

Koordinationsformen des Eisen(III)-chlorids in Trimethylphosphat und Dimethylsulfoxid

Von

V. Gutmann und G. Hampel

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1963)

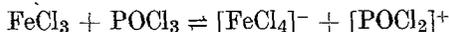
Die Koordinationsform des Eisen(III)-chlorids in Trimethylphosphat und Dimethylsulfoxid wurden konduktometrisch, spektrophotometrisch und potentiometrisch untersucht. Mit Sicherheit wurden in Trimethylphosphat $\text{Fe}_{\text{sv}}^{3+}$, $[\text{FeCl}_3]_{\text{sv}}$ und $[\text{FeCl}_4]^-$ und in Dimethylsulfoxid $\text{Fe}_{\text{sv}}^{3+}$ identifiziert.

1. Einleitung

Auf Grund spektrophotometrischer¹ und konduktometrischer² Untersuchungen wurde für das Verhalten des Eisen(III)-chlorids in Phosphoroxychlorid im wesentlichen folgendes Gleichgewicht angenommen:



Dabei wurde die Möglichkeit diskutiert, daß vor allem in hochverdünnten Lösungen das Lösungsmittel Phosphoroxychlorid selbst als Chloridionendonator fungieren könne¹.



Meek, Straub und *Drago*³ haben gezeigt, daß das Spektrum des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions auch in hochverdünnten Eisen(III)-chloridlösungen in Triäthylphosphat auftritt. Da dieses Solvens nicht als Chloridionendonator fungieren kann und Wasser peinlichst ausgeschlossen war, wurde Autokomplexbildung

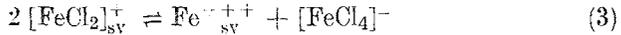


¹ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

² V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

³ D. W. Meek, D. K. Straub und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6013 (1960).

und weiter nach



angenommen.

Triäthylphosphat ist ein stärkerer O-Donor als Phosphoroxychlorid. Um festzustellen, inwiefern Autokomplexbildung durch die Donorstärke des Solvens begünstigt wird, haben wir das Verhalten des Eisen(III)-chlorids in Trimethylphosphat (TMP) und dem stärker koordinierten Dimethylsulfoxid (DMSO) spektrophotometrisch, konduktometrisch und potentiometrisch untersucht.

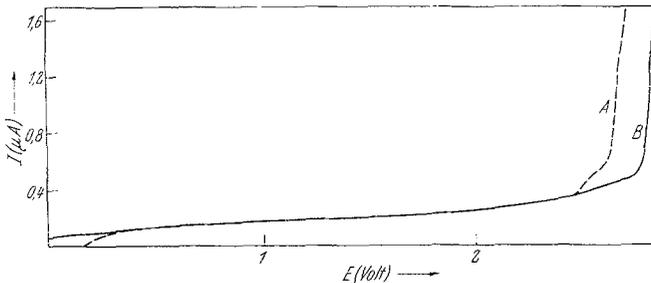


Abb. 1. Polarogramme von reinen TMP (A) und DMSO (B) mit $[\text{Et}_3\text{N}][\text{ClO}_4]$ als Leitsalz

2. Die Lösungsmittel

Trimethylphosphat (Ethyl Corporation, Detroit/Mich.) wurde mehrere Stunden über CaO unter Rückfluß gekocht und anschließend über trockenem N_2 bei 9,5 Torr destilliert. Sodann wurde über Na_2CO_3 destilliert, um teilweise veresterte Substanzen, die vom Trimethylphosphat destillativ schwer zu trennen sind, in die Na-Salze überzuführen. Das so erhaltene Produkt war polarographisch rein (Abb. 1). Der Wassergehalt lag unter 10^{-3} Mol

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Trimethylphosphat

Dichte (20°)	1,2145 [g/cm ³] ⁴
Viskosität (20°)	2,32 c P ⁵
Schmelzpunkt	
(stabile Modifikation)	46,1° ⁶
(instabile Modifikation)	62,5° ⁶
Siedepunkt (760 Torr)	194° ⁷
Brechungsindex n_D^{20}	1,3966 ^{5, 8}
Spezif. Leitfähigkeit (20°)	$1,2 \cdot 10^{-9}$ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹) ⁹
Dielektrizitätskonstante (20°)	20,6 ⁹

⁴ Ethyl Corporation, Memo: R. J. Laran and M. B. Smith to N. G. Adams, 10. 7. 1959.

