

## Das Solvosystem Phosphoroxychlorid, 24. Mitt.:<sup>1</sup>

Chloridionenübergänge zwischen Eisen(III)-chlorid und dem Lösungsmittel

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 31. März 1961)

Durch die Bildung von  $[\text{FeCl}_4]^-$  aus  $\text{FeCl}_3$  werden Chloridionenübergänge zwischen  $\text{POCl}_3$  und  $\text{FeCl}_3$  unter Einwirkung von Pyridin und Triäthylamin sowie bei der Solvolyse von Salzen nachgewiesen.

Chloridionenübergänge zwischen Chloridionendonoren und Chloridionenakzeptoren wurden in  $\text{POCl}_3$  schon mehrfach untersucht<sup>1-5</sup>. Sie sind jedoch auch in Lösungsmitteln, die selbst nicht Chlor enthalten, nachgewiesen worden<sup>6</sup>, wengleich die Konkurrenz der Lösungsmittelkoordination bei Lösungsmitteln, die keine stark elektronegativen Liganden am Donoratom enthalten, oft die Akzeptoreigenschaften der Chloride gegenüber Chloridionen auslöscht<sup>4</sup>. Chloridionenübergänge zwischen Lösungsmittel und Akzeptor erfolgen jedoch nur in chloridhaltigen Lösungsmitteln, die keine ausgeprägten Akzeptoreigenschaften besitzen. Dazu gehören vor allem die Säurechloride.

<sup>1</sup> 23. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 272 (1961).

<sup>2</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957); Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

<sup>3</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

<sup>4</sup> M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masager, Mh. Chem. **92**, 582 (1961).

<sup>5</sup> Unveröffentlicht.

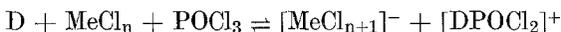
<sup>6</sup> A. P. Zuur und W. L. Groeneveld, Abstr. Internat. Conf. Coord. Chem. [London] 1959, 151.

Chloridionenübergänge sind zu erwarten,

1. bei der Reaktion des Metallchlorids mit dem Lösungsmittel allein:



2. durch Unterstützung der Reaktion durch eine *Lewis*-Base, die die X—Cl-Bindung durch nucleophile Substitution aufzubrechen hilft (Solvolyse):



Als Donoren (D) kommen in Betracht:

- a) Amine,
- b) O-Verbindungen (z. B. O—Cl-Austausch zwischen Oxometallaten und  $\text{POCl}_3$  unter Bildung von Chlorometallaten oder Chloriden),
- c) Halogenide (z. B. Austausch Br—Cl zwischen gelösten Bromiden und  $\text{POCl}_3$ ).

Im  $\text{POCl}_3$  wurden Chloridionenübergänge nach 1. bisher auf radiochemischem Wege<sup>7, 8</sup>, durch Vergleich konduktometrischer und potentiometrischer Ergebnisse<sup>9</sup> und auf photometrischem Wege<sup>10</sup> untersucht.

Ein Austausch von Radiochlor findet zwar zwischen  $\text{POCl}_3$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$ <sup>7, 8</sup>, nicht aber zwischen  $\text{POCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  bzw.  $\text{AlCl}_3$  statt<sup>11</sup>, was einen Chloridaustausch zwischen Akzeptor und Lösungsmittel auszuschließen scheint. Andererseits zeigt ein Vergleich von Leitfähigkeiten und Potentialdifferenzen von  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  das Vorliegen des Gleichgewichtes



Ebenso gehen rote  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen beim Verdünnen in gelbe Lösungen über, die das  $[\text{FeCl}_4]$ -Spektrum besitzen.

Im folgenden wird die Untersuchung von Chloridionenübergängen in Phosphoroychlorid nach Punkt 2. mit Hilfe der photometrischen Methode beschrieben. Als Indikator wurde das Akzeptorchlorid  $\text{FeCl}_3$  verwendet, welches bei Addition eines Chloridions das charakteristische  $[\text{FeCl}_4]$ -Spektrum annimmt<sup>10</sup>. Als Modellsubstanz für *Lewis*-Basen wurden a) Triäthylamin, Pyridin, b) Tetraäthylammoniumpermanganat, Tetraäthylammoniumchlorat und c) Tetraäthylammoniumbromid verwendet.

<sup>7</sup> J. Lewis und D. B. Sowerby, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 336.

<sup>8</sup> B. J. Masters, N. D. Potter, D. R. Asher und T. H. Norris, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4252 (1956).

<sup>9</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

<sup>10</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 271 (1959); **91**, 537 (1960).

