

Das Solvosystem Benzoylchlorid I: Die Bildung wasserfreier Chloride und ihr Verhalten in Benzoylchlorid

Von

V. Gutmann und H. Tannenberger

Mit 3 Abbildungen

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 31. Januar 1957)

Kristallwasserhaltige Chloride werden durch Erwärmen mit Benzoylchlorid vielfach entwässert, wobei flüchtiger Chlorwasserstoff und oberhalb 100° sublimierende Benzoesäure entstehen. Verschiedene Halogenide, Karbonate und Oxyde sowie Salze von Sauerstoffsäuren reagieren mit Benzoylchlorid zu wasserfreien Chloriden oder Oxychloriden. Die geringe Leitfähigkeit des Benzoylchlorids wird auf Eigenionisation unter Bildung von Benzoylium- und von Chloridionen zurückgeführt. Zahlreiche wasserfreie Chloride geben in Benzoylchlorid Elektrolytlösungen, wobei sie entweder saure oder basische Funktionen ausüben. Potentiometrische Titrations mit Hilfe von Molybdänelektroden zeigen das Stattfinden von Ionenreaktionen an. Ihre Ergebnisse werden zur Festlegung der relativen Basizität löslicher Chloride in Benzoylchlorid im Bezug auf Antimon(V)-chlorid ausgewertet.

1. Einleitung

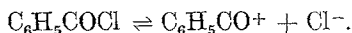
Benzoylchlorid wird vielfach zu Benzoylierungen sowie zu Chlorierungen in der organischen Chemie verwendet. Seine Eigenschaften als Chlorierungsmittel für anorganische Stoffe sowie als ionisierendes Lösungsmittel sind bisher nicht näher untersucht worden. In einer neueren Übersicht¹ ist unter 254 organischen Lösungsmitteln das Benzoylchlorid überhaupt nicht erwähnt. Auf der Suche nach einem wenig wasserempfindlichen Solvens vor allem für wasserfreie Chloride wurde nun

¹ A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick und E. E. Toops jr., Organic Solvents. New York: Intersci. Publ. Inc. 1955.

im Benzoylchlorid ein ionisierendes Lösungsmittel aufgefunden, das sich außerdem als Entwässerungs- und Chlorierungsmittel anwenden läßt.

Benzoylchlorid ist bei Normaldruck zwischen -1° und $+197^\circ$ eine wasserhelle und leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Seine Reizwirkung auf die Schleimhäute ist wesentlich geringer als die des Phosphoroxychlorids, so daß eine gefahrlose Handhabung ermöglicht ist. Da die bei Gegenwart von Wasser entstehende Benzoesäure durch Erwärmen auf über 100° absublimiert werden kann, stellt Benzoylchlorid ein Lösungsmittel dar, das es gestattet, ohne Verwendung geschlossener Apparaturen wasserfrei zu arbeiten.

Die geringe Leitfähigkeit des reinen Benzoylchlorids dürfte größtenteils auf Eigenionisation zurückzuführen sein, wobei Benzoyliumkationen und Chloridionen entstehen:



Vermutlich sind die Ionen in den Lösungen solvatisiert. Die Bildung des positiven Benzoyliumions² wird bei Benzoylierungsreaktionen angenommen.³ Seine Existenz ergibt sich auch aus Leitfähigkeitsmessungen der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSbCl}_6$ in Lösung von flüssigem Schwefeldioxyd^{4, 5} und dürfte sowohl in dieser Verbindung als auch im Benzoyliumtetrachlorogallat⁶ vorliegen. Diese Stoffe sollten in Lösung⁷ von Benzoyl-

Tabelle I. Physikalische Eigenschaften des Benzoylchlorids

Molgewicht	140,5
Schmelzpunkt	$-0,63^\circ$ ⁸
Siedepunkt/760 Torr	$+197^\circ$
Dichte bei 15°	1,2188
Molvolumen bei 25°	116,35
Brechungsindex n_D^{25}	1,5508
Dipolmoment in Benzol	3,32 ^{9, 10}
Dielektrizitätskonstante bei 0°	29,4 ¹¹
bei 25°	22,9 ¹¹
Eigenleitfähigkeit bei 20° in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$9 \cdot 10^{-8}$ ¹²
Kryoskopische Konstante	3,1 ⁴

² H. Burton und P. F. G. Praill, J. Chem. Soc. London 1951, 529.