⁵ Ethyl Corporation, MRP 27, 6-22-59; Victor Chemical Co., commercial grade.

⁶ T. Pagel und G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1837 (1940).

⁷ Ethyl Corporation, Physical Lab., Data Sheet No. 4, ARP-36.

⁸ G. Evans, J. chem. Soc. [London] **1930**, 1310.

⁹ Eigene Messungen.

H₂O/l *TMP*. Die spezifische Leitfähigkeit bei 20° lag bei $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die Dielektrizitätskonstante wurde mit einem Dielkometer mit akustischem Ausgleich bei 20° zu 20,6 gefunden.

Dimethylsulfoxid (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G., Wesseling) wurde mehrfach im Ölpumpenvakuum in N₂-Atmosphäre destilliert, bis die Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erreicht¹⁰ und das Produkt polarographisch rein war¹¹ (Abb. 1).

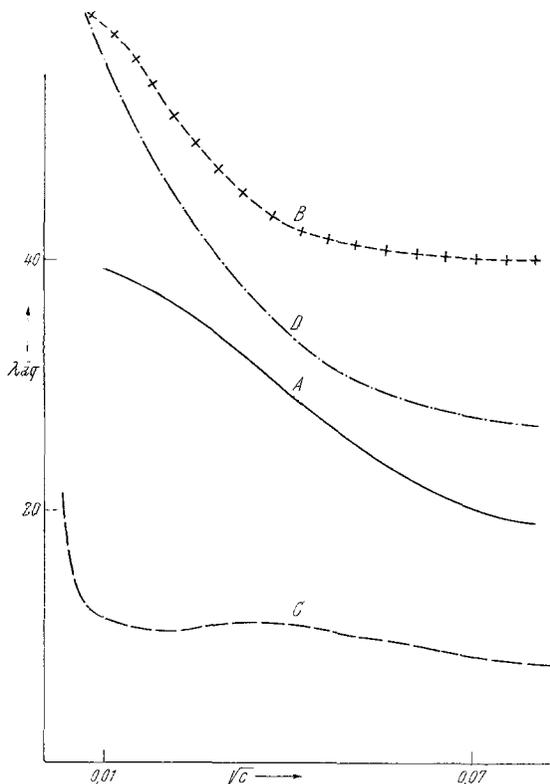


Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeiten von FeCl₃ und Et₄NCl in *TMP* und *DMSO*
(A) Et₄NCl in *TMP*; (B) Et₄NCl in *DMSO*; (C) FeCl₃ in *TMP*; (D) FeCl₃ in *DMSO*

3. Leitfähigkeitsmessungen

Abb. 2 zeigt, daß die Leitfähigkeit des Eisen(III)-chlorids in *DMSO* größer als in *TMP* ist, was, wie ein Vergleich der Leitfähigkeiten von Tetraäthylammoniumchlorid in beiden Lösungsmitteln ergibt, hauptsächlich auf deren unterschiedliche Dielektrizitätskonstante zurückzuführen ist (Tetraäthylammoniumchlorid ist nicht solvatisiert und dissoziiert nach $\text{Et}_4\text{NCl} \rightleftharpoons \text{Et}_4\text{N}^+ + \text{Cl}^-$).

¹⁰ H. Schläfer und W. Schaffernicht, *Angew. Chem.* **72**, 618 (1960).

¹¹ V. Gutmann und G. Schöber, *Z. analyt. Chem.* **171**, 339 (1959).

Die Leitfähigkeiten von Eisen(III)-chlorid in *TMP* und *DMSO* zeigen im $\lambda\sqrt{c}$ -Diagramm das typische Verhalten schwach dissoziierter Salze in Lösungsmitteln niedriger *DK* (Abb. 2). Mit sinkender Konzentration steigt die Äquivalentleitfähigkeit zuerst langsam, dann immer schneller, um erst bei hoher Verdünnung in die Quadratwurzelgerade überzugehen, die sich äußerst steil der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nähert.

