

Das Verhalten von Antimon(V)-chlorid und Bor(III)-chlorid gegenüber Phosphorylverbindungen

Von

V. Gutmann und J. Imhof

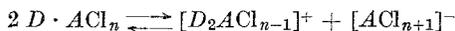
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Oktober 1969)

Die molaren Leitfähigkeiten von SbCl_5 und BCl_3 in Nitrobenzol werden durch Zugabe von Phosphorylverbindungen erhöht, und zwar steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Donorstärke an: $\text{POCl}_3 < \text{PhPOF}_2 < \text{PhPOFCl} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POF} \sim \text{Ph}_2\text{POCl} < \text{TBP} < \text{TMP} < \text{Ph}_3\text{PO} < \text{HMPT}$, sofern keine Folgereaktion auftritt.

Die Ionisation wird auf Autokomplexbildung der Addukte, entsprechend

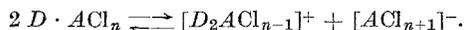


zurückgeführt.

The Behaviour of Antimony(V)chloride and Boron(III)-chloride towards Phosphoryl compounds

The molar conductivities of SbCl_5 and BCl_3 in nitrobenzene are increased by addition of phosphoryl compounds. The conductivity depends on the donor strength of the phosphoryl compounds: $\text{POCl}_3 < \text{PhPOF}_2 < \text{PhPOFCl} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POF} \sim \text{Ph}_2\text{POCl} < \text{TBP} < \text{TMP} < \text{Ph}_3\text{PO} < \text{HMPA}$ provided that no side reaction occurs.

The ionization is attributed to autocomplex formation:



Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Ionisation kovalenter Bindungen in erster Linie koordinationsbedingt ist^{1, 2}. Die Ionisation der Sn—J-Bindung nimmt mit steigender Donorstärke des Elektronenpaardonators zu², ebenso diejenige von Arsen—Halogen- und Antimon—Halogenbindungen³. Auch die Ionisation von $\text{R}_3\text{PO} \cdot \text{BF}_3$ -Addukten steigt mit zunehmender Donorstärke des Phosphoryldonors an⁴.

¹ V. Gutmann, *Chimia* [Aarau] **23**, 285 (1969).

² V. Gutmann und U. Mayer, *Mh. Chem.*, **100**, 2048 (1969).

³ V. Gutmann und H. Czuba, *Mh. Chem.* **100**, 708 (1969).

⁴ V. Gutmann und J. Imhof, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

SbCl₅ und BCl₃ bilden mit Phosphoryl-donoren Koordinationsverbindungen im Molverhältnis 1:1, welche über den Sauerstoff der P=O-Gruppe koordiniert sind⁵⁻⁸. Ihre Ionisation in Abhängigkeit vom Koordinationsvermögen des Phosphoryldonors bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit, wobei folgende Donoren verwendet wurden: POCl₃, PhPOFCl, PhPOCl₂, Ph₂POF, Ph₂POCl, (MeO)₃PO (*TMP*), (*n-BuO*)₃PO (*TBP*), Ph₃PO und [Me₂N]₃PO (*HMPPT*).

Experimenteller Teil

Die Reinigung der Phosphorylverbindungen erfolgte wie beschrieben⁴. Nitrobenzol wurde chromatographisch über Al₂O₃ gereinigt⁹, dann über CaCl₂ und schließlich im Vak. über Molekularsiebe (Linde A 4) unter trockenem N₂ fraktioniert ($\kappa = 3 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 25°).

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer des Typs RS 2 (Assoc. Electrical Ind., England) ohne Lösungsmittel aufgenommen, u. zw. die ³¹P-Spektren bei 25 MHz mit 85proz. H₃PO₄ als externem Standard und die ¹⁹F-Spektren bei 60 MHz mit CCl₃F als internem Standard (10 Vol%).

Die konduktometrischen Titrationsen von SbCl₅ bzw. BCl₃ mit Donoren wurden in Nitrobenzol unter trockenem N₂ bei 25° durchgeführt.

