

# Das amphotere Verhalten von Titan(IV)-chlorid in Phosphoroxychlorid\*<sup>1</sup>

Von

M. Baaz, V. Gutmann und M. Y. A. Talaat

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1960)

Konduktometrische und potentiometrische Titrationen zeigen, daß  $TiCl_4$  in  $POCl_3$  sowohl 2 Chloridionen aufnehmen als auch ein Chloridion abgeben kann. Die Existenz der Koordinationsformen  $[TiCl_6]^{2-}$ ,  $[TiCl_5]^{-}_{solv}$ ,  $(TiCl_4)_{solv}$  und  $[TiCl_3]^+_{solv}$  läßt sich nachweisen. Das Verhältnis von Donor- und Akzeptorstärke ist von der Konzentration abhängig; in verd. Lösungen ist  $TiCl_4$  vor allem Donor, in konz. Lösungen Akzeptor.

Titan(IV)-chlorid ist in Phosphoroxychlorid mit gelber Farbe löslich. Aus den gelben übersättigten Lösungen fällt die Verbindung  $TiCl_4 \cdot (POCl_3)_2$  grobkristallin aus<sup>2, 3</sup>. Diese hat die Struktur  $Cl_4Ti(OPCl_3)_2$ , wie aus röntgenographischen Untersuchungen<sup>4</sup> und Infrarotmessungen<sup>5</sup> hervorgeht. Außerdem ist die Verbindung  $TiCl_4 \cdot POCl_3$ <sup>3, 6, 7</sup> bekannt. Man erhält sie aus den äquivalenten Mengen der Komponenten in einem inerten Lösungsmittel, bei Überschuß von Phosphoroxychlorid bildet sich das Disolvat.

\* Zugleich 21. Mitt. der Reihe: „Das Solvatosystem Phosphoroxychlorid“.

<sup>1</sup> 20. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

<sup>2</sup> O. Ruff und R. Ipsen, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1777 (1903).

<sup>3</sup> W. L. Groeneveld, J. W. van Spronsen und H. W. Kouwenhoven, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **72**, 950 (1953).

<sup>4</sup> I. Lindqvist, Private Mitteilung.

<sup>5</sup> J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2290 (1959).

<sup>6</sup> R. Weber, Pogg. Ann. **132** (208), 452 (1867).

<sup>7</sup> I. Lindqvist, Private Mitteilung.

Titan(IV)-chlorid ist ein mittelstarker Akzeptor. In konzentrierter Salzsäure liegt es wahrscheinlich als  $[\text{TiCl}_6]^{--}$  vor<sup>8-10</sup>; Hexachlorotitanate<sup>8, 11</sup> lassen sich leicht darstellen. Andererseits waren bis vor kurzem keine Verbindungen bekannt, die aus Titan(IV)-chlorid durch Chloridionenabgabe hervorgehen. Neuerdings hat Lindqvist aus Phosphoroxychloridlösungen die Verbindung  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5 \cdot (\text{POCl}_3)_3$  isoliert, die die Struktur  $[\text{TiCl}_3 \cdot (\text{OPCl}_3)_3]^+[\text{SbCl}_6]^-$  besitzen dürfte<sup>12</sup>. Es sollte nun festgestellt werden, wie weit diese Tendenz zur Chloridionenabgabe und -aufnahme auch in verdünnten Phosphoroxychlorid-Lösungen vorhanden ist, und ob die erwähnten Komplexe auch in ihnen beständig sind.

### Experimenteller Teil

$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{POCl}_3)_2$ .  $\text{TiCl}_4$  wird in einer geschlossenen schliffreien Glasapparatur zweimal über Cu destilliert, in der Trockenkammer in der 5fachen Menge  $\text{POCl}_3$  gelöst und die ausgefallene Verbindung nach dem Dekantieren bei 5 Torr vom Solvens befreit. Bei allen folgenden Untersuchungen wurde die Verbindung an Stelle des flüssigen und sehr feuchtigkeitsempfindlichen  $\text{TiCl}_4$  verwendet. Die Darstellung und Reinigung von  $\text{POCl}_3$ <sup>13</sup>,  $\text{Et}_4\text{NCl}$ <sup>13</sup>,  $\text{FeCl}_3$ <sup>14</sup> und  $\text{SbCl}_5\text{OPCl}_3$ <sup>15</sup> erfolgte wie früher beschrieben; ebenso die Darstellung der Lösungen<sup>15</sup> und die Durchführung der konduktometrischen<sup>15</sup> und potentiometrischen Titrationen<sup>16</sup>.