Das Leitfähigkeitsmaximum der Eisen(III)-chloridkurve in *TMP* bei 10^{-3} Mol FeCl_3/l kann einer durch die niedere *DK* des Lösungsmittels bedingten Ionenassoziation, der daraus resultierenden Leitfähigkeitsabnahme und der aus Assoziation zu höheren geladenen Ionenkomplexen und aus Tripelionbildung resultierenden Leitfähigkeitserhöhung zugeschrieben werden.

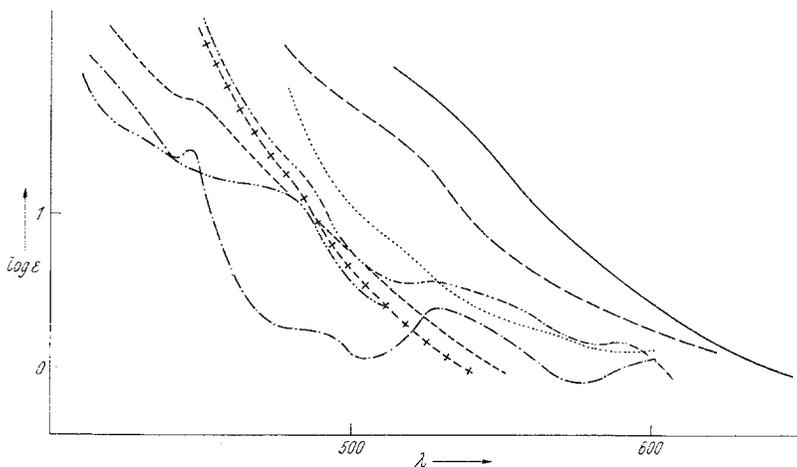


Abb. 3. Veränderungen der FeCl_3 -Spektren durch Verdünnen in *TMP* und *DMSO*
 — FeCl_3 in *TMP* ($c \sim 10^{-1}$); — FeCl_3 in *TMP* ($c = 5 \cdot 10^{-2}$); — FeCl_3 in *TMP* ($c = 10^{-2}$); — FeCl_3 in *TMP* ($c = 5 \cdot 10^{-3}$) + Überschuß Et_3NCl ; FeCl_3 in *DMSO* ($c = 10^{-1}$); — FeCl_3 in *DMSO* ($c = 5 \cdot 10^{-2}$); — FeCl_3 in *DMSO* ($c = 5 \cdot 10^{-3}$); — Fe^{+++} in *DMSO* ($c = 5 \cdot 10^{-3}$)

4. Spektrophotometrische Untersuchungen

Eisen(III)-chlorid zeigt im *TMP* bei $c = 10^{-1}$ Mol/l eine rote Lösung, die mit fortschreitender Verdünnung das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum erkennen läßt (Abb. 3). Die FeCl_3 -Spektren gehorchen nicht dem *Lambert-Beerschen* Gesetz. Aus diesem Grund sind auch die bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Spektren nicht miteinander verbunden (Abb. 4).

In *DMSO* verschiebt sich das bei $c = 10^{-1}$ Mol FeCl_3/l erhaltene Spektrum beim Verdünnen nur ganz wenig zu kürzeren Wellenlängen (Abb. 3).

Zur Feststellung der möglichen Koordinationsformen wurde von Eisen(III)-perchlorat ausgegangen und dieses mit Tetraäthylammoniumchlorid als Chloridionendonator spektrophotometrisch titriert. Eisen(III)-per-

chlorat zeigt bei $c = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l in *TMP* ein Maximum bei 300 m μ . Mit steigender Chloridionenkonzentration werden Maxima bei 315 m μ und 360 m μ ersichtlich. Bei $c = 5 \cdot 10^{-3}$ und Chloridionenangeboten über 1:2 verschiebt sich unter gleichzeitiger Differenzierung des Spek-

