

Koordinationsformen des Eisen(III)-chlorids in Phosphoroxychlorid*¹

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 Phosphoroxychloridmolekülen 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, FeCl_3 -Einheiten oder POCl_3 -Molekülen 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 gelb².

Aus den roten Lösungen lassen sich durch Abpumpen braune amorphe Körper, durch Abkühlen heißer Lösungen bzw. Zusatz von CCl_4 zur heißen konz. Lösung rote kristalline Produkte der ungefähren Zusammensetzung $(\text{FeCl}_3)_2(\text{POCl}_3)_3$ gewinnen³. Sowohl die braunen amorphen, als auch die roten kristallinen Produkte gehen durch Abpumpen bei

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

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

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

³ 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. FeCl_3 -Lösungen mit CCl_4 füllt.

Das Farbverhalten der Lösungen und der festen kristallinen Verbindungen enthält also einen Widerspruch. Während in der Lösung die Farbe mit Zunahme des Verhältnisses FeCl_3 an 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 FeCl_3 in Gegenwart von Chloridionendonoren

Die spektrophotometrische Untersuchung der gelben neutralisierten FeCl_3 -Lösung führt zu folgenden Ergebnissen:

1. FeCl_3 besitzt in POCl_3 neben äquivalenten Mengen eines starken Chloridionen-donors die Extinktion des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions. Diese wurde von Friedman⁴ an Messungen des KFeCl_4 in verschiedenen Lösungsmitteln festgelegt. Die Übereinstimmung ist sehr gut, insbesondere unterhalb 590 m μ .

2. Die Bildung des Komplexes $[\text{FeCl}_4]^-$ aus FeCl_3 und Tetraäthylammoniumchlorid (Et_4NCl) 1:1 in POCl_3 ist vollständig. Der Komplex ist sehr stark und nicht solvolytiert. In dem charakteristischen Bereich zwischen 600 und 400 m μ ist die Extinktion des FeCl_3 in POCl_3 allein um Zehnerpotenzen größer; beim Maximum 530 m μ ist das Extinktionsverhältnis etwa 100, beim Minimum 515 m μ sogar noch größer. Dementsprechend müßte sich das Vorliegen von mehr als 1% nicht umgesetztem 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 FeCl_3 neben einem Überschuß von Et_4NCl sowie in Gemischen $\text{FeCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ bzw. $\text{FeCl}_3 \cdot \text{ZnCl}_2 = 1:1$ mit dem des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions zeigt, daß auch in POCl_3 die höchste Koordinationszahl des FeCl_3 gegenüber Chloridion 4 beträgt (Abb. 1).

4. Der $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplex kann darüber hinaus keine POCl_3 - — allgemein Lösungsmittel — Moleküle binden. Die Spektren des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions in Phosphoroxychlorid², Äther⁴ und konz. Salzsäure^{2, 4} stimmen mit der Reflexion des festen KFeCl_4 ⁴ weitgehend überein. Eine chemische Solvatation von Lösungsmittelmolekülen sollte sich ähnlich wie bei den nicht Cl^- -koordinierten FeCl_3 -Komplexen in POCl_3 , Äther, Nitrobenzol,

⁴ H. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5 (1952).

Chlorbenzol, Tetrachloräthan usw. durch starke Verschiebung der Absorptionsbanden, insbesondere der Ladungsübergangsbanden bemerkbar machen².

