

Das Solvosystem Phosphoroychlorid, 23. Mitt.:¹

Photometrische Titrations von Chloriden
mit Eisen(III)-chlorid

Von

M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Januar 1961)

Zahlreiche kovalente Chloride bilden mit FeCl_3 in POCl_3 Chloroniumtetrachloroferrate. HgCl_2 , BCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 und PCl_5 geben ein Chloridion, ZnCl_2 und AlCl_3 zwei Chloridionen, letzteres zum Teil auch das dritte Chloridion an FeCl_3 ab. Die Donorstärke nimmt in der Reihe $\text{Et}_4\text{NCl} \sim \text{KCl} \sim \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2 \sim \frac{1}{2} \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{PCl}_5 \sim \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 \gg [\text{SbCl}_6]^- \sim \text{HgCl}_2 > \text{BCl}_3 \sim \text{SnCl}_4$ ab. SbCl_5 ist in POCl_3 ein stärkerer Akzeptor als FeCl_3 . Die Unterschiede gegenüber dem Lösungsmittel Phenylphosphoroychlorid werden diskutiert.

Entsprechend den photometrischen Titrations in Phenylphosphoroychlorid² wurden ergänzend zu den bisherigen spektrophotometrischen Untersuchungen an FeCl_3 -Lösungen in Phosphoroychlorid^{3, 4} photometrische Titrations durchgeführt.

Die Durchführung der Messungen und die Auswertung der Ergebnisse erfolgte wie bei den Untersuchungen in Phenylphosphoroychlorid.

¹ 22. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 694 (1960).

² M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

³ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

⁴ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 537 (1960); J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

Natur der Reaktionsprodukte

Die Spektren von Lösungen in Phosphoroxychlorid, die bei $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$ die untersuchten Chloride und FeCl_3 im Verhältnis 1:1 enthalten, wurden schon beschrieben⁴. Et_4NCl , AlCl_3 und ZnCl_2 geben vollständig das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum. Bei TiCl_4 überdeckt die rote Farbe des FeCl_3 das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum, doch ist das Maximum bei $530 \text{ m}\mu$ noch erkennbar. PCl_5 gibt eine Bandenkante ohne Feinstruktur, die zwischen $[\text{FeCl}_4]^-$ und FeCl_3 liegt; erst Lösungen im Verhältnis 5:1 zeigen das reine $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum. Andere Chloride lassen nur eine Verminderung der Extinktion bzw. eine Verschiebung der Ladungsübergangsbande nach kleineren Wellenlängen erkennen, entsprechend der Bildung von $[\text{FeCl}_4]^-$. In allen Fällen besteht somit die Reaktion der untersuchten Chloride mit dem roten, solvatisierten und assoziierten FeCl_3 -Komplex der wahrscheinlichen Koordinationszahl 6 in einem Chloridionenübergang unter Bildung der gelben vierfach koordinierten $[\text{FeCl}_4]^-$ -Einheit, wobei sowohl der geringe Einfluß der Natur des Donors auf die Struktur des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrums, als auch die hohe Leitfähigkeit der Komplexe für eine weitgehende Ionisation derselben in Chloroniumionen und $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen sprechen.

Reaktionsverhältnis

Über das Reaktionsverhältnis, d. h. die Anzahl der ausgetauschten Chloridionen, gibt die Lage der Maxima in den *Jobschen* Kurven Auskunft (Abb. 1). Die Methode läßt sich durch die Titration von Et_4NCl als polarem einwertigem Chlorid überprüfen. Et_4NCl zeigt mit FeCl_3 ein scharfes Maximum bei $x = 0,5$. Die vollständige Umsetzung geht aus dem hohen Wert für y sowie dem scharfen $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum hervor. Daß das Maximum der *Jobschen* Kurven nicht bei $y = 0,5$, sondern bei etwas geringeren Werten liegt, ist auf die (bei allen Kurven) erfolgte Vernachlässigung der Eigenextinktion des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions gegenüber der Extinktion des FeCl_3 bei der Berechnung der y -Werte zurückzuführen.

AlCl_3 : Der Berechnung des Molenbruches ist $\text{MeCl}_n = \frac{1}{2} \text{AlCl}_3$ zu Grunde gelegt. Das Maximum liegt bei $x = 0,45$, ist also etwas nach höheren Konzentrationen von FeCl_3 verschoben. Neben der fast vollständigen Abgabe von 2 Chloridionen gibt AlCl_3 möglicherweise ein drittes Chloridion in geringerem Umfang ab. Der Unterschied zwischen den ersten beiden und der dritten Dissoziationsstufe des Aluminiumchlorids ist aber geringer als in Phenylphosphoroxychlorid.