Die kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen wurden in Abhängigkeit vom Donor—Akzeptor-Verhältnis sowohl im Bereich des Donorüberschusses, als auch im Bereich des Akzeptorüberschusses in Nitrobenzol bei $c \sim 0,15 \text{ Mol/1000 g}$ Nitrobenzol durchgeführt. $i_D = \text{MG}_{\text{ber.}}/\text{MG}_{\text{exper.}}$ bei Donorüberschuß und $i_A = \text{MG}_{\text{ber.}}/\text{MG}_{\text{exper.}}$ bei Akzeptorüberschuß; wobei MG_{ber.} das Molekulargewicht des jeweiligen 1:1-Adduktes bedeutet.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Abb. 1 bis 5 dargestellt. Bei den Titrationsen von BCl₃ mit Ph₂POF, *TMP* und *TBP* steigt die Leitfähigkeit zunächst an, doch sind vor allem beim Molverhältnis 1:1 zeitliche Änderungen festzustellen.

Die kryoskopischen Untersuchungen im System Ph₂POCl — BCl₃ ergeben ein Teilchen pro BCl₃ ($i_D = 1,0$). Im System Ph₂POCl — SbCl₅ ist dies bis zu einem Molverhältnis $D : \text{SbCl}_5 = 1 : 1$ der Fall ($i_A = 0,96$). Bei überschüssigem Donor steigt die Teilchenzahl an ($i_D = 1,35$). Im System *HMPPT* — SbCl₅ entspricht bei Donorüberschuß die Zahl der gelösten Teilchen der Zahl der gelösten SbCl₅-Moleküle ($i_D = 1,0$), während bei Akzeptorüberschuß die Zahl der Teilchen kleiner wird ($i_A = 0,77$).

⁵ I. Lindqvist und C. T. Brändén, Acta Chim. Scand. **12**, 134 (1958).

⁶ V. Gutmann, „Halogen Chemistry“, Acad. Press 1967, Ed. V. Gutmann, Bd. II, 399.

⁷ A. B. Burg und M. K. Ross, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1637 (1943).

⁸ R. R. Holmes, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 266 (1960).

⁹ F. F. Cheshko, L. K. Bydylo, V. P. Naumenko und O. E. Shevchenko, J. priklad. Chim. **34**, 908 (1961); ref. Chem. Abstr. **55**, 21002g (1961).

Die ^{31}P -Spektren der BCl_3 -Systeme mit POCl_3 und PhPOCl_2 zeigen eine Verschiebung des ^{31}P -Signals zu niedrigerem Feld linear mit zunehmender BCl_3 -Konzentration (Tab. 1). Im System Ph_2POCl - und $\text{HMPT}-\text{BCl}_3$ werden die Resonanzsignale des überschüssigen Donors

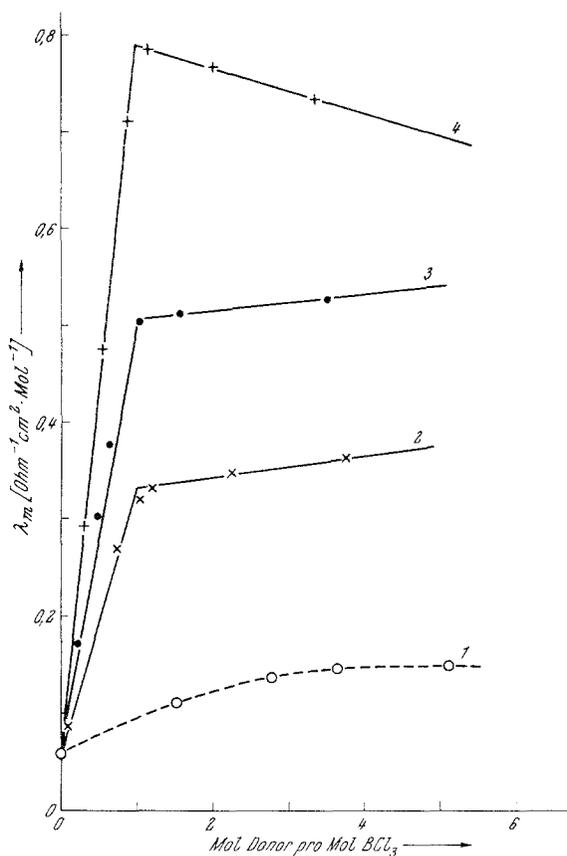


Abb. 1. Leitfähigkeiten von BCl_3 in Nitrobenzol bei 25° in Gegenwart von ($c_{\text{BCl}_3} = 0,3 \text{ Mol/l}$ Nitrobenzol): (1) POCl_3 , (2) PhPOF_2 , (3) PhPOFCl , (4) PhPOCl_2

neben denen des gebildeten Komplexes (freies HMPT δ_{H} 2,60 ppm, gebundenes HMPT δ_{H} 2,80 ppm, freies Ph_2POCl δ_{P} — 42,7 ppm, gebundenes δ_{P} — 61,2 ppm) gefunden.

