

# Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid. 4. Mitt.:\*<sup>1</sup>

## Antimonpentachlorid

Von

M. Baaz und V. Gutmann

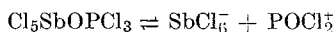
Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 10 Abbildungen

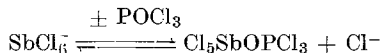
(Eingegangen am 31. März 1959)

Die Existenz des  $\text{SbCl}_6^-$ -Ions in Lösungen von  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$  bei Gegenwart starker  $\text{Cl}^-$ -Ionendonoren wird durch Leitfähigkeitsmessungen sichergestellt; das Komplexion ist relativ stabil und nicht zu Poly-ionen assoziiert.

$\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  zeigt das Dissoziationsverhalten eines gekoppelten Gleichgewichtes und liegt dementsprechend in Lösungen teilweise als Koordinationsverbindung vor ( $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ ). Aus den Eigenschaften des  $\text{SbCl}_6^-$ -Ions und dem Vergleich konduktometrischer und potentiometrischer Messungen an  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ -Lösungen folgt die Dissoziation:



( $K = 4 \cdot 10^{-6}$ ); dieser liegt ein Gleichgewicht zwischen  $\text{Cl}^-$ - und O-Koordination zu Grunde,



das stark auf die Seite des Chlorokomplexes verschoben ist ( $K \ll 10^{-9}$ ). In reinen  $\text{SbCl}_5$ -Lösungen herrscht wegen der geringen  $\text{Cl}^-$ -Donorstärke des  $\text{POCl}_3$  die O-Koordination vor. Das  $\text{POCl}_2^+$ -Ion zeigt normale Beweglichkeit und gegenüber Leitfähigkeitsmessungen keine nennenswerte chemische Solvation.

Die Änderung des Leitvermögens frisch hergestellter  $\text{SbCl}_5$ -Lösungen mit der Zeit kann durch die Dissoziation von Neutralkolloiden erklärt werden. Sie gehen in einen Gleichgewichtszustand über, der fast dem in Lösungen von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  entspricht und von diesem nach kurzer Zeit erreicht wird.

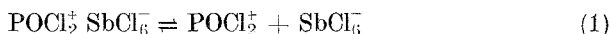
\* Zugleich 15. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“

<sup>1</sup> 3. Mitt.: M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 276 (1959).

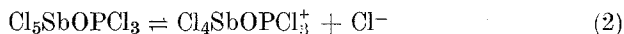
### Einleitung

Antimon(V)-chlorid zeigt allgemein die Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl, vor allem unter Bildung oktaedrischer Einheiten. So ist das  $\text{SbCl}_5^-$ -Ion<sup>2</sup> ebenso wie Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen des Antimon(V)-chlorids<sup>3</sup> bekannt. Die Koordinationsaffinität des Sauerstoffs oder Stickstoffs ist oft größer als die eines  $\text{Cl}^-$ -Ions, z. B. ist das  $\text{SbCl}_6^-$ -Ion nur in konzentrierten salzsauren Lösungen beständig; beim Verdünnen wird ein  $\text{Cl}^-$ -Ion nach dem anderen gegen  $\text{OH}^-$  ausgetauscht<sup>4, 5</sup>. Aber auch der entgegengesetzte Fall ist bekannt: in  $\text{NOCl}$  dürfte, wie sich aus Austauschmessungen<sup>6, 7</sup> ergibt, die  $\text{Cl}^-$ -Ionenkoordination bevorzugt sein. Bei Phosphoroxychlorid ist grundsätzlich sowohl O- als auch  $\text{Cl}^-$ -Koordinationsmöglichkeiten<sup>8-11</sup>; es ist aber nicht vorauszusagen, welche im Vordergrund steht.

Die experimentellen Ergebnisse in Lösungen von Antimon(V)-chlorid in Phosphoroxychlorid sind vielfach widersprechend. Die Verbindung  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  ist seit langem bekannt<sup>12</sup>. Konduktometrische<sup>13</sup> und potentiometrische Titrationen<sup>14, 15</sup> mit Tetraalkylammoniumchlorid zeigen die Bildung von Komplexverbindungen 1:1, die  $\text{SbCl}_5^-$ -Ionen enthalten. In Analogie dazu hat Gutmann<sup>16</sup> die Verbindung  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  als  $\text{POCl}_2^+ \text{SbCl}_6^-$  aufgefaßt; diese sollte in Lösung entsprechend



dissoziieren<sup>15</sup>. Dagegen formulierte Groeneveld<sup>8</sup> die Verbindung mit Sauerstoffkoordination als  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ . Diese Annahme wurde von Lindqvist und Brändén<sup>17</sup> durch die vollständige röntgenographische Strukturaufklärung bestätigt. Für die gute Leitfähigkeit der Lösungen<sup>16</sup> wäre in diesem Falle



<sup>2</sup> A. Gutbier und W. Haußmann, Z. anorg. allg. Chem. **128**, 161 (1923).

<sup>3</sup> Gmelin-Kraut, Handb. anorg. Chem., 8. Aufl. Syst. Nr. 18, S. 433, 449 (1949).

<sup>4</sup> J. J. Lingane und F. Nishida, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 530 (1947).

<sup>5</sup> H. M. Neumann, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2611 (1954).

<sup>6</sup> J. Lewis und R. G. Wilkins, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 56.

<sup>7</sup> J. Lewis und R. G. Wilkins, Chem. and Ind. **1954**, 634.

<sup>8</sup> W. L. Groeneveld, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **75**, 594 (1956).

<sup>9</sup> I. Lindqvist, Acta chem. Scand. **12**, 135 (1958).

<sup>10</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

<sup>11</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).

