

# Das Solvosystem Phosphoroxchlorid, 25. Mitt.:<sup>1</sup>

Das Verhalten von Wolfram(VI)-chlorid

Von

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

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1961)

Wolfram(VI)-chlorid liegt in  $\text{POCl}_3$  unsolvatisiert vor. Mit Alkalichloriden entsteht ein gelber, wahrscheinlich solvatisierter  $[\text{WCl}_7]$ -Komplex.  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  geben in geringerem Umfang dieselbe Reaktion, welche bei Überschuß der Donorchloride vollständig ist. Die Donorstärke gegenüber  $\text{WCl}_6$  nimmt in der Reihe  $\text{Et}_4\text{NCl} \sim \text{KCl} \sim \text{CsCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5$  ab.  $\text{WCl}_6$  ist in  $\text{POCl}_3$  kein Chloridionendonator.

Im Zuge der Untersuchungen über das Verhalten von nichtpolaren Chloriden in  $\text{POCl}_3$  wurden bisher Dichloride<sup>2</sup>, Trichloride<sup>2, 3</sup>, Tetrachloride<sup>2, 4</sup> und Pentachloride<sup>2, 5</sup> auf ihr Verhalten gegenüber Chloridionendonoren und -akzeptoren geprüft. Die meisten Chloride erwiesen sich als amphoter und befähigt zu geradzahliger und ungeradzahliger Chloridkoordination, jedoch mit ausschließlich geradzahliger Gesamtkoordination des Zentralatoms. In der vorliegenden Arbeit werden Akzeptor- und Donoreigenschaften eines Hexachlorides beschrieben.

<sup>1</sup> 24. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 707 (1961).

\* Auf Studienurlaub durch die Regierung der VAR (Ministerium für Unterricht in Kairo).

<sup>2</sup> Unveröffentlicht.

<sup>3</sup> M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger und T. S. West, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 694 (1960).

<sup>4</sup> M. Baaz, V. Gutmann und M. Y. A. Talaat, Mh. Chem. **91**, 548 (1960).

<sup>5</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

$WCl_6$  wurde aus  $WO_3$  durch Reduktion zum Metall und nachfolgende Chlorierung im  $Cl_2$ -Strom dargestellt.

*Lösungszustand von  $WCl_6$  in  $POCl_3$ :*  $WCl_6$  löst sich bis  $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$  in  $POCl_3$  mit rotbrauner Farbe. Beim Verdünnen wird die Lösung gelb. Die gelbe Lösung ist aber nur bis  $c \sim 10^{-3}$  beständig. Beim weiteren Verdünnen erfolgt irreversibler Farbumschlag nach Blau, offenbar durch Zersetzung unter dem Einfluß von Verunreinigungen. Die Absorptionskante der roten Lösung in  $POCl_3$  fällt mit der Absorptionskante der roten

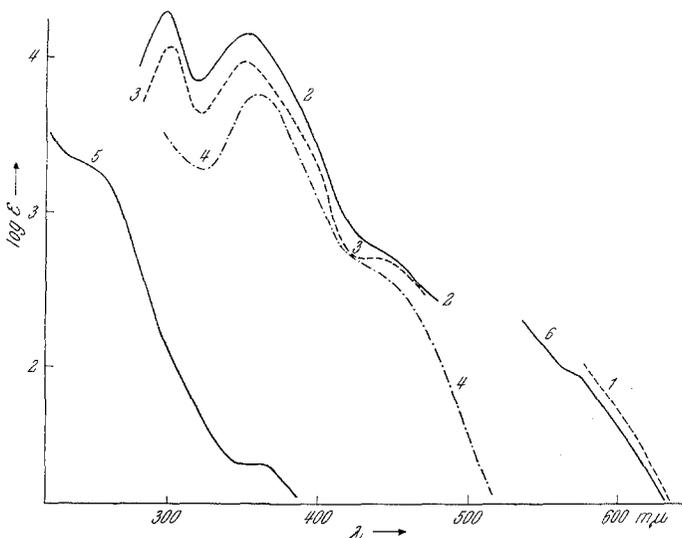


Abb. 1. Spektren von  $WCl_6$  in  $POCl_3$

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| (1) $WCl_6$ allein          | (4) $WCl_6$ neben einem Überschuß an $Et_4NCl$ |
| (2) $WCl_6 + Et_4NCl$ (1:1) | (5) $WCl_6$ in konzentrierter $HCl$            |
| (3) $WCl_6 + Et_4NCl$ (1:2) | (6) $WCl_6$ in $CCl_4$                         |

$WCl_6$ -Lösung zusammen (Abb. 1). In siedendem  $POCl_3$  ist die Löslichkeit etwa 100mal größer als bei Zimmertemperatur. Beim Abkühlen fallen schön ausgebildete grün- bis blauschwarze Kristalle von unverändertem  $WCl_6$  aus; ein Solvat kann auf diese Weise nicht isoliert werden. Demnach ist  $WCl_6$  in  $POCl_3$  nicht oder zumindestens nur instabil solvatisiert.

