

## Die Ionisation von Eisen(III)-chlorid durch aprotische Donoren in Nitrobenzol und in 1,2-Dichloräthan\*

Von

V. Gutmann und K. H. Wegleitner

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Juni 1970)

$\text{FeCl}_3$  gibt in 1,2-Dichloräthan (*DÄ*) eine nicht leitende und in Nitrobenzol (*NB*) eine schwach leitende Lösung zufolge geringer Autokomplexbildung. Bei Zusatz von aprotischen Donoren (*D*), wie Benzonitril (*BN*), Acetonitril (*AN*), 1,2-Propanediolcarbonat (*PDC*), Diäthyläther (*Et<sub>2</sub>O*), Dimethylformamid (*DMF*), Dimethylsulfoxid (*DMSO*), Pyridin (*py*) erfolgt zunächst Bildung des Adduktes und im Überschuß der Donoren Autokomplexbildung unter Bildung des Tetrachloroferrates. Mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*) erfolgt keine Autokomplexbildung, sondern Ionisation unter Bildung nicht koordinierter Chloridionen. Auch bei hohem Angebot an *DMSO* erfolgt analoge Ionisation.

*Ionization of  $\text{FeCl}_3$  by Aprotic Donors in Nitrobenzene and in 1,2-Dichloroethane*

$\text{FeCl}_3$  gives in dichloroethane (*DÄ*) a non-conducting solution, while in nitrobenzene (*NB*) some autocomplex formation takes place. Addition of aprotic donors, such as benzonitrile (*BN*), acetonitrile (*AN*), propanediol-1,2-carbonate (*PDC*), diethyl ether (*Et<sub>2</sub>O*), dimethylformamide (*DMF*), dimethylsulfoxide (*DMSO*), or pyridine (*py*) to the *NB*-solution leads to the formation of adducts followed by autocomplex formation (formation of tetrachloroferrates). With hexamethylphosphoric triamide (*HMPT*) ionization of the adduct takes place with formation of uncoordinated chloride ions. With excess of *DMSO* also chloride ions are formed.

### Einleitung

Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Ionisation kovalenter Verbindungen durch Neutralendonoren erfolgen kann. Vor allem auf Grund konduktometrischer Titrationsen von ionisierbarem Substrat mit Neutralendonoren

\* Herrn Professor Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

in Lösung von Nitrobenzol ergab sich, daß Adduktbildung, Ionisation und Autokomplexbildung sich überlagern können, wobei letztere bei Verbindungen mit mehreren ionisierbaren Anionen möglich ist<sup>1-4</sup>. Eisen(III)chlorid ist — wie schon bekannt — in Triäthylphosphat<sup>5</sup>, *TMP*<sup>6</sup>, *PDC*<sup>7</sup>, *DMA*<sup>8, 9</sup> und möglicherweise auch in  $\text{POCl}_3$ <sup>5, 8</sup> zur Autokomplexbildung befähigt. Während verschiedene Halogenide von d-Elementen in *NB* nichtleitende Lösungen geben, ist die Lösung von  $\text{FeCl}_3$  schwach leitend; in *DÄ* leitet  $\text{FeCl}_3$  hingegen den elektrischen Strom nicht. Dieses Lösungsmittel hat den Vorteil, daß in ihm UV-Spektren aufgenommen werden können.

### Experimenteller Teil

1,2-Dichloräthan wurde über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknet, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und anschließend über  $\text{CaH}_2$  am Rückfluß gekocht und über eine Füllkörperkolonne abdestilliert ( $\kappa = 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Nitrobenzol wurde chromatographisch über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt und dann über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und anschließend über Molekularsieve im Vak. fraktioniert ( $\kappa = 3 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

*HMPT* wurde über  $\text{BaO}$  am Rückfluß gekocht, destilliert und durch anschließende zweimalige fraktionierte Destillation im Vak. über Molekularsieve gereinigt ( $\kappa = 6 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Pyridin wurde durch fraktionierte Destillation über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt und in Molekularsieve entwässert ( $\kappa = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

*DMF* und *DMSO* wurden durch mehrmalige fraktionierte Vakuumdestillation über  $\text{CaH}_2$  gereinigt. *DMF*:  $\kappa = 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; *DMSO*:  $\kappa = 4 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