<sup>12</sup> R. Weber, Pogg. Annalen **208**, 132, 452 (1867); M. Agermann, L. H. Andersson, I. Lindqvist und M. Zackrisson, Acta Chem. Scand. **12**, 477 (1958).

<sup>13</sup> V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 179 (1952).

<sup>14</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

<sup>15</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

<sup>16</sup> V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 279 (1952).

<sup>17</sup> I. Lindqvist und C. I. Brändén, Acta Chem. Scand. **12**, 134 (1958).

zu erwarten<sup>8</sup>. Dagegen sprechen die Ergebnisse von potentiometrischen Untersuchungen<sup>14, 15</sup>. Die Untersuchungen werden dadurch kompliziert, daß sich eine frisch hergestellte  $\text{SbCl}_5$ -Lösung anders verhält als eine solche von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ ; immerhin läßt sich das hier auftretende Problem auf folgende prinzipielle Fragen reduzieren, nämlich:

1. Nach der tatsächlichen Existenz von  $\text{SbCl}_6^-$  und  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  in Lösung, sowie dem thermodynamischen Potentialabstand zwischen beiden Komplexen, und

2. nach dem Unterschied der Lösungen von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  und der Existenz und Natur eines Gleichgewichtszustandes zwischen beiden.

Die bisher an quantitativen Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxchlorid gewonnenen Erfahrungen<sup>1, 18, 19</sup> zeigten, daß chemische Gleichgewichte von elektrostatischen und binäre von nicht binären qualitativ unterschieden und quantitativ ausgewertet werden können. Daher konnte diese Methode herangezogen werden, um Existenz und Stärke des Chlorokomplexes und Natur und Umfang der Dissoziation der Verbindung  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ , sowie die Eigenschaften frisch hergestellter Lösungen von  $\text{SbCl}_5$  aufzuklären. Die Ergebnisse sollen im Licht der Ergebnisse anderer experimenteller Methoden diskutiert werden.

### Experimenteller Teil

Die *Reinigung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  und  $\text{POCl}_3$*  wurde bereits früher beschrieben<sup>18</sup>.  $\text{SbCl}_5$  wurde mehrfach im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Zur *Herstellung von Mischungen und zur präparativen Darstellung* der Substanzen wurden die experimentellen Anordnungen in Abb. 1 verwendet. Zur *Darstellung von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$*  wurde  $\text{SbCl}_5$  in der Trockenkammer in  $\text{POCl}_3$  gelöst, die Lösung zur Hälfte eingengt (c), filtriert (d), mit  $\text{POCl}_3$  gewaschen (a) und wieder filtriert und schließlich im Vak. getrocknet (c). Schmp.: 118°.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{SbCl}_6]$ : Die Substanzen wurden in der Trockenkammer in die Meßkolben gefüllt, gewogen, gelöst und zur Marke aufgefüllt. In (b) wurden dann die Lösungen im äquivalenten Verhältnis gemischt, die Lösung abgedampft (c), filtriert (a) und getrocknet (c). Weißglänzende Blättchen. Qualitativ: Sb, Cl,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ ; quantitativ: Sb. Gef. 25,7%, ber. für  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{SbCl}_6]$ . 26,3%.

Die *Leitfähigkeitstitrationen* wurden in der in Abb. 1b gezeigten Anordnung durchgeführt, wobei statt des Spitzkolbens S ein Leitfähigkeitsgefäß mit blanken Pt-Elektroden angebracht war.

Die *Leitfähigkeitsmessungen* erfolgten, wie bereits früher beschrieben<sup>18</sup>. Als Ausgangslösung wurden verwendet:

*SbCl<sub>5</sub> konz.:*  $\text{SbCl}_5$  in der Trockenkammer in  $\text{POCl}_3$  gelöst.

*SbCl<sub>5</sub> verd.:* Diese Lösung mittels (b) verdünnt.