#### Reaktion mit polaren Chloriden

*Potentiometrische Titrations mit  $Et_4NCl$ :* Potentiometrische Titrations von  $WCl_6$  mit  $Et_4NCl$  und umgekehrt zeigen bei  $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$  Sprünge beim Molverhältnis 1:1; die Sprunghöhen betragen etwa 500 mV (Abb. 2). Sprünge bei 1:2 oder noch höheren Anteilen an  $Et_4NCl$  konnten nicht beobachtet werden.  $WCl_6$  gehört neben  $SbCl_5$ ,  $FeCl_3$  und  $BCl_3$  zu den stärksten Chloridionenakzeptoren in  $POCl_3$ . Die dem Verhältnis

$\text{WCl}_6:\text{Et}_4\text{NCl} = 1:1$  entsprechende Koordinationsform  $[\text{WCl}_7]^-$  ist in der Lösung sehr stabil.

*Photometrische Titrationen mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$ :* Bei der Zugabe von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  schlägt die rote Farbe des  $\text{WCl}_6$  beim Molverhältnis 1:1 nach Gelb um

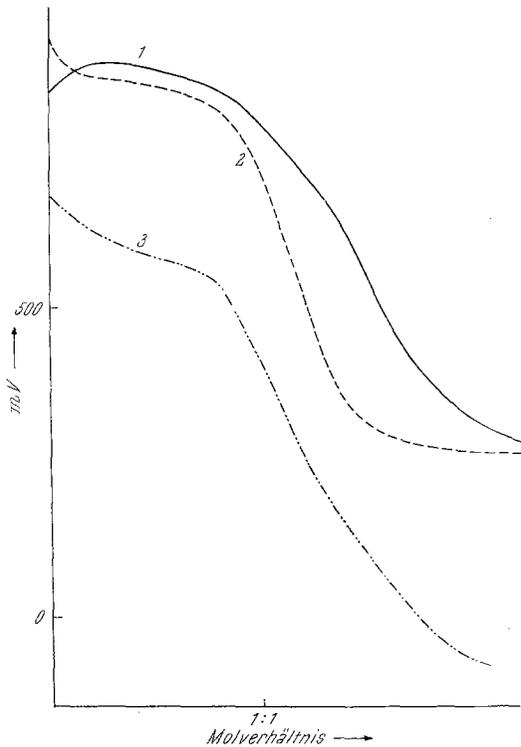


Abb. 2. Potentiometrische Titrationen in  $\text{POCl}_3$

- (1)  $\text{Et}_4\text{NCl}-\text{WCl}_6$
- (2)  $\text{WCl}_6-\text{Et}_4\text{NCl}$
- (3)  $\text{ZnCl}_2-\text{WCl}_6$

und bleibt dann auch bei weiterer Zugabe von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  unverändert. Die Abnahme der Extinktion bei Verdünnung mit  $\text{POCl}_3$  ist wesentlich kleiner als dieser Effekt. Das Spektrum stimmt jedoch nicht mit dem des  $\text{WCl}_6$  in konz. Salzsäure überein. Bei der umgekehrten Titration bleibt die Lösung bis zum Äquivalenzpunkt gelb und färbt sich dann rot (Abb. 3). Bei den gelben  $[\text{WCl}_7]^-$  enthaltenden Lösungen ist die Ladungsübergangsbande weit nach kürzeren Wellenlängen verschoben und zeigt 3 Maxima bei  $450\text{ m}\mu$  und  $\log \varepsilon = 2,7$ , bei  $360\text{ m}\mu$  und  $300\text{ m}\mu$  und  $\log \varepsilon = 4,0$ . Auch Lösungen mit überschüssigem  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (z. B. Mol-

verhältnis  $\text{Et}_4\text{NCl}:\text{WCl}_6 = 2:1$ ) besitzen das gleiche Spektrum, womit nur die Bildung eines  $[\text{WCl}_7]$ -Komplexes angezeigt wird.