### Konduktometrische Titrationen

1. Die Titration von  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  ist gut reproduzierbar, der Kurvenverlauf ist linear und die Knickpunkte entsprechen den Molverhältnissen 1:1 und 1:2, ähnlich wie bei den Titrationen mit Tetramethylammoniumchlorid<sup>17</sup>.

Bei Zugabe von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  zu  $\text{TiCl}_4$ -Lösung steigt die Leitfähigkeit bis zum Molverhältnis 1:1 stark an und entspricht dort dem Wert einer Ionenverbindung. Bei weiterer Zugabe beginnt  $(\text{R}_4\text{N})_2\text{TiCl}_6$  auszufallen und die Leitfähigkeit sinkt wegen der Verminderung der Gesamtkonzentration ab. Beim Äquivalenzpunkt (Molverhältnis 1:2) ist die Fällung beendet, ein weiterer Zusatz von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  bedingt wieder einen starken Anstieg der Leitfähigkeit (Abb. 1).

<sup>8</sup> W. Fischer und W. Seidel, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 367, 384 (1941).

<sup>9</sup> W. v. Kowalevsky, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 189 (1900).

<sup>10</sup> M. E. Rumpf, C. r. acad. sci. Paris **202**, 1950 (1936); Ann. Chim. [11] **8**, 426 (1937).

<sup>11</sup> A. Rosenheim und O. Schütte, Z. anorg. allg. Chem. **26**, 239 (1901).

<sup>12</sup> J. Lindqvist, Private Mitteilung.

<sup>13</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

<sup>14</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

<sup>15</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

<sup>16</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

<sup>17</sup> V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 179 (1952).

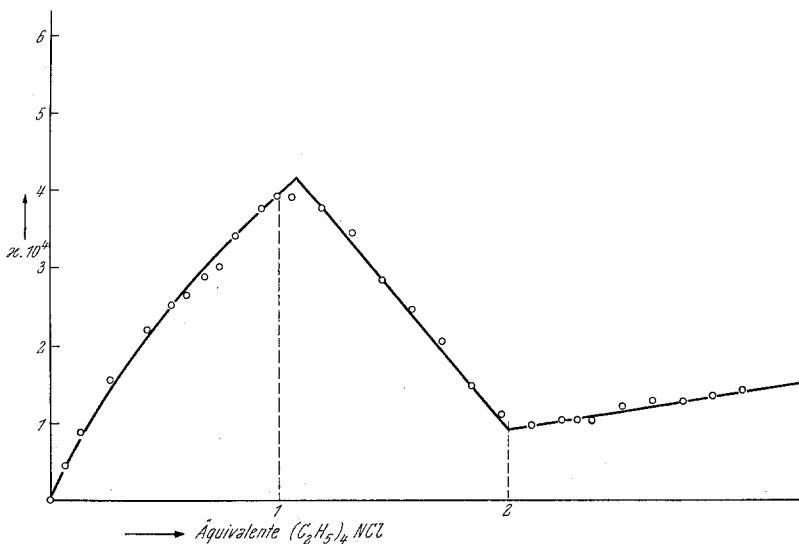


Abb. 1. Konduktometrische Titration von  $TiCl_4$  mit  $(C_2H_5)_4NCl$  in  $POCl_3$ . ( $c_{TiCl_4} \sim 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $c_{(C_2H_5)_4NCl} \sim 5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l)