<sup>18</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

<sup>19</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

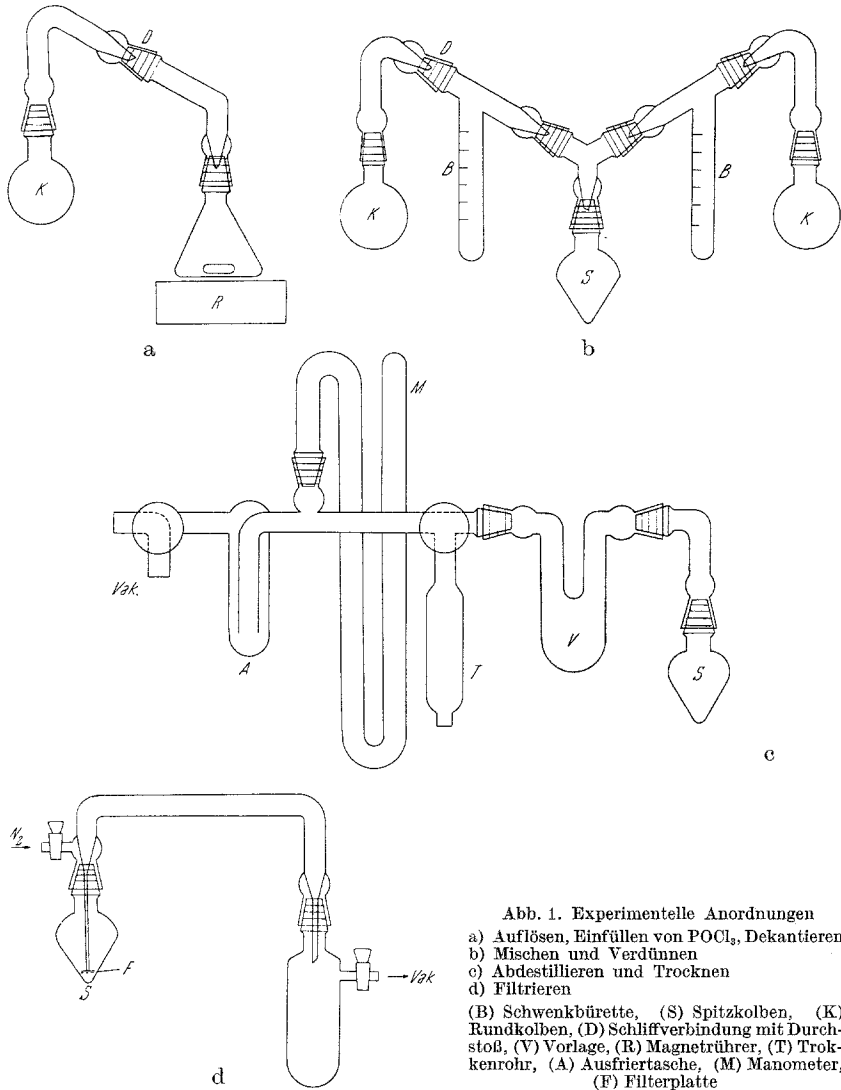


Abb. 1. Experimentelle Anordnungen

- a) Auflösen, Einfüllen von  $\text{POCl}_3$ , Dekantieren  
 b) Mischen und Verdünnen  
 c) Abdestillieren und Trocknen  
 d) Filtrieren

(B) Schwenkbürette, (S) Spitzkolben, (K) Rundkolben, (D) Schlifff Verbindung mit Durchstoß, (V) Vorlage, (R) Magnetrührer, (T) Trockenrohr, (A) Ausfrier tasche, (M) Manometer, (F) Filterplatte

$\text{Cl}_3\text{SbOPCl}_3$ : Substanz mittels (a) gelöst.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{SbCl}_6]$ : Die Ausgangslösung wurde aus  $\text{SbCl}_5$ -Lösung und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  in (b) dargestellt.



Die konduktometrischen Titrations von  $\text{SbCl}_5$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  und umgekehrt bei Konzentrationen um  $2 \cdot 10^{-2}$  Mol/Liter (Abb. 2) zeigen die Bildung einer Komplexverbindung 1:1, die in Phosphoroxychlorid eine

dem  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  sehr ähnliche Leitfähigkeit besitzt. Dementsprechend steigt die Leitfähigkeit bei der Titration von  $\text{SbCl}_5$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  infolge der Bildung des stärker leitenden Komplexes an; ein Überschuß an  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  ändert sie nicht mehr (Kurve A). Ebenso bleibt die Leitfähigkeit des Gemisches  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} - [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{SbCl}_6]$  unabhängig von seiner Zusammensetzung konstant; vom Äquivalenzpunkt an sinkt die Leitfähigkeit infolge des nun auftretenden Verdünnungseffektes ab; die Leitfähigkeit des überschüssigen  $\text{SbCl}_5$  fällt nicht ins Gewicht (B). Die Titration mit  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  führte zu ähnlichen Ergebnissen<sup>13</sup>. Man kann

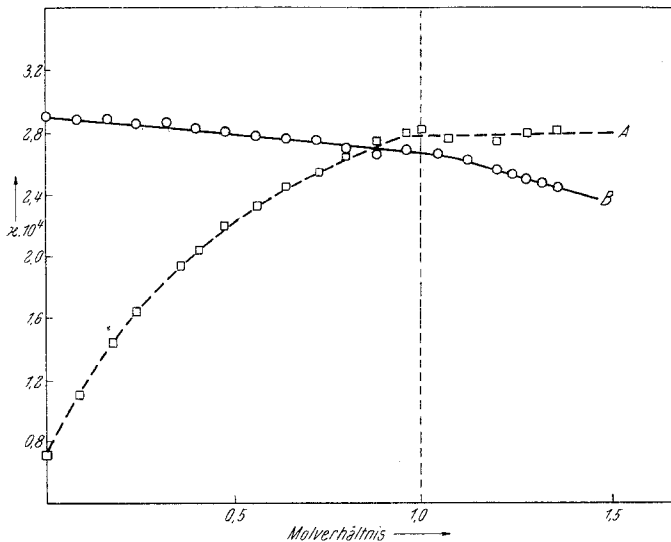


Abb. 2. Leitfähigkeitstitration von  $2 \cdot 10^{-2}$  m  $\text{SbCl}_5$ -Lösungen mit ebensolchen Lösungen von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  (Kurve A) und umgekehrt (Kurve B)

vermuten, daß die Ionenbildung durch ein Bjerrumsches Gleichgewicht<sup>20-22</sup> ohne überlagerte chemische Anteile erfolgt.

Dies wird durch die Ergebnisse an Verdünnungsreihen erhärtet, die  $\text{SbCl}_5$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  im Verhältnis 1:1 enthalten. Die Änderung von  $\Lambda$  mit  $\sqrt{c}$  erinnert an die der bisher untersuchten Ionen-Verbindungen<sup>18, 19</sup> (Abb. 3, Kurve A). Die Fuoss-Funktion<sup>23</sup> ist linear (Abb. 4, Kurve A) und zeigt damit das Vorliegen eines binären Dissoziationsgleichgewichtes; die Auswertung ergibt  $\Lambda_0 = 44$  und  $K = 2,34 \cdot 10^{-3}$ . Trägt man im Diagramm mit den Koordinaten  $\log K$  und  $1/\Lambda_0$  den neuen

<sup>20</sup> N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Medd. 7, 9 (1926).

<sup>21</sup> R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 55, 476 (1933).

<sup>22</sup> R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1019 (1933).

<sup>23</sup> R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 57, 488 (1935).