*PDC* wurde einige Tage im Vak. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde bei einem Rücklaufverhältnis von 1:25 über eine 1m-Vigreuxkolonne fraktioniert ( $\kappa = 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Acetonitril (*AN*) und Benzonitril (*BN*) wurden über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Molekularsieve (Linde A4) fraktioniert ( $\kappa = 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Eisen(III)chlorid wurde im Chlorstrom umsublimiert. Als Leitfähigkeitszelle diente ein thermostatisierbares zylindrisches Doppelmantelgefäß mit einsetzbaren blanken Platinblechelektroden. Die Messungen erfolgten bei  $25 \pm 0,1^\circ \text{ C}$  mit einer Philips Meßbrücke Type PR 9501 bei 1000 Hz. Die spektrophotometrischen Messungen wurden in Quarzküvetten (1 und 10 mm Schichtdicke) an einem Zeiss PMQ-II-Photometer durchgeführt.

<sup>1</sup> V. Gutmann und J. Imhof, Mh. Chem. **101**, 1 (1970).

<sup>2</sup> V. Gutmann und H. Czuba, Mh. Chem. **100**, 708 (1969).

<sup>3</sup> V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **100**, 2048 (1969).

<sup>4</sup> U. Mayer und V. Gutmann, Mh. Chem. **101**, 997 (1970).

<sup>5</sup> W. D. Meek und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4322 (1961).

<sup>6</sup> V. Gutmann und G. Hampl, Mh. Chem. **94**, 830 (1963).

<sup>7</sup> V. Gutmann und W. K. Lux, Mh. Chem. **98**, 276 (1967).

<sup>8</sup> R. S. Drago, R. L. Carlson und K. F. Purcell, Inorg. Chem. **4**, 15 (1965).

<sup>9</sup> R. S. Drago und K. F. Purcell, Non-Aqueous Solvents Systems (Ed. T. C. Waddington), Acad. Press London-New York, 1965.

## Ergebnisse

Alle untersuchten Lösungen sind schwach gelb gefärbt. Das Absorptionsspektrum von  $\text{FeCl}_3$  in  $D\ddot{A}$  weist im Bereich von 300–400 nm ein einziges Absorptionsmaximum bei 350 nm auf, welches durch das Addukt

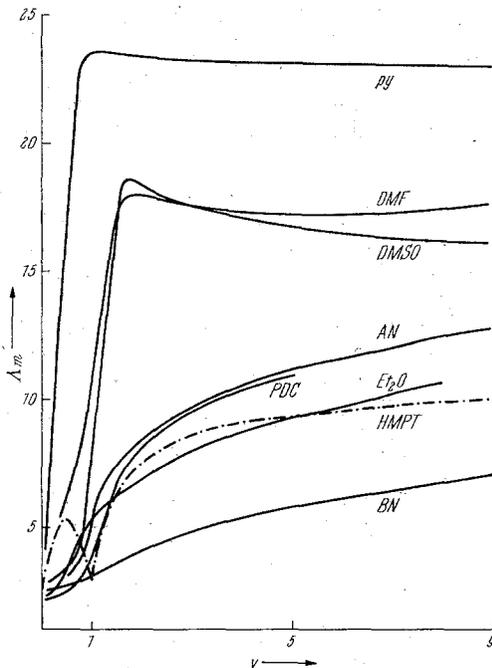


Abb. 1. Konduktometrische Titrationsen von  $\text{FeCl}_3$  mit Neutralendonoren ( $D$ ) in  $NB$ ;  $c_{\text{FeCl}_3} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$

bedingt ist<sup>10</sup>. Bei Zusatz eines Donors tritt im Absorptionsspektrum meist Aufspaltung in zwei Maxima bei 316 nm und 363 nm ein. Dieses Spektrum entspricht dem des Tetrachloroferrations. Bei weiterer Donorzugabe bleibt das  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum erhalten, nur mit sehr starken Donoren wie  $py$  oder  $DMSO$  verschwindet das für  $[\text{FeCl}_4]^-$  charakteristische Spektrum. Etwas anders verhält sich der starke Donor  $HMPT$ , mit dem bis zum äquimolaren Verhältnis ( $v = HMPT/\text{FeCl}_3 = 1$ ) nur das dem Addukt entsprechende Spektrum auftritt. Auch bei höherem  $HMPT$ -Angebot wird das Spektrum von  $[\text{FeCl}_4]^-$  nicht beobachtet.