ZnCl_2 : Der Berechnung des Molenbruches ist $\text{MeCl}_n = \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$ zu Grunde gelegt. Die Kurve ist symmetrisch und hat ein scharfes Maximum bei $x = 0,5$. Beide Chloridionen werden an FeCl_3 abgegeben.

BCl_3 und HgCl_2 zeigen flache Maxima bei $x = 0,5$. TiCl_4 , PCl_5 , SnCl_4 und $[\text{SbCl}_6]^-$ geben symmetrische Kurven mit scharfen Maxima bei $x = 0,5$.

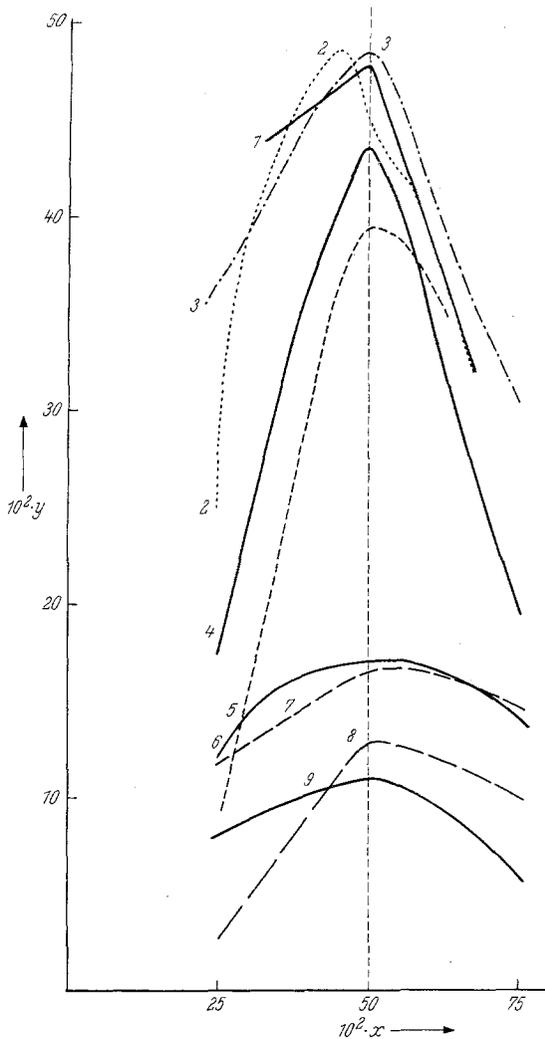


Abb. 1. Jobsche Kurven von photometrischen Titrations von Metallchloriden mit FeCl_3

1 Et_3NCl	4 TiCl_4	7 HgCl_2
2 $\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$	5 PCl_5	8 SnCl_4
3 $\frac{1}{2} \text{AlCl}_3$	6 $[\text{SbCl}_6]^-$	9 BCl_3

Umsatzgrade

In Tab. 1 sind die Maxima der Jobschen Kurven⁵ (Abb. 1) bei $x = 0,5$ (für AlCl_3 bei $x = 0,45$) eingetragen. Der Wert $2y$ ist der Umsatz-

⁵ P. Job, Ann. Chim. [10] 9, 113 (1928); Chem. Zbl. 1928, I, 2572.

Tabelle 1. Umsatzgrade der Gleichgewichte von MeCl_n und FeCl_3 in POCl_3 und PhPOCl_2

Chlorid	POCl_3			PhPOCl_2	
	ν_{max}	α	$c_{\text{Fe}} \cdot 10^2$	α	$c_{\text{Fe}} \cdot 10^2$
Et_4NCl	0,48	0,96	2,33	0,98	1,87
$\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$	0,49	0,97	5,95	0,63	3,20
$\frac{1}{2} \text{AlCl}_3$	0,49	0,98	2,07	0,84	3,44
$\frac{1}{3} \text{AlCl}_3$	0,39	0,78	2,07	—	—
TiCl_4	0,44	0,87	3,21	0,83	3,30
PCl_5	0,40	0,80	3,04	0,77	2,75
$[\text{SbCl}_6]^-$	0,17	0,34	2,74	0,43	2,26
HgCl_2	0,16	0,33	2,74	0,2	3,18
BCl_3	0,1	0,2	3,04	0,40	3,37
SnCl_4	0,1	0,2	3,07	0,40	1,68