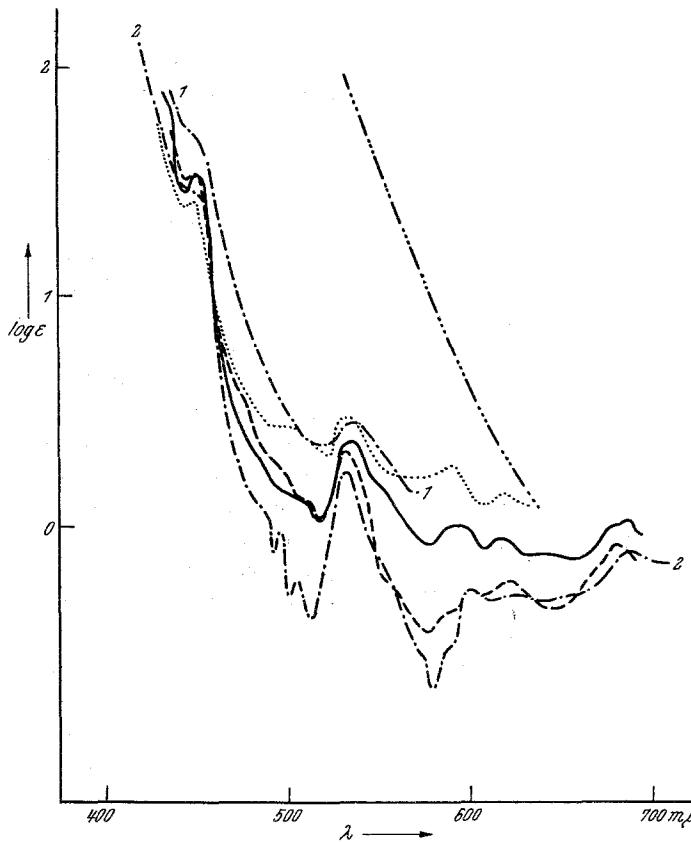


Abb. 1. Das Spektrum des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions in POCl_3 ist von der Chloridionenaktivität unabhängig

2	$\text{KCl} + \text{FeCl}_3$	1:1
2	$\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$	1:1
—	$\text{ZnCl}_2 + \text{FeCl}_3$	1:1
—	FeCl_3	
1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} + \text{FeCl}_3$	1:1
1	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 POCl_3 im charakteristischen Bereich unterhalb 590 mμ, 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 AlCl_3 und ZnCl_2 durchaus möglich wäre, sondern zumindest in Lösung Ionisation vorliegt. Darüber hinaus läßt sich folgern, daß bei fehlender Solvatation 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

die elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiven und negativen Ionen in den *Bjerrum*-schen 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 wurde⁵ (Abb. 2).

Die spektrophotometrischen Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen präparativer⁵, konduktometrischer⁵ und potentiometrischer⁶ Untersuchungen gut überein. Aus den gelben Lösungen, die FeCl_3 und Et_4NCl 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: $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ ⁵. 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 Koordination (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.

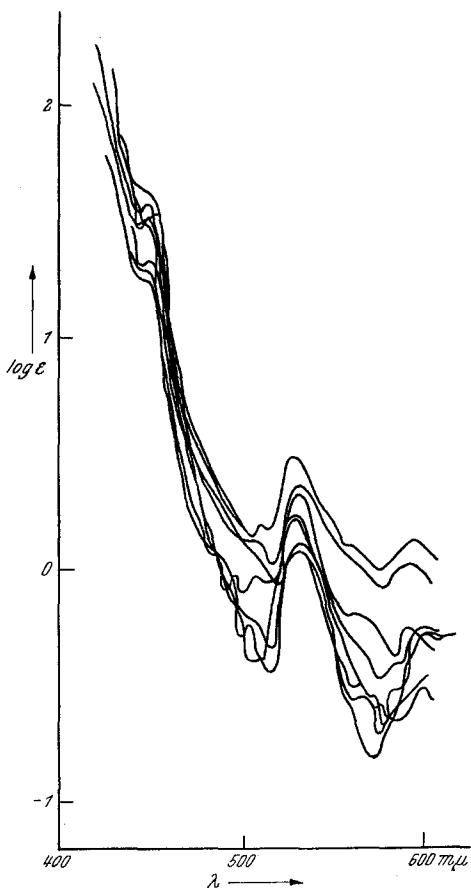


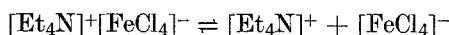
Abb. 2. Das Spektrum des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions in POCl_3 ist vom Kation (bzw. dem Chloridionendonor) unabhängig. Die Kurven der Lösungen von $\text{KCl} + \text{FeCl}_3$, $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$, $\text{AlCl}_3 + 2 \text{FeCl}_3$ (nach Subtraktion des Anteils am roten FeCl_3 -Solv.), $\text{ZnCl}_2 + \text{FeCl}_3$, $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{FeCl}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NMnO}_4$ (Solvolyse!), Pyridin + 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.

