot POCl_3$		—	—	215

Tetraäthylammonium-chloroferrat wurde analog wie Tetraäthylammonium-hexachloroantimonat¹ dargestellt. Analysen: qualitativ Fe, Cl, $(C_2H_5)_4N$; quantitativ Fe; ber. 17,0%, gef. 17,7%.

Die Darstellung der Ausgangslösung von $ZnCl_2$, PCl_5 und $NbCl_5$ erfolgte wie bei den Tetraalkylammoniumsalzen; bei $FeCl_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3 \cdot POCl_3$, $(AlCl_3)_2(POCl_3)_3$, wie bei der Verbindung $SbCl_5 \cdot POCl_3$.¹

Die Durchführung der Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen wurden früher⁶ beschrieben.