

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid.* 6. Mitt.:¹

Triäthylammoniumchlorid

Von

M. Baaz und V. Gutmann

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

In verd. Lösungen von $(C_2H_5)_3NHCl$ in Phosphoroxychlorid liegen die Ionen $(C_2H_5)_3NH^+$ und $(C_2H_5)_3NPOCl_2^+$ in angenähert gleichen Mengen vor. Die Koordinationsaffinität des H^+ gegenüber $(C_2H_5)_3N$ in Phosphoroxychlorid ist gleich oder kleiner als die des $POCl_2^+$ -Ions.

Über das Verhalten von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff in Phosphoroxychlorid liegen zahlreiche Beobachtungen vor. Wasser bildet Dichlorphosphorsäure und Diphosphorylchlorid²⁻⁶, Ammoniak und Hydrazin bilden Phosphoroxytreamid bzw. -trihydrazid⁷ und Indikatoren der Phthalein- und Sulfonylklasse ersetzen den Wasserstoff ihrer OH-Gruppe unter Farbänderung durch eine $POCl_2$ -Gruppe⁸. Grundsätzlich scheint

* Zugleich 17. Mitt. der Reihe: Das Solvosystem Phosphoroxychlorid.

¹ 5. Mitt.: V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

² M. Becke-Goehring und J. Sambeth, Angew. Chem. **69**, 640 (1957).

³ J. Goubeau und P. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 224 (1958); Z. physik. Chem. (N. F.) **14**, 49 (1958).

⁴ H. Grunze und E. Thilo, Angew. Chem. **70**, 73 (1958); H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 152 (1959).

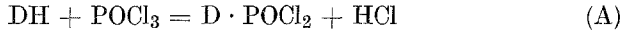
⁵ H. Roux, E. Thilo, H. Grunze und M. Viscontini, Helv. Chim. Acta **38**, 15 (1955).

⁶ M. Viscontini und G. Bonetti, Helv. Chim. Acta **34**, 2435 (1955); M. Viscontini und K. Ehrhard, Ber. IUPAC Koll. Münster **1954**, 232, Verlag Chemie, Weinheim.

⁷ R. Klement und O. Koch, Chem. Ber. **87**, 333 (1954); R. Klement, Private Mitt.

⁸ M. Baaz, R. Ganser und V. Gutmann, unveröffentlicht.

also bei der Reaktion des Phosphoroxychlorids mit einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff der Donorrest statt eines Chloridions in die POCl_3 -Molekel einzutreten, während Chlorwasserstoff entweicht:



Der Donor erfährt dabei eine Umkoordinierung von H auf POCl_2 . Die Reaktion liefert also die Möglichkeit, die Koordinationsaffinität der