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.

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

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

Potentiometrische Titrationen von FeCl_3 mit Et_4NCl in POCl_3 ergeben Sprünge von etwa 0,8 V⁶ entsprechend einem Unterschied der Chloridionenaktivität von ungefähr 13 Zehnerpotenzen. Konduktometrische Titrationen von FeCl_3 mit Et_4NCl zeigen ebenfalls die Bildung der Komplexverbindung im Molverhältnis 1:1⁵, Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen das Vorliegen eines Ionenpaar-gleichgewichtes, das der *Bjerrum*-schen Theorie gehorcht⁵. Die wichtigste Folgerung aus den Leitfähigkeitsmessungen ist jedoch der Beweis, daß keine Assoziation zu Polyanionen oder Neutralkolloiden vorliegt, die Dissoziation also die einfache binäre Struktur



besitzt⁵. Daraus folgt, daß das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion weder Chloridionen, noch Lösungsmittelmolekülen 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 Solvatation.

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

Die gelben neutralisierten POCl_3 -Lösungen von FeCl_3 neben Chloridionen-donoren enthalten also durchweg $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen. Dieses Ion ist nicht solvolytiert und kann über die 4 Cl^- -Liganden hinaus keine Chloridionen, POCl_3 -Moleküle und FeCl_4^- -Komplexe anlagern. In 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 *Bjerrumschen* Theorie.

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

Die gelben verd. Lösungen zeigen ebenfalls das Spektrum des FeCl_4^- -Ions². 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 μ (Minima) und 315 und 365 m μ (Maxima) stimmt genau mit der des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions überein. Mit abnehmender Konzentration des FeCl_3 nimmt die Chloridionen-donorstärke des POCl_3 zu. Das läßt sich entweder durch das Vorhandensein eines Chloridionendonors als Verunreinigung, oder durch die Eigendissoziation des POCl_3 erklären (Abb. 3).

