

# Koordinationsformen des Eisen(III)-chlorids in Phosphoroxychlorid\*<sup>1</sup>

Von

M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1960)

In den roten Lösungen von Eisen(III)-chlorid in Phosphoroxychlorid ist die Koordinationszahl größer als 4; es liegt gleichzeitig Koordination von Phosphoroxychloridmolekeln und Assoziation der Eisen(III)-chlorideinheiten untereinander vor. Zusatz von Chloridionendonoren führt zur Bildung des Chlorokomplexes. Die maximale Koordinationszahl ist dann 4; darüber hinaus können keine weiteren Chloridionen,  $\text{FeCl}_3$ -Einheiten oder  $\text{POCl}_3$ -Molekeln koordiniert werden.

Eisen(III)-chlorid löst sich in Phosphoroxychlorid mit braunroter Farbe. Diese hellt sich mit der Zeit etwas auf, bleibt aber in Lösungen  $c > 5 \cdot 10^{-2}$  tiefrot. Bei Verdünnen tritt Farbwechsel nach gelb auf, Lösungen  $c < 10^{-4}$  sind grüngelb gefärbt. Den gleichen Farbumschlag beobachtet man bei Zugabe von Chloridionen-donoren. Beim Verhältnis  $\text{FeCl}_3:\text{Cl}^- = 1:1$  erfolgt ein scharfer Umschlag nach gelb<sup>2</sup>.

Aus den roten Lösungen lassen sich durch Abpumpen braune amorphe Körper, durch Abkühlen heißer Lösungen bzw. Zusatz von  $\text{CCl}_4$  zur heißen konz. Lösung rote kristalline Produkte der ungefähren Zusammensetzung  $(\text{FeCl}_3)_2(\text{POCl}_3)_3$  gewinnen<sup>3</sup>. Sowohl die braunen amorphen, als auch die roten kristallinen Produkte gehen durch Abpumpen bei

---

\* Zugleich 19. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“.

<sup>1</sup> 18. Mitt.: V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. **91**, 529 (1960).

<sup>2</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

<sup>3</sup> V. V. Dadape und M. R. A. Rao, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6192 (1955).

Drucken unter 12 Torr in eine gelbe kristalline Verbindung der Zusammensetzung  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  über. Ebenfalls zur gelben Substanz gelangt man, wenn man verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen mit  $\text{CCl}_4$  fällt.

Das Farbverhalten der Lösungen und der festen kristallinen Verbindungen enthält also einen Widerspruch. Während in der Lösung die Farbe mit Zunahme des Verhältnisses  $\text{FeCl}_3$  an  $\text{POCl}_3$  eine Vertiefung erfährt, ist in den festen Verbindungen das Gegenteil der Fall. Die Farbänderung muß also auf verschiedenartigem Koordinationswechsel beruhen.

#### 1. Der Lösungszustand des $\text{FeCl}_3$ in Gegenwart von Chloridionendonoren

Die spektrophotometrische Untersuchung der gelben neutralisierten  $\text{FeCl}_3$ -Lösung führt zu folgenden Ergebnissen:

1.  $\text{FeCl}_3$  besitzt in  $\text{POCl}_3$  neben äquivalenten Mengen eines starken Chloridionen-donors die Extinktion des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions. Diese wurde von *Friedman*<sup>4</sup> an Messungen des  $\text{KFeCl}_4$  in verschiedenen Lösungsmitteln festgelegt. Die Übereinstimmung ist sehr gut, insbesondere unterhalb 590 m $\mu$ .

2. Die Bildung des Komplexes  $[\text{FeCl}_4]^-$  aus  $\text{FeCl}_3$  und Tetraäthylammoniumchlorid ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ) 1:1 in  $\text{POCl}_3$  ist vollständig. Der Komplex ist sehr stark und nicht solvolysiert. In dem charakteristischen Bereich zwischen 600 und 400 m $\mu$  ist die Extinktion des  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$  allein um Zehnerpotenzen größer; beim Maximum 530 m $\mu$  ist das Extinktionsverhältnis etwa 100, beim Minimum 515 m $\mu$  sogar noch größer. Dementsprechend müßte sich das Vorliegen von mehr als 1% nicht umgesetztem  $\text{FeCl}_3$  durch Erhöhung der Extinktion auf das Doppelte bis Zehnfache zu erkennen geben. Das ist nicht der Fall. Die Extinktionsschwankungen in diesem Bereich sind durchweg geringer und dürften meist auf experimentelle Fehler zurückzuführen sein; wahrscheinlich auf Tropfen- und Ablesefehler bei hahnfreien Schwenkbüretten (Abb. 1).