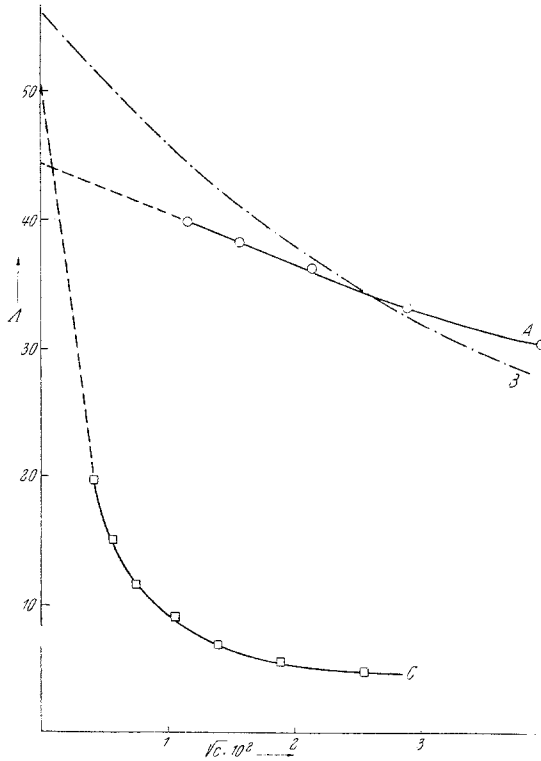


Abb. 3. Abhängigkeit von  $\lambda$  von  $\sqrt{c}$

Kurve A:  $[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$   
 Kurve B:  $(C_2H_5)_4NCl$   
 Kurve C:  $Cl_5SbOPCl_2$

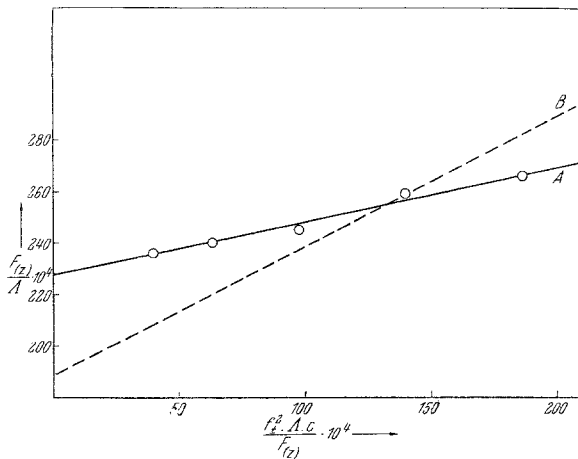


Abb. 4. Fuoss-Gerade von  $[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$  (Kurve A); zum Vergleich  $(C_2H_5)_4NCl$  (Kurve B)

Punkt ein (Abb. 5), so zeigt sich gute Übereinstimmung mit der schon früher für reine Ionenverbindungen aufgestellten Beziehung<sup>19</sup>.

$$\log K = -5,2 + \frac{1,1}{\Lambda_0} 10^2 \quad (3)$$

Es folgt daraus eindeutig, daß die Ionenbildung in Form eines binären reinen elektrostatischen Gleichgewichtes erfolgt; der Komplex ist nicht nachweisbar solvolysiert, also sehr stark; aber auch nicht zu Polymeren assoziiert, wie dies bei nicht Cl<sup>-</sup>-koordiniertem SbCl<sub>5</sub> der Fall zu sein scheint. Aus  $\Lambda_0$  berechnet sich mit der Beweglichkeit des [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>-Ions<sup>19</sup>  $l_{[(C_2H_5)_4N]^+} = 24$  eine Beweglichkeit für das SbCl<sub>5</sub><sup>-</sup>-Ion zu

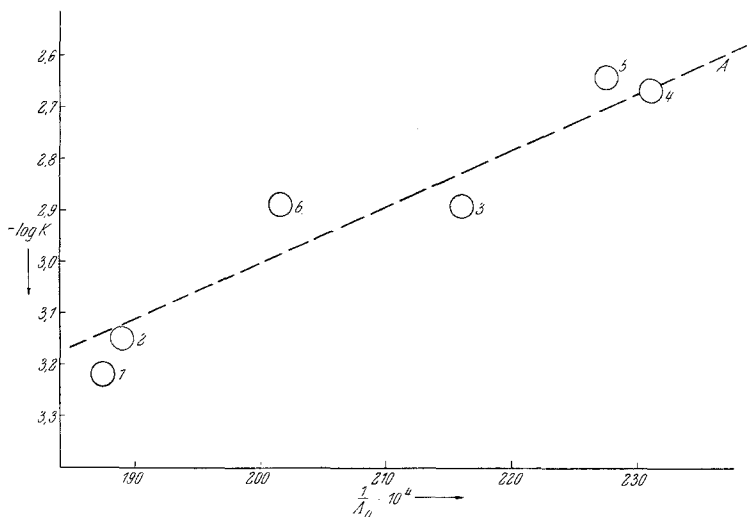


Abb. 5. Zusammenhang zwischen  $\log K$  und  $1/\Lambda_0$  bei Ionenverbindungen

- |   |   |
|---|---|
| 1: [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] [SbCl <sub>6</sub> ] | 4: (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCl                      |
| 2: (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl                      | 5: [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] [SbCl <sub>6</sub> ] |
| 3: (C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NCl                      | 6: (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr                      |

Kurve A: Die Beziehung  $\log K = -5,2 + \frac{1,1}{\Lambda_0} \cdot 10^2$

$l_{SbCl_5^-} = 20$  und ein Stokescher Radius<sup>24</sup>  $R_{St} = 3,6$ . Die Dimension des SbCl<sub>5</sub><sup>-</sup>-Ions ist noch nicht bekannt. Die SbCl<sub>5</sub>-Molekel bildet eine trigonale Bipyramide mit Abständen Sb—Cl = 2,31 bzw. 2,43<sup>25</sup>; die SbCl<sub>5</sub>O-Einheit in der Cl<sub>5</sub>SbOPCl<sub>3</sub>-Molekel zeigt Sb—Cl Abstände von 2,32 bis 2,34 bei oktaedrischer Anordnung<sup>17</sup>. Mit  $r_{Cl} = 1,0$ <sup>26</sup> und mit

<sup>24</sup> H. Ulich, Z. Elektrochem. **36**, 505 (1930).