*Lösungsversuche von Alkalichloriden in  $\text{WCl}_6$ -Lösungen:* Auch bei Zusatz von Alkalichloriden zu  $\text{WCl}_6$ -Lösungen wird die Bildung des  $[\text{WCl}_7]$ -Ions beobachtet. Rührt man eine Lösung von  $\text{WCl}_6$  in  $\text{POCl}_3$  ( $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$ )

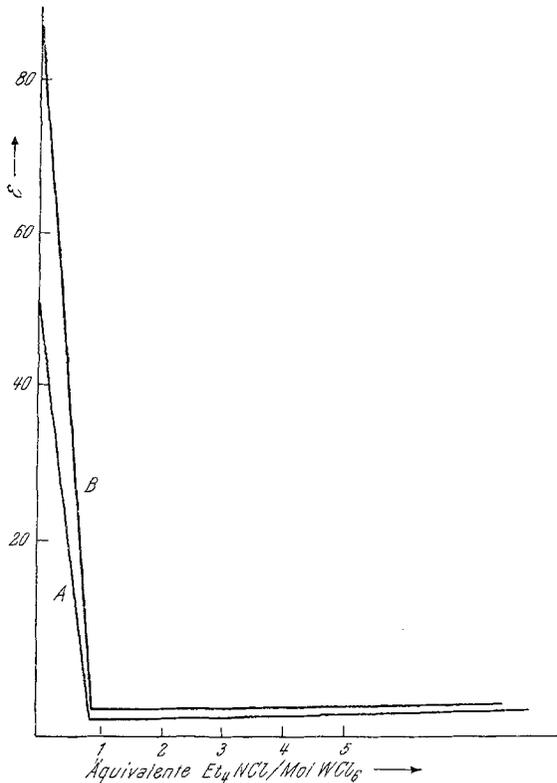


Abb. 3. Photometrische Titration von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  bei 580  $\text{m}\mu$  (A) und 600  $\text{m}\mu$  (B)

mit der äquivalenten Menge  $\text{KCl}$  oder  $\text{CsCl}$ , so löst sich das Alkalichlorid und die Lösung wird gelb; sie hat das Spektrum der gelben  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{WCl}_7]$ -Lösung. Mehr als ein Äquivalent Alkalichlorid löst sich jedoch nicht. Die Alkaliheptachlorowolframate sind wesentlich besser löslich als  $\text{WCl}_6$  ( $c \sim 10^{-2}$  Mol/Liter) oder  $\text{MeCl}$  ( $< 10^{-5}$ ). Rührt man eine Aufschlämmung von  $\text{WCl}_6$  und  $\text{KCl}$  in  $\text{POCl}_3$ , die einer Lösung von etwa  $10^{-1}$  entspricht, so verschwindet das Alkalichlorid, und  $\text{WCl}_6$  geht mit einem braungelben Ton in Lösung. Die hohe Löslichkeit ist ein Hinweis auf die Solvataion des Komplexes im Gegensatz zum  $\text{WCl}_6$ .

Beim Abdampfen von konz. Lösungen von  $\text{KWCl}_7$  fällt bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  ein gelber Niederschlag aus, der jedoch nur bei Gegenwart der Mutterlauge beständig ist. Bei vollständigem Absaugen der Lösung verwandelt sich der gelbe Niederschlag in eine schwarze Masse, die dem Ausgangsprodukt  $\text{WCl}_6$  ähnlich ist. Wahrscheinlich ist  $[\text{WCl}_7]^-$  nur in solvatisierter Form beständig.

*Stabilität der Lösungen:* Während  $\text{WCl}_6$ -Lösungen bei Konzentrationen  $c < 10^{-3}$  einen irreversiblen Farbumschlag nach blau zeigen, bleiben Lösungen von  $\text{KWCl}_7$  oder  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{WCl}_7]$  auch noch bei  $c \sim 10^{-4}$  stabil.