3. Eine Untersuchung der Spektren von  $\text{FeCl}_3$  neben einem Überschuß von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  sowie in Gemischen  $\text{FeCl}_3:\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{FeCl}_3:\text{ZnCl}_2 = 1:1$  mit dem des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions zeigt, daß auch in  $\text{POCl}_3$  die höchste Koordinationszahl des  $\text{FeCl}_3$  gegenüber Chloridion 4 beträgt (Abb. 1).

4. Der  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplex kann darüber hinaus keine  $\text{POCl}_3$ - — allgemein Lösungsmittel- — Molekeln binden. Die Spektren des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions in Phosphoroxychlorid<sup>2</sup>, Äther<sup>4</sup> und konz. Salzsäure<sup>2, 4</sup> stimmen mit der Reflexion des festen  $\text{KFeCl}_4$ <sup>4</sup> weitgehend überein. Eine chemische Solvation von Lösungsmittelmolekeln sollte sich ähnlich wie bei den nicht  $\text{Cl}^-$ -koordinierten  $\text{FeCl}_3$ -Komplexen in  $\text{POCl}_3$ , Äther, Nitrobenzol,

<sup>4</sup> H. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5 (1952).

Chlorbenzol, Tetrachloräthan usw. durch starke Verschiebung der Absorptionsbanden, insbesondere der Ladungsübergangsbanden bemerkbar machen<sup>2</sup>.

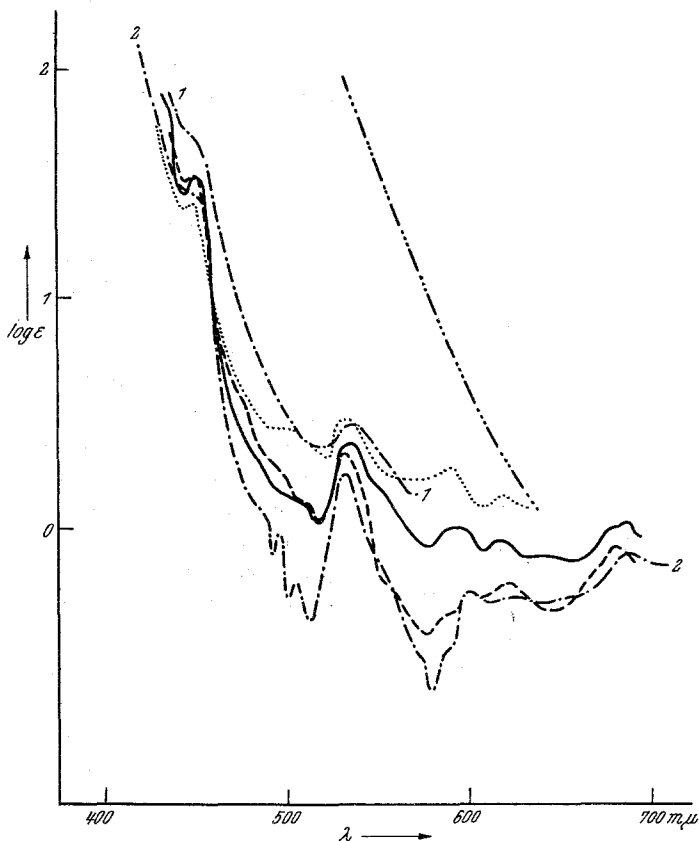


Abb. 1. Das Spektrum des  $[\text{FeCl}_4]$ -Ions in  $\text{POCl}_3$  ist von der Chloridionenaktivität unabhängig

- |               |  |              |
|---------------|--|--------------|
| —             | $\text{KCl} + \text{FeCl}_3$                               | 1:1          |
| 2 — · — · — 2 | $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$                            | 1:1          |
| — · — · —     | $\text{ZnCl}_2 + \text{FeCl}_3$                            | 1:1          |
| — · — · —     | $\text{FeCl}_3$  |              |
| 1 — · — · — 1 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} + \text{FeCl}_3$       | 1:1          |
| ·····         | $\text{FeCl}_3$ neben $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ | im Überschuß |

Die Spektren in Gegenwart von Tetraäthylammoniumchlorid sind etwas verschwommen, da die Lösungen nicht blank waren. Die Konzentrationen liegen bei  $2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