<sup>25</sup> M. Rouault, Ann. Physique [11] **14**, 78 (1940); ref. in Chem. Zbl. **1941**, I, 2356.

<sup>26</sup> Kovalente Atomradien nach Pauling und Huggins, ref. in D'Ans-Lax, Taschenb. f. Chem. u. Phys. **1943**, 187.

Berücksichtigung der Tatsache, daß die Anlagerung eines zusätzlichen  $\text{Cl}^-$ -Ions zu einer Aufweitung der anderen Bindungen führen kann (vgl.  $\text{P}-\text{Cl}$  in  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PCl}_6^-$ )<sup>27</sup> ergibt sich ein Wert, der befriedigend mit dem gefundenen Stokeschen Radius übereinstimmt; ein weiterer Beweis für das Vorliegen des  $\text{SbCl}_6^-$ -Ions.

Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer experimenteller Befunde. Während z. B. Austauschversuche mit Radiochlor beim Tetraäthylammoniumchlorid<sup>28</sup> und Tetramethylammoniumchlorid<sup>29</sup>, ja selbst bei dem fast nicht dissoziierten Chlorwasserstoff<sup>30, 31</sup> erfolgreich sind<sup>32</sup>, findet zwischen  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  in Lösungen  $c \geq 10^{-2}$  Mol/l<sup>33</sup> erst dann Austausch statt, wenn man unmarkiertes Tetraäthylammoniumchlorid zusetzt<sup>34</sup>. Dabei ist der Umfang des Austausches proportional der Menge des zugefügten Tetraäthylammoniumchlorids<sup>33</sup>. Über das Gleichgewicht



sind die  $\text{Cl}^-$ -Ionen dann mit dem Antimonpentachlorid verknüpft.

Auch potentiometrische Titrations<sup>15, 16</sup> zeigen eine Komplexbildung des  $\text{SbCl}_5$  mit dem potentialbestimmenden Ion ( $\text{Cl}^-$ ) an: Solange Chloridionen gebunden werden, ändert sich die Spannung kaum; erst wenn die Aufnahmefähigkeit des Komplexbildners erschöpft ist, folgt am Äquivalenzpunkt (Molverhältnis 1:1) die sprunghafte Änderung um etwa 0,8 V. Die halbe Sprunghöhe beträgt demnach 0,4 V; das bedeutet 6 bis 7 Zehnerpotenzen Aktivitätsverhältnis bei normalem Verhalten der Elektrode. Da das  $\text{Cl}^-$ -Aktivitätsverhältnis zwischen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ -Lösungen und reinem  $\text{POCl}_3$  maximal 3 Zehnerpotenzen betragen kann (Abb. 7), bedeutet das, daß die  $\text{Cl}^-$ -Ionenaktivität in etwa  $10^{-2}$  m Lösungen von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{SbCl}_6]$  kleiner ist als in reinem  $\text{POCl}_3$ ; ein weiterer Beweis für die Stärke des Komplexes.

Schließlich fällt beim Einengen von Lösungen, die  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  und  $\text{SbCl}_5$  im Verhältnis 1:1 enthalten, eine Verbindung aus, die dieselbe Zusammensetzung aufweist und wahrscheinlich mit der länger bekannten Verbindung  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{SbCl}_6]$  identisch ist<sup>32</sup>. Sie zeigt dasselbe Leit-

<sup>27</sup> J. R. van Wazer, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5709 (1956).

<sup>28</sup> J. Lewis und D. B. Sowerby, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 336.

<sup>29</sup> B. J. Masters, N. D. Potter, D. R. Asher und T. H. Norris, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4252 (1956).

<sup>30</sup> W. West und R. T. Edwards, Phys. Rev. [2] **49**, 405 (1936), ref. in Chem. Zbl. **1937**, I, 788.

<sup>31</sup> M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner und F. Jellinek, wird demnächst veröffentlicht.

<sup>32</sup> K. Clusius und H. Haimertl, Z. physik. Chem. **B**, **51**, 347 (1942).

<sup>33</sup> J. Lewis, Private Mitteilung.

<sup>34</sup> J. Lewis und D. B. Sowerby, Chem. Soc. [London] Spec. Publ. **10**, 123 (1957).



fähigkeitsverhalten wie die frisch bereiteten Mischungen. Ihr Charakter als Ionenverbindungen ist damit sichergestellt.

$$\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$$

Das Leitfähigkeitsverhalten frisch bereiteter Lösungen von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  erinnert weitgehend an das Triäthylamins<sup>1</sup>. Die  $\Lambda$ -Werte sind niedrig; gegen  $\sqrt{c}$  aufgetragen ergeben sie eine gekrümmte Kurve (Abb. 3) ohne erkennbaren Linearteil. Dementsprechend ist  $\Lambda_0$  schwer abschätzbar; es muß jedoch  $> 45$  sein. Das Extrapolationsverfahren nach *Fuoss*<sup>23</sup>