Wird zu in  $NB$  gelöstem  $\text{FeCl}_3$   $HMPT$  zugesetzt, so tritt bei  $v = 0,5$  ( $v = D/\text{FeCl}_3$ ) ein Leitfähigkeitsmaximum, bei  $v = 1$  ein scharfes

<sup>10</sup> V. Gutmann, in Halogen Chemistry (Ed. V. Gutmann), Acad. Press London-New York, Vol. 2, p. 416.

Minimum und bei  $v = 1$  bis 3 starke Leitfähigkeitszunahme auf (Abb. 2). Bei höheren Donorzugaben verflacht die Kurve zusehends.

In  $D\ddot{A}$  als Lösungsmittel tritt das Maximum bei  $v = 0,5$  nicht auf. Bis zu  $v = 1$  erfolgt keine nennenswerte Leitfähigkeitszunahme, diese tritt erst bei  $HMPT$ -Überschuß ( $v > 1$ ) auf (Abb. 2). In Abb. 5 sind die Spektren der bei der Titration mit  $HMPT$  entstehenden Lösungen aufgezeichnet. Zugabe von  $HMPT$  zu einer Lösung von  $FeCl_3$  in  $D\ddot{A}$  äußert

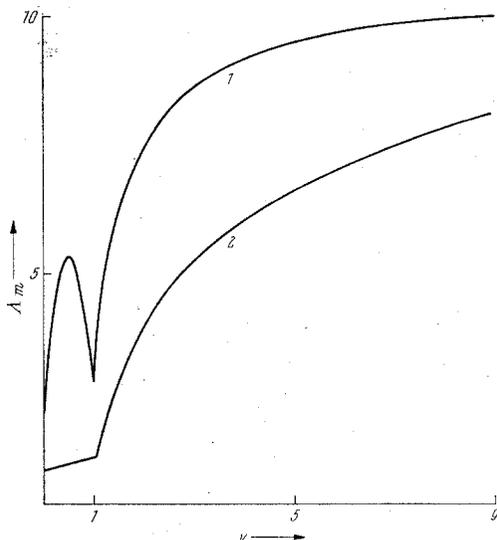


Abb. 2. Konduktometrische Titrationsen von  $FeCl_3$  mit  $HMPT$  in  $NB$  (Kurve 1) und  $D\ddot{A}$  (Kurve 2),  $c_{FeCl_3} = 8 \cdot 10^{-3}$  Mol/l

sich durch Verschiebung der Absorptionsbanden zu kürzeren Wellenlängen und durch stärker verringertes Absorptionsvermögen der entstehenden Species.

Bei der Titration mit  $DMSO$  steigt die Leitfähigkeit bis  $v = 0,6$  nur wenig, darüber, bis  $v \sim 1,7$ , stark an und nimmt schließlich bei weiterem  $DMSO$ -Zusatz schwach ab (Abb. 1). Mit Pyridin (Abb. 3) nimmt die Leitfähigkeit im Bereich des Eisen(III)chloridüberschusses bei Donorzusatz sofort stark zu und erreicht bei  $v = 0,9$  ihren höchsten Wert ( $\lambda_m = 23,5 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$ ). Bei Donorüberschüssen bis  $v = 10$  bleibt dieser Leitfähigkeitswert nahezu konstant. An zwei weiteren in  $D\ddot{A}$  aufgenommenen Leitfähigkeitstitrationskurven zeigt sich jedoch eine ziemliche Leitfähigkeitsabnahme mit steigenden Pyridinüberschüssen ( $v \sim 100$  und  $v \sim 2000$ ) (Abb. 3). Mit  $DMF$  erhält man Leitfähigkeitszunahme bis  $v = 1,7$ , darüber tritt wieder schwache Abnahme ein (Abb. 1). Die Leitfähigkeitskurven mit schwächeren Donoren wie  $Et_2O$ ,

*PDC*, *AN* und *BN* (Abb. 1) weisen ihren stärksten Anstieg im Bereich von  $v = 1$  auf.