Aus der Lösung der stark leitenden Ionenverbindung  $Et_4NCl$  fällt bei Zusatz einer Lösung von  $TiCl_4$  in  $POCl_3$  sofort  $[(C_2H_5)_4N]_2TiCl_6$  aus. Die Fällung ist beim Äquivalenzpunkt (1:2) beendet; weiterer Zusatz von  $TiCl_4$  führt zu Wiederauflösung des Niederschlages unter Bildung

einer stark leitenden Verbindung. Die Leitfähigkeit steigt wieder an. Beim Punkt 1:1 ist die Lösung klar. Die Leitfähigkeit ist genau so groß wie die des  $Et_4NCl$ , entspricht also der einer Ionenverbindung. Sie bleibt auch bei weiterem Zusatz von  $Et_4NCl$  unverändert (Abb. 2). Dadurch ist die Bildung der Komplexe  $[TiCl_5]^{--}_{solv}$  und  $[TiCl_6]^{--}$  eindeutig gezeigt. Ersterer ist als 1,1-Elektrolyt  $[Et_4N]^+[TiCl_5]^{--}_{solv}$  gut löslich und stark dissoziiert, letzterer als 2,1-Elektrolyt  $[Et_4N]^+_2 [TiCl_6]^{--}$  schwer löslich, wie es in einem Lösungsmittel mittlerer Di-

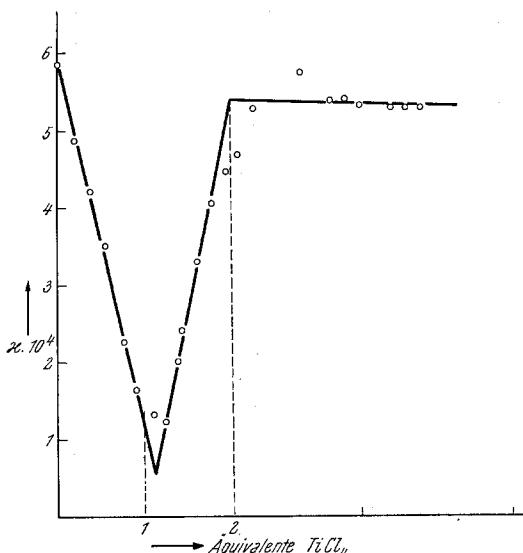


Abb. 2.  
Konduktometrische Titration von  $(C_2H_5)_4NCl$  mit  $TiCl_4$  in  $POCl_3$ . ( $c_{(C_2H_5)_4NCl} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $c_{TiCl_4} \sim 1 \cdot 10^{-1}$  Mol/l)

elektrizitätskonstante zu erwarten ist.  $\text{TiCl}_4$  kann also in  $\text{POCl}_3$  je nach Angebot ein oder zwei Chloridionen aufnehmen.

2. Bei der Zugabe von Eisen(III)-chlorid zu einer Lösung von  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{POCl}_3$  steigt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt 1:1 an und bleibt dann gleich; sie liegt zwischen der des  $\text{TiCl}_4$  und des  $\text{FeCl}_3$  ( $\kappa_{\text{TiCl}_4 \cdot \text{FeCl}_3} \sim 100 \kappa_{\text{TiCl}_4} \sim 0,7 \kappa_{\text{FeCl}_3}$ ; unter Berücksichtigung der Verdünnung auf das Doppelte durch die Titration ist, sofern man  $\Lambda$

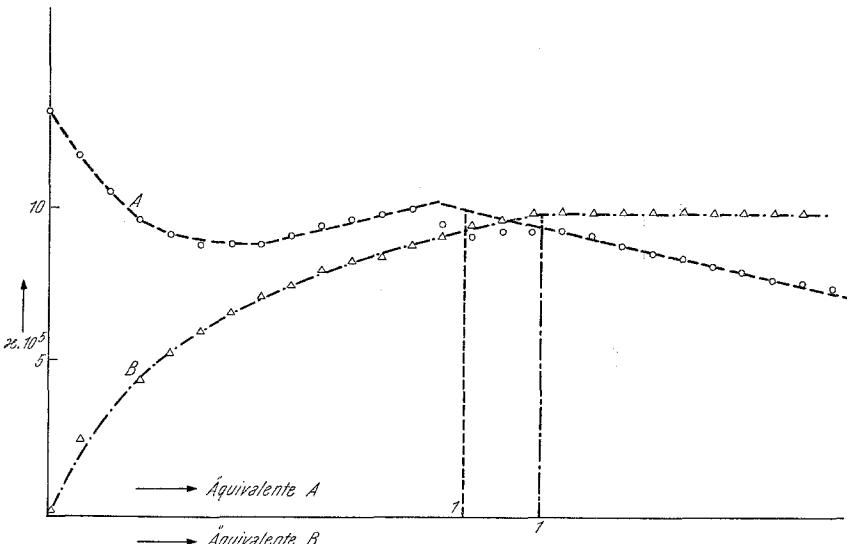


Abb. 3. Konduktometrische Titrations von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{TiCl}_4$  (A) und von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{FeCl}_3$  (B) in  $\text{POCl}_3$ . ( $c \sim 10^{-1} \text{ Mol/l}$ )