In den Spektren der TMP - und $\text{TBP}-\text{BCl}_3$ -Systeme treten neben den für den Donor charakteristischen ^1H -Resonanzsignalen noch weitere auf, wenn der Donor mit dem Akzeptor zur Reaktion gebracht wird. Im System $\text{TMP}-\text{BCl}_3$ wird neben dem Dublett des TMP (δ_{H} 3,70 ppm)

ein weiteres Singulett bei höherem Feld (δ_{H} 3,06 ppm) und im System $TBP-BCl_3$ wird nach der Reaktion des TBP mit BCl_3 neben dem Hexett der $-CH_2-OP$ -Gruppe (δ_{H} 3,95 ppm; wird in der Tab. als Quartett angegeben, da die zwei äußeren Resonanzsignale des Hexetts

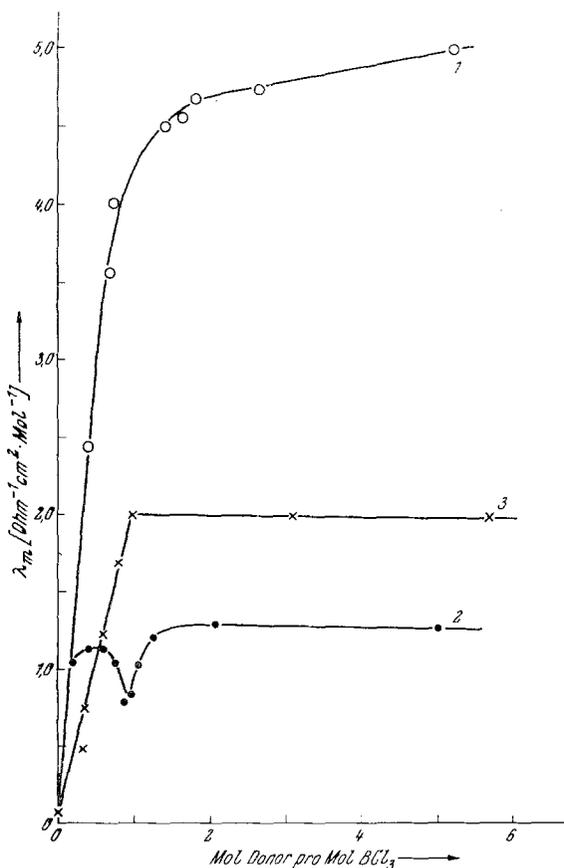


Abb. 2. Leitfähigkeiten von BCl_3 in Nitrobenzol bei 25° in Gegenwart von ($c_{BCl_3} = 0,05$ Mol/l Nitrobenzol): (1) $HMPT$, (2) Ph_3PO , (3) Ph_2POCl

im Rauschen nicht erkennbar waren) ein zu höherem Feld verschobenes Triplett (δ_{H} 3,56 ppm) nachgewiesen. Die Systeme $PhPOF_2-BCl_3$ ¹⁰, $PhPOFCl-BCl_3$ ¹¹ und $Ph_2POF-BCl_3$ ¹¹ wurden bereits untersucht.

In den ^{31}P -Spektren des Systems $PhPOCl_2-BCl_3$ ist bei hoher BCl_3 -Konzentration neben einem Signal, dessen chemische Verschiebung

¹⁰ V. Gutmann, J. Imhof und F. Mairinger, Mh. Chem. **99**, 1615 (1968).