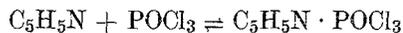
<sup>11</sup> J. Lewis und D. B. Sowerby, J. Chem. Soc. [London], Spec. Publ. **10**, 123 (1951).

## Pyridin

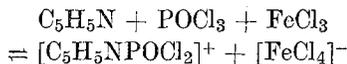
Pyridin gibt in Phosphoroxychlorid eine farblose Lösung. Pyridinreiche Mischungen mit  $\text{POCl}_3$  zeigen das Spektrum des Pyridins<sup>12</sup>, während verdünnte Lösungen eine Verschiebung der Banden nach kürzeren Wellen (Abb. 1) aufweisen. Eine Solvatation findet also in meßbarem Umfang nur bei einem entsprechenden Überschuß von Phosphoroxychlorid statt. Dementsprechend läßt sich im System  $\text{POCl}_3$ —Pyridin keine Verbindungsbildung nachweisen<sup>13</sup>. Die verdünnte Lösung leitet relativ gut<sup>14</sup>, so daß von den beiden denkbaren Solvatationsreaktionen



und



nur die erste in Betracht kommt, im Einklang mit folgender Beobachtung:  $\text{FeCl}_3$  ist sowohl in  $\text{POCl}_3$  als auch in Pyridin als Lösungsmittel rot bis braun. Dagegen zeigen Lösungen von Pyridin und  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$  bei  $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$  das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum (Abb. 2). Das Gleichgewicht



liegt also weitgehend auf der rechten Seite. Eine direkte Koordination  $\text{FeCl}_3$ —Pyridin ist in  $\text{POCl}_3$ -Lösungen nicht beständig. Pyridin macht also aus  $\text{POCl}_3$  ein Chloridion frei, welches  $\text{FeCl}_3$  in  $[\text{FeCl}_4]^-$  überführt; es findet unter dem Einfluß der *Lewis*-Base ein Chloridionenübergang statt.

## Triäthylamin

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Triäthylamin. Ein direkter photometrischer Nachweis der Solvatation ist im nahem UV nicht möglich.

<sup>12</sup> S. Menzel, Z. physik. Chem. **125**, 161 (1927).

<sup>13</sup> B. M. Zeffert, P. B. Coulter und R. Macy, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 751 (1953).

<sup>14</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. **86**, 1077 (1954).

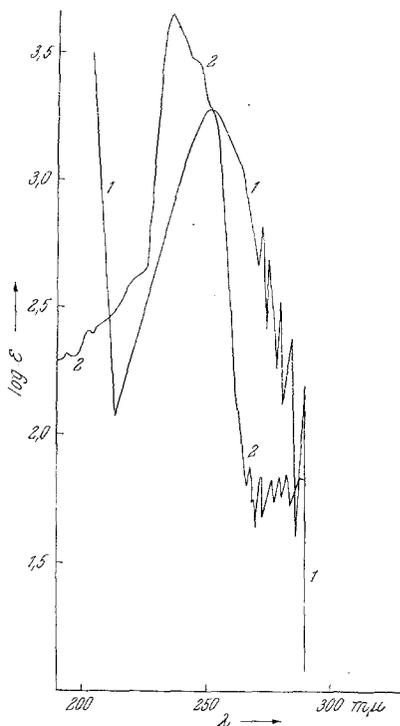
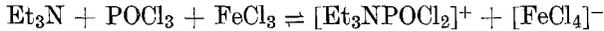


Abb. 1. Spektrum von Pyridin in Hexan (1) und  $\text{POCl}_3$  (2)

Genaue Leitfähigkeitsmessungen ergaben das Vorliegen eines binären Dissoziationsgleichgewichtes  $AB \rightleftharpoons A^+ + B^{-15}$ , d. h. eine Reaktion mit dem Lösungsmittel:



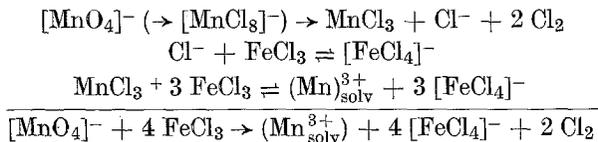
Lösungen in Phosphoroxychlorid, die  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  im Verhältnis 1:1 bei  $c \sim 10^{-2}$  Mol/l enthalten, besitzen eindeutig und scharf das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum (Abb. 3). Das Gleichgewicht



liegt zu mindestens 99% auf der rechten Seite. Ein Komplex zwischen  $\text{FeCl}_3$  und Triäthylamin ist bei dieser Konzentration in  $\text{POCl}_3$  nicht beständig. Auch beim Triäthylamin findet also unter dem Einfluß einer *Lewis*-Base ein Chloridionenübergang zwischen Lösungsmittel und  $\text{FeCl}_3$  statt.