5. Schließlich zeigt ein Vergleich der  $[\text{FeCl}_4]$ -Spektren in  $\text{POCl}_3$  im charakteristischen Bereich unterhalb  $590 \text{ m}\mu$ , daß die Spektren vom Kation des Chloridionen-donors weitgehend unabhängig sind. Das bedeutet, daß in den einzelnen Fällen keine Chlorbrücken auftreten dürften, wie es etwa beim  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{ZnCl}_2$  durchaus möglich wäre, sondern zumindest in Lösung Ionisation vorliegt. Darüber hinaus läßt sich folgern, daß bei fehlender Solvation des  $(\text{FeCl}_4)^-$ -Ions doch wenigstens die

positiven Ionen so groß ( $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ ,  $[\text{Et}_3\text{NPOCl}_2]^+$ ,  $[\text{PyPOCl}_2]^+$ ) oder so stark solvatisiert ( $[\text{Zn}(\text{POCl}_3)_x]^{++}$ ),  $[\text{AlCl}(\text{POCl}_3)_x]^{++}$  sein müssen, daß

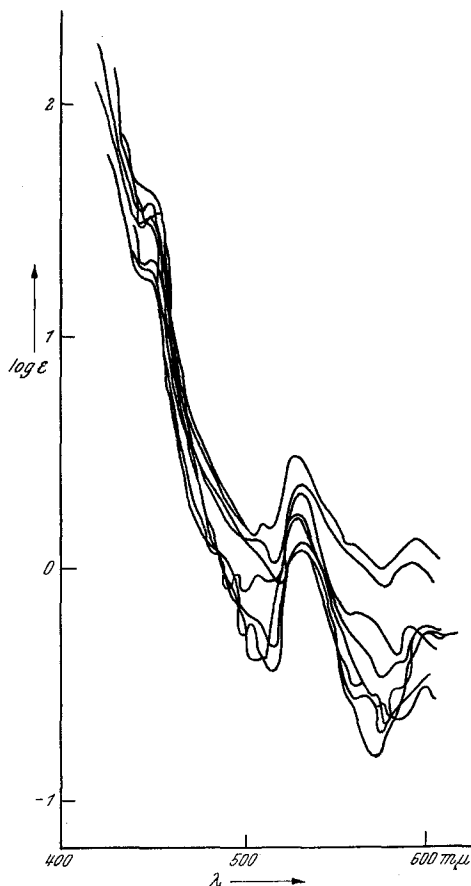


Abb. 2. Das Spektrum des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions in  $\text{POCl}_3$  ist vom Kation (bzw. dem Chloridendonator) unabhängig. Die Kurven der Lösungen von  $\text{KCl} + \text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 + 2 \text{FeCl}_3$  (nach Subtraktion des Anteils an rotem  $\text{FeCl}_3$  solv.),  $\text{ZnCl}_2 + \text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{FeCl}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NMnO}_4$  (Solvolyse!), Pyridin +  $\text{FeCl}_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{FeCl}_3$ , immer im Verhältnis 1:1, sind aus Gründen der Übersicht nicht einzeln gekennzeichnet. Alle Konzentrationen liegen bei  $2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

die elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiven und negativen Ionen in den Bjerrumschen Ionenpaaren ohne Einfluß auf das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum bleibt. Die Ionen in den  $\text{A}^+\text{FeCl}_4^-$ -Ionenpaaren sind also nicht polarisiert, die Bindung ist vorwiegend elektrostatisch und die Dissoziationsgleichgewichte sollten weitgehend der Bjerrumschen Theorie gehorchen, wie dies in einem Fall durch Leitfähigkeitsmessungen tatsächlich gefunden wurde<sup>5</sup> (Abb. 2).

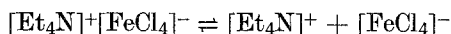
Die spektrophotometrischen Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen präparativer<sup>5</sup>, konduktometrischer<sup>5</sup> und potentiometrischer<sup>6</sup> Untersuchungen gut überein. Aus den gelben Lösungen, die  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  im Verhältnis 1:1 enthalten, fällt beim Einengen eine Verbindung 1:1 aus, die sich beim Auflösen ebenso wie in der Ausgangslösung als Ionenverbindung verhält:  $[\text{Et}_4\text{N}]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ <sup>5</sup>. Die Verbindung ist gelb, kristallin und relativ stabil. Sie zersetzt sich nicht an feuchter Luft und löst sich in Wasser erst nach einigen Minuten. Das dürfte dadurch begründet sein, daß der  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplex keine zusätzliche Ko-

ordination (etwa durch Wasser) eingehen kann und eine Reaktion mit Wasser bei der Stärke des Komplexes daher praktisch nur durch eine  $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion über eine energetisch sehr ungünstige Zwischenstufe möglich ist.