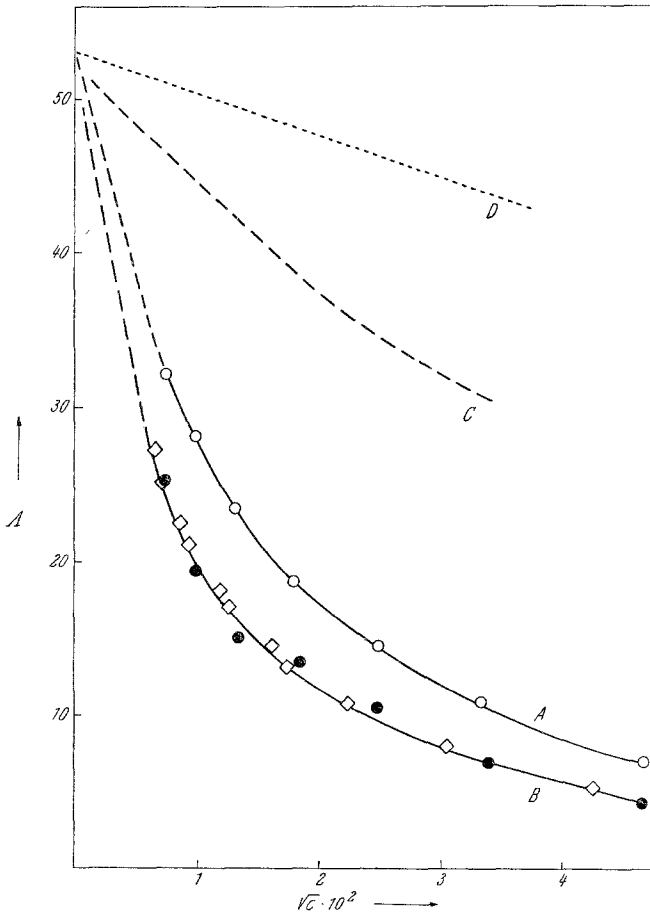


Abb. 1. Abhängigkeit der Leitfähigkeiten von c
 A \circ Triäthylammoniumchlorid. B \diamond frühere Messungen an Triäthylamin; \bullet Lösungen von Triäthylammoniumchlorid nach dem Ausblasen von Chlorwasserstoff. C Tetraäthylammoniumchlorid. D *Debye-Hückel-Onsager*-Grenztangente des Tetraäthylammoniumchlorids

POCl_2 -Gruppe mit der des Protons zu vergleichen, wenn Reaktion (A) der Messung zugänglich ist und außerdem die Reaktion des protonenfreien Donors D mit Phosphoroxychlorid quantitativ bekannt ist. Beide

Voraussetzungen⁹ treffen bei Leitfähigkeitsmessungen am Triäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid zu.

Triäthylammoniumchlorid (Schuchardt, reinst, wasserfrei) wurde aus wasserfreiem Aceton umkristallisiert. Die Messung erfolgte wie bei den Tetraalkylammoniumsalzen.¹⁰

Triäthylammoniumchlorid löst sich in Phosphoroxychlorid, wobei aus dem schnellen Lösungsvorgang und dem Anschein einer Gasentwicklung auf Reaktion mit dem Lösungsmittel geschlossen werden kann. Ist der

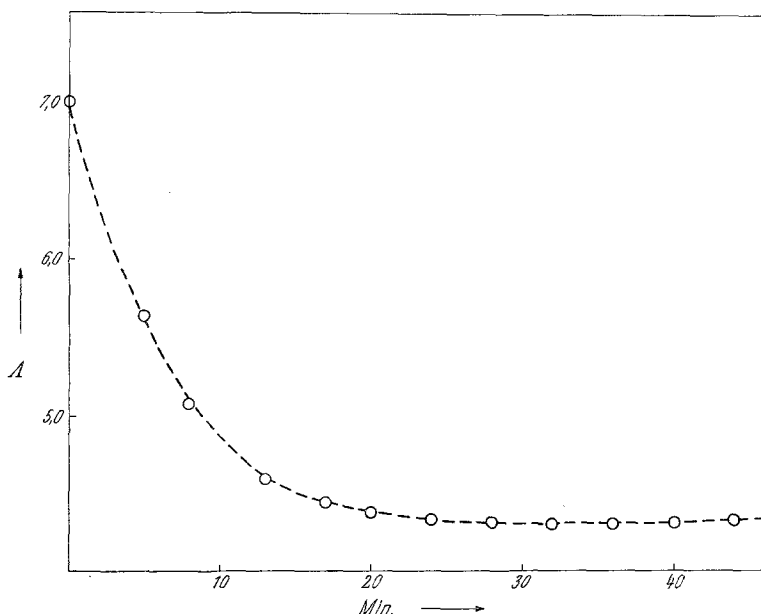


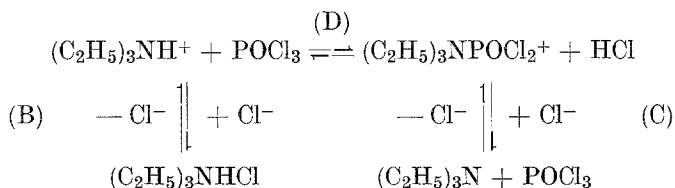
Abb. 2. Die Änderung der Leitfähigkeit einer $2 \cdot 10^{-3}$ -molaren Triäthylammoniumchloridlösung beim Ausblasen des Chlorwasserstoffes