näherungsweise als konstant ansieht,  $\kappa_{\text{TiCl}_4 \cdot \text{FeCl}_3} \sim 200 \kappa_{\text{TiCl}_4} \sim 1,4 \kappa_{\text{FeCl}_3}$ ). Bei Zusatz von  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{FeCl}_3$  fällt die Leitfähigkeit leicht ab, bleibt dann etwas konstant und fällt erst nach dem Äquivalenzpunkt wegen des Verdünnungseffektes wieder stärker ab (Abb. 3).

Aus diesen Ergebnissen folgt die Bildung einer Verbindung zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  im Verhältnis 1:1, die wahrscheinlich die Zusammensetzung  $[\text{TiCl}_3]^+ \text{solv} [\text{FeCl}_4]^-$  besitzt. Nimmt man als Richtwert der Leitfähigkeit einer Ionenverbindung die des  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (für  $c = 5 \cdot 10^{-3} \Lambda_{\text{Et}_4\text{NCl}} = 16$ ) an<sup>13</sup> und benutzt für die Leitfähigkeit des  $\text{FeCl}_3$ <sup>14</sup> einen mittleren Wert von 10, so sollte  $\kappa$  der Verbindung  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{FeCl}_3$  im Falle eines reinen Bjerrumschen Gleichgewichtes etwa  $1,6 \kappa_{\text{FeCl}_3}$  sein. Tatsächlich ist der Wert aber  $1,4 \kappa_{\text{FeCl}_3}$ . Daraus ergibt sich unter Vernachlässigung der Leitfähigkeit des durch Solvolyse entstandenen  $\text{TiCl}_4$ , daß bei der Konzentration  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  ungefähr 30% des Komplexes solvolysiert sind. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man,

wenn man mit einer photometrischen Methode die Menge des im Gleichgewicht befindlichen  $(\text{FeCl}_3)_{\text{solv}}$  neben  $[\text{FeCl}_4]^-$  bestimmt<sup>18</sup>. Man erhält dort einen Solvolysegrad von 20% bei  $c = 2 \cdot 10^{-2}$  in befriedigender Übereinstimmung unter Berücksichtigung des Konzentrations-

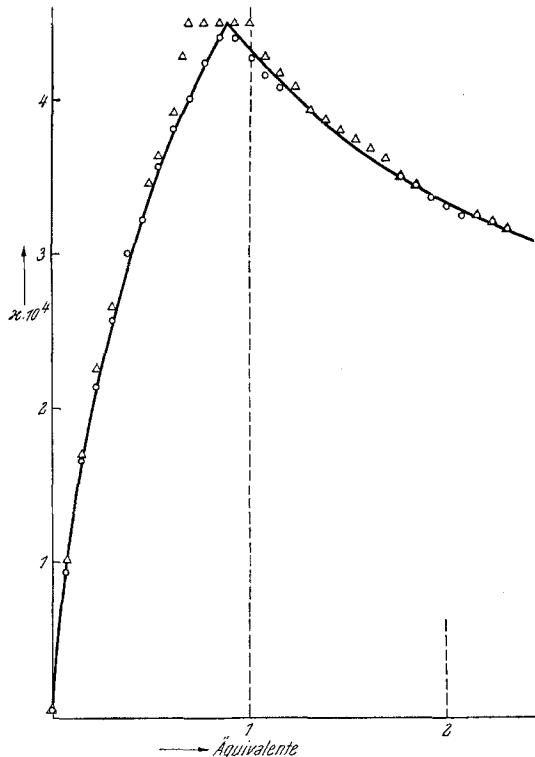
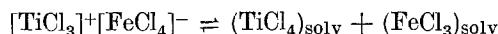


Abb. 4. Konduktometrische Titrationen von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$ . ( $c \sim 10^{-1} \text{ Mol/l}$ )

unterschiedes. Bei diesen Konzentrationen liegt in Phosphoroxychlorid das Solvolysegleichgewicht



vor.