³ H. Burton und P. F. G. Praill, Quart. Rev. Chem. Soc. London 6, 302 (1952).

⁴ F. Seel und H. Bauer, Z. Naturforsch. 2 b, 397 (1947).

⁵ F. Seel, Z. anorg. Chem. 252, 30, 39 (1944).

⁶ N. N. Greenwood und K. Wade, J. Chem. Soc. London 1956, 1527.

⁷ V. Gutmann, Svensk Kem. Tidskr. 68, 1 (1956).

⁸ C. R. Witschonke, Analyt. Chemistry 26, 562 (1954).

⁹ R. G. Kadesch und S. W. Weller, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1310 (1941).

¹⁰ G. T. O. Martin und J. R. Partington, J. Chem. Soc. London 1936, 1175.

¹¹ J. Errara, J. physique Radium (6) 5, 309 (1924); ref. Chem. Zbl. 1925 I, 1390.

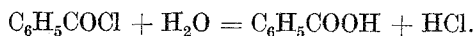
¹² A. Kailan, Mh. Chem. 53/54, 160 (1929), gibt $\kappa = 5,6 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm an.

chlorid ebenso wie Chloridionenakzeptoren (z. B. verschiedene wasserfreie Chloride, wie Antimon(V)-chlorid oder Aluminiumchlorid) Säuren im Solvosystem Phosphoroxychlorid darstellen, während Chloridionendonoren als Basen fungieren sollten.

Das *Mercksche* Produkt war eine wasserklare Flüssigkeit mit einer Leitfähigkeit $\kappa = 8 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm bei 20° . Nach einmaliger Destillation im Vak. über einer Kolonne erniedrigte sich diese auf $\kappa = 9 \cdot 10^{-8}$ rez. Ohm. Dieses Produkt wurde sowohl für Leitfähigkeitsmessungen, als auch für potentiometrische Untersuchungen verwendet, während für präparative Untersuchungen auch das Handelsprodukt ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

2. Die Entwässerung von Halogeniden mit Benzoylchlorid

Benzoylchlorid reagiert mit Wasser unter Bildung von Benzoesäure und flüchtigem Chlorwasserstoff:



Durch Erwärmen können beide Produkte leicht entfernt werden. Die Umsetzung kristallwasserhaltiger Stoffe mit Benzoylchlorid erwies sich als einfache Entwässerungsmethode für zahlreiche Chloride. Sie ist der Entwässerung mittels Carbonylchlorid und Thionylchlorid¹³ dadurch überlegen, daß die Entwässerungen bis 200° ohne Verwendung eines Bombenrohres ausführbar sind.

Das neue Entwässerungsprinzip eignet sich vor allem für diejenigen Chloride, die in Benzoylchlorid unlöslich sind. So entsteht aus dem blaugrünen $\text{CuCl}_2(\text{OH}_2)_2$ schon oberhalb 100° unter lebhafter HCl-Entwicklung das braungelbe, wasserfreie Salz, das nach dem Filtrieren mit Äther gewaschen und im Vak. von Solvensresten befreit werden kann. Ähnlich wird aus grünem $\text{NiCl}_2(\text{OH}_2)_6$ bei etwa 150° das gelbe wasserfreie Nickel(II)-chlorid und aus rosarotem $\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_6$ bei 130° das blaue, unlösliche wasserfreie Salz erhalten. Von den Chloriden der Erdalkalien werden Bariumchlorid und Strontiumchlorid leicht entwässert; hingegen bildet sich mit Magnesiumchlorid eine noch nicht näher untersuchte Verbindung.

Für präparative Zwecke kaum geeignet sind diejenigen Chloride, die in Benzoylchlorid löslich sind. Aus $\text{FeCl}_3(\text{OH}_2)_7$ entsteht eine blutrote Lösung, aus $\text{AlCl}_3(\text{OH}_2)_6$ eine braune Lösung, die nach längerem Erwärmen wasserfrei sind. Durch Abdampfen des Lösungsmittels können die wasserfreien Chloride nicht erhalten werden, da sie einerseits mit dem Solvens definierte Verbindungen geben (Chlorometallate) und

¹³ H. Hecht, Z. anorg. Chem. **254**, 37 (1947).

andererseits bei der Destillation Verharzungsprodukte entstehen (siehe Abschnitt 4).