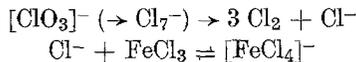
#### Tetraäthylammoniumpermanganat

Tetraäthylammoniumpermanganat löst sich in  $\text{POCl}_3$  mit blauer Farbe. Das Spektrum ist von dem in Wasser verschieden. Wahrscheinlich bildet sich ein (gemischter?) Chlorokomplex. Die Lösung entfärbt sich im Verlaufe einiger Tage (Abb. 4). Bei Zusatz einer roten  $\text{FeCl}_3$ -Lösung verschwindet die blaue Farbe sofort, und es entsteht das gelbe  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum. Die Permanganat-Lösung kann 4 Äquivalente  $\text{FeCl}_3$  in  $[\text{FeCl}_4]^-$  überführen (Abb. 5). Die Reaktion mit 4 Äquivalenten läßt vermuten, daß entstehendes Mangan(III)-chlorid als Donor fungiert:



#### Tetraäthylammoniumchlorat

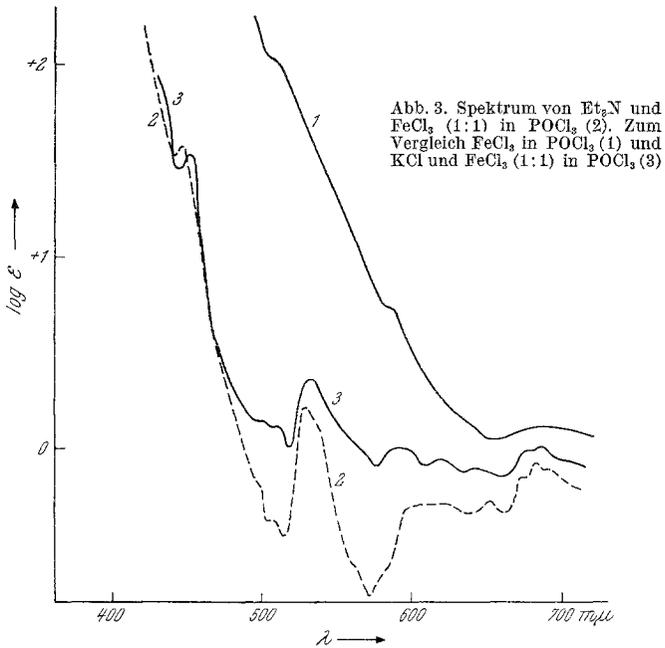
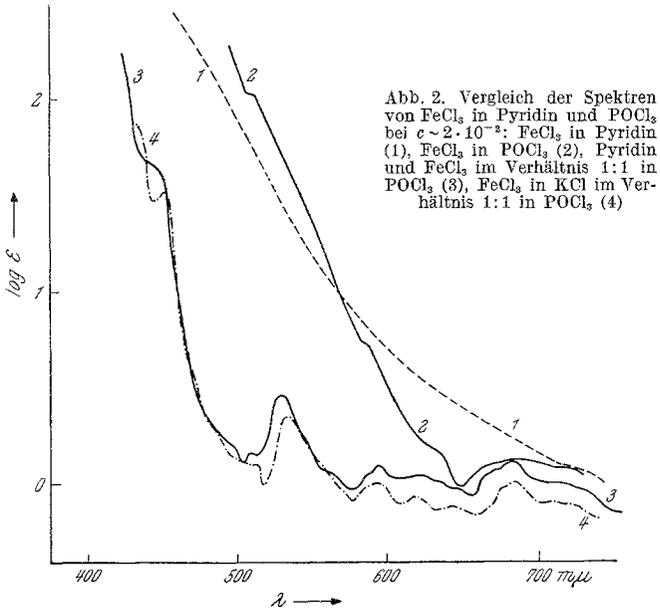
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{ClO}_3]$  löst sich in  $\text{POCl}_3$  mit gelber Farbe. Bei Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  geht ein Äquivalent in  $[\text{FeCl}_4]^-$  über (Abb. 5). Demnach zerfällt Chlorat unter Bildung von Chlor und Chloridionen.



#### Tetraäthylammoniumbromid

$\text{Et}_4\text{NBr}$  löst sich in  $\text{POCl}_3$  mit schwach gelber Farbe. Eine rote  $\text{FeCl}_3$ -Lösung wird durch  $\text{Et}_4\text{NBr}$  etwas aufgehellt, doch wird kein klares

<sup>15</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 276 (1959).