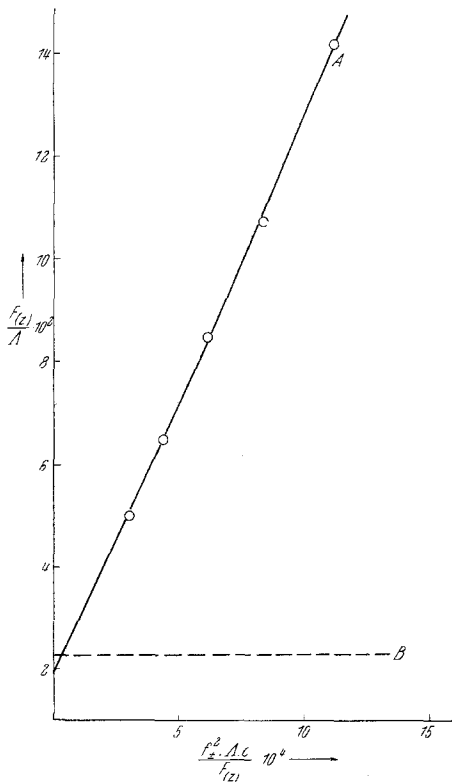
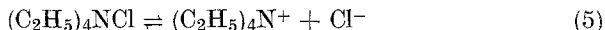


Abb. 6. *Fuoss*-Gerade von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  (Kurve A); zum Vergleich  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}][\text{SbCl}_5]$  (Kurve B)

führt zu einem Wert von  $\Lambda_0 = 51$  mit einem Fehler von etwa  $\pm 2$  wegen der starken Steigung der Geraden (Abb. 6). Die Dissoziation der Verbindung ergibt also Ionen mit normaler Beweglichkeit. Weiters folgt aus der Linearität der Kurve das Vorliegen eines binären Gleichgewichtes: Polymere Zustände sind also kurz nach dem Auflösen in verdünnten Lösungen nicht vorhanden. Die Konstante  $K'$  ergibt sich aus der Steigung zu  $3,6 \cdot 10^{-6}$ ; im Falle eines *Bjerrumschen* Gleichgewichtes sollte sie nach Gl. (3) und mit  $\Lambda_0 = 51$  etwa  $1,0 \cdot 10^{-3}$  betragen, sie ist also um  $3 \cdot 10^{-3}$  zu klein. Daraus folgt das Vorliegen eines überlagerten chemischen Gleichgewichtes<sup>1</sup>, die Ionenbildung kann durch das Gleichgewicht (1) allein auf keinen Fall beschrieben werden. Sieht man von der Möglichkeit ab, daß nachträglich Solvolyse stattfindet, so folgt daraus das Vorliegen einer Koordinationsverbindung zwischen  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  auch in der Lösung.

Eine Dissoziation dieser Verbindung nach Gl. (2)<sup>8</sup> läßt sich sowohl auf Grund konduktometrischer als auch potentiometrischer Ergebnisse ausscheiden. In einem äquivalenten Gemisch von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  sollte das Gleichgewicht (2) mit der Konstante  $3,6 \cdot 10^{-6}$  von dem gleichzeitig vorliegenden Dissoziationsgleichgewicht des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$



mit der Konstante  $7 \cdot 10^{-4}$  praktisch vollständig unterdrückt sein; die Messung sollte die Eigenschaften des Tetraäthylammoniumchlorids<sup>18</sup> ergeben. Das ist nicht der Fall; die Messung ergibt  $\Lambda_0 = 44$  statt 53, und  $K = 2 \cdot 10^{-3}$  statt  $7 \cdot 10^{-4}$  und dementsprechend einen ganz anderen Verlauf der  $\Lambda\sqrt{c}$ -Kurve (Abb. 3). Ebenso dürfte bei der konduktometrischen Titration kein Knick (Abb. 2), bei der potentiometrischen Titration kein Sprung<sup>14, 15</sup> auftreten. Noch klarer ist der Vergleich zwischen konduktometrischen und potentiometrischen Messungen. In Abb. 7 sind die aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Logarithmen der Cl<sup>-</sup>-Ionenaktivität von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NCl und Cl<sub>5</sub>SbOPCl<sub>3</sub> gegen  $\log c$  aufgetragen; die Berechnungsmethoden finden sich in der Legende. Kurve A bedeutet die Cl<sup>-</sup>-Ionenaktivität in Lösungen von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NCl, Kurve B dasselbe für Cl<sub>5</sub>SbOPCl<sub>3</sub> bei Gültigkeit von (2). Die beiden Kurven bleiben immer nahe beisammen, bei  $c \sim 10^{-1}$  Mol/l beträgt der Unterschied kaum mehr als eine Zehnerpotenz. Nun haben potentiometrische Messungen an etwa 0,1-molaren bis 1-molaren Lösungen mit Molybdän-Elektroden übereinstimmend Potentialdifferenzen von mehr als 0,8 V ergeben, was bei normalem Verhalten der Elektrode ein Aktivitätsverhältnis von mehr als 13 Größenordnungen bedeutet. Unabhängig von der Konzentration der gemessenen Lösungen, den tatsächlichen Elektrodenvorgängen und der Ungenauigkeit der Messungen ist es undenkbar, diese Potentialdifferenz auf ein Aktivitätsverhältnis von nur einer Zehnerpotenz zurückzuführen. Auch die Tatsache, daß die potentiometrischen Messungen in gealterten SbCl<sub>5</sub>-Lösungen durchgeführt wurden, fällt nicht ins Gewicht, da diese den Gleichgewichtszustand in spätestens einer Woche erreichen und dieser Zustand vom Cl<sub>5</sub>SbOPCl<sub>3</sub> nur unwesentlich verschieden ist (s. nächster Abschnitt). Man muß vielmehr annehmen, daß durch die Dissoziation des Cl<sub>5</sub>SbOPCl<sub>3</sub> die Cl<sup>-</sup>-Ionenaktivität verringert wird; damit ist nicht nur die Existenz einer Eigendissoziation des POCl<sub>3</sub> und des positiven Lösungsmittelions bewiesen, sondern auch die Bildung positiver Lösungsmittelionen durch Dissoziation von Cl<sub>5</sub>SbOPCl<sub>3</sub>:



Dieses Gleichgewicht entspricht sowohl den Ergebnissen der röntgenographischen Strukturanalyse, als auch denjenigen der quantitativen konduktometrischen und potentiometrischen Messungen. Kurve C in Abb. 7 zeigt die für diesen Fall zu erwartende Cl<sup>-</sup>-Ionenaktivität, sofern man zur Ermittlung der Cl<sup>-</sup>-Ionenaktivität das Ionenprodukt des Phosphoroxychlorids  $P = 9 \cdot 10^{-14}$  setzt<sup>18</sup>.