<sup>5</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

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

Potentiometrische Titrations von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  in  $\text{POCl}_3$  ergeben Sprünge von etwa 0,8 V<sup>6</sup> entsprechend einem Unterschied der Chloridionenaktivität von ungefähr 13 Zehnerpotenzen. Konduktometrische Titrations von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  zeigen ebenfalls die Bildung der Komplexverbindung im Molverhältnis 1:1<sup>5</sup>, Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen das Vorliegen eines Ionenpaar-gleichgewichtes, das der *Bjerrum*-schen Theorie gehorcht<sup>5</sup>. Die wichtigste Folgerung aus den Leitfähigkeitsmessungen ist jedoch der Beweis, daß keine Assoziation zu Polymeren oder Neutralkolloiden vorliegt, die Dissoziation also die einfache binäre Struktur



besitzt<sup>5</sup>. Daraus folgt, daß das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion weder Chloridionen, noch Lösungsmittelmolekeln über die Koordinationszahl 4 hinaus anlagern kann und daß eine Eigenassoziation, zumindest in Lösungen bis  $c = 10^{-3}$  Mol/Liter, nicht möglich ist. Chloridionenkoordination bedingt also Abbau jeder chemischen Assoziation und Solvation.

Aus den Beweglichkeiten folgt weiters ein *Stokes*cher Radius, der gut mit den für das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion erwarteten Dimensionen übereinstimmt.

Die gelben neutralisierten  $\text{POCl}_3$ -Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  neben Chloridionen-donoren enthalten also durchweg  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen. Dieses Ion ist nicht solvolysiert und kann über die 4  $\text{Cl}^-$ -Liganden hinaus keine Chloridionen,  $\text{POCl}_3$ -Molekeln und  $\text{FeCl}_4^-$ -Komplexe anlagern. In  $\text{POCl}_3$ , einem Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante, liegt es teilweise zu Ionenpaaren assoziiert vor, deren Dissoziationskonstante  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  beträgt; die Ionenpaarbildung gehorcht der *Bjerrum*-schen Theorie.

## 2. Die gelben verd. Lösungen von Eisen(III)-chlorid in Phosphoroxychlorid

Die gelben verd. Lösungen zeigen ebenfalls das Spektrum des  $\text{FeCl}_4^-$ -Ions<sup>2</sup>. Die Messung ist allerdings in einem Bereich oberhalb 400 Å nicht sehr genau, da die Extinktion in diesem Bereich zu gering ist, doch sind die charakteristischen Maxima und Minima vorhanden.

Die Feinstruktur der Ladungsübergangsbande im UV mit den Extremwerten 285 und 340 m $\mu$  (Minima) und 315 und 365 m $\mu$  (Maxima) stimmt genau mit der des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions überein. Mit abnehmender Konzentration des  $\text{FeCl}_3$  nimmt die Chloridionen-donorstärke des  $\text{POCl}_3$  zu. Das läßt sich entweder durch das Vorhandensein eines Chloridionendonors als Verunreinigung, oder durch die Eigendissoziation des  $\text{POCl}_3$  erklären (Abb. 3).