¹¹ J. Imhof, Unveröffentlicht.

linear mit der BCl_3 -Konzentration abnimmt, ein zweites bei noch niedrigerem Feld gerade erkennbar, dessen chemische Verschiebung von der BCl_3 -Konzentration unabhängig ist. Die Intensität dieses Signals wird auf

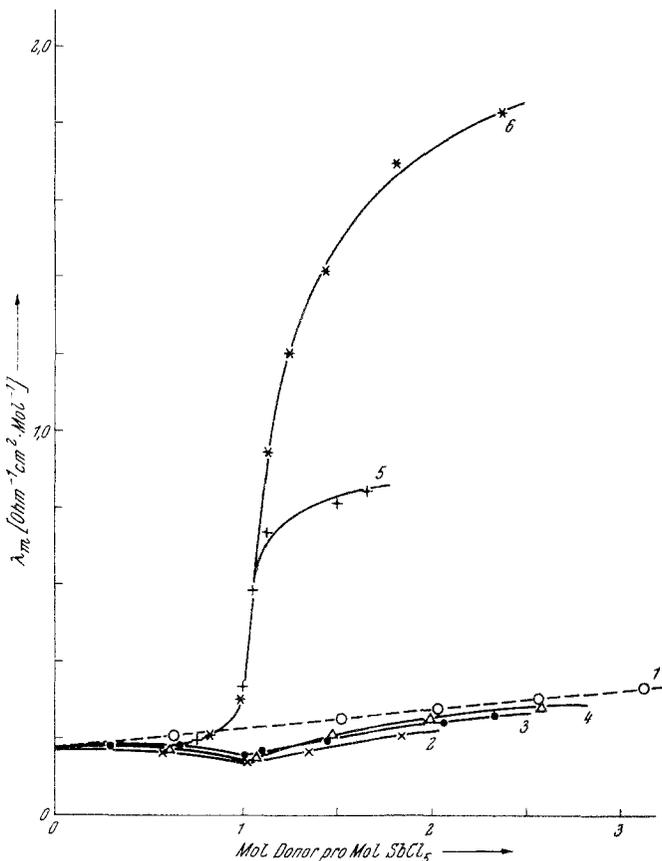


Abb. 3. Leitfähigkeiten von SbCl_5 in Nitrobenzol bei 25° in Gegenwart von ($c_{\text{SbCl}_5} = 0,3 \text{ Mol/l}$ Nitrobenzol): (1) POCl_3 , (2) PhPOF_2 , (3) PhPOFCl , (4) PhPOCl_2 , (5) Ph_2POF , (6) Ph_2POCl

Kosten des ersten erhöht, wenn in die Probe zusätzlich BF_3 eingeleitet wird.

In den ^{31}P -Spektren des Systems $\text{Ph}_2\text{POCl}-\text{BCl}_3$ werden bei hoher BCl_3 -Konzentration drei Signale gefunden, deren chemische Verschiebung unabhängig von der eingeleiteten BCl_3 -Menge ist, deren Intensität aber mit der BCl_3 -Konzentration variiert. Wird zusätzlich BF_3 eingeleitet, so nimmt die Intensität des Signals bei niedrigstem Feld ($\delta_{\text{P}} - 64,2 \text{ ppm}$) auf Kosten der Intensität des Signals vom freien Ph_2POCl ($\delta_{\text{P}} - 42,7 \text{ ppm}$) und der Intensität des mittleren Signals ($\delta_{\text{P}} - 61,2 \text{ ppm}$) zu.

Das System $Ph_3PO \cdot BCl_3$ konnte wegen der geringen Löslichkeit dieses Adduktes in inerten Lösungsmitteln kernresonanzspektroskopisch nicht untersucht werden.