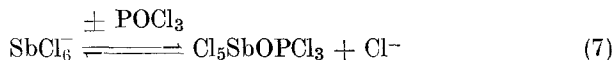
Aus dem Wert  $\Lambda_0 = 51$  ergibt sich mit der Beweglichkeit des SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ions ein Wert für  $l_{[\text{POCl}_2]^+} = 31$ . Neben dem negativen Lösungsmittelion Cl<sup>-</sup> besitzt also auch das [POCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ion normale Beweglichkeit. Sein Stokescher Radius ist etwa 2,5 Å; dieser Wert entspricht etwa den Dimen-

sionen des unsolvatisierten  $[\text{POCl}_2]^+$ -Ions, wie sie sich aus den Atombeständen in der  $\text{POCl}_3$ -Molekel<sup>35-37</sup> und den kovalenten Atomradien<sup>26</sup> abschätzen lassen. Für das einfach solvatisierte Ion  $[\text{POCl}_2\text{OPCl}_3]^+$  wäre statt dessen ein *Stokescher* Radius von mindestens 4 Å zu erwarten, was nur der Hälfte der aufgefundenen Beweglichkeit, nämlich etwa 17, entsprechen würde. Da sich die Fehler der Messung und der Extrapolation weit innerhalb dieses Intervalles halten, folgt daraus das Vorliegen einer chemisch nicht solvatisierten Form des  $[\text{POCl}_2]^+$ -Ions, die einem normalen Wanderungsmechanismus im Sinne des *Stokeschen* Gesetzes gehorcht.

Aus der scheinbaren Dissoziationskonstante folgen die Werte für Gesamtreaktion und Ionisation nach

$$K_{\text{ges}} = \frac{1}{1/K' - 1/K_{\text{Diss}}} = 4 \cdot 10^{-6} \quad K_{\text{ion}} = \frac{1}{K_{\text{Diss}}/K' - 1} = 3 \cdot 10^{-3}$$

unter Benützung von Gl. (3); (4) ist eigentlich keine Dissoziation, sondern ein Wechsel zwischen  $\text{Cl}^-$ -Ionen und O-Koordination durch eine  $\text{POCl}_3$ -Molekel. Als charakteristischen Vorgang schreibt man besser



an; die Konstante dieser Reaktion  $K_k$  ist durch

$$K_k = \frac{[\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3][\text{Cl}^-]}{[\text{SbCl}_6^-]} = \frac{P}{K_{\text{ges}}}$$

gegeben. Die elektrostatischen Anteile von  $P$  und  $K_{\text{ges}}$  brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, da sie sich gegenseitig praktisch aufheben.  $K_k$  stellt also bereits ein direktes Maß für die chemischen Affinitätsverhältnisse dar. Eine genaue Berechnung scheidet aber an sicheren Werten für das Ionenprodukt; die bisher vor allem konduktometrisch gewonnenen Werte von  $9 \cdot 10^{-14}$  sind möglicherweise zu hoch, es kann daher auch für  $K_k$  nur eine obere Grenze von  $K_k \leq 10^{-9}$  ermittelt werden. Immerhin zeigt der Wert, daß die Reaktion stark auf der Seite des Chlorokomplexes liegt; dieser ist also viel stärker als die sauerstoffkoordinierte Verbindung. Das stimmt sehr gut mit den Ergebnissen überein, die für das  $\text{SbCl}_6^-$ -Ion potentiometrisch und konduktometrisch gewonnen werden. In Gegenwart von  $\text{Cl}^-$ -Ionendonoren liegt alles  $\text{SbCl}_5$  als  $\text{SbCl}_6^-$  vor. In Abwesenheit von  $\text{Cl}^-$ -Ionendonoren muß dagegen das Lösungsmittel als  $\text{Cl}^-$ -Ionendonor herangezogen werden; die geringen  $\text{Cl}^-$ -Donoreneigenschaften des  $\text{POCl}_3$  gleichen dann die Stärke des Komplexes aus,

<sup>35</sup> G. R. Badgley und R. L. Livingston, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 261 (1954).

<sup>36</sup> G. Williams, J. Sheridan und W. Gordy, J. chem. Phys. **20**, 164, (1952).

<sup>37</sup> L. O. Brockway und J. Y. Beach, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1836 (1938).

so daß hier doch die O-Koordination die Oberhand gewinnt. Das Verhältnis der beiden Komplexe zueinander ist also einerseits von der  $\text{Cl}^-$ -Ionenaktivität, andererseits von der Verdünnung (Gl. 7) abhängig.