Niedere Chloride, z. B. $\text{FeCl}_2(\text{OH}_2)_4$ oder $\text{SnCl}_2(\text{OH}_2)_2$, können nicht wasserfrei erhalten werden, da sie teilweise als höherwertige Chloride in Lösung gehen.

Da auch Bromide und Jodide vielfach zu Chloriden umgesetzt werden, können auch diese zur Herstellung wasserfreier Chloride mittels Benzoylchlorid verwendet werden. Dabei bilden sich Benzoylbromid bzw. Benzoyljodid, die in Benzoylchlorid löslich sind und daher durch Filtrieren abgetrennt werden können.

In jedem einzelnen Fall sollte man sich aber von der Leistungsfähigkeit dieser Methode vorher überzeugen.

3. Löslichkeiten wasserfreier Chloride in Benzoylchlorid

Einige qualitative Löslichkeitsangaben sind in Tabelle 2 enthalten. Demnach sind unter den löslichen Chloriden vor allem solche anzutreffen, die in wässriger Lösung unbeständig sind, während typische Ionenkristalle, wie Alkalichloride, in Benzoylchlorid unlöslich sind.

Tabelle 2. Löslichkeiten in Benzoylchlorid

leitend	Löslich		Wenig löslich	Praktisch unlöslich
	kaum	oder nicht leitend		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$		PCl_3	$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	LiCl
AlCl_3		AsCl_3	AgCl	NaCl
FeCl_3		SbCl_3	AuCl_3	KCl
TeCl_4		SiCl_4	SrCl_2	NH_4Cl
TiCl_4		SOCl_2	ZnCl_2	CsCl
ZrCl_4		SO_2Cl_2	CdCl_2	MgCl_2
SnCl_4		POCl_3	HgCl_2	BaCl_2
PCl_5		VOCl_3	MnCl_2	SrCl_2
SbCl_5		CrO_2Cl_2	CoCl_2	CuCl_2
NbCl_5		$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	NiCl_2	CeCl_3
TaCl_5				BiCl_3

4. Mit Benzoylchlorid Verbindungen bildende Halogenide

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die bekannten Verbindungen zwischen Halogeniden und Benzoylchlorid. Sie werden größtenteils als Benzoyliumsalze aufzufassen sein. Die in der Literatur angegebenen Verbindungen des Aluminiumbromids und Magnesiumbromids dürften wegen der Umsetzung der Bromide zu Chloriden keinesfalls im reinen Zustand erhalten worden sein.

Tabelle 3. Verbindungen von Benzoylchlorid mit Metallhalogeniden

Halogenid	Zusammensetzung	Farbe	Schmp.	Eigenschaften und Literaturhinweise
AlCl ₃	1 : 1	gelb	93°	löslich in Benzol und CS ₂ ^{14, 15}
AlBr ₃	1 : 1		90°	¹⁵ ; Dipolmoment in Benzol: 8,92 ¹⁶
FeCl ₃	1 : 1	rot		¹⁷
TiCl ₄	1 : 1	gelb	63°	löslich in CS ₂ ^{18, 19}
SbCl ₅	1 : 1	weiß		schwer löslich in CCl ₄ ²⁰
MgBr ₂	1 : 1	weiß		²¹
GaCl ₃	1 : 1		46,5°	Schmelze gut leitend ^{6, 22}

5. Benzoylchlorid als Chlorierungsmittel

Benzoylchlorid wird für Chlorierungen in der organischen Chemie verwendet; aber auch die Bildung von Metallchloriden ist bekannt. Zur Umsetzung befähigt sind gewisse Metalloxyde, z. B. Quecksilber(II)-oxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd²², wobei die Umsetzung ziemlich heftig erfolgt und gleichzeitig die entsprechenden Metallbenzoate gebildet werden sollen. Metallchloride entstehen auch bei der Umsetzung von Karbonaten mit Benzoylchlorid; Barium- und Kaliumkarbonat reagieren träge, Zink- oder Kalziumkarbonat lebhaft unter Entbindung von Kohlendioxyd²². Bei höherer Temperatur werden auch die Karbonate von Kupfer und Blei umgesetzt. Des weiteren sind Reaktionen von Nitraten, Fluoriden sowie von Halogenwasserstoffen beobachtet worden.