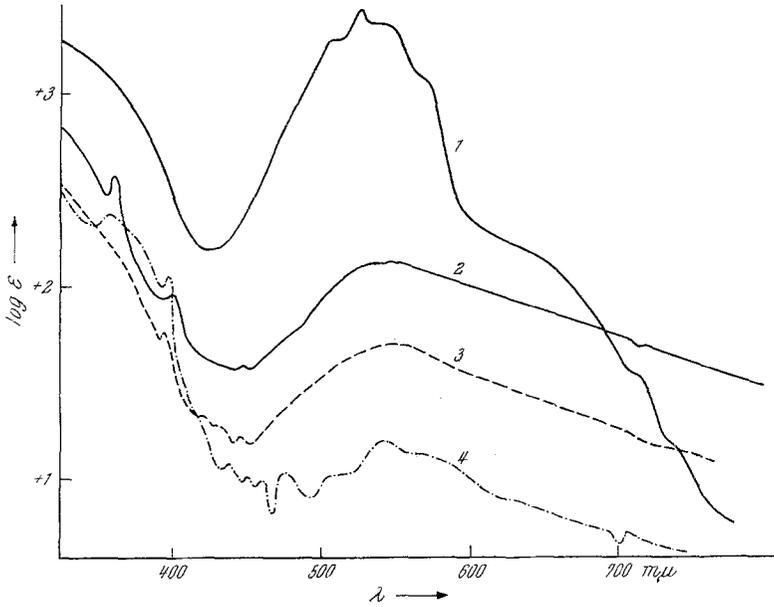


Abb. 4. Spektren von Permanganation in Wasser (1) und  $\text{POCl}_3$  bei  $c \sim 10^{-3}$  nach 2 Stdn. (2), nach 24 Stdn. (3) und nach 36 Stdn. (4)

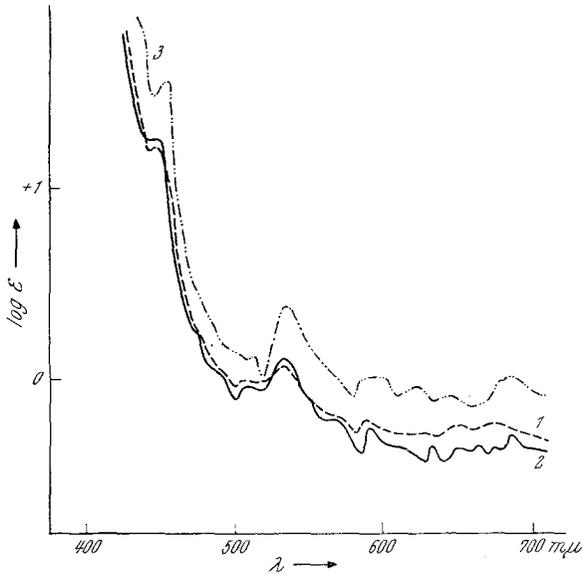


Abb. 5. Spektren von  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{MnO}_4]$  und  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$  in Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$ :  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{MnO}_4] + 4 \text{FeCl}_3$  (1),  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{ClO}_4] + \text{FeCl}_3$  (2),  $\text{KCl} + \text{FeCl}_3$  (3)

[FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Spektrum erhalten. Da auf konduktometrischem<sup>16</sup> Wege ein Bromidaustausch mit POCl<sub>3</sub> festgestellt wurde, dürfte es hier zu einer Bromidkoordination am FeCl<sub>3</sub> kommen, wodurch die hier angewendete photometrische Methode ihre Eindeutigkeit verliert.



### Experimenteller Teil

Pyridin wurde auf dem Wege über die Verbindung mit ZnCl<sub>2</sub> umkristallisiert und nach Zersetzung über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> destilliert. Et<sub>3</sub>N (Schuchardt; reinst, wasserfrei) wurde über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> destilliert.

[Et<sub>4</sub>N][ClO<sub>3</sub>] wurde durch Umsetzung von BaClO<sub>3</sub> mit einer Lösung äquivalenter Mengen Et<sub>4</sub>NOH (Schuchardt) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt. Die Lösung wurde abgedampft und das Chlorat aus Aceton umkristallisiert.

[Et<sub>4</sub>N][MnO<sub>4</sub>] wurde wie das Chlorat dargestellt und durch Eindampfen der Lösung im Vak. gewonnen. Die Reinigung von Et<sub>4</sub>NBr, FeCl<sub>3</sub> und POCl<sub>3</sub> sowie die Durchführung der Messungen wurde früher beschrieben.

Für die Unterstützung der Untersuchung wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika durch das European Research Office gedankt.

---

<sup>16</sup> M. Baaz und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **90**, 256 (1959).