Lösungsvorgang beendet, bleiben die Leitfähigkeitswerte innerhalb weniger Prozente unverändert; Solvolyse und Lösung der Reaktionsprodukte haben also einen Gleichgewichtszustand erreicht. Das Leitfähigkeitsverhalten in diesem Zustand ist von dem des Triäthylamins⁹ verschieden (Abb. 1), ihm aber ähnlicher als dem des Tetraäthylammoniumchlorids¹⁰. Triäthylammoniumchlorid zeigt demnach nicht das Verhalten einer Ionenverbindung^{10, 11}, sondern muß solvolysiert vorliegen. Die Solvolyse ist aber nicht vollständig, da die Leitfähigkeitskurve nicht der des Triäthylamins entspricht. Man darf daher folgende drei Gleichgewichte (B, C, D) in Überlagerung annehmen:

⁹ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 276 (1959).

¹⁰ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

¹¹ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).



Beim Durchblasen von Stickstoff nimmt die Leitfähigkeit zu Beginn stark, später immer weniger ab, um schließlich einen konstanten Wert zu erreichen, der sich auch bei längerem Durchblasen nicht mehr ändert (Abb. 2). Dieser Wert von Λ stimmt gut mit der Leitfähigkeit überein, die reines Triäthylamin bei der betreffenden Konzentration besitzt⁹. Da beim Durchblasen von Stickstoff durch Lösungen von Triäthylamin keine nennenswerte Änderung der Leitfähigkeit, vor allem keine Abnahme erfolgt, kann auch beim Triäthylammoniumchlorid diese Abnahme nicht durch die Flüchtigkeit des Triäthylamins oder der Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{POCl}_3$ bedingt sein; ebensowenig ist Triäthylammoniumchlorid selbst unter diesen Bedingungen flüchtig. Es kann also nur Chlorwasserstoff ausgetrieben werden. Dadurch wird das Gleichgewicht (D) solange nach rechts verschoben, bis die Solvolyse vollständig ist und nur mehr das Gleichgewicht (C) in Lösung vorliegt. Führt man mit solchen Lösungen von Triäthylammoniumchlorid, aus denen Chlorwasserstoff vollständig entfernt wurde, Verdünnungsversuche durch, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Verhalten des reinen Triäthylamins⁹. Diese Übereinstimmung läßt keinen Zweifel, daß die Gleichgewichte (B), (C) und (D) in den Triäthylammoniumchlorid-Lösungen tatsächlich vorliegen.

Zur Berechnung des Solvolysévorganges (D) ist die Kenntnis der Reaktionsgrade von (B) α_1 und von (C) α_2 nötig. Beide zusammen geben den Gesamtanteil an positiven Ionen und damit auch die Chloridionenkonzentration. Setzt man als mittlere Grenzleitfähigkeit für die Ionen $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NPOCl}_2^+$ diejenige des an Größe etwa in der Mitte liegenden Ions $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, so gilt unter Vernachlässigung der *Debye-Hückel*-Aktivitätskoeffizienten, die bei diesen Ionenstärken zwischen 0,8 und 1,0 liegen,

$$\frac{1}{\Lambda_0} \equiv \alpha \cdot F_{(z)}; \quad \alpha_1 + \alpha_2 = \alpha$$

$$K_1 = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+][\text{Cl}^-]}{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}]} = \frac{(\alpha - \alpha_2)\alpha \cdot c}{1 - \alpha - x} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NPOCl}_2^+][\text{Cl}^-]}{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]} = \frac{\alpha_2 \cdot \alpha \cdot c}{x} \quad (2)$$

wobei für $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} = x$ gesetzt wurde.