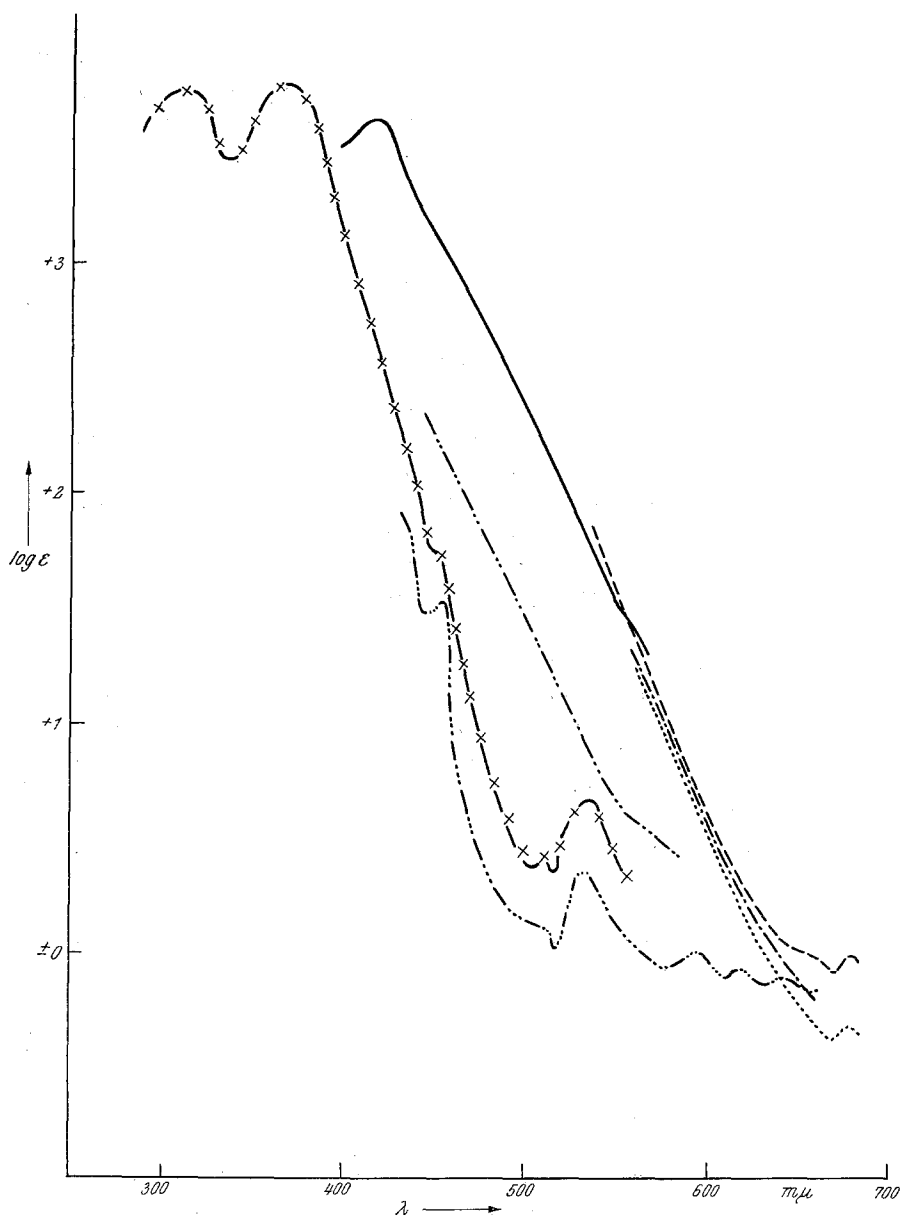


Abb. 3. Der Einfluß der Verdünnung auf das Spektrum des  $\text{FeCl}_3$  bei Gegenwart und in Abwesenheit des starken Akzeptors  $\text{SbCl}_3$

- — — — —  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ ,  $c \sim 9,3 \cdot 10^{-2}$
- · - · - · -  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ ,  $c \sim 2,9 \cdot 10^{-2}$
- · · · ·  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ ,  $c \sim 1,0 \cdot 10^{-2}$
- · - · - · -  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ ,  $c \sim 3,3 \cdot 10^{-3}$
- x - x - x -  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ ,  $c \sim 1,0 \cdot 10^{-4}$
- — — — —  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ ,  $c \sim 2,2 \cdot 10^{-4}$  in Gegenwart von 6,3 Mol/l  $\text{SbCl}_3$
- · · · ·  $\text{KCl} + \text{FeCl}_3$  (1:1),  $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$  (zum Vergleich)

### 3. Die roten Lösungen von Eisenchlorid in Phosphoroxychlorid

Die spektrophotometrischen Untersuchungen über die Natur des roten  $\text{FeCl}_3$ -Komplexes in  $\text{POCl}_3$  haben bisher folgende Gesichtspunkte ergeben:

1. Die Chloridionen-übergänge sind reversibel sowohl bei der Neutralisation, als auch bei der Verdünnung. Gibt man zu einer Lösung von gelbem  $\text{Et}_4\text{NFeCl}_4$  Antimon(V)-chlorid-Lösung in einem Molverhältnis 1:1, so stimmt die Extinktion mit der der reinen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung überein.

2. Farbvertiefung tritt auch bei einer verdünnten gelben  $\text{FeCl}_3$ -Lösung ein, wenn man  $\text{SbCl}_5$  in Konzentrationen über 1 Mol/l zusetzt. Während bei den konzentrierten roten  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen eine Bestimmung des Extinktionsmaximums des roten Komplexes nicht möglich ist, da die Konzentration der roten Lösungen zu hoch ist, und andererseits die Lösungen beim Verdünnen gelb werden, läßt sich das Maximum auf diese Weise ermitteln. Es liegt bei 415 m $\mu$  und  $\log \epsilon \sim 3,6$ , gegenüber dem langwelligen Maximum der Ladungsübergangsbande bei 365 m $\mu$  und  $\log \epsilon \sim 3,8$ . Beide Maxima zeigen also ähnliche Extinktionswerte, das Maximum ist jedoch bei  $[\text{FeCl}_4]^-$  um etwa 50 m $\mu$  ins Violette verschoben, ähnlich wie die gesamte Bandenkante. Der Ladungsübergang erfordert beim  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion dementsprechend einen um 8,1 kcal größeren Energieaufwand als bei solvatisiertem  $\text{FeCl}_3$ ; um diesen Betrag sind die Bindungen im  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplex gegenüber dem Solvat stabilisiert (Abb. 3):

