

Ebullioskopische Untersuchungen in Phosphoroxychlorid, 1. Mitt.*¹

Von

V. Gutmann und F. Mairinger

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. April 1960)

Es wird eine Apparatur für ebullioskopische Untersuchungen in Phosphoroxychlorid beschrieben, die ebullioskopische Konstante des Phosphoroxychlorids bestimmt und ebullioskopische Messungen an Lösungen von Kaliumhexachloroantimonat(V) und Kaliumtetrachloroferrat(III) beschrieben und diskutiert.

1. Einleitung

Zur Erweiterung der Kenntnisse über den Zustand von Lösungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid sollten osmotische Messungen ausgeführt werden. Ziel der Untersuchungen ist die Verfolgung von Ionengleichgewichten bis zu hohen Konzentrationen durch kryoskopische und ebullioskopische Messungen.

Kryoskopische Untersuchungen sind in Phosphoroxychlorid von Oddo,² Beckmann³, Walden⁴ und später von Birckenbach und Linhard⁵ ausgeführt worden. Die von den einzelnen Autoren für die kryoskopische Konstante angegebenen Werte schwanken jedoch beträchtlich, vermutlich wegen der außerordentlich hohen Empfindlichkeit des Solvens

* Zugleich 18. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“.

¹ 17. Mitt.: M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 744 (1959).

² G. Oddo, ref. *Gmelin-Kraut*, Handbuch der Anorganischen Chemie, VII. Aufl. I, (Abt. 3) 329, (1911).

³ E. Beckmann, Z. physik. Chem. **46**, 864 (1903).

⁴ P. Walden, Z. anorg. allg. Chem. **68**, 307 (1910).

⁵ L. Birckenbach und M. Linhard, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2540 (1930).

gegenüber Feuchtigkeit⁶, welche offenbar niemals vollständig ausgeschlossen werden konnte. Da bei kryoskopischen Untersuchungen in POCl_3 die Neigung des Solvens zu starken Unterkühlungen weitere Schwierigkeiten mit sich bringt, wurden zunächst erstmalig in POCl_3 ebullioskopische Untersuchungen ausgeführt, wobei größtmögliche Präzision angestrebt wurde, um auch in relativ verdünnten Lösungen zuverlässige Werte zu erhalten. Bei der Siedetemperatur des POCl_3 ist die Aggressivität des Solvens gegenüber Feuchtigkeitsspuren oder Glasoberflächen erst recht in Betracht zu ziehen. Es mußte daher eine geschlossene Apparatur entwickelt werden, in der alle Operationen von der Reinigung des Lösungsmittels über die Herstellung der Lösungen bis zur Messung durchgeführt werden können.

2. Meßanordnung und Durchführung der Messungen

Zur Erreichung einer Fehlerbreite von nur wenigen Prozenten sind folgende Bedingungen an die Meßanordnung zu stellen:

1. Ausschluß von Feuchtigkeit und Verwendung eines hochgereinigten Solvens,

2. die Meßgefäße dürfen nur mit dem Solvens, bzw. den Lösungen in Berührung kommen und müssen vor ihrer Verwendung genügend lange mit POCl_3 in Kontakt gewesen sein,

3. es muß eine laufende Reinheitskontrolle des Lösungsmittels möglich sein,

4. hohe Präzision der Meßmethodik, um auch im Konzentrationsbereich von 10^{-3} Mol/1000 g Solvens zuverlässige Werte zu erhalten.

Während 1. bis 3. durch enge Anlehnung an die Leitfähigkeitsapparatur⁶ erreicht werden kann, konnte 4. durch Verwendung eines Ebullioskopes nach *Swietoslawski*⁷ nach entsprechender Modifizierung und durch Verwendung von NTC-Widerständen zur Temperaturmessung Genüge geleitet werden.

Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur. In einem Destillierkolben wird, ähnlich wie bei der Anordnung für Leitfähigkeitsmessungen⁶, vordestilliertes POCl_3 in einem Stickstoffstrom am Rückfluß gekocht und über eine 50 cm lange mit *Raschig*ringen gefüllte Kolonne in die beiden Vorratsschwenkgefäße (V_1) und (V_2) destilliert. Die Reinheit des übergehenden Produktes wird in der ebenfalls schwenkbar gelagerten Leitfähigkeitszelle (L_1) überprüft. Das übergehende Solvens wird solange verworfen, bis eine Leitfähigkeit von $\kappa = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erreicht ist. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Schwenken von (L_1) in das Ebullioskop (E) eingebracht, an welches die Leitfähigkeitszelle (L_2) angeschlossen ist. (E) wird solange mit

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

⁷ W. Swietoslawski in A. Weissberger, „Physic. Meth. Organ. Chem.“, Vol. I, 47, Intersci. Publ. Inc. New York 1945.

reinstem Phosphoroxychlorid gespült, bis auch in (L_2) der Minimalwert der Leitfähigkeit erreicht ist. Daran schließt sich ein Differentialebullioskop (DE), das Leitfähigkeitsgefäß (L_3) und schließlich das Auffanggefäß für die gebrauchten Lösungen mit Trockenturm und Überdruckventil. Die Apparatur wurde an 3 Punkten durch U-förmige Haken an einem Eisenrahmen aufgehängt, so daß das spannungsfreie Schwenken der einzelnen Teile möglich war.

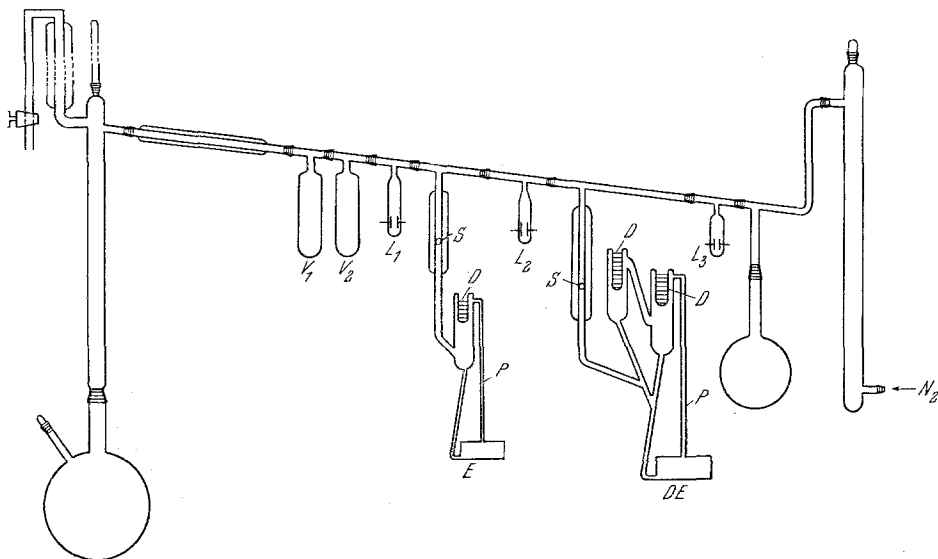


Abb. 1. Anordnung zu ebullioskopischen Messungen in Phosphoroxychlorid

(V_1) (V_2) Vorratsschwenkgefäße, (L_1) (L_2) (L_3) schwenkbare Leitfähigkeitszellen, (E) Ebullioskop, (DE) Differentialebullioskop, (P) Pumpenrohr, (D) mit Quecksilber gefülltes Gefäß zum Einbringen der Temperaturmeßinstrumente, (S) Pastilleneinwurf; (E) und (DE) sind um 90° gedreht zu denken

Das Ebullioskop: Durch Vorversuche wurden vorerst die maximal zu erwartenden Meßeffekte im kleinsten zu untersuchenden Konzentrationsbereich abgeschätzt und daraus die erforderliche Genauigkeit für die Temperaturmessung festgelegt. Läßt man für $c = 10^{-3}$ Mol/1000 g Solvens einen Fehler von 5% zu, so muß die Temperatur auf 10^{-3}° genau bestimmbar sein, was mit dem Ebullioskop nach *Swietoslawski*⁷ erreichbar ist. Da auf diese Weise die Siedetemperatur höchstens auf $2 \cdot 10^{-3}^\circ$ konstant gehalten werden konnte, wurde eine modifizierte Anordnung ähnlich der von *Plake*⁸ angegebenen verwendet (Abb. 2). Die wesentlichen Veränderungen betrafen die Heizung, das Siedegefäß und die Rückführung des Lösungsmittelkondensates.