Eliminiert man x aus Gleichung (1) und Gleichung (2), so wird

$$\alpha_2 = \frac{K_2}{K_1 - K_2} \left[K_1 \frac{1 - \alpha}{\alpha \cdot c} - K_2 \alpha \right] \quad (3)$$

Die Bjerrum-Konstante der Ionenverbindung Triäthylammoniumchlorid beträgt bei einem $\Lambda_0 \sim 53$ etwa $7 \cdot 10^{-4}$. Die Gesamtkonstante des Triäthylamins in Phosphoroxychlorid ist $2,6 \cdot 10^{-7}$. Dadurch ist

$$K_2 \ll K_1 \text{ und } K_2 \cdot \alpha \ll K_1 \frac{1 - \alpha}{\alpha \cdot c}$$

Gleichung (3) vereinfacht sich dann zu

$$\alpha_2 = K_2 \frac{1 - \alpha}{\alpha \cdot c}$$

Der Anteil an Triäthylamin ist nach Gleichung (2)

$$x = \frac{\alpha_2 \cdot \alpha \cdot c}{K_2}$$

da der Anteil an $(C_2H_5)_3N \cdot POCl_3$ gegenüber Triäthylamin vernachlässigbar ist, wie aus dem Verhältnis von Ionisationskonstante und Gesamtkonstante des Triäthylamins⁹ hervorgeht.

Tabelle 1. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen an Triäthylammoniumchlorid

c	$\sqrt{c} \cdot 10^2$	$\log c$	Λ	α	α_1	α_2	x
$2,05 \cdot 10^{-3}$	4,52	— 2,69	7,02	0,145	0,067	0,078	0,855
$1,12 \cdot 10^{-3}$	3,34	— 2,95	10,8	0,222	0,138	0,084	0,773
$6,02 \cdot 10^{-4}$	2,47	— 3,22	14,4	0,292	0,183	0,109	0,708
$3,16 \cdot 10^{-4}$	1,78	— 3,50	18,6	0,373	0,229	0,144	0,630
$1,73 \cdot 10^{-4}$	1,31	— 3,76	23,4	0,464	0,282	0,182	0,540
$9,42 \cdot 10^{-5}$	0,97	— 4,03	28,0	0,550	0,315	0,235	0,450
$5,17 \cdot 10^{-5}$	0,72	— 4,29	32,0	0,624	0,310	0,314	0,375

Die Auswertung findet sich in Tab. 1. In Abb. 3 sind die Werte von α_1 , α_2 und x in Abhängigkeit von $\log c$ eingetragen. Es fällt auf, daß der Gehalt an Triäthylamin bei allen Konzentrationen größer ist als der an Ionen. Erst bei hohen Verdünnungen werden diese Werte etwa gleich. Außerdem sind die Anteile der Ionen $(C_2H_5)_3N \cdot POCl_2^+$ und $(C_2H_5)_3NH^+$ sehr ähnlich. Beides deutet darauf hin, daß Chlorwasserstoff nicht in den ursprünglich gebildeten Mengen vorliegt (seine Konzentration müßte $(x + \alpha_2) \cdot c$ sein), sondern in konstanten Mengen, die wahrscheinlich

einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Phosphoroxychlorid entsprechen, sonst könnte bei

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \sim 1 \sim \text{konst.}$$

$$K_3 = \frac{[(C_2H_5)_3NPOCl_2^+][HCl]}{[(C_2H_5)_3NH^+]} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} [HCl] \quad (4)$$

nicht gelten. Der hohe Gehalt an Triäthylamin ist dann auf die Abgabe von Chlorwasserstoff beim Lösevorgang zurückzuführen. Mit zunehmenden