Ladungsübergang	m $\mu$	$\log \epsilon$	kcal/Mol
$[\text{FeCl}_4]^- \rightarrow \text{FeCl}_3^- + \text{Cl}$	365	3,8	78,5
$(\text{FeCl}_3)_{\text{solv}} \rightarrow (\text{FeCl}_2)_{\text{solv}} + \text{Cl}$	515	3,2	70,4
Differenz	50	0,2	8,1

3. Da in Gegenwart starker Chloridionen-akzeptoren auch hochverdünnte Lösungen des Eisen(III)-chlorids rot sind, kann die rote Farbe nicht durch Assoziation von  $\text{FeCl}_3$ -Einheiten an sich bedingt sein, wie es in der roten Schmelze der Fall ist. Andererseits muß sie deshalb noch nicht auf Koordination von Lösungsmittelmolekeln beruhen. So hat z. B. das Spektrum des  $\text{FeCl}_3$  in Wasser <sup>7, 8</sup> ebenfalls eine gegenüber dem  $[\text{FeCl}_4]^-$  rot verschobene Absorptionskante und ein langwelliges Maximum der Ladungsübergangsbande bei etwa 400 m $\mu$  und  $\log \epsilon \sim 3,3 - 3,4$ , ist also nicht wesentlich von der Extinktion der roten  $\text{FeCl}_3$ -Lösung in  $\text{POCl}_3$  verschieden. Es wäre also denkbar, daß in diesen Lösungen  $\text{FeCl}_3$  monomolekular und nicht in Bindung an  $\text{POCl}_3$  vorliegt.

<sup>7</sup> G. A. Gamlen und D. O. Jordan, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1435.

<sup>8</sup> E. Rabinovitch und W. H. Stockmayer, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 335 (1942).

4. Daß dies nicht der Fall ist, läßt sich durch Messungen in anderen Lösungsmitteln zeigen.  $\text{FeCl}_3$  gibt in Tetrachloräthan eine gelbe Lösung, die Extinktionskurve zeigt Maxima bei 325 und 370  $m\mu$ , welche auf einen

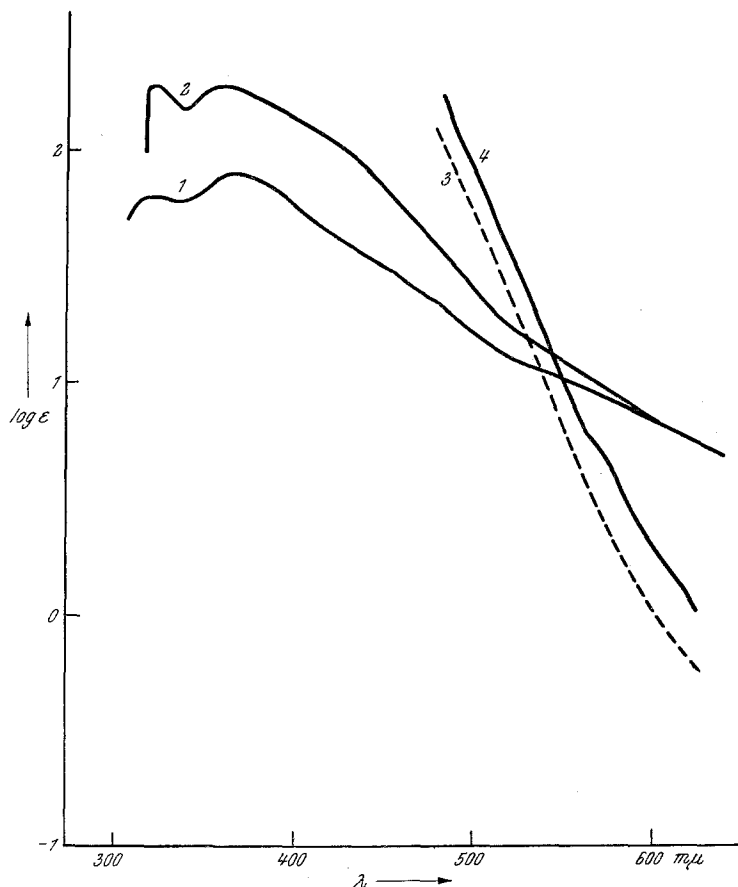


Abb. 4. Das Spektrum des  $\text{FeCl}_3$  in Tetrachloräthan in Gegenwart und in Abwesenheit ungefähr äquivalenter Mengen an  $\text{POCl}_3$

- 1  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ,  $c \sim 1 \cdot 10^{-2}$
- 2  $\text{FeCl}_3 + \text{POCl}_3$  ungefähr 1:1 in  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ,  $c \sim 1 \cdot 10^{-2}$
- 3  $\text{FeCl}_3 + \text{POCl}_3$  ungefähr 1:1 in  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ,  $c \sim 4 \cdot 10^{-2}$
- 4  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ ,  $c \sim 4 \cdot 10^{-2}$  (ohne  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ )