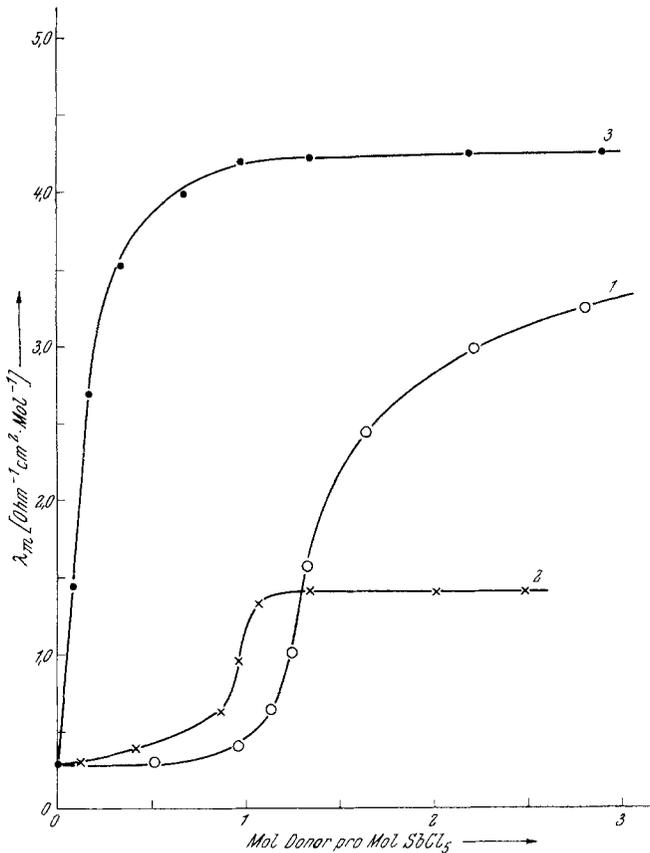


Abb. 4. Leitfähigkeiten von $SbCl_5$ in Nitrobenzol bei 25° in Gegenwart von ($c_{SbCl_5} = 0,06$ Mol/l Nitrobenzol): (1) Ph_2POCl , (2) Ph_3PO , (3) $HMPT$

Diskussion

Die Zugabe des Donors zu einer Lösung von Bor(III)chlorid in Nitrobenzol bewirkt eine bedeutende Zunahme der Leitfähigkeit, wobei im Leitfähigkeitsdiagramm beim Erreichen des Molverhältnisses $D : BCl_3 = 1 : 1$ jeweils ein scharfer Knick auftritt. Es zeigt dies, daß die entstehende Koordinationsverbindung $D \cdot BCl_3$ in Nitrobenzol elektrolytisch dissoziiert vorliegt. Die bei verschiedenen Donoren unterschiedlichen

Leitfähigkeiten im Medium gegebener Dielektrizitätskonstanten sind auf die unterschiedliche Ionisation zurückzuführen, wobei Autokomplexbildung entsprechend der Gleichung

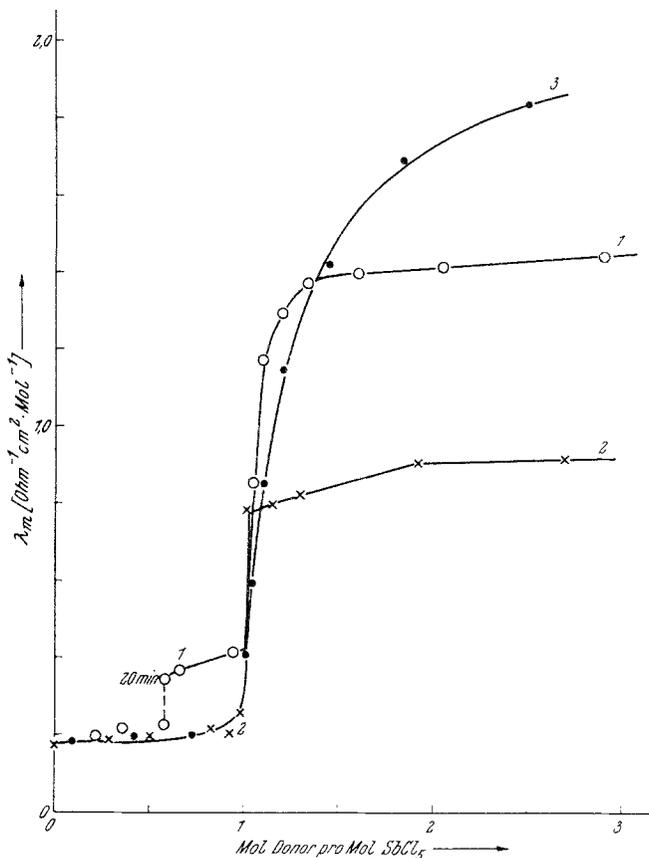


Abb. 5. Leitfähigkeiten von SbCl_5 in Nitrobenzol bei 25° in Gegenwart von ($c_{\text{SbCl}_5} = 0,3 \text{ Mol/l Nitrobenzol}$): (1) TMP , (2) TBP , (3) Ph_2POCl

anzunehmen ist. Hierbei bleibt in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der kryoskopischen Untersuchung im System $\text{Ph}_2\text{POCl}-\text{BCl}_3$ die Zahl der gelösten Teilchen unverändert.