Es wurde ein flaches Siedegefäß aus Glas mit einem Durchmesser von 85 mm und einer Höhe von 35 mm verwendet. In das Siedegefäß ist ein S-förmig gebogenes Glasrohr eingeschlossen, das die Heizspirale aufnimmt. An der Oberfläche des Glasrohres wurde Glasstaub aufgeschmolzen, um den Siede-

⁸ E. Plake, Z. physik. Chem. A, **172**, 105 (1935).

verzug zu verringern. An 2 Stellen war die Heizspirale enger gewickelt, um 2 definierte Erhitzungspunkte zu schaffen, an denen sich die Dampfblasen bevorzugt bilden. Auf diese Weise werden nur kleine Bezirke des Gesamtvolumens der Flüssigkeit etwas überhitzt, so daß eine rasche Gleichgewichtseinstellung mit dem restlichen Flüssigkeitsvolumen erfolgt⁹. Diese wird außerdem durch das flache Siedegefäß begünstigt, da sich die Dampfblasen zuerst im oberen Teil sammeln und dann erst gemeinsam mit emporgerissener Flüssigkeit in das 180 mm lange Pumpenrohr eintreten. Dieses Dampf-Flüssigkeitsgemenge spritzt dann gegen das mit Hg gefüllte Gefäß (*D*), in das die Temperatur-Meßinstrumente eintauchen. Die Heizung konnte über einen Widerstand und ein Milliampereometer genügend fein abgestuft werden. Das Ansatzrohr für den Kühler wurde so tief als möglich angesetzt, um Störungen durch die kalte Luft im Kühler zu verhindern, das Lumen des Kühlers war möglichst klein gewählt. Die Kondensat-Rückführung erfolgt seitlich in einem in Bodenhöhe angesetzten Glasrohr unterhalb der Heizspirale, wodurch Störungen durch rückfließendes Kondensat verringert werden. Im übrigen entsprach die Anordnung den Angaben von *Swietoslawski*⁷. Ein zweites Ebullioskop, das als Differentialebullioskop ausgebildet war¹⁰ und die gleichzeitige Bestimmung

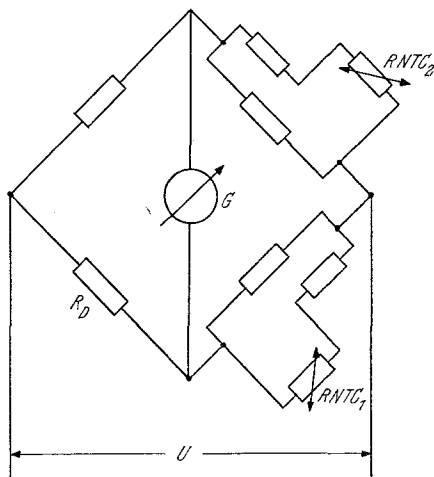


Abb. 2. Brückenschaltung von NTC-Widerständen zur Temperaturmessung
(*G*) Galvanometer, (*R_D*) Dekadenwiderstand

der Siedetem. der Lösung und der Kondensationstem. des Lösungsmitteldampfes gestattete, wurde ebenfalls in die Apparatur eingebaut und wies dieselben Abänderungen auf. Beide Ebullioskope waren thermisch gegen die Umgebung dadurch isoliert, daß sie sich in Holzkisten mit schlecht wärmeleitendem Material befanden. Die Konstanz des Siedepunktes betrug 5 bis $7 \cdot 10^{-4}^\circ$ im mittleren Konzentrationsbereich.

Temperaturmessung: Die Forderung der Temperaturmessung mit einer Genauigkeit von 10^{-3}° schloß die Verwendung der üblichen *Beckmann*-Thermometer aus. Daher wurden NTC-Widerstände (Thermistoren) zur Temperaturmessung herangezogen.

Für das einstufige Ebullioskop fand ein Philips Miniatur NTC-Widerstand Type B8 320 05 P/100 kOhm Verwendung. Der Widerstand betrug bei 25° 140 kΩ und bei der Siedetem. des Lösungsmittels 8200 Ω. Der NTC-Widerstand wurde in einen Arm der *Wheatstoneschen* Brücke eingebaut. Um diese mit einfachen Bauteilen aufbauen zu können, wurde ein Hochohmtyp verwendet. Den variablen Widerstand bildete eine fünfstufige Dekade. Als An-

⁹ *J. M. Westwater*, *Scientif. Amer.* **64**, 191 (1954).