Komplex  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  zurückgehen dürften. Setzt man  $\text{POCl}_3$  in dem  $\text{FeCl}_3$  etwa äquivalenten Mengen zu, dann verschiebt sich die Extinktionskurve nach rot und die Bandenkante stimmt mit der des  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$  bei gleichen Konzentrationen überein (Abb. 4). Es hat sich also der rote  $\text{FeCl}_3$ -Komplex gebildet. Verdünnt man diese Lösung der Konzentration  $3,64 \cdot 10^{-2}$  mit Tetrachloräthan, so findet man erneut die Extinktion des  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ -Komplexes.  $\text{POCl}_3$  wurde durch Tetra-



chloräthan verdrängt.  $\text{FeCl}_3$  zeigt also in Tetrachloräthan die Extinktion eines Komplexes mit dem Lösungsmittel, es kann also weder assoziiert, noch unreaktiert monomolekular vorliegen. Aus der Bildung des roten Komplexes mit  $\text{POCl}_3$  in Tetrachloräthan wie in  $\text{POCl}_3$  als Lösungsmittel folgt, daß die rote Farbe nur durch Wechselwirkung von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{POCl}_3$ , also durch Koordination zwischen beiden bedingt sein kann.

5. Für eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel spricht außerdem die negative Lösungswärme. Bei der durch die Auflösung bedingten Entropiezunahme bedeutet das eine Enthalpieabnahme, die nur durch stark exotherme chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel zustandekommen kann.

6. Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  zeigen weitgehende Übereinstimmung des Verhaltens auch in konz. Lösungen. Diese Übereinstimmung wird mit zunehmender Verdünnung immer größer; unterhalb Konzentrationen von  $10^{-2}$  Mol/l zeigt sich praktisch identisches Verhalten, darüber hinaus sind dort die Leitfähigkeiten von der Zeit abhängig. Daraus folgt, daß schon in konzentrierten, mehr noch in verd. Lösungen auch  $\text{FeCl}_3$  als Koordinationsverbindung mit  $\text{POCl}_3$  vorliegen muß und die Reaktion in dieser Verbindung in verd. Lösungen spontan erfolgt.

7. Die Koordination  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  dürfte aber nicht sehr stark sein. Sie wird sowohl in  $\text{POCl}_3$  durch Chloridion als auch in Tetrachloräthan durch das Lösungsmittel verdrängt. In Lösungsmitteln mit stärkerer Koordinationsaffinität gegenüber  $\text{FeCl}_3$ , wie Chlorbenzol oder Nitrobenzol, findet überhaupt keine Koordination mit äquivalenten Mengen  $\text{POCl}_3$  (Abb. 5) statt.

Damit ist sichergestellt, daß der rote Komplex des  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$  eine Koordinationsverbindung des  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{POCl}_3$  ist. Ob es sich dabei um  $\text{Cl}^-$ - oder O-Koordination von einer oder mehreren  $\text{POCl}_3$ -Molekeln an eine  $\text{FeCl}_3$ -Einheit handelt, und ob diese  $\text{FeCl}_3$ -Einheit monomer oder polymer vorliegt, läßt sich auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials nicht entscheiden. Für die O-Koordination spricht die Tatsache, daß die Koordinationsverbindungen von Akzeptoren mit  $\text{POCl}_3$  in vielen Fällen O-Koordination aufweisen, was durch röntgenographische<sup>9</sup>, infrarot.<sup>10</sup> und ramanspektrographische Untersuchungen<sup>11</sup> nachgewiesen wurde. Für die Koordination von mehr als einer Molekel  $\text{POCl}_3$  pro  $\text{FeCl}_3$ -Einheit spricht die rote Farbe der Verbindung  $(\text{FeCl}_3)_2 (\text{POCl}_3)_3$ , während  $\text{FeCl}_3 \text{POCl}_3$  gelb gefärbt ist. Für die Assoziation schließlich gibt es folgende Belege:

<sup>9</sup> I. Lindqvist und C. I. Brändén, *Acta Cryst.* **12**, 642 (1959).

<sup>10</sup> J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2290 (1959).

<sup>11</sup> P. O. Kinell, I. Lindqvist und M. Zackrisson, *Acta chem. Scand.* **13**, 1159 (1959).

a) Kryoskopische<sup>12</sup> und ebullioskopische<sup>13</sup> Ergebnisse.

b) Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit in konz. Lösungen bei  $c \sim 10^{-2}$  zeigt das Vorhandensein von Polymerkörpern an, die erst langsam unter Ionenbildung abgebaut werden. Aber auch in verd.