Während man sich bei den bisherigen Untersuchungen in erster Linie für das organische Reaktionsprodukt interessierte, wird im folgenden gezeigt, daß Chlorierungen mit Benzoylchlorid auch für die anorganische Chemie von Interesse sind, da wasserfreie Chloride oder Oxychloride gebildet werden. Die chlorierenden Eigenschaften des Benzoylchlorids sind nämlich denen des Thionylchlorids²³ sehr ähnlich, doch besitzt es gegenüber letzterem den Vorteil eines höheren Siedepunktes.

¹⁴ R. E. Wilson und E. W. Fuller, Ind. Eng. Chem. 14, 406 (1922).

¹⁵ B. Menshutkin, Chem. Zbl. 1911 I, 481.

¹⁶ H. Ulich und W. Nespital, Angew. Chem. 44, 750 (1931). — J. Boeseken, Rec. trav. chim. Pays-bas 22, 315 (1903).

¹⁷ A. Bertrand, Bull. soc. chim. France (2) 34, 631 (1881).

¹⁸ N. M. Cullimone, S. J. Chard und D. M. Leysdon, J. Chem. Soc. London 1952, 4106.

¹⁹ H. Meerwein und H. Maier-Hüser, J. prakt. Chem. (2) 134, 51 (1934).

²⁰ B. Menshutkin, Chem. Zbl. 1906 II, 1720.

²¹ H. Ulich und G. Heyne, Z. physik. Chem., Abt. B 49, 284 (1941).

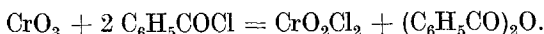
²² B. Lachowics, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2993 (1885).

²³ H. Hecht, G. Jander und H. Schlapmann, Z. anorg. Chem. 254, 255 (1947).

Tabelle 4. Beispiele für mit Benzoylchlorid reagierende anorganische Stoffe

Reaktant	Reaktionsprodukt(e)	Bemerkungen
Ag ₂ O	AgCl, (ArCO) ₂ O	vollständiger Umsatz ²⁴
HgO	HgCl ₂ , (ArCO) ₂ O	²⁴
CaO	CaCl ₂ , (ArCO) ₂ O	teilweiser Umsatz ²⁴
AgNO ₃	AgCl, ArCOONO ₂	bei — 15° ²⁵ ; siehe ²⁶
PbNO ₃	PbCl ₂ , (ArCO) ₂ O, NO ₂ , O ₂	²⁷
KNO ₃	KCl, (ArCO) ₂ O, NOCl, Cl ₂	²⁸
AgF	AgCl, ArCOF	²⁸
ZnF ₂	ZnCl ₂ , ArCOF	²⁸
NH ₃	Benzamid	²⁹
H ₂ S	gelbrote Flüssigkeit	³⁰
HBr	HCl, ArCOBr	bei 100° ³¹
HJ	HCl, ArCOJ	bei 20° ³¹

Unbekannt war vor allem das Verhalten von Oxyden und Salzen von Oxysäuren der Übergangselemente. Sie reagieren meist leicht mit Benzoylchlorid. So entsteht aus Chrom(VI)-oxyd Chromylchlorid:



Gießt man Benzoylchlorid auf nur wenige Gramm Chromtrioxyd, so erfolgt unter Feuererscheinung eine explosionsartige Umsetzung. Werden aber kleinere Mengen CrO₃ anteilsweise in Benzoylchlorid unter Rühren eingetragen, so entsteht eine orangefarbene Lösung. Gelegentlich kommt es unmittelbar nach der Zugabe des festen Oxyds zu sichtbarer Umsetzung unter Lichterscheinung, aber nur unter geringfügiger Erwärmung, wobei die gelben Dämpfe des Chromylchlorids wahrnehmbar werden. Durch Destillation unter Normaldruck kann dieses zusammen mit etwas Benzoylchlorid von dessen Hauptmenge abgetrennt werden, während der Rückstand harzartige Produkte enthält.

Sowohl aus Vanadin(V)-oxyd als auch aus Alkalinanadaten entsteht eine gelbe Lösung, die Vanadinoxytrichlorid enthält. Dieses konnte

²⁴ A. Mc.Gookin und H. Page, J. Chem. Soc. London 1951, 2769.

²⁵ F. Francis, J. Chem. Soc. London 89, 1 (1906); Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3798 (1906).

²⁶ B. Lachowics, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1282 (1884).

²⁷ O. Diels und H. Okada, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 3335 (1911).