### Diskussion

Die Leitfähigkeitstitrationskurven machen ersichtlich, daß in den untersuchten Systemen z. T. recht beträchtliche Ionenbildung erfolgt.

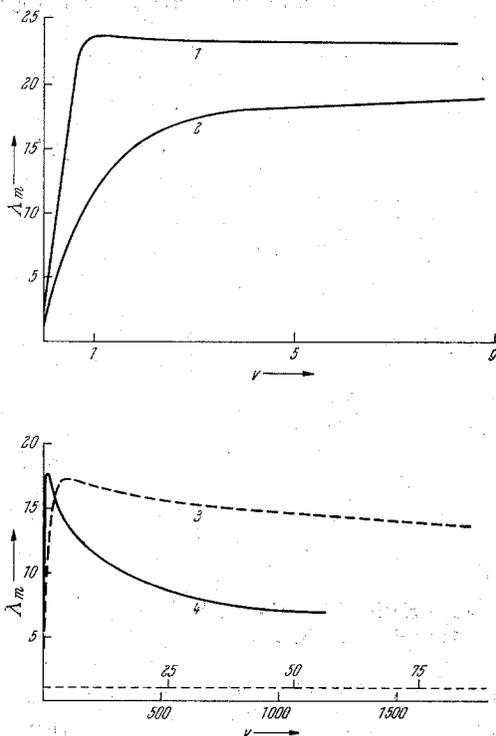


Abb. 3. Konduktometrische Titrations von  $\text{FeCl}_3$  mit *py* in *NB* (Kurve 1) und in *DÄ* (Kurven 2, 3 und 4),  $c_{\text{FeCl}_3} = 8 \cdot 10^{-3}$  Mol/l

Mit Ausnahme des *HMPT* läßt sich das Ausmaß der Ionisation in qualitative Beziehung zur Donorzahl<sup>11</sup> der verwendeten Donorlösungsmittel setzen.

Das Leitfähigkeitsmaximum in *NB* bei  $\text{HMPT}/\text{FeCl}_3 = 0,5$  kann auf weitgehende Autokomplexbildung zurückgeführt werden, welche in Abwesenheit des Donors nur in geringem Umfang erfolgt. Das Kation scheint durch *NB* stabilisiert zu sein:



<sup>11</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Rev. Chim. Min. 3, 941 (1967).

Im Bereich von  $v = 0,5$  bis 1 werden die zunächst autokomplex gebildeten Ionen durch das neu hinzutretende *HMPT* weitgehend zum neutralen, nicht leitenden Addukt abgebaut.

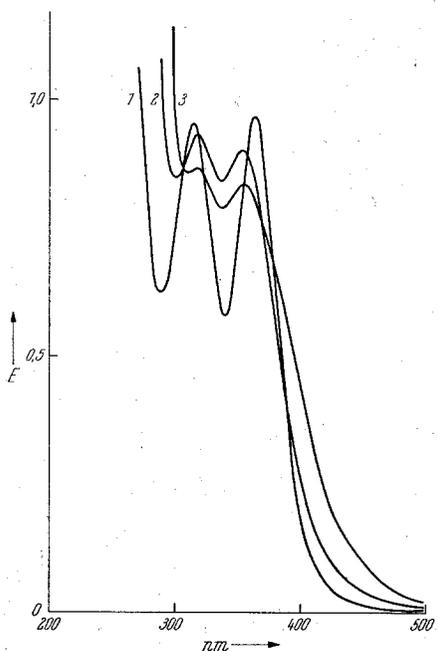
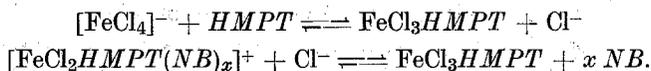
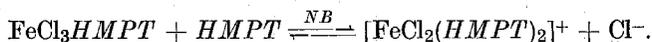


Abb. 4. UV-Absorptionsspektren von  $\text{FeCl}_3$  und *py* in *DÄ* ( $c_{\text{FeCl}_3} = 1,66 \cdot 10^{-3}$  Mol/l). Kurve 1:  $v = 10$ ; Kurve 2:  $v = 100$ ; Kurve 3:  $v = 2125$

Erst bei weiterer *HMPT*-Zugabe erfolgt Ionisation unter Bildung nicht koordinierter Chloridionen.