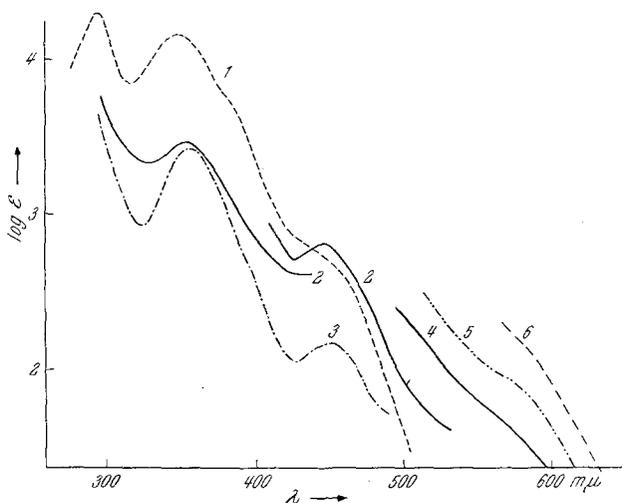


Abb. 4. Spektren von  $\text{WCl}_6$  in  $\text{POCl}_3$

- |  |  |
|--|--|
| (1) $\text{WCl}_6 + \text{Et}_4\text{NCl}$ (1:1) | (4) $\text{WCl}_6 + \text{ZnCl}_2$ (1:1) |
| (2) $\text{WCl}_6 + \text{ZnCl}_2$ (Überschuß)   | (5) $\text{WCl}_6 + \text{AlCl}_3$ (1:1) |
| (3) $\text{WCl}_6 + \text{SnCl}_4$ (Überschuß)   | (6) $\text{WCl}_6$ allein                |

Die Reduktion des  $\text{WCl}_7$  etwa durch in  $\text{POCl}_3$  vorhandenen Chlorwasserstoff, der als Ursache der Blaufärbung von  $\text{WCl}_6$ -Lösungen in Betracht kommt, kann in Gegenwart von Alkalichloriden nicht stattfinden, da im Komplex  $[\text{WCl}_7]^-$  die Oxydationsstufe  $+6$  wesentlich stabiler ist als im  $\text{WCl}_6$ .

Aus den vorliegenden Untersuchungen folgt die Bildung eines solvatisierten Komplexes  $\text{Me}^+[\text{WCl}_7]^-$  in Gegenwart von Alkali- und Pseudoalkalichloriden. Der Komplex ist nur in Gegenwart des Lösungsmittels beständig, da die Solvation, die die Bildung des Komplexes ermöglicht, schwach zu sein scheint.

## Reaktion mit unpolaren Donorchloriden

Bei den potentiometrischen Titrationsen von  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{WCl}_6$  ergibt nur die Titration mit  $\text{ZnCl}_2$  einen deutlich ausgeprägten Sprung bei 1:1. Das Anfangspotential beträgt + 650 mV, das Endpotential — 50 mV, die Sprunghöhe 700 mV. Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$  färbt die  $\text{WCl}_6$ -Lösung gelb, ohne aber vollständig das  $[\text{WCl}_7]^-$ -Spektrum auszubilden. Die Absorptionskante der Lösung  $\text{AlCl}_3:\text{WCl}_6 = 1:1$  zeigt einen Gehalt an nicht umgesetztem  $\text{WCl}_6$ , die Lösungen  $\text{AlCl}_3 + 3 \text{WCl}_6$  und  $\text{SnCl}_4 + \text{WCl}_6$  sind rot (Abb. 4). Im Überschuß der Donorchloride  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  zeigt sich das  $[\text{WCl}_7]^-$ -Spektrum (Abb. 4). Auch in gleichmolaren Lösungen muß also die Reaktion zu  $[\text{WCl}_7]^-$  erfolgt sein. Die Donorstärken der Chloridionendonoren gegenüber dem Akzeptor  $\text{WCl}_6$  ergeben auf Grund potentiometrischer und photometrischer Titrationsen übereinstimmend die Reihung  $\text{Et}_4\text{NCl} \sim \text{KCl} \sim \text{CsCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5$ , ebenso wie sie gegenüber  $\text{FeCl}_3$  festgestellt wurde<sup>2, 6</sup>.

*Verhalten des  $\text{WCl}_6$  gegenüber Akzeptoren:* Zwischen  $\text{WCl}_6$  und dem Akzeptor  $\text{SbCl}_5$  konnte weder potentiometrisch noch photometrisch eine Reaktion festgestellt werden.  $\text{WCl}_6$  ist also in  $\text{POCl}_3$  kein Chloridionendonor.

Für die teilweise Unterstützung wird dem European Research Office gedankt.

---

<sup>6</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 537 (1960).