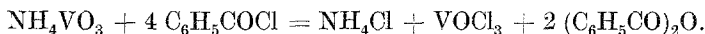
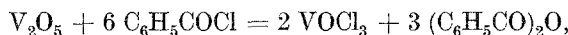
²⁸ M. Meslans und F. Girardet, C. r. acad. sci., Paris 122, 239 (1896); Bull. soc. chim. France (3) 15, 878 (1896).

²⁹ F. Wöhler und J. Liebig, Ann. Chem. 3, 268 (1832).

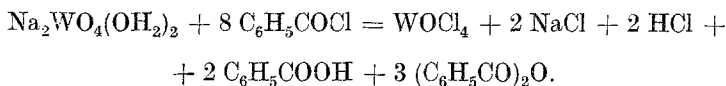
³⁰ E. W. Borgeson und J. A. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. 51, 1455 (1929).

³¹ H. Staudinger und E. Anthes, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1423 (1913).

durch Destillation nicht vollständig vom Benzoylchlorid getrennt werden.



Aus Wolfram(VI)-oxyd entsteht eine orangerote Lösung, die Wolframoxytetrachlorid enthalten dürfte. Auch wasserhaltiges Alkaliwolframat kann vollständig umgesetzt werden:



1 g Natriumwolframat wurde mit 150 ccm Benzoylchlorid am Rückflußkühler erhitzt, wobei Chlorwasserstoff und Benzoesäure entwickelt wurden. Aus der zunächst goldgelben, später dunkelroten Lösung setzte sich ein weißer Bodenkörper ab, der nach dem Filtrieren und Trocknen röntgenographisch als Kochsalz identifiziert wurde. Seine Menge entsprach vollständiger Umsetzung nach obiger Gleichung. Die Trennung des Wolframoxychlorids von Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid gelang nicht durch Destillation, da dabei Verharzungsprodukte festgestellt wurden.

Aus den Oxyden des Titans, Zirkoniums, Niobs und Tantals entstehen auch in der Hitze bei nur geringer Reaktionsgeschwindigkeit die gefärbten Lösungen der betreffenden höchsten Chloride. Auch Aluminiumoxyd geht teilweise als Aluminiumchlorid in Lösung. Des weiteren wurde beobachtet, daß Molybdän- und Uranoxyd tief gefärbte Lösungen geben. Eine systematische Untersuchung wäre ohne Zweifel von Interesse.

6. Das Leitvermögen der Lösungen von Chloriden

Es ist lediglich bekannt, daß die Lösung des Eisen(III)-chlorids „relativ gut“, diejenigen von Antimon(III)-chlorid und Magnesiumbromid nur schwach leiten³²; außerdem ist die Leitfähigkeit des Phosphor-pentachlorids in Benzoylchlorid untersucht worden³³. Es wurde nun eine Anzahl von Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen wasserfreier Chloride ausgeführt (Tabelle 5).

Zahlreiche Lösungen sind gefärbt. In ihnen dürften Benzoyliumkationen und Chlorometallatanionen vorliegen. Unter den Chloriden, die in Lösung von Benzoylchlorid den elektrischen Strom leiten, befinden sich in erster Linie solche, die in Wasser unbeständig sind. Das Verhalten ihrer Lösungen und ihr Reaktionsvermögen ist daher von besonderem Interesse.

³² L. Kahlenberg und A. T. Lincoln, J. Physic. Chem. **3**, 19 (1899).

³³ D. S. Payne, J. Chem. Soc. London 1953, 1052.

Tabelle 5. Leitvermögen der Lösungen wasserfreier Chloride in Benzoylchlorid bei 20°

