

Ebullioskopische Untersuchungen in Phosphoroxychlorid, 2. Mitt.*¹

Von

V. Gutmann und F. Mairinger

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1961)

Bei Zugabe von TiCl_4 zu einer Suspension von KCl (Molverhältnis 1:1) in POCl_3 entsteht eine Lösung, aus der $\text{K}[\text{TiCl}_5 \cdot \text{POCl}_3]$ isoliert werden kann. Dieses verhält sich ähnlich wie KFeCl_4 als binärer Elektrolyt in POCl_3 . Ebullioskopische Untersuchungen an FeCl_3 - und AlCl_3 -Lösungen zeigen das Vorliegen von Polymerkörpern an, die langsam abgebaut werden.

1. POCl_3 enthaltende Chlorokomplexe

Vor kurzem wurde das ebullioskopische Verhalten von KFeCl_4 und KSbCl_6 in POCl_3 beschrieben¹. Analog dem KSbCl_6 verhält sich auch RbSbCl_6 . Im folgenden wird das ebullioskopische Verhalten von POCl_3 enthaltenden Chlorokomplexen sowie von einigen kovalenten Chloriden beschrieben.

Auf Grund konduktometrischer² und potentiometrischer Titrations^{3, 4} wurde festgestellt, daß Umsetzungen des Titan(IV)-chlorids mit Chloridionendonoren in zwei Stufen entsprechend den Molverhältnissen $\text{TiCl}_4:\text{MeCl} = 1:1$ und $1:2$ erfolgen. Die präparative Unter-

* Zugleich 26. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“; 25. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und M. Y. A. Talaat, Mh. Chem. **92**, 714 (1961).

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

² V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 279 (1952).

³ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957); Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

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

suchung der Umsetzung von KCl und TiCl_4 im Molverhältnis 1:1 lieferte die Verbindung $\text{KTiCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, deren Löslichkeit bei 10^{-2} Mol/1000 g POCl_3 liegt.

Die Leitfähigkeit in POCl_3 entspricht derjenigen einer Ionenverbindung. Die ebullioskopische Untersuchung erbrachte ähnliche Ergebnisse wie bei Kaliumtetrachloroferrat (Abb. 1), welches ebenfalls als binärer Elektrolyt in POCl_3 vorliegt (vgl. die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an $[\text{Et}_4\text{N}] [\text{FeCl}_4]$ in POCl_3)⁵.

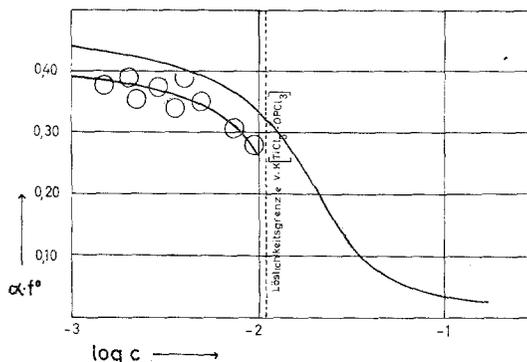
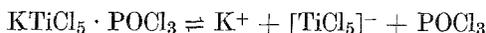


Abb. 1. Ergebnisse ebullioskopischer Untersuchungen in POCl_3
Obere Kurve: $\text{KTiCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$
Untere Kurve: KFeCl_4 (zum Vergleich)

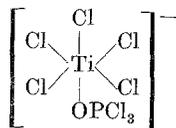
Für die demnach binäre Dissoziation kommen in Betracht:



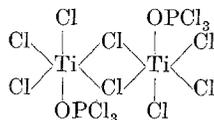
oder



Da Titan die Koordinationszahl 6 bevorzugt, dürfte es sich um ein oktaedrisch koordiniertes Anion handeln:



Derartige Bauelemente sind in der Struktur der Verbindung $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ enthalten, welche auf Grund der vollständigen röntgenographischen Analyse aus dimeren Einheiten besteht⁶.