Die in letzter Zeit mehrfach diskutierte Möglichkeit einer Konkurrenz zwischen  $\text{Cl}^-$ -Ionen und O-Koordination<sup>9-11</sup> in  $\text{POCl}_3$ -Lösungen ist damit

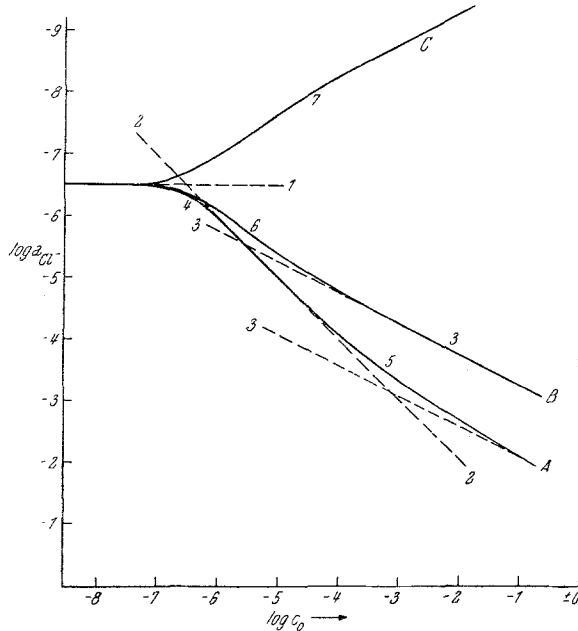


Abb. 7. Abhängigkeit der Chloridionenaktivitäten von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  (Kurve A) und  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  (Kurve B) bei Gültigkeit von Gl. (2); Kurve C bei Gültigkeit von Gl. (6); ermittelt aus den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen nach

$$1 \quad a_{\text{Cl}^-} = \sqrt{P}$$

$$2 \quad a_{\text{Cl}^-} = c_0$$

$$3 \quad a_{\text{Cl}^-} = \sqrt{K \cdot c_0} \quad (f \text{ undiss. ist vernachlässigt})$$

$$4 \quad a_{\text{Cl}^-} = \frac{c_0}{2} + \sqrt{\frac{c_0^2}{4} + P}$$

$$5 \quad a_{\text{Cl}^-} = \sqrt{K \cdot c_0 (1 - \alpha)} \quad (f \text{ undiss. ist vernachlässigt})$$

$$6 \quad a_{\text{Cl}^-} \text{ analog 4 und 5 graphisch extrapoliert}$$

$$7 \quad B \text{ um 1 gespiegelt}$$

$$P = 10^{-13}, K_{\text{Et}_4\text{NCl}} = 7 \cdot 10^{-4}, K_{\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3} = 4 \cdot 10^{-6}$$

für das  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  sichergestellt. Allerdings dürften die Verhältnisse in Wirklichkeit komplizierter sein. Auch die Lösungen von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  ändern sich mit der Zeit, wie aus dem Leitfähigkeitsverhalten hervorgeht (Abb. 8, Kurven  $C_1, C_2, C_3$ ). Erst nach etwa einem Tag erreichen sie einen Gleichgewichtszustand, der dem Zustand frischer Lösungen von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  ähnlich ist und mit dem Endzustand übereinstimmt, in den  $\text{SbCl}_5$ -Lösungen in konzentrierten Bereichen übergehen.

$\text{SbCl}_5$ 

Stärker als bei Lösungen von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  ändert sich die Leitfähigkeit bei solchen von  $\text{SbCl}_5$  mit der Zeit. In Abb. 8 sind die Werte für  $\log \Lambda$  gegen  $\log c$  eingetragen; die Kurven A bedeuten Versuchsreihen

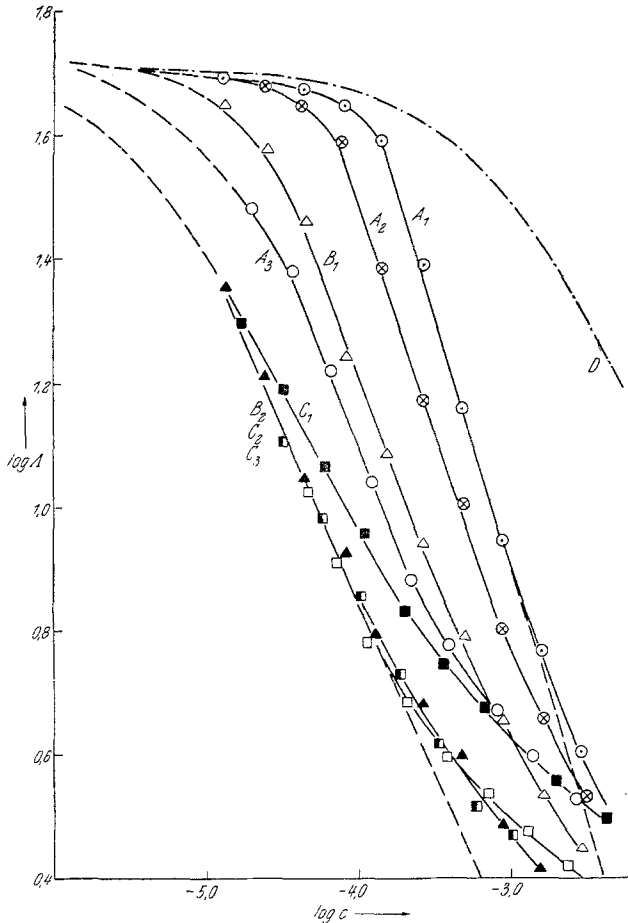


Abb. 8. Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$

$\bigcirc$   $A_1$        $\triangle$   $B_1$        $\blacksquare$   $C_1$  } siehe Tabelle 1  
 $\otimes$   $A_2$        $\blacktriangle$   $B_2$        $\square$   $C_2$  }  
 $\circ$   $A_3$                             $\blacksquare$   $C_3$  }

mit Ausgangslösungen von etwa  $10^{-1}$  Mol/l, B solche mit  $10^{-2}$  Mol/l. Bei der Betrachtung der Kurven läßt sich folgendes festlegen:

1. Alle Kurven zeigen S-Form. Im Bereich von etwa  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$  Mol/l befindet sich ein linearer Teil; gegen kleine Konzentrationen erfolgt

ein mehr oder weniger ausgeprägtes Umbiegen