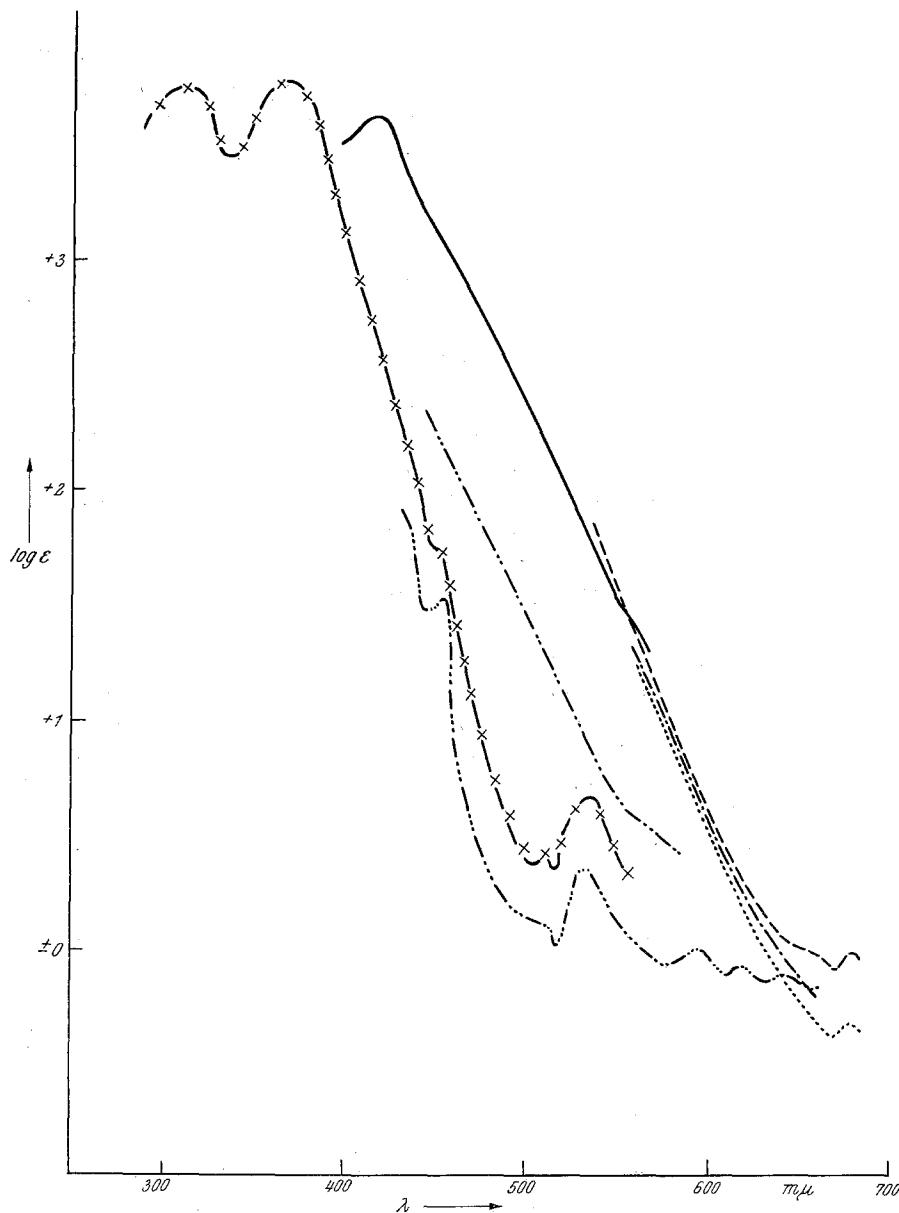


Abb. 3. Der Einfluß der Verdünnung auf das Spektrum des FeCl_3 bei Gegenwart und in Abwesenheit des starken Akzeptors SbCl_5

- — — — FeCl_3 in POCl_3 , $c \sim 9.3 \cdot 10^{-2}$
- · — · — FeCl_3 in POCl_3 , $c \sim 2.9 \cdot 10^{-2}$
- · · — · — FeCl_3 in POCl_3 , $c \sim 1.0 \cdot 10^{-2}$
- · · · — · — FeCl_3 in POCl_3 , $c \sim 3.3 \cdot 10^{-3}$
- x — x — x — FeCl_3 in POCl_3 , $c \sim 1.0 \cdot 10^{-4}$
- — — — — FeCl_3 in POCl_3 , $c \sim 2.2 \cdot 10^{-4}$ in Gegenwart von 6,3 Mol/l SbCl_5
- · · · — · — $\text{KCl} + \text{FeCl}_3$ (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 FeCl_3 -Komplexes in 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 FeCl_3 -Lösung überein.

2. Farbvertiefung tritt auch bei einer verdünnten gelben FeCl_3 -Lösung ein, wenn man SbCl_5 in Konzentrationen über 1 Mol/l zusetzt. Während bei den konzentrierten roten 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 μ und $\log \epsilon \sim 3,6$, gegenüber dem langwelligeren Maximum der Ladungsübergangsbande bei 365 m μ und $\log \epsilon \sim 3,8$. Beide Maxima zeigen also ähnliche Extinktionswerte, das Maximum ist jedoch bei $[\text{FeCl}_4]^-$ um etwa 50 m μ 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 FeCl_3 ; um diesen Betrag sind die Bindungen im $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplex gegenüber dem Solvat stabilisiert (Abb. 3):

Ladungsübergang	m μ	$\log \epsilon$	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 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 Lösungsmittelmolekülen beruhen. So hat z. B. das Spektrum des FeCl_3 in Wasser^{7,8} ebenfalls eine gegenüber dem $[\text{FeCl}_4]^-$ rot verschobene Absorptionskante und ein langwelliges Maximum der Ladungsübergangsbande bei etwa 400 m μ und $\log \epsilon \sim 3,3 - 3,4$, ist also nicht wesentlich von der Extinktion der roten FeCl_3 -Lösung in POCl_3 verschieden. Es wäre also denkbar, daß in diesen Lösungen FeCl_3 monomolekular und nicht in Bindung an POCl_3 vorliegt.