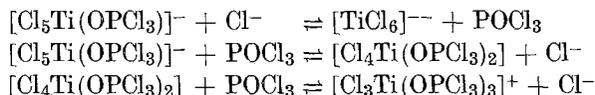


Damit läßt sich auch der leicht erfolgende Koordinationswechsel $\text{Ti}-\text{O}-\text{P}$ gegen $\text{Ti}-\text{Cl}$ erklären. Die Verbindung geht durch Zusatz weiterer Chlorid-

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

⁶ I. Brändén und I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **14**, 726 (1960).

ionen in Hexachlorotitanat über, welches aber als 2,1-Elektrolyt in POCl_3 schwer löslich ist. Andererseits wird durch Chloridionenakzeptoren zunächst eine Chlorposition durch Solvenskoordination unter Bildung von $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{POCl}_3)_2$ und dann eine weitere unter Chloroniumsalzbildung ersetzt, z. B.: $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OPCl}_3)_3][\text{SbCl}_6]^+$:



Unübersichtlich sind die Verhältnisse bei der vor kurzem erhaltenen Verbindung aus AlCl_3 und FeCl_3 , für welche die Struktur $[\text{Al}(\text{OPCl}_3)_6][\text{FeCl}_4]_3$ vorgeschlagen wurde⁸. Im Gegensatz zum Verhalten der Komponenten AlCl_3 und FeCl_3 besteht beim Chlorokomplex keine Zeitabhängigkeit des ebullioskopischen Verhaltens. Die deutlich feststellbare Dissoziation liefert unter der Annahme der Bildung von 4 Teilchen entsprechend



bei $c \sim 10^{-3}$ einen $\alpha \cdot f_0$ -Wert von 0,11.

Die aus den $\alpha \cdot f_0$ -Werten errechneten Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1. Dissoziationskonstante von Chlorokomplexen in siedendem POCl_3

Chlorokomplex	K
KSbCl_6	$9 \cdot 10^{-4}$
RbSbCl_6	$5 \cdot 10^{-4}$
KFeCl_4	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{K}[\text{Cl}_5\text{Ti}(\text{OPCl}_3)]$	$3 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Al}(\text{OPCl}_3)_6][\text{FeCl}_4]_3$	$9 \cdot 10^{-5}$

2. Kovalente Chloride

Ebullioskopische Messungen an typisch kovalenten Chloriden, z. B. TiCl_4 , SnCl_4 , BCl_3 , sind wegen ihrer Flüchtigkeit und der Zersetzlichkeit ihrer POCl_3 -Solvate nicht möglich. Es wird daher im folgenden nur das Verhalten des Aluminium- und Eisen(III)-chlorids beschrieben.

AlCl_3 verhält sich in POCl_3 bei Zimmertemp. als typischer Ampholyt⁷. Löst man AlCl_3 in siedendem POCl_3 , so stellt sich eine konstante Siedetemp. je nach Konzentration erst nach einer bis zwei Stdn. ein (Abb. 2). Zu Beginn der Messung liegt die Hauptmenge AlCl_3 dimer vor, nach

⁷ G. A. R. Bryntse und I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **14**, 949 (1960).

⁸ M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger und T. S. West, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

etwa 30 Min. ist der Abbau zu monomeren Einheiten im wesentlichen beendet und dann beginnt Dissoziation einzusetzen. Im Gleichgewicht werden $\alpha \cdot f_0$ -Werte gemessen, die etwa so hoch sind wie bei den stark dissoziierten Chlorokomplexen KSbCl_6 und RbSbCl_6 (Abb. 3). Während der Abbau im wesentlichen mit der Solvatation Hand in Hand geht, kommt für die Dissoziation in erster Linie die Bildung von Chloridionen in Betracht. Möglicherweise werden zwei Chloridionen abgegeben, wie sich schon aus anderen Untersuchungsergebnissen ergibt.

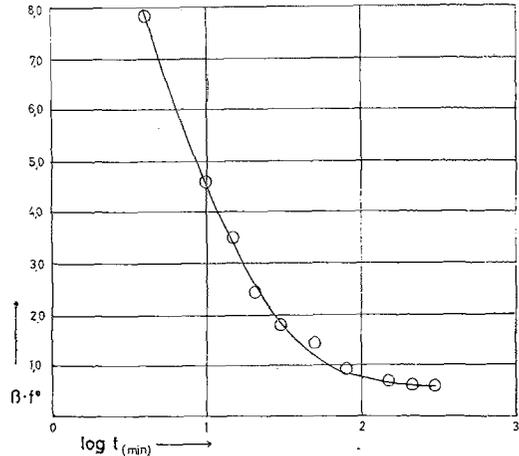
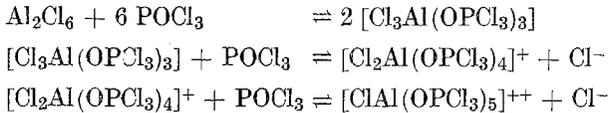