Im System $\text{Ph}_2\text{POCl}-\text{BCl}_3$ stehen die Ergebnisse der KMR-Untersuchungen im Einklang mit dieser Annahme: die ^{31}P -Spektren zeigen, daß neben freiem Ph_2POCl ($\delta_{\text{P}} - 42,7 \text{ ppm}$) das Addukt ($\delta_{\text{P}} - 61,2 \text{ ppm}$) und eine weitere Species ($\delta_{\text{P}} - 64,2 \text{ ppm}$) vorliegen. Letztere dürfte mit

Tabelle 1. KMR-Daten der BCl_3 -Systeme mit POCl_3 , PhPOCl_2 , Ph_2POCl , TMP , TBP und HMPT

Donor	X	NMR	N	M	δ	J	M	δ	J	M	δ	M	δ	M	δ
POCl_3	0,0	31P	1	1	— 2,56										
	0,1	31P	1	1	— 2,56										
PhPOCl_2	0,0	31P	1	1	— 34,4										
	0,60	31P	1	1	— 47,5										
Ph_2POCl	0,0	31P	1	1	— 42,7										
	0,58	31P	2	1	— 42,7		1	— 61,2							
TMP	0,86	31P	2	—	—		1	— 61,2		1	— 64,2				
	0,0	1H	2	2	3,70	11 PH									
	0,25	1H	3	2	3,70	13 PH			3,06						
	0,0	31P	m	m	— 2,59										
TBP	0,25	31P	m	m	— 2,59					m	7,80				
	0,0	1H	m	3	0,904					m	1,01			4	3,95
	0,55	1H	m	3	0,922					m	1,03			4	3,96
	0,79	1H	m	3	0,906					m	1,03				
HMPT	0,0	1H	2	2	2,61	10,4								3	3,52
	0,27	1H	4	2	2,57	9,1				2	2,79			3	3,47

X = Molverhältnis BCl_3 /Donor, N = Gesamtanzahl der Linien, M = Multiplettstruktur (1 = Singulett, 2 = Dublett etc.), δ = chem. Verschiebung in ppm (Varianskala für 1H), J = Kopplungskonstante in Hz, m = nicht aufgelöstes Multiplett.

dem komplexen Kation identisch sein, weil sie die kleinste Abschirmung hat und ihre Intensität mit steigender BCl_3 -Konzentration auf Kosten der beiden anderen zunimmt.

Die KMR-Untersuchungen der BCl_3 -Systeme mit *TMP*, *TBP* und *Ph*₂POF zeigen weitere Reaktionen an. Die beiden Phosphorsäureester (Tab. 1) reagieren mit BCl_3 , ähnlich wie mit verschiedenen Halogeniden der Übergangsmetalle^{12, 13}, unter Chelatbildung bei gleichzeitiger Abspaltung von Alkylchlorid. Methylchlorid wurde im System BCl_3 —*TMP* bei $\delta_{\text{H}} = 3,05$ ppm und Butylchlorid im System BCl_3 —*TBP* am Triplett bei $\delta_{\text{H}} = 3,50$ ppm erkannt (dieses Signal entsteht auf Kosten des Hexetts bei $\delta_{\text{H}} = 3,95$ ppm). Dabei entsteht ein hochkondensiertes Zwischenprodukt, welches bei 1000° in $(\text{BPO}_4)_x$ übergeht¹⁴.

Die sich mit der Zeit ändernden Leitfähigkeiten zeigen, daß die entsprechenden Reaktionen allmählich ablaufen. Die Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit im System *Ph*₂POF— BCl_3 ist auf einen langsamen Halogen-austausch zurückzuführen¹¹, ähnlich dem, der — noch langsamer — in den Systemen *Ph*POF₂— BCl_3 ¹⁰ und *Ph*POFCl— BCl_3 ¹¹ abläuft.

Die molaren Leitfähigkeiten beim Molverhältnis 1 : 1 nehmen etwa entsprechend der steigenden Donorzahl der Phosphorylverbindungen zu, und zwar



In den Systemen POCl_3 — BCl_3 und *Ph*POCl₂— BCl_3 erfolgt bei 25° rascher intermolekularer Austausch von BCl_3 , welcher bei den stärkeren Donoren *Ph*₂POCl und *HMPT* nicht stattfindet, wie sich aus den Kernresonanzspektren in Abhängigkeit von der BCl_3 -Konzentration ergibt.