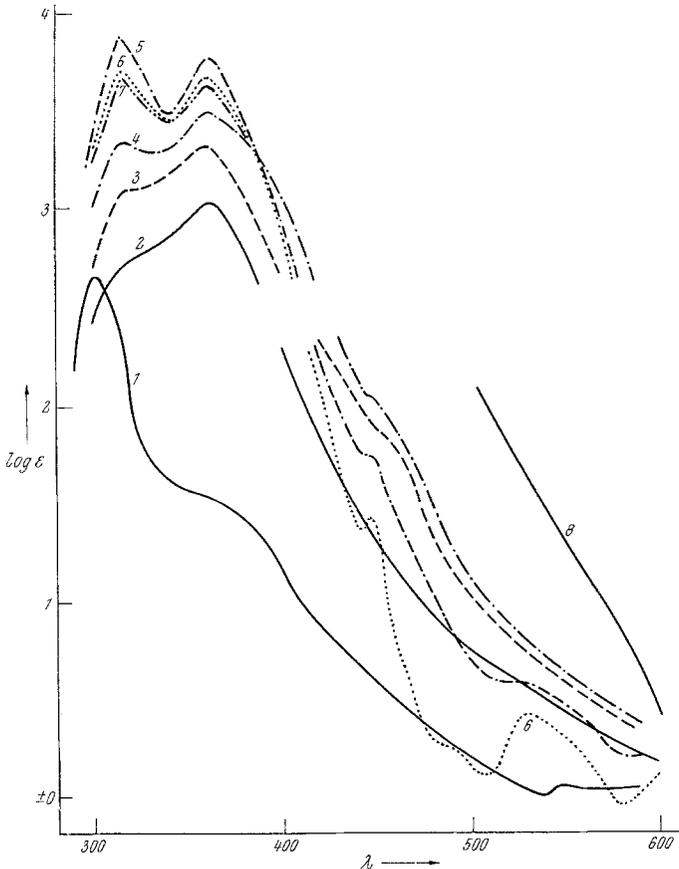


Abb. 4. Eisen(III)-spektren in *TMP* nach Zusatz von Chloridionen. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (unterer Teil der Kurve bei $c = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l); $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (oberer Teil der Kurve bei $c = 5 \cdot 10^{-4}$)
 (1) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ($c = 5 \cdot 10^{-3}$); (2) 1:0,5; (3) 1:1; (4) 1:2; (5) 1:3; (6) 1:4; (7) 1:8; (8) FeCl_3 ($c = 10^{-2}$)

trums die Absorptionskante nach kürzeren Wellenlängen. Das Spektrum der $[\text{FeCl}_4]$ -Einheit wird schon bei einem Verhältnis $\text{Fe}^{3+}:\text{Cl}^- = 1:2$ angedeutet und ist bei einem Molverhältnis 1:4 mit Maxima bei 445 m μ und 530 m μ ausgeprägt.

Ganz allgemein können die langwelligeren Banden Elektronenübergängen innerhalb der unaufgefüllten Zwischenschale des Zentralatoms zugeordnet werden, während die kurzwelligen intensiven als *CT*-Banden gedeutet werden müssen. Da aber nun diese die einzigen charakteristi-

schen Maxima im Eisen(III)-chlorosystem bilden, die noch dazu in einem durch das Spektrophotometer ungenau wiedergegebenen Bereich liegen, sind spektrophotometrisch keine definierten Gleichgewichtsstufen nachzuweisen.

Die Ergebnisse der spektrophotometrischen Untersuchungen in *DMSO* sind noch unübersichtlicher. Bei $c = 5 \cdot 10^{-4}$ erhält man erst bei einem Verhältnis von 1:100 ein ausgeprägtes Spektrum mit Maxima bei 315 m μ und 360 m μ , deren Charakteristik sich auch bei $\text{Fe}^{+++}:\text{Cl}^- = 1:100$ nicht ändert. Größere Konzentrationen von Eisen(III)-perchlorat ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) ergeben bei Zugabe von Tetraäthylammoniumchlorid eine geringe Verschiebung der Absorptionskante zu längeren Wellenlängen ohne gegliedertes Spektrum. Die geringe Intensität und das träge Ansprechen der Spektren auf Chloridionenzusätze zeigen, daß *DMSO* als Lösungsmittel von hohem Koordinationsvermögen die Bildung des vollständig lösungsmittelkoordinierten Kations sosehr begünstigt, daß höhere Cl^- -Koordinationsformen und somit auch die Autokomplexbildung hintangehalten werden. Auf Grund eines Vergleiches der Eisen(III)-spektren in *TMP* und *DMSO* kann geschlossen werden, daß auch bei 200fachem Chloridionenüberschuß kein $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion gebildet wird.