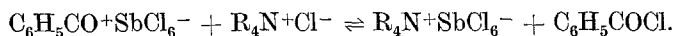
Chlorid	Farbe der Lösung	Mole/l	Spez. Leitfähigkeit (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
Tetraäthylammoniumchlorid . .	farblos	0,0198	3,09 · 10 ⁻⁴
Quecksilber(II)-chlorid	farblos	0,0075	3,15 · 10 ⁻⁶
Aluminiumchlorid	gelb	0,0075	4,14 · 10 ⁻⁵
Eisen(III)-chlorid	rot ³⁴	0,0075	1,34 · 10 ⁻⁴
Arsen(III)-chlorid	gelb	0,010	1,20 · 10 ⁻⁷
Antimon(III)-chlorid	gelb	0,0075	7,37 · 10 ⁻⁶
Thionylchlorid	farblos	0,01	1,40 · 10 ⁻⁷
Sulfurylchlorid	farblos	0,01	9,6 · 10 ⁻⁶
Titan(IV)-chlorid	leuchtend gelb	0,0126	1,58 · 10 ⁻⁶
Zirkonium(IV)-chlorid	dunkelbraun ³⁴	0,01	6,34 · 10 ⁻⁶
Zinn(IV)-chlorid	gelb	0,0075	3,80 · 10 ⁻⁶
Tellur(IV)-chlorid	schwarzbraun ³⁴	0,05	9,10 · 10 ⁻⁶
Phosphor(V)-chlorid	farblos	0,041	3,43 · 10 ⁻⁵
Antimon(V)-chlorid	schwarzbraun ³⁴	0,0075	2,13 · 10 ⁻⁴
Niob(V)-chlorid	schwarzbraun ³⁴	0,0075	1,58 · 10 ⁻⁵
Tantal(V)-chlorid	schwarzbraun ³⁴	0,0075	9,10 · 10 ⁻⁶
Phosphoroxychlorid	farblos	0,01	9,70 · 10 ⁻⁶

7. Säuren und Basen

Das Leitvermögen der Lösungen der Chloride ist darauf zurückzuführen, daß letztere entweder Chloridionen in die Lösung entsenden oder aber vom Solvens solche akzeptieren³⁵. Im ersten Falle üben sie basische Funktionen aus (Chloridionendonator³⁵, wodurch die Konzentration der Solvensanionen erhöht wird), im zweiten Fall fungieren sie als Säuren im Solvosystem Benzoylchlorid.

Zur Feststellung der jeweils vorherrschenden Funktion wurde die potentiometrische Methode herangezogen, nachdem beobachtet worden war, daß beim Hinzufügen von Tetraäthylammoniumchlorid zu einer Lösung von Antimon(V)-chlorid beim Überschreiten des Molverhältnisses 1:1 die schwarzbraune Farbe in Bläßgelb übergeht, also eine Reaktion stattfindet. Dieselben Erscheinungen wurden bei der Titration der Lösungen des Niob(V)-chlorids und des Tantal(V)-chlorids mit Tetraäthylammoniumchloridlösung festgestellt, was wegen der Bildung der noch nicht beschriebenen Hexachloroniobate und Hexachlorotantalate von Interesse ist.

Die Verbindung C₆H₅COSbCl₆ enthält das Benzoyliumion. Es fungiert demnach Antimon(V)-chlorid als Säure, während Tetraäthylammoniumchlorid basische Funktionen ausübt:

³⁴ Bei hoher Verdünnung gelb.³⁵ V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem. 203, 250 (1953).

Ähnlich wie in Phosphoroxychlorid³⁶ und Thionylchlorid³⁷ konnten mit Hilfe einer Molybdänelektrode reproduzierbare Potentialeinstellungen erreicht werden. Für die potentiometrischen Untersuchungen wurde mit einer gebremsten Bezugslektrode mit praktisch verhinderter Diffusion gearbeitet und die Potentialdifferenz mit einem Röhrenvoltmeter gemessen.

Bei der potentiometrischen Verfolgung der Umsetzung von Tetraäthylammoniumchlorid mit Antimon(V)-chlorid erfolgt im Äquivalenz-

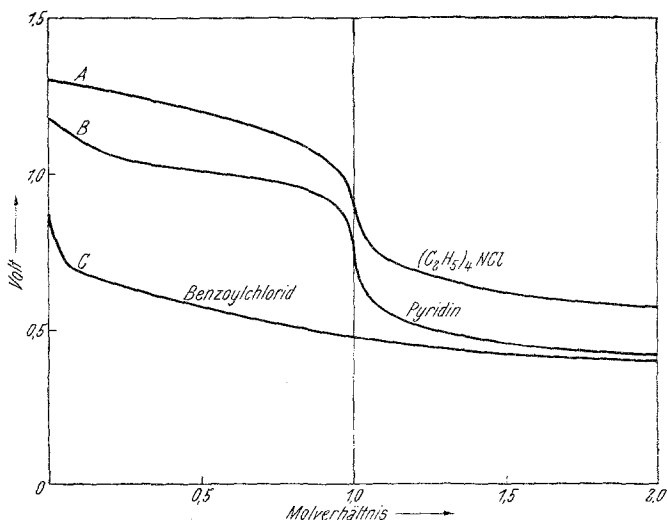


Abb. 1. Potentiometrische Titrations in Benzoylchlorid bei 20°. A: Vorgelegt: 0,1 Millimol $(C_2H_5)_4NCl$ in 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,05 m $SbCl_5$ -Lösung; B: Vorgelegt: 0,1 Millimol Pyridin in 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,05 m $SbCl_5$ -Lösung; C: Vorgelegt: 25 ml Benzoylchlorid, titriert mit 0,05 m $SbCl_5$ -Lösung