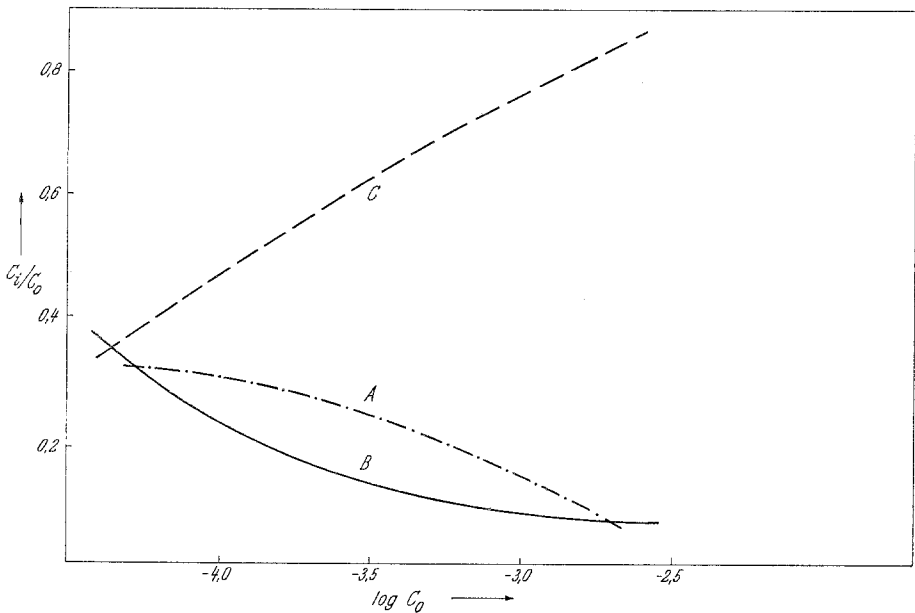


Abb. 3. Der Gehalt an $(C_2H_5)_3NH^+$ (A), $(C_2H_5)_3N \cdot POCl_2^+$ (B) und $(C_2H_5)_3N$ (C) im stationären Gleichgewicht in verd. Lösung von Triäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid
 C_i : Konzentration an A bzw. B bzw. C C_0 : Gesamtkonzentration

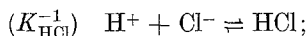
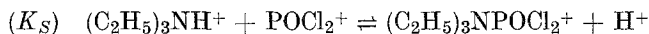
der Verdünnung wird dieser Wert kleiner, die Reaktion mit dem Lösungsmittel unter Bildung des $(C_2H_5)_3NPOCl_2^+$ -Ions wird umfangreicher, dementsprechend nimmt α_2 zu.

Zur Berechnung von K_3 ist unter diesen Umständen die Kenntnis der Löslichkeit des Chlorwasserstoffes in Phosphoroxychlorid nötig. Vorläufige Ergebnisse¹² zeigen eine Löslichkeit des Chlorwasserstoffes von etwa 10^{-4} und eine Dissoziationskonstante von etwa 10^{-10} (diese Werte

¹² M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner und F. Jellinek, wird demnächst veröffentlicht.

gelten innerhalb eines Fehlers von \pm einer Größenordnung). Die Solvolysenkonstante K_3 liegt dann ebenfalls bei 10^{-4} .

Eine eingehendere Diskussion ist mit Hilfe des Ionenproduktes und der Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffes in Phosphoroxychlorid möglich. Die Reaktion (D) läßt sich zerlegen in



damit ist

$$K_S = K_3 \cdot \frac{K_{\text{HCl}}}{P} = 10^{-4} \frac{10^{-10}}{\leq 10^{-14}} \geq 1$$

Die Koordinationsaffinität des Protons gegenüber Triäthylamin ist also in Phosphoroxychlorid gleich oder kleiner als die des POCl_2^+ , je nachdem ob das Ionenprodukt des Phosphoroxychlorids gleich oder kleiner als 10^{-14} ist. Leitfähigkeitsmessungen haben zwar Werte von etwa 10^{-14} ergeben, doch legt die niedrige DK^{13} des Phosphoroxychlorids und die Sprunghöhe bei potentiometrischen Titrationsen starker Säuren mit starken Basen und umgekehrt^{14, 15} den Schluß nahe, daß letzteres der Fall ist.

¹³ H. Schlundt, J. phys. Chem. **5**, 515 (1901).

¹⁴ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**; 279 (1957).

¹⁵ V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).