⁷ G. A. Gahlen und D. O. Jordan, J. Chem. Soc. [London] 1953, 1435.

⁸ 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. FeCl_3 gibt in Tetrachloräthan eine gelbe Lösung, die Extinktionskurve zeigt Maxima bei 325 und 370 m μ , welche auf einen

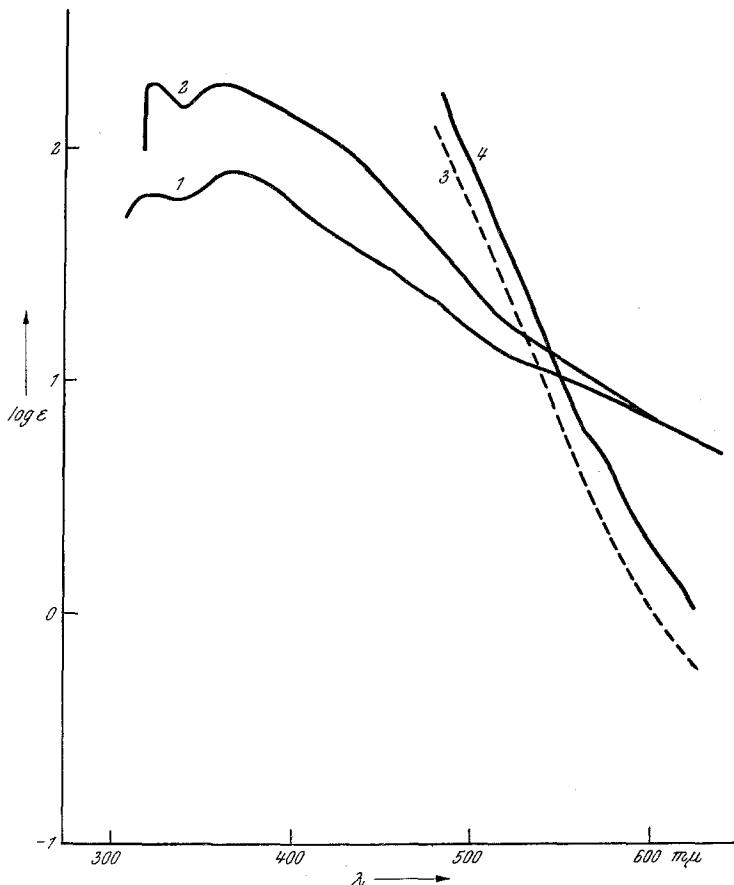


Abb. 4. Das Spektrum des FeCl_3 in Tetrachloräthan in Gegenwart und in Abwesenheit ungefähr äquivalenter Mengen an POCl_3

- 1 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 FeCl_3 in 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 POCl_3 in dem FeCl_3 etwa äquivalenten Mengen zu, dann verschiebt sich die Extinktionskurve nach rot und die Bandenkante stimmt mit der des FeCl_3 in POCl_3 bei gleichen Konzentrationen überein (Abb. 4). Es hat sich also der rote 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. POCl_3 wurde durch Tetra-

chloräthan verdrängt. 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 POCl_3 in Tetrachloräthan wie in POCl_3 als Lösungsmittel folgt, daß die rote Farbe nur durch Wechselwirkung von FeCl_3 mit 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 zu standekommen kann.

6. Leitfähigkeitsmessungen an 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 FeCl_3 als Koordinationsverbindung mit 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 POCl_3 durch Chloridion als auch in Tetrachloräthan durch das Lösungsmittel verdrängt. In Lösungsmitteln mit stärkerer Koordinationsaffinität gegenüber FeCl_3 , wie Chlorbenzol oder Nitrobenzol, findet überhaupt keine Koordination mit äquivalenten Mengen POCl_3 (Abb. 5) statt.

Damit ist sichergestellt, daß der rote Komplex des FeCl_3 in POCl_3 eine Koordinationsverbindung des FeCl_3 mit POCl_3 ist. Ob es sich dabei um Cl^- - oder O-Koordination von einer oder mehreren POCl_3 -Molekülen an eine FeCl_3 -Einheit handelt, und ob diese 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 POCl_3 in vielen Fällen O-Koordination aufweisen, was durch röntgenographische⁹, infrarot-¹⁰ und ramanspektrographische Untersuchungen¹¹ nachgewiesen wurde. Für die Koordination von mehr als einer Molekel POCl_3 pro 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:

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

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

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

a) Kryoskopische¹² und ebullioskopische¹³ 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.