3. Die Titrationen mit Antimon(V)-chlorid-Lösungen sind weniger gut reproduzierbar, da sich die Ausgangslösungen selbst mit der Zeit ändern. Andererseits zeigen die Titrationskurven aber einen charakteristischen Verlauf. Sowohl bei der Zugabe von  $\text{SbCl}_5$  zu  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen (Abb. 4), als auch bei der Zugabe von  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{SbCl}_5$ -Lösungen (Abb. 5) steigt die Leitfähigkeit bis zu einem Maximalwert an, der ungefähr

<sup>18</sup> Wird demnächst veröffentlicht.

beim Äquivalenzpunkt 1:1 liegt und eineinhalbmal größer ist, als die Leitfähigkeit des  $\text{SbCl}_5$  bei dieser Konzentration. (Ausgangskonzentration  $c \sim 10^{-1}$ , nach Verdünnung durch die Titration  $c \sim 5 \cdot 10^{-2}$ ). Dann sinkt sie in beiden Fällen wieder ab. Die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt ist trotz der Verdünnung durch die Titration wesentlich größer als die der Ausgangslösungen, woraus sich die Bildung einer Ionenverbindung ergibt.

Die bei den Äquivalenzpunkten der Titrationen gemessenen  $\kappa$ -Werte von 4,5 bis  $5,5 \cdot 10^{-4}$  ergeben bei der Konzentration von  $5 \cdot 10^{-2}$  Werte für  $\Lambda$  zwischen 9 und 11. Die molare Leitfähigkeit des  $\text{Et}_4\text{NCl}$  als typische Ionenverbindung beträgt bei dieser Konzentration sogar noch etwas weniger. Daraus folgt das Vorliegen einer wenig solvatisierten Ionenverbindung, für die die Struktur  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OPCl}_3)_3]^+[\text{SbCl}_6]^-$  sehr wahrscheinlich ist.

Die konduktometrischen Titrationen mit Akzeptoren zeigen also, daß  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{POCl}_3$ -Lösungen an starke Akzeptoren ein Chloridion abgeben kann, doch läßt sich z. B. bei  $\text{FeCl}_3$  als Akzeptor bereits Solvolyse des Komplexions  $[\text{TiCl}_3]^{+}_{\text{solv}}$  nachweisen.

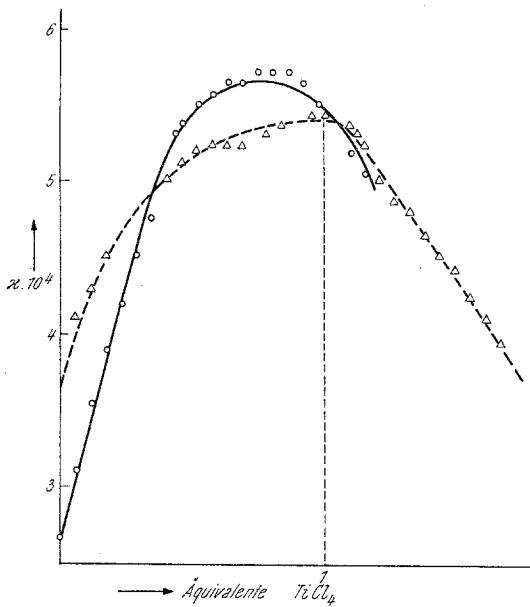


Abb. 5. Konduktometrische Titrationen von  $\text{SbCl}_5$  mit  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{POCl}_3$ . ( $c \sim 10^{-1}$  Mol/l)

○ frisch dargestellte Lösung  
△ gealterte Lösung

### Potentiometrische Titrationen

Potentiometrische Titrationen mit  $\text{TiCl}_4$  wurden bereits früher<sup>16, 19</sup> in  $\text{POCl}_3$  durchgeführt. Zusammen mit den jetzt gewonnenen Ergebnissen ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

1. Die potentiometrischen Titrationen sind nur bei Konzentrationen oberhalb  $10^{-2}$  Mol/l mit einer Genauigkeit von  $\pm 50$  mV reproduzierbar. Sie zeigen jedoch auch da nicht immer ausgeprägte Potentialsprünge, sondern mitunter nur einfachen Abfall. Immerhin folgt aus den Sprüngen

<sup>19</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. 89, 724 (1958).