5. Potentiometrische Untersuchungen

Abb. 5 zeigt die Bildungskurve der Eisen(III)-Chlorverbindungen aus $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ und Chloridionen in *TMP* ($c_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-3}$) die, abgesehen von einer schwach ausgeprägten Wendetangente bei $n \sim 2$ (durchschnittliche Cl-Ligandenzahl pro Zentralatom), einen scharfen Knickpunkt bei $n \sim 4$ aufweist. Schon bei oberflächlicher Betrachtung ist daraus das hohe Verhältnis der individuellen Bildungskonstanten k_3/k_4 und die die Autokomplexbildung bewirkende Stabilität des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions zu ersehen. Die Wendetangente bei $n \sim 2$ macht die Existenz eines $[\text{FeCl}_2]^+$ -Komplexes wahrscheinlich, kann jedoch infolge ihrer geringen Differenziertheit, die sich schon in der Größenordnung der Fehlergrenze der Methode bewegt — die Bildungskurve spricht ja sehr empfindlich auf p_{Cl^-} -Änderungen an — nicht als Beweis gelten. Die nach der Methode von Bjerrum¹² berechnete individuelle Bildungskonstante von $[\text{FeCl}_4]^-$ ergibt sich in *TMP* zu $k_4 \sim 1 \cdot 10^{-6}$.

6. Diskussion

Autokomplexbildung ausschließlich nach Gleichung (2) ist im *TMP* ausgeschlossen, da die Leitfähigkeitskurve des FeCl_3 nicht die Charakteristik eines reinen 1—1-Elektrolyten aufweist. Die Weiterreaktion des

¹² H. L. Schläfer, „Komplexbildung in Lösung“, Springer-Verlag, Berlin, S. 75 (1961).

$[\text{FeCl}_2]_{\text{sv}}^+$ nach Gleichung (3) ergibt sich auch auf Grund spektrophotometrischer Messungen, da bei Verhältnissen von $\text{Fe}^{+++}:\text{Cl}^- = 1:2$ schon das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum angedeutet wird. Da auch die potentiometrischen Messungen keinerlei Hinweise auf die Gegenwart von $[\text{FeCl}]^{++}$ ergeben, läßt sich das Verhalten durch eine Überlagerung der Reaktionen (2) und (3) beschreiben.

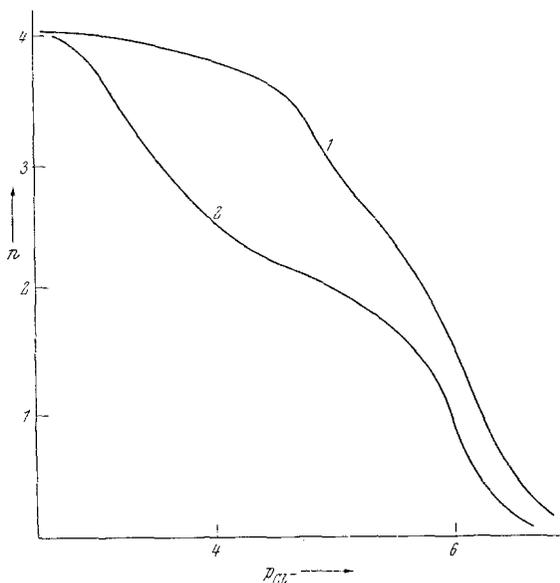
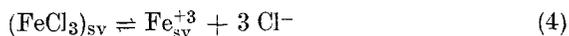