¹⁰ *W. Swietoslawski*, *Z. physik. Chem. (A)* **130**, 286 (1927).

zeiginstrument diente ein Lichtmarkengalvalometer A 75 von Kipp & Zonen mit einem Innenwiderstand von 10 000 Ohm. Die Brückenspannung betrug 3 V. Sowohl die Batterie für die Speisespannung als auch die Brücke selbst waren thermostatiert. Alle Drahtverbindungen waren gelötet, um kriechende Anzeige auszuschalten. Die Widerstandsänderung betrug etwa 1000 Ω /Grad. Die verwendeten NTC-Widerstände wurden vor Gebrauch etwa 1000 Stdn. bei 105° und 4 mA gealtert^{11, 12}. Die Kennlinie verlief dann innerhalb eines Temperaturbereiches von 0,6° annähernd linear. Die Zeitkonstante der verwendeten Type betrug etwa 5 sec, so daß praktisch alle Temperaturschwankungen verfolgt werden konnten. Für Differenzmessungen wurde eine Brückenschaltung verwendet, bei der 2 Brückenarme von NTC-Widerständen gebildet waren. Ihre Angleichung aneinander erfolgte durch Linearisierungswiderstände (Abb. 2). Die Empfindlichkeit konnte durch Umschalten am Galvanometer zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ Grad/Skalenteil und $2 \cdot 10^{-4}$ Grad/Sktl. eingestellt werden. Auch höhere Empfindlichkeiten waren zu erreichen, was jedoch bei den vorliegenden Messungen nicht sinnvoll erschien. Zur Kontrolle und Eichung wurden Beckmann-Thermometer verwendet.

Meßmethodik: In der geschlossenen Apparatur kamen nur Volummessungen in Betracht, welche bei Zimmertemp. ausgeführt wurden. Die Volumina der Ebullioskope wurden vorher durch Auswiegen mit Hg bestimmt. Nachdem das Siedegleichgewicht erreicht worden war, wurde eine Substanz eingeworfen, da Lösungen konstanter siedeten als reine Lösungsmittel. Nun wurde die Abhängigkeit der Siedetemp. von Heizstrom beobachtet. Innerhalb von 0,87 und 1,1 A (bei 55 V) waren die Schwankungen der Siedetemperatur kleiner als ein tausendstel Grad, oberhalb 1,1 A traten Überhitzungen auf und unterhalb 0,87 A war der Siedevorgang unregelmäßig. Nach etwa 2 Stdn. war Temperaturgleichgewicht eingetreten. Nun wurde die Brückenspeisespannung eingeschaltet und die Brücke ins Gleichgewicht gebracht. Sodann wurde die vorher gewogene Substanz in Pillenform durch das seitliche Ansatzrohr des Kühlers eingebracht und eine Eichung des NTC-Widerstandes durchgeführt. Eine Vergrößerung der Lösungsmittelmenge um 3% ergab eine Veränderung der Siedetemp. von nur $5 \cdot 10^{-4}$ Grad.

Um den Einfluß von Luftdruck-Schwankungen auszuschalten, wurden bei Messungen sowohl das einstufige, als auch das Differential-Ebullioskop mit Lösungsmittel gefüllt, in letzteres die zu messende Substanz eingeworfen und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Ebullioskopen bestimmt. Durch Messung der Kondensationstemperatur im Differentialebullioskop konnte festgestellt werden, ob die Substanz flüchtig oder zersetzlich war.

3. Bestimmung der ebullioskopischen Konstante

Walden¹³ hat die ebullioskopische Konstante des POCl_3 aus der spezifischen Kohäsion beim Siedepunkt zu $E_0 = 5,47$ berechnet. Außerdem kann die ebullioskopische Konstante aus der Verdampfungswärme berechnet werden. Da Kimio Arai¹⁴ bei der Messung der Verdampfungswärme

¹¹ Philips NTC-Resistors, 10.

¹² Philips Technische Informationen für die Industrie: Temperaturmessungen mit NTC-Widerständen.

¹³ P. Walden, Z. physik. Chem. **65**, 271 (1909).

¹⁴ Kimio Arai, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**, 182 (1933); ref. Chem. Zbl. **1933**, II 838; ref. Ländolt-Börnstein-Roth, Phys.-chem. Tabellen.

POCl_3 mit einem Siedepunkt $105,3^\circ$ bei 754 Torr, also ein unreines Produkt, verwendet hatte, errechnet sich hieraus ein zu niedriger Wert, nämlich $E_0 = 5,02$.