Antimon(V)chlorid weist, wie sich aus der Höhe der Leitfähigkeit ergibt, unter analogen Bedingungen eine weitaus geringere Tendenz zur Ionisation auf. Nur mit *HMPT* erfolgt ein steiler Anstieg der Leitfähigkeit, welcher schon vor Erreichen des Molverhältnisses *HMPT* : $\text{SbCl}_5 = 1 : 1$ verflacht. Offenbar ist nur *HMPT* als Donor stark genug, um eine Ionisation einer Sb—Cl-Bindung hervorzurufen, was auch aus den Ergebnissen der kryoskopischen Untersuchungen hervorgeht. Bei der hohen Konzentration, die zur kryoskopischen Bestimmung des Molgewichtes erforderlich ist, ist die Ionenpaarbildung der durch Autokomplexbildung entstandenen Ionen



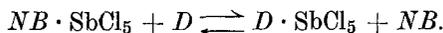
¹² V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **99**, 1452 (1968).

¹³ V. Gutmann und G. Beer, Inorg. Chim. Acta **3**, 87 (1969).

¹⁴ W. Gerrard und P. F. Griffey, Chem. Ind. [London] **1959**, 55; J. Chem. Soc. **1960**, 3170; J. Chem. Soc. **1961**, 4095.

beträchtlich und daher die Zahl der gelösten Teilchen kleiner als für nicht ionisiertes $HMPPT \cdot SbCl_5$ erwartet wird.

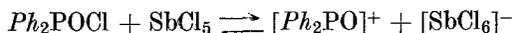
Bei den als schwache Donoren fungierenden Phosphorylverbindungen ändert sich in Nitrobenzol die Leitfähigkeit des Antimon(V)chlorids in Nitrobenzol bis zum Erreichen des Molverhältnisses 1 : 1 kaum, da die Addukte nicht ionisiert in der Lösung vorliegen:



Diese bleiben bei Gegenwart von $POCl_3$, $PhPOF_2$, $PhPOFCl$ und $PhPOCl_2$ auch bei Donorüberschüssen im wesentlichen molekulardispers, nicht ionisiert gelöst. Bei stärkeren Donoren, nämlich Ph_2POF , Ph_2POCl , TMP , TBP und Ph_3PO , erfolgt bei Donorüberschüssen Ionisation, und zwar um so stärker, je höher die Donorzahl der Phosphorylverbindung ist.

Im System $SbCl_5-Ph_2POCl$ ist bei Donorüberschüssen das kryoskopisch bestimmte Molgewicht kleiner als es dem Addukt $Ph_2POCl \cdot SbCl_5$ entspricht; eine Autoionisation kann daher zumindest im Bereich des Donorüberschusses nicht vorliegen, zum Unterschied vom entsprechenden BCl_3 -System.

Wie das Leitfähigkeitsdiagramm zeigt, erfolgt die Ionisation



erst bei Donorüberschuß, entsprechend den schwachen Cl^- -Donoreigenschaften des Ph_2POCl , die nicht genügen, um beim schwächeren Cl^- -Akzeptor BCl_3 eine analoge Ionisation hervorzurufen^{6, 15}.

Die Reihung des Ionisationsvermögens der Phosphorylverbindungen ist gegenüber Antimon(V)chlorid dieselbe wie gegenüber Bor(III)chlorid, doch ist ersteres schwerer ionisierbar. Dies ist einerseits auf die relativ hohe Festigkeit der $Sb-Cl$ -Bindung und andererseits auf das verhältnismäßig höhere Koordinationsvermögen des Bor(III)chlorids gegenüber Sauerstoffdonoren zurückzuführen. Die Ergebnisse stehen im Einklang sowohl mit den Vorstellungen der koordinativ bedingten Ionisation kovalenter Bindungen als auch mit der höheren Chloridionenaffinität des $SbCl_5$ im Vergleich zu derjenigen des BCl_3 in $POCl_3$ und $PhPOCl_2$ ¹⁵⁻¹⁸.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

¹⁵ V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag Wien-New York 1968.

¹⁶ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

¹⁷ M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

¹⁸ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 276 (1961).