grad α , d. h. der Anteil des zugesetzten Eisen(III)-chlorids, der als $[\text{FeCl}_4]^-$ vorliegt. Et_4NCl , $\frac{1}{2} \text{AlCl}_3$ und $\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$ zeigen Umsatzgrade von fast 1. Bei AlCl_3 ist noch die Abgabe des dritten Chloridions in Betracht zu ziehen. In diesem Fall ergibt sich unter Zugrundelegung eines Molgewichtes bei der Berechnung von $x \text{MeCl}_n = \frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ ein Umsatzgrad, der etwa dem des PCl_5 entspricht. TiCl_4 und PCl_5 sind weitgehend, aber nicht vollständig umgesetzt. Überraschend hoch ist mit 0,34 der Reaktionsgrad des Gleichgewichtes $\text{HgCl}_2\text{—FeCl}_3$; HgCl_2 fungiert demnach als stärkerer Donor als BCl_3 und SnCl_4 , welche als starke Akzeptoren bzw. als schwächere Donoren fungieren. Auf Grund der Messung des Reaktionsgrades der Reaktion



ergibt sich folgende Reihung der Chloridionen-donoreigenschaften in POCl_3 gegenüber FeCl_3 : $\text{Et}_4\text{NCl} \sim \text{KCl} \sim \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2 \sim \frac{1}{2} \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{PCl}_5 \sim \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 \gg [\text{SbCl}_6]^- \sim \text{HgCl}_2 > \text{BCl}_3 \sim \text{SnCl}_4$.

Chloridionenverteilung zwischen Akzeptorchloriden und FeCl_3

Die Reaktion



zeigt einen Umsatzgrad von 0,34, die verfügbaren Chloridionen sind etwa zu $\frac{1}{3}$ an FeCl_3 und zu $\frac{2}{3}$ an SbCl_5 koordiniert. SbCl_5 ist in POCl_3 ein stärkerer Akzeptor als FeCl_3 . Alle übrigen Chloride sind schwächere Akzeptoren. Sie geben in Gegenwart von Et_4NCl und FeCl_3 die $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ -Spektren; FeCl_3 liegt zu mehr als 98% als $[\text{FeCl}_4]^-$ vor.

Vergleich zwischen POCl_3 und PhPOCl_2 als Lösungsmittel

1. Sowohl in POCl_3 als auch in PhPOCl_2 als Lösungsmittel bilden Chloride mit FeCl_3 tetrakoordinierte $[\text{FeCl}_4]$ -Einheiten, wahrscheinlich $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen. Für letztere Deutung spricht die gute Übereinstimmung der sichtbaren Spektren (*d-d*-Übergangsbänder) zwischen festem $\text{K}[\text{FeCl}_4]$ ⁶, den Ionenverbindungen $\text{K}[\text{FeCl}_4]$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ sowohl in POCl_3 als auch in PhPOCl_2 mit den Spektren der $\text{MeCl}_n\text{—FeCl}_3$ -Komplexe, sowie die hohen Leitfähigkeiten.

2. Auch das Reaktionsverhältnis, d. h. die angelagerten Chloridionen (bzw. errichteten Chlorbrückenbindungen) sind in beiden Lösungsmitteln gleich. So geben BCl_3 , HgCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 und PCl_5 je ein Chloridion, ZnCl_2 und AlCl_3 2 Chloridionen, letzteres in geringerem Umfang auch ein drittes Chloridion an FeCl_3 ab.

3. Unterschiede ergeben sich vor allem hinsichtlich des Umfanges der Reaktionen. In Tab. 1 sind die α -Werte für PhPOCl_2 und POCl_3 enthalten. Der Vergleich zeigt folgendes:

Nur PCl_5 und TiCl_4 zeigen mit FeCl_3 in beiden Lösungsmitteln ähnliche Umsatzgrade.

ZnCl_2 , in geringerem Umfang auch HgCl_2 und AlCl_3 , haben in POCl_3 höhere Umsatzgrade, beim AlCl_3 wahrscheinlich wegen stärkerer Reaktionsbereitschaft des dritten Chloridions.

BCl_3 und SnCl_4 sind in POCl_3 wesentlich schwächere Donoren als in PhPOCl_2 .