Die experimentelle Bestimmung der ebullioskopischen Konstante erwies sich insofern als schwierig, als wegen der Aggressivität des siedenden POCl_3 nur schwer eine geeignete Testsubstanz aufzufinden war. Es lag nahe, ein Salz zu verwenden, dessen Verhalten bereits durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht worden war, wie z. B. Tetraäthylammoniumchlorid⁶ oder Tetraäthylammoniumperchlorat¹⁵. Beide Substanzen erwiesen sich jedoch als unbrauchbar, da sie in siedendem POCl_3 stark angegriffen wurden. Dies zeigte sich in einer Siedepunktsdepression, die vermutlich von entstandenem HCl herrührt, beim Tetraäthylammoniumperchlorat trat Gelbfärbung der Lösung auf.

Organische Verbindungen erwiesen sich entweder als zu flüchtig oder chlorierbar. Aussicht auf Erfolg boten passend substituierte aromatische Verbindungen, bei denen der Benzolkern durch große Substituenten sowohl sterisch abgeschirmt, als auch deaktiviert ist. 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol erfüllte diese Bedingungen und wies eine hohe Löslichkeit in POCl_3 auf (etwa 1 Mol/1000 g Solvens); es wird selbst bei 10stdg. Kochen vom Solvens nicht angegriffen, was analytisch und durch Durchführung eines Mischschmelzpunktes überprüft wurde.

4-Chlor-1,3-dinitrobenzol (Merck p. a.) wurde sorgfältig im Vakuumexsikkator über P_2O_5 2 Tage getrocknet und in der Trockenkammer zu Pillen verpreßt. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1. Bestimmung der ebullioskopischen Konstante des Phosphoroxychlorids

g Substanz	ΔT	E_0	Ebullioskop	t (Min)
0,4850	0,0703	5,56	E	25
0,4689	0,0671	5,52	E	45
0,2934	0,0420	5,48	E	30
0,4554	0,0672	5,50	E	20
0,4056	0,0603	5,66	E	70
0,4723	0,0700	5,53	E	20
0,6391	0,0621	5,63	DE	10
0,3685	0,0370	5,66	DE	30
0,2125	0,0172	5,60	DE	25
0,3121	0,0480	5,69	E	20
0,5524	0,0531	5,40	DE	15
0,3035	0,0469	5,73	E	20

Als Mittelwert aus 12 Bestimmungen ergab sich für die ebullioskopische Konstante $E_0 = 5,58$. Auffallend war die hohe Empfindlichkeit der

¹⁵ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

Messungen gegenüber Feuchtigkeitseinflüssen; wurde z. B. POCl_3 mit einer Leitfähigkeit von $\kappa = 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ verwendet, so lagen die erhaltenen Werte bei 4,80.

4. Ebullioskopische Messungen an Kaliumchloroantimonat(V) und Kaliumchloroferrat(III):

Um Anschluß an die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen^{6,15} zu finden, sollten zunächst Messungen an Lösungen von typischen Ionenverbindungen ausgeführt werden. Tetraalkylierte Ammoniumsalze schieden jedoch wegen ihrer Zersetzlichkeit in siedendem Solvens aus. Im Verlauf potentiometrischer Untersuchungen zeigte sich, daß CsCl bei Gegenwart von SbCl_5 schlagartig in Lösung geht¹⁶. Auch KCl geht bei Gegenwart von SbCl_5 oder FeCl_3 reichlich in Lösung¹⁷. Die dabei gebildeten Komplexe sind noch wesentlich besser löslich als die analogen Cäsiumverbindungen. Der Grenzwert der Löslichkeit dürfte für KSbCl_6 bei etwa 1,5 Mol/l POCl_3 liegen.

Zur Herstellung des Kaliumhexachloroantimonates(V) wurde zu einer Suspension von sorgfältig getrocknetem KCl in POCl_3 unter Feuchtigkeitsschluß tropfenweise SbCl_5 zugesetzt und vom überschüssigen KCl dekantiert. Die Lösung wurde eingedampft, die Lösungsmittelreste durch wiederholtes Schütteln mit absol. CCl_4 entfernt und die schwach grau gefärbte Kristallmasse aus absol. Alkohol umkristallisiert.

KSbCl_6 . Ber. Sb 32,6, Cl 57,0. Gef. Sb 32,7, 32,8, Cl 56,9, 57,2.