punkt ein deutlicher Potentialsprung, der die sprunghafte Änderung der Chloridionenaktivität der Lösung anzeigt (Abb. 1). Ähnlich ist der Kurvenverlauf, wenn man als Base Pyridin verwendet. Aus der dritten Kurve in Abb. 1 kann ein Richtwert für das Ionenprodukt des Lösungsmittels Benzoylchlorid abgeschätzt werden, allerdings nur mit jenen Einschränkungen, wie sie beim Phosphoroxychlorid diskutiert worden sind. Daraus ergäbe sich eine Größenordnung von $K = [C_6H_5CO^+][Cl^-] \approx 10^{-13}$. Es ist zu hoffen, daß durch Präzisionsmessungen hochverdünnter Konzentrationsketten starker Elektrolyte hierfür genauere Werte ermittelt werden können.

Nachdem im Antimon(V)-chlorid ein relativ stark sauer und im Tetraäthylammoniumchlorid ein relativ stark basisch reagierender Elektrolyt aufgefunden worden war, so konnte das Verhalten der übrigen

³⁶ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. Chem., im Druck.

³⁷ H. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. Chem. 278, 197 (1955).

wasserfreien Chloride in Lösung von Benzoylchlorid in bezug auf einen dieser Elektrolyte auf Grund potentiometrischer Untersuchungen festgestellt werden. Als Bezugsstoff wurde Antimon(V)-chlorid gewählt, das sich, wie gesondert festgestellt wurde, in Benzoylchlorid ähnlich dem Eisen(III)-chlorid verhält. Mit Ausnahme der beiden in Abb. 1 angegebenen Umsetzungen traten bei den Titrationsen mit anderen Chloriden keine Potentialsprünge auf. Das Lösungsmittel Benzoylchlorid verhält

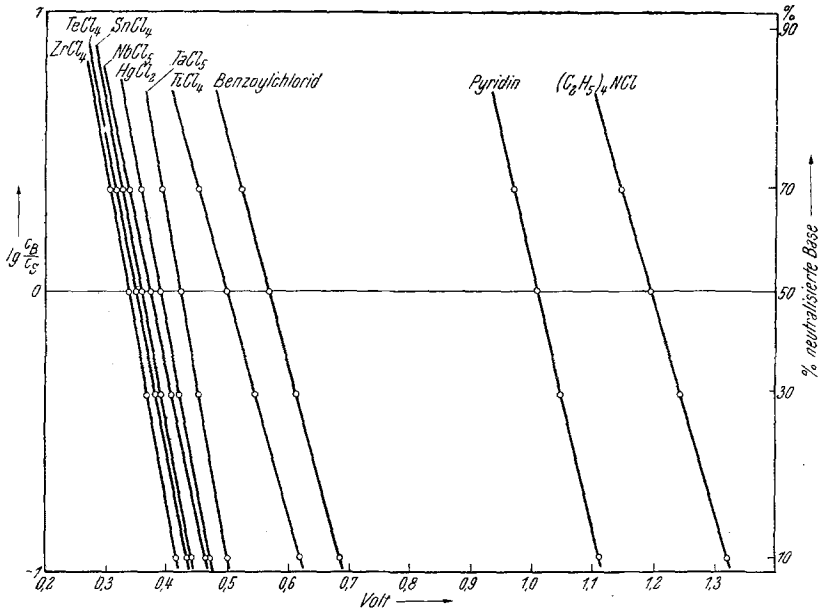


Abb. 2. Logarithmische Titrationskurven von Chloriden mit $SbCl_5$ -Lösung in Benzoylchlorid

sich also gegenüber diesen Stoffen als Base, das heißt alle anderen untersuchten Chloride sind Säuren im Solvosystem Benzoylchlorid, da sie vom Solvens Chloridionen akzeptieren. Auch Titan(IV)-chlorid und Phosphor(V)-chlorid, die in Lösung von Phosphoroxychlorid vorwiegend basische Funktionen ausüben, sind in Benzoylchlorid schwache Säuren.