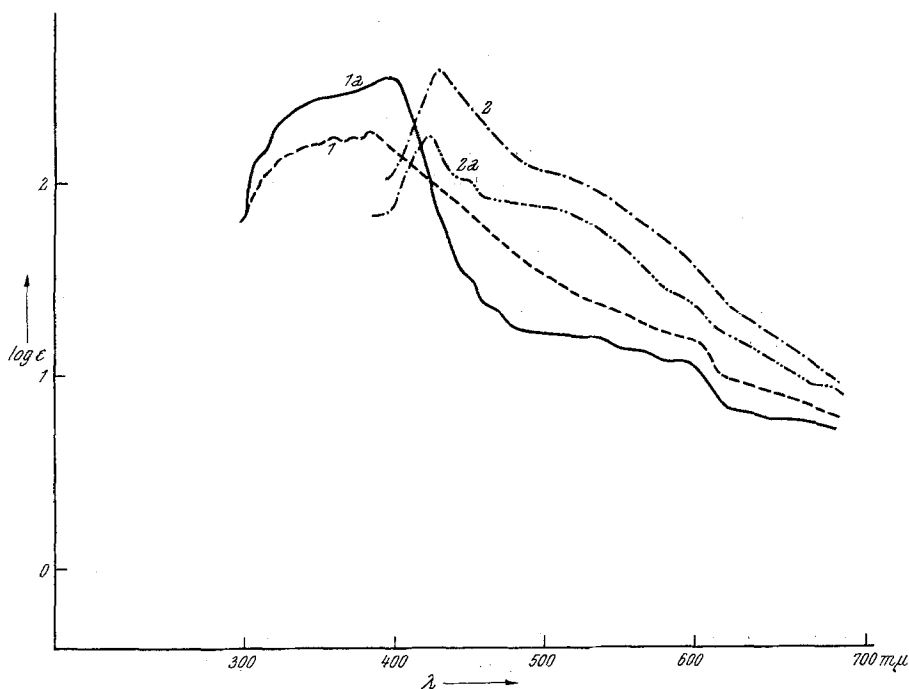


Abb. 5. Das Spektrum des  $\text{FeCl}_3$  in Chlorbenzol und Nitrobenzol bei Gegenwart und in Abwesenheit von ungefähr äquivalenten Mengen  $\text{POCl}_3$

- 1  $\text{FeCl}_3$  in Chlorbenzol
- 1a  $\text{FeCl}_3 + \text{POCl}_3$ ,  $\sim 1:1$  in Chlorbenzol
- 2  $\text{FeCl}_3$  in Nitrobenzol
- 2a  $\text{FeCl}_3 + \text{POCl}_3$ ,  $\sim 1:1$  in Nitrobenzol

Die Konzentrationen betragen  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  (1) und  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  (2)

Lösungen mit  $c \sim 10^{-4}$  liegen Polymerionen in einem Verhältnis Ladung:  $\text{Fe} = 1:3$  vor; erst bei noch höherer Verdünnung erfolgt Ionenbildung im erwarteten Ausmaß<sup>5</sup>.

c) Beobachtungen über Oberflächenspannung und Viskosität lassen vor allem eindimensionale Polymerkörper vermuten.

Man muß also annehmen, daß in den roten  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen die Koordinationszahl größer als 4 ist und gleichzeitig O-Koordination von  $\text{POCl}_3$ -Molekeln und Assoziation der  $\text{FeCl}_3$ -Einheiten untereinander vorliegt. Dieser Zustand wäre etwa durch ein Modell wiederzugeben, in dem die

<sup>12</sup> E. Beckmann, Z. physik. Chem. **46**, 864 (1903).

<sup>13</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, unveröffentlicht.

$\text{FeCl}_3$ -Ketten durch Cl-Brücken zusammengehalten werden und die noch freien Koordinationsplätze durch  $\text{POCl}_3$ -Molekeln abgesättigt sind.

### Experimenteller Teil

Die Reinigung des Lösungsmittels<sup>14</sup>, der Ausgangssubstanzen  $\text{FeCl}_3^5$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$ <sup>14</sup> sowie die Darstellung der Lösungen<sup>14, 15</sup> und Füllung der Küvetten erfolgte wie früher beschrieben<sup>2</sup>. Die Darstellung und Reinigung einer Reihe anderer Substanzen, deren Messungen hier mitdiskutiert werden, wird an anderer Stelle beschrieben<sup>16</sup>. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer DU mit Photomultiplikator durchgeführt.

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

---

<sup>14</sup> V. Gutmann und M. Baaz, *Mh. Chem.* **90**, 239 (1959).

<sup>15</sup> V. Gutmann und M. Baaz, *Mh. Chem.* **90**, 425 (1959).

<sup>16</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, im Druck.