Kaliumtetrachloroferrat(III) wurde nach *Friedman*¹⁸ durch Zugabe von sublimiertem FeCl_3 zu einer Suspension von trockenem KCl in absol. Diäthyläther dargestellt. Schmp. 249 bis 250°.

KFeCl_4 . Ber. Fe 16,5, Cl 59,9. Gef. Fe 16,5, 16,5, Cl 59,8, 60,2.

Die ebullioskopischen Messungen wurden im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-1} Mol/1000 g POCl_3 durchgeführt. Die geringfügige Abhängigkeit der Verdampfungswärme des Lösungsmittels vom Siedepunkt lag innerhalb der übrigen Versuchsfehler und wurde daher nicht berücksichtigt.

Die scheinbaren Dissoziationsgrade $\alpha \cdot f_0$ liegen im untersuchten Konzentrationsbereich unterhalb 0,6 und nehmen mit steigender Konzentration rasch ab (Abb. 3 und 4). Leitfähigkeitsmessungen an Hexachloroantimonat (V)¹⁹ und Tetrachloroferrat²⁰ in POCl_3 haben gezeigt, daß sie auch in diesem Konzentrationsbereich nicht assoziiert und solvo-

¹⁶ V. Gutmann und F. Mairinger, unveröffentlicht.

¹⁷ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, unveröffentlicht.

¹⁸ H. L. Friedman, J. amer. chem. Soc. **74**, 5 (1952).

¹⁹ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

²⁰ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 721 (1959).

lysiert sind; der ebullioskopisch gefundene Dissoziationsgrad ist daher nur auf die Dissoziation der Ionenpaare zurückzuführen.

Die für $\alpha \cdot f_0$ gefundenen Werte liegen nur wenig höher als die durch Leitfähigkeitsmessungen^{19, 20} bei Zimmertemp. bei Tetraäthylammoniumsalzen gewonnenen Werte. Wegen der geringeren Kationengröße in den

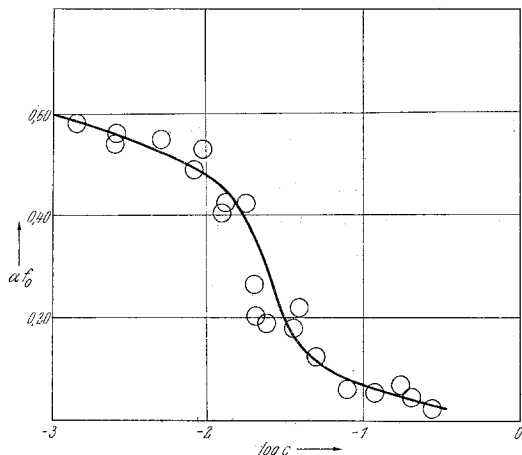


Abb. 3

Abb. 3. $\alpha \cdot f_0$ -Werte für K_3SbCl_6 -Lösungen in Phosphoroxychlorid

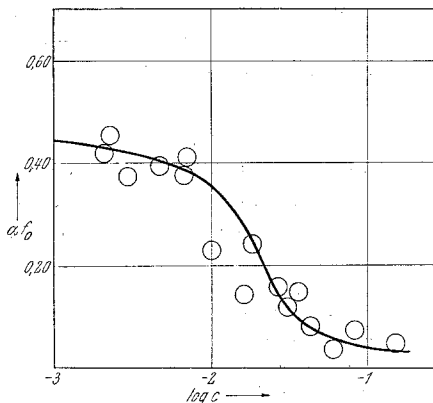


Abb. 4

Abb. 4. $\alpha \cdot f_0$ -Werte für K_3FeCl_6 -Lösungen in Phosphoroxychlorid

Kaliumsalzen wäre bei gleicher Temperatur eine geringere Dissoziation zu erwarten. Andererseits ist der Einfluß der Temperatur auf die Bjerrum'sche Dissoziationskonstante nicht ohne weiteres zu übersehen, da einerseits die Dissoziation als endothermer Vorgang mit zunehmender Temperatur größer, andererseits die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Ein quantitativer Vergleich mit den Ergebnissen bei Zimmertemp. kann daher erst nach Kenntnis der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des POCl_3 von der Temperatur erfolgen.

Die beschriebene Meßmethodik kann demnach zur Aufklärung von Dissoziationsgleichgewichten in Lösungen von POCl_3 herangezogen werden.

Die Untersuchungen wurden zum Teil durch die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika unterstützt, wofür aufrichtig gedankt wird.