Obwohl die entstehenden Chloridionen durch das Donorlösungsmittel nur schwach solvatisiert werden<sup>12</sup>, sind sie bei Gegenwart von *HMPT* nicht in der Lage, mit vorhandenem Addukt  $[\text{FeCl}_4]^-$  zu bilden. In *DÄ* (Abb. 2) bleibt die Autokomplexbildung aus, es entsteht bei  $v < 1$  lediglich das nichtleitende Addukt, welches im Bereich des Donorüberschusses ebenso wie in *NB* bei  $v > 1$  ionisiert wird. Der bei höheren Molverhältnissen stärkere Anstieg der Kurve in *DÄ* (Abb. 2) ist auf die durch

<sup>12</sup> V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer-Verlag: Wien-New York 1968, p. 127.

*HMPT*-Zugabe erfolgende stärkere Erhöhung der *DEK* der Lösung in *DÄ* als in *NB* zurückzuführen. Sowohl in *NB* als auch in *DÄ* als Lösungsmittel erfolgt schon bei geringen Pyridinzusätzen erhebliche Autokomplexbildung, wie sich aus der Anwesenheit des dem  $[\text{FeCl}_4]^-$  entsprechenden Spektrums und dem starken Leitfähigkeitsanstieg ergibt. Mit steigendem Pyridinangebot tritt die Autokomplexbildung teilweise

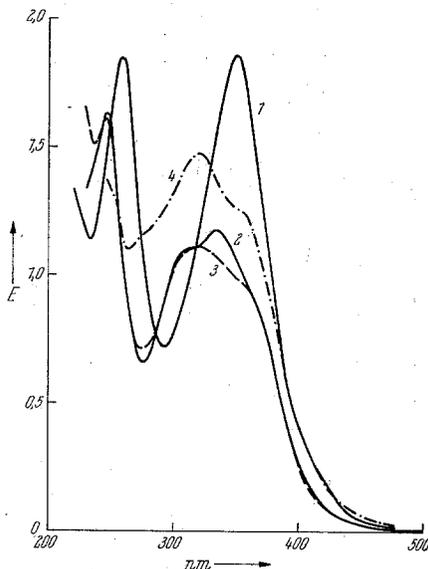
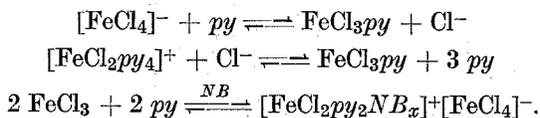


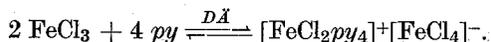
Abb. 5. UV-Absorptionsspektren von  $\text{FeCl}_3$  und *HMPT* in *DÄ* und in reinem *HMPT* ( $c_{\text{FeCl}_3} = 2,3 \cdot 10^{-3}$  Mol/l). Kurve 1:  $\text{FeCl}_3$  in *DÄ*; Kurve 2:  $\text{FeCl}_3$  in *DÄ*,  $v = 0,8$ ; Kurve 3:  $\text{FeCl}_3$  in *DÄ*,  $v = 8,7$ ; Kurve 4:  $\text{FeCl}_3$  in reinem *HMPT*

zugunsten des neutralen Adduktes zurück, wie die Leitfähigkeitsabnahme und das Zurücktreten des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrums zeigt (Abb. 4).

Da der maximale Wert der Leitfähigkeit in *NB* schon bei  $v = 1$ , in *DÄ* aber erst bei  $v \sim 4$  erreicht wird, ist zu folgern, daß in *NB* die Stabilisierung des Kations unter Mitwirkung des letzteren erfolgt.