Tabelle 1. Ergebnisse potentiometrischer Titrationen von  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen in  $\text{POCl}_3$

Ver- such	Vorgelegt		Titriert mit		Sprung bei	Anfangs- Pot. (mV)	End- Pot. (mV)	Potential- änderung (mV)
	c	Lösung von	c	Lösung von				
1	$\sim 0,01$	$\text{TiCl}_4$	$\sim 0,1$	$\text{Et}_4\text{NCl}$	1:1 1:2	450	150	200
2	0,05	$\text{Et}_4\text{NCl}$	0,8	$\text{TiCl}_4$	1:1 2:1	650 — 700	100	550 — 650
3	0,05	$\text{TiCl}_4$	0,2	$\text{SbCl}_5$	—	400 — 550	100	350 — 450
4	0,02	$\text{SbCl}_5$	0,6	$\text{TiCl}_4$	—	250	100	150
5	0,1	$\text{SbCl}_5$	0,8	$\text{TiCl}_4$	1:1	100	50	50
6	0,06	$\text{TiCl}_4$	0,6	$\text{FeCl}_3$	1:1	550	100	450
7	0,06	$\text{FeCl}_3$	0,6	$\text{TiCl}_4$	1:1	400	150	250
8	$\sim 0,08$	$\text{Et}_4\text{NCl}$	$\sim 1,0$	$\text{SbCl}_5$	1:1	1200	400	800
9	0,02	$\text{SbCl}_5$	0,1	$\text{Et}_4\text{NCl}$	1:1	1000	200	800

die Existenz der Komplexe  $[\text{TiCl}_6]^{--}$ ,  $[\text{TiCl}_5]^{-\text{solv}}$  und  $[\text{TiCl}_3]^+\text{solv}$  sowie aus dem Steilabfall zu Beginn der Titration die Existenz des Komplexes  $(\text{TiCl}_4)\text{solv}$  (Tab. 1).

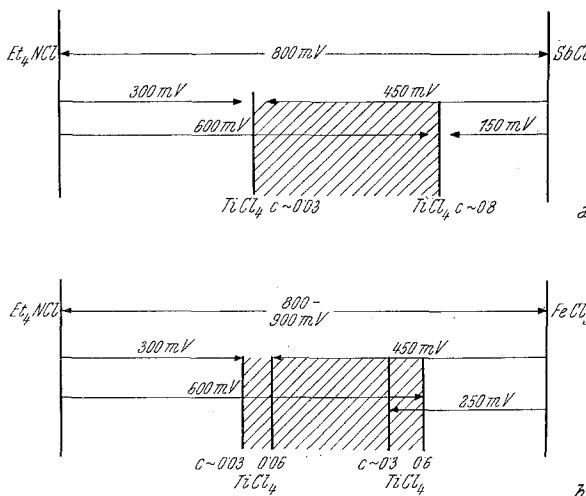


Abb. 6. Elektrische Potentialabstände zwischen  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen verschiedener Konzentration und Lösungen von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$

2. Der Vergleich der Potentialabstände (Anfangspotentiale gleichermaßen wie Sprunghöhe) zwischen  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  einerseits und  $\text{TiCl}_4$  andererseits in verschiedenen konzentrierten Lösungen (Vers. 1 und 2, 3, 4, und 5, 6 und 7) zeigt, das die Chloridionenaktivität des  $\text{TiCl}_4$  in verd. Lösungen um Zehnerpotenzen größer ist als in konz.

Lösungen. Sie nimmt beim Verdünnen (das zeigt sich insbesonders beim Vergleich der Versuche 1 und 2) wesentlich stärker zu, als die des  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , ist also nicht durch einfache Dissoziation, sondern durch chemische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu erklären. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Einfluß des Lösungsmittels auf die basische Funktion gelöster Chloride<sup>1, 20, 21</sup>.

3. Vergleicht man die Potentialdifferenzen zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$  und zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (Abb. 6 a) oder zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  und zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (Abb. 6 b), so erkennt man deutlich den amphoteren Charakter des  $\text{TiCl}_4$ . Bemerkenswert ist dabei, daß  $\text{TiCl}_4$  in Abhängigkeit von der Konzentration einen relativ großen Bereich an Chloridionenaktivität überstreicht.

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

---

<sup>20</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).

<sup>21</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).