SbCl_5 ist in POCl_3 ein stärkerer Akzeptor als in PhPOCl_2 , wo es dem FeCl_3 ebenbürtig ist. Für die Unterschiede im Reaktionsumfang können in erster Linie verantwortlich sein:

a) Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante. Reaktionen, die unter Ionenbildung verlaufen, sollten in PhPOCl_2 (höhere DK) begünstigt, solche, die ohne Ionenbildung verlaufen, in beiden Lösungsmitteln gleich sein.

b) Unterschiede in den Solvatationsenergien der Chloride in den beiden Lösungsmitteln. Wie schon mehrfach diskutiert⁷ wurde, dürften Chloridionendonoreigenschaften von den Donoreigenschaften der Ersatzliganden (Lösungsmittelmolekel) abhängen. Für diese Annahme sprechen die Ausweitung von Bindungsabständen und die Verschiebung der Bindungsfrequenzen der Metall-Chlorverbindungen bei Addition eines Donors. Die Bindung Me—Cl ist wahrscheinlich um so stärker ionisiert, je stärker die Wechselwirkung zwischen Metall und Donor ist. Ein Vergleich ist hier noch nicht möglich, weil Werte für die Solvatations-

⁶ H. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5 (1952).

⁷ I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **12**, 135 (1958); V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

energien unbekannt sind, ebenso wie das Dipolmoment des Phenylphosphoroxychlorids.

c) Der Assoziationsgrad der Chloride. Stärker assoziierte Chloride sollen gegenüber schwächer assoziierten Chloriden schwächere Chloridionendonoren sein. Der Assoziationsgrad eines bestimmten Chlorides ist aber um so kleiner, je größer die Solvatation ist, so daß dieser Gesichtspunkt mit den unter b) angeführten Überlegungen zusammenfällt.

d) Da die Zentralatome gegenüber den substituierenden Donoren klein sind und die Donorkoordination (Solvatation) bei Chloridionenabgabe bis zur Koordinationszahl 6 gehen kann, spielen räumliche Gesichtspunkte für die Abschätzung der Koordinationstendenz eine große Rolle. Chloridionendonoren sollen aus sterischen Gründen in PhPOCl_2 eine geringere Donorstärke haben als in POCl_3 . Der Effekt ist bei kleinen und hochkoordinierten Ionen größer als bei großen und niedrigkoordinierten Ionen.

Von den hier erwähnten Effekten sind zwei bekannt und einander entgegengerichtet. Bei SnCl_4 und BCl_3 scheint der Einfluß der Dielektrizitätskonstante maßgebend zu sein, bei ZnCl_2 , HgCl_2 und AlCl_3 (3. Stufe) ist der Einfluß der sterischen Benachteiligung des PhPOCl_2 bemerkbar. Beim PCl_5 und TiCl_4 heben sich entgegengesetzte Effekte auf. Die verschiedene Relation von SbCl_5 und FeCl_3 in PhPOCl_2 und POCl_3 dürfte auf entsprechenden Relationen der Wechselwirkungsenergie zwischen Metallchlorid und Lösungsmittel beruhen. Eine eingehende Diskussion dieser Verhältnisse kann aber erst erfolgen, wenn die Bildungsenthalpien der Solvate bekannt sind.

4. Unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist die Tatsache, daß ZnCl_2 , AlCl_3 , TiCl_4 und PCl_5 wesentlich stärkere Chloridionendonoren als HgCl_2 , BCl_3 , SnCl_4 und SbCl_5 sind. Das bedeutet, daß grundsätzlich gilt: $\text{ZnCl}_2 > \text{HgCl}_2$, $\text{AlCl}_3 > \text{BCl}_3$, $\text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4$, $\text{PCl}_5 > \text{SbCl}_5$. Bei den ersten beiden Paaren ist sicher die Zunahme des kovalenten Charakters der Bindung für die Abnahme der Chloridionendonorstärke verantwortlich. Beim dritten Paar sind die Verhältnisse wesentlich weniger übersichtlich. Auffallend ist die große Donorstärke des PCl_5 , vermutlich wegen der höheren Stabilität der Koordinationsform $[\text{PCl}_4]^+$ gegenüber der instabilen Koordinationsform $[\text{PCl}_6]^-$.

5. In beiden Lösungsmitteln sind alle untersuchten Akzeptorchloride schwächere Chloridionenakzeptoren als FeCl_3 und SbCl_5 . Das ist besonders für AlCl_3 bemerkenswert, das in zahlreichen anderen, meist inerten Lösungsmitteln zu den stärksten Chloridionenakzeptoren zählt.

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika wird für Unterstützung der Untersuchung gedankt.