In *DÄ* ist das Addukt stabiler als in *NB*, da zur Stabilisierung des Kations nur *py* und nicht *DÄ* befähigt sein dürfte:

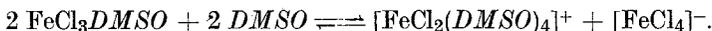


Auch in reinem Pyridin liegt  $\text{FeCl}_3$  teilweise autokomplex vor, da die Leitfähigkeit höher ist als in *NB*, welches eine höhere *DEK* besitzt (Tab. 1).

Tabelle 1. Molare Leitfähigkeiten von  $\text{FeCl}_3$  in einigen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	<i>DN</i>	<i>DEK</i>	$c_{\text{FeCl}_3}$ (Mol/l)	$\lambda_m$ ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$ )
<i>DA</i>	0	10,1	$2,55 \cdot 10^{-3}$	0,57
<i>NB</i>	4,4	34,8	$7,94 \cdot 10^{-3}$	2,16
<i>py</i>	33,1	12,3	$6,7 \cdot 10^{-3}$	5,08

Es ist bekannt, daß  $\text{FeCl}_3$  in *DMSO* hauptsächlich  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ ,  $[\text{FeCl}(\text{DMSO})_5]^{2+}$  und solvatisierte Chloridionen bildet<sup>6, 13, 14</sup>. Auch bei großen Chloridionenangeboten erfolgt keine Bildung von  $[\text{FeCl}_4]^-$ , was durch das starke Solvationsvermögen dieses Lösungsmittels für Anionen bedingt ist<sup>15, 16</sup>. Die Leitfähigkeitstitration in *NB* (Abb. 1) und die Absorptionsspektren zeigen, daß bei geringem *DMSO*-Angebot zunächst die Bildung eines Adduktes erfolgt und erst bei  $v \approx 1$



In reinem *DMSO* liegen außerdem  $[\text{FeCl}(\text{DMSO})_5]^{2+}$ -Kationen vor<sup>14</sup>.

Mit den Donorlösungsmitteln *DMF*, *Et\_2O*, *PDC*, *AN* und *BN* bildet  $\text{FeCl}_3$  in *NB* ebenfalls Autokomplexe;  $[\text{FeCl}_4]^-$  ist in allen diesen Lösungsmitteln stabil. Das Ausmaß der Autokomplexbildung bei  $v = 3$  steigt in folgender Reihenfolge:  $\text{BN} < \text{Et}_2\text{O} < \text{PDC} \approx \text{AN} < \text{DMF}$ .

Dies entspricht mit Ausnahme des *Et\_2O* etwa den Donizitäten der Neutralendonoren. Das wesentlich geringere Leitvermögen von *HMPPT*, als auf Grund der Donizität zu erwarten wäre, ist auf das grundsätzlich andersartige Verhalten desselben zurückzuführen. Nur bei  $v < 1$  ist Autokomplexbildung mit *HMPPT* nachweisbar und die Leitfähigkeiten bei  $v > 1$  gehen ausschließlich auf die nur teilweise erfolgende Ionisation unter Bildung von Chloridionen zurück. Mit allen anderen Donorlösungsmitteln ist die Leitfähigkeit hingegen auf die Autokomplexbildung zurückzuführen. Nur mit den starken Donoren *DMSO* und *py* ist eine geringfügige Überlagerung der Autokomplexbildung durch Ionisation

<sup>13</sup> V. Gutmann und E. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1261 (1961).

<sup>14</sup> R. S. Drago, D. M. Hart und R. L. Carlson, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1900 (1965).

<sup>15</sup> U. Mayer und V. Gutmann, Mh. Chem. **101**, 912 (1970).

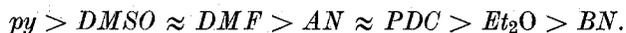
<sup>16</sup> R. Alexander, E. C. F. Ko, A. J. Parker und T. J. Broxtin, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5049 (1968).

festzustellen, wobei letztere mit steigendem Donorzusatz schwach zunimmt.

Demnach ist die Ionisierungstendenz der Neutralendonoren entsprechend ihren Donizitäten



während die Tendenz zur Autokomplexbildung des  $FeCl_3$  bei *py* am größten ist:



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