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der $\beta \cdot f_0$ -Werte für AlCl_3 -Lösungen ($c = 3 \cdot 10^{-2}$)



Das ebullioskopische Verhalten des Eisen(III)-chlorids in POCl_3 zeigt das Vorliegen polymerer Einheiten, wie schon auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und anderen Beobachtungen festgestellt wurde⁵. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt etwas rascher als beim Aluminiumchlorid. In siedendem Phosphoroxychlorid erfolgt eine bei Zimmertemperatur nicht festgestellte Zersetzung: Die Lösung wird dunkler und schimmert an den Rändern grünlich, das Spektrum erscheint ohne Absorptionskante verschmiert. Dementsprechend sind die ebullioskopischen Werte nicht so gut reproduzierbar wie bei den anderen Verbindungen.

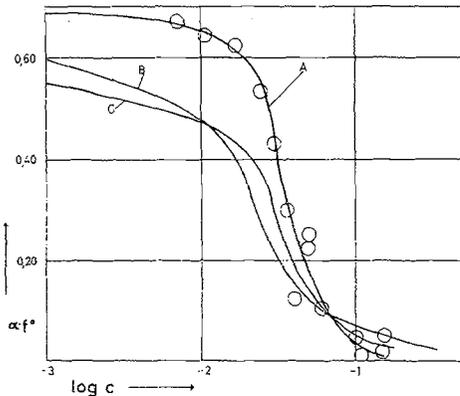


Abb. 3. $\alpha \cdot f_0$ -Werte für AlCl_3 -Lösungen (A) (nach Erreichen des Gleichgewichtes); zum Vergleich $\alpha \cdot f_0$ -Werte für K_2SbCl_6 (B) und Rb_2SbCl_6 (C)

Experimenteller Teil

$K[TiCl_5POCl_3]$: Zu einer Suspension von KCl in $POCl_3$ wurde anteilweise $TiCl_4$ bis zum Molverhältnis $KCl:TiCl_4 = 1:1$ hinzugefügt. Beim Einengen der Lösung im Vak. fielen gelbe Kristalle aus, die in der Trockenkammer von der überstehenden Lösung getrennt wurden. Der Kristallbrei wurde mit absol. CCl_4 gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet; die Verbindung wurde in Ampullen abgefüllt und diese abgeschmolzen.

Zur Analyse wurde in CH_3COOH hydrolysiert, Titan mit einem Überschuß an Diammoniumhydrogenphosphat gefällt, filtriert, verglüht, mit Na_2CO_3 geschmolzen, mit H_2O ausgelaugt und filtriert. Nach dreimaligem Aufschluß war der Niederschlag phosphatfrei und wurde als TiO_2 ausgewogen. Zur P-Bestimmung wurde analog, aber ohne Zusatz von Diammoniumphosphat vorgegangen; in den vereinigten Filtraten der einzelnen Aufschlüsse wurde P nach *Woy* bestimmt:

$K[TiCl_5OPCl_3]$.	Ber. Ti 11,47,	P 7,42.
	Gef. Ti 11,9,	11,9, P 7,0, 7,5.

$[Al(OPCl_3)_6] [FeCl_4]_3$: Eine konz. $AlCl_3$ -Lösung in $POCl_3$ wurde bis zum Farbumschlag rot—gelb zu einer gesättigten $FeCl_3$ -Lösung in $POCl_3$ hinzugefügt. Der gelbgrüne Niederschlag wurde filtriert, mit CCl_4 gewaschen und im Vak. getrocknet. Die gelbgrünen, stark hygroskopischen Kristalle wurden zur Al-Bestimmung mit Soda geschmolzen, mit H_2O aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit Weinsäure und NH_4Cl versetzt. Nach der Neutralisation mit verd. HCl wurde 3proz. Oxinacetatlösung hinzugefügt und bei 70° tropfenweise NH_3 hinzugefügt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und gewogen und im Filtrat P nach *Woy* gefällt. Fe wurde oxydimetrisch bestimmt.

$[Al(OPCl_3)_6] [FeCl_4]_3$.	Ber. Al 1,75,	Fe 10,88,	P 12,07.
	Gef. Al 1,73,	1,74, Fe 10,7,	10,8, P 12,0, 12,1.

Die Reinigung der übrigen Stoffe sowie die Durchführung der Messungen erfolgte wie an anderer Stelle beschrieben¹.

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