Abb. 5. Bildungskurven im (1) Fe(III)-Chlorosystem, (2) Co(II)-Chlorosystem

Aus den Bildungskurven in *TMP* ergibt sich sowohl für Kobalt(II)-chlorid als auch für Eisen(III)-chlorid bei $c = 10^{-3}$ Mol/l eine Konzentration an freien Chloridionen von $1 \cdot 10^{-5}$. Die gegenüber dem Kobalt(II)-chlorid um fast eine Zehnerpotenz größere Leitfähigkeit des Eisen(III)-chlorids muß daher als der Beitrag der Reaktionen (2) und (3) zum Dissoziationsgleichgewicht aufgefaßt werden. Aus der Differenz der Leitfähigkeiten und dem Vergleich mit der eines 1—1-Elektrolyten (Tetraäthylammoniumchlorid ist als „starker“ Elektrolyt bei $c = 10^{-3}$ fast vollkommen dissoziiert) und aus der Aktivität der freien Cl^- -Ionen ergibt sich ein Autokomplexbildungsgrad des Eisen(III)-chlorids von ungefähr 0,3.

Hingegen ist in *DMSO*, einem wesentlich stärker koordinierenden Lösungsmittel, keine Autokomplexbildung nachweisbar; vielmehr liegen freie Chloridionen im Gleichgewicht mit (stark) solvatisierten Eisen(III)-kationen vor:



Die weitgehende Dissoziation wird durch die hohe Dielektrizitätskonstante des *DMSO* ermöglicht.

Demnach nimmt die Stabilisierung von Eisen(III)-kationen durch Solvatation in der Reihe



ab, entsprechend der Abnahme der Donoreigenschaften und der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel. Die Autokomplexbildung tritt dabei in *TMP* am stärksten in Erscheinung, da einerseits im stärker koordinierenden *DMSO* gleichzeitig die Bildung der Chlorokomplexe verhindert und andererseits im Phosphoroxychlorid die Solvatationsstabilisierung der durch Autokomplexbildung entstehenden Eisen-Kationen geringer ist. Die Ergebnisse zeigen erneut, in welcher entscheidenden Weise Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel die Natur der Gleichgewichte beeinflussen.

Experimenteller Teil

Eisen(III)-perchlorat wurde durch Fällung von $Ba(ClO_4)_2$ mit Ag_2SO_4 und darauffolgende Umsetzung des so erhaltenen $AgClO_4$ mit $FeCl_3$ im jeweiligen Lösungsmittel erhalten.

Für die *Leitfähigkeitsmessungen* wurde eine schwenkbare Leitfähigkeitszelle mit Rezipienten an die früher beschriebene Verdünnungsapparatur¹³ angeschlossen, so daß eine Verdünnungsreihe ohne Öffnen der Apparatur vollkommen durchgemessen werden konnte. Die Widerstandsmessungen erfolgten mittels einer Philips-Leitfähigkeitsbrücke GM 4249/01.

Für die *potentiometrischen Titrations* wurden im Prinzip eine $Ag/AgCl$ -Konzentrationskette mit Überführung im entsprechenden Lösungsmittel aufgebaut und das $Fe(ClO_4)_3$ mit Et_4NCl titriert. Der Kontakt zwischen den Lösungen war durch einen durchbrochenen Schließkern mit Hülse gegeben. Zur Verringerung des Diffusionspotentials und zur Konstanthaltung der Aktivitäten wurden alle Lösungen auf 10^{-1} m an NH_4NO_3 gebracht. Zur Absolutbestimmung des Potentialwertes dienten Chloridionenaktivitätsbestimmungen von gelöstem Et_4NCl im System, deren Aktivität aus den Leitfähigkeitsmessungen nach *Fuoss* und *Kraus*¹⁴ errechnet wurden. Die Potentialmessungen erfolgten mit einem *pH*-Meter 3 von Radiometer Kopenhagen.

Zur Ermittlung der Spektren wurde ein Beckman-DU-Spektrophotometer verwendet.

Wir danken der Ethyl Corporation, Detroit/Michigan, USA, für die Überlassung des Trimethylphosphates und der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G., Wesseling, für die Überlassung des Dimethylsulfoxides.

¹³ M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, *Mh. Chem.* **92**, 150 (1961).

¹⁴ R. M. Fuoss und C. S. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 476, 2390 (1933); R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 488 (1935) — *Trans. Farad. Soc.* **32**, 594 (1936).