Der Kurvenverlauf der potentiometrischen Titrationsen bis in die Nähe des Äquivalenzpunktes wurde zur Ermittlung der relativen Chloridionenaktivität der Lösung der untersuchten Chloride gegenüber derjenigen des Antimon(V)-chlorids in Benzoylchlorid herangezogen. Auf Grund der Beziehung:

$$E = E_0 - 0,059 \log \frac{c_B \cdot f_B}{c_S \cdot f_S} + 0,059 p_{K_B}$$

wird der Logarithmus des Neutralisationsgrades $\log \frac{c_B}{c_S}$ als Funktion

der gemessenen Potentialdifferenz aufgetragen. Der Index B (= Base) bezieht sich hierbei auf das untersuchte Chlorid, das wohl gegenüber dem Solvens als Säure, gegenüber dem Antimon(V)-chlorid aber als Base anzusprechen ist. Der Index S (= Säure) bezieht sich auf die mit der Base korrespondierende Kationensäure. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der zur Abszisse parallelen Geraden bei $\log \frac{c_B}{c_S} = 0$ stellt ein Maß für die Dissoziationskonstante der Base dar (Abb. 2).

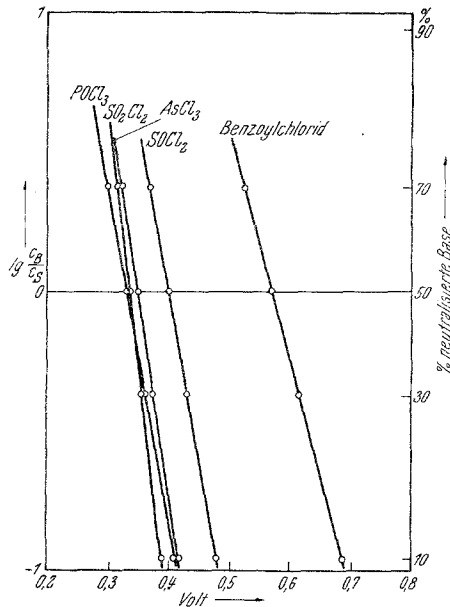


Abb. 3. Logarithmische Titrationskurven von Chloriden mit $SbCl_5$ -Lösung in Benzoylchlorid

Zu den relativ stärksten Säuren gehören Antimon(V)-chlorid und Eisen(III)-chlorid. Ihnen folgen mit abnehmender Azidität Zirkonium(IV)-chlorid, Tellur(IV)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid, Niob(V)-chlorid, Quecksilber(II)-chlorid und Tantal(V)-chlorid. Des weiteren übt das nicht eingezeichnete Aluminium(III)-chlorid saure Funktionen gegenüber dem Solvens aus. Sehr schwache Säuren sind Titan(IV)-chlorid und Phosphor(V)-chlorid.

In Abb. 3 sind die logarithmischen Titrationskurven anderer chloridrotroper Lösungsmittel gegenüber Antimon(V)-chlorid in Benzoylchlorid dargestellt, aus denen ihre relative Basizität entnommen werden kann. Demnach zeigen Arsen(III)-chlorid, Phosphorylchlorid und Sulfurylchlorid, die alle als schwache Säuren in Benzoylchlorid fungieren, große Ähnlichkeiten. Vergleicht man die hier geschilderten Verhältnisse mit

denen in Lösung von Phosphoroxychlorid, so sind Parallelen erkennbar. Die Reihung der Säuren ist recht ähnlich, aber vor allem dadurch gegenüber dem Lösungsmittel verschoben, daß Phosphoroxychlorid etwa so stark sauer wie Zinn(IV)-chlorid ist. Die rechts davon stehenden Chloride üben tatsächlich in Phosphoroxychlorid schwach basische Funktionen aus³⁶. Es ist wahrscheinlich, daß die Säureskala der Chloride in Arsen(III)-chlorid und Sulfurylchlorid ähnlich der in Phosphoroxychlorid sein wird, sofern nicht Solvatisierungsverhältnisse Verschiebungen verursachen. Das konduktometrisch festgestellte Verhalten der Lösungen von Chloriden steht im Einklang mit dieser Vermutung.

Diese Ergebnisse gestatten es vorauszusagen, wie die in Benzoylchlorid gelösten Chloride miteinander reagieren können. Der Grad der Umsetzungen wird auch durch die Löslichkeiten der entstehenden Verbindungen beeinflußt werden.