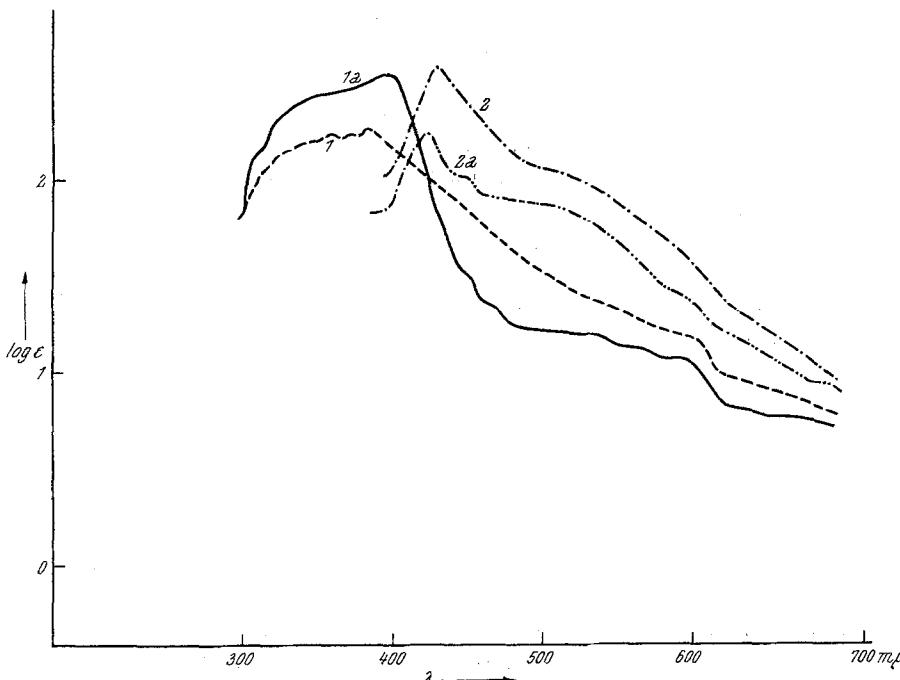


Abb. 5. Das Spektrum des FeCl_3 in Chlorbenzol und Nitrobenzol bei Gegenwart und in Abwesenheit von ungefähr äquivalenten Mengen POCl_3

1 FeCl_3 in Chlorbenzol

1 a $\text{FeCl}_3 + \text{POCl}_3 \sim 1:1$ in Chlorbenzol

2 FeCl_3 in Nitrobenzol

2 a $\text{FeCl}_3 + \text{POCl}_3 \sim 1:1$ 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 Ausmaß⁵.

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

Man muß also annehmen, daß in den roten FeCl_3 -Lösungen die Koordinationszahl größer als 4 ist und gleichzeitig O-Koordination von POCl_3 -Molekülen und Assoziation der FeCl_3 -Einheiten untereinander vorliegt. Dieser Zustand wäre etwa durch ein Modell wiederzugeben, in dem die

¹² E. Beckmann, Z. physik. Chem. **46**, 864 (1903).

¹³ V. Gutmann und F. Mairinger, unveröffentlicht.

FeCl₃-Ketten durch Cl-Brücken zusammengehalten werden und die noch freien Koordinationsplätze durch POCl₃-Molekülen abgesättigt sind.

Experimenteller Teil

Die Reinigung des Lösungsmittels¹⁴, der Ausgangsstoffen FeCl₃⁵ und Et₄NCl¹⁴ sowie die Darstellung der Lösungen^{14, 15} und Füllung der Küvetten erfolgte wie früher beschrieben². Die Darstellung und Reinigung einer Reihe anderer Substanzen, deren Messungen hier mitdiskutiert werden, wird an anderer Stelle beschrieben¹⁶. 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.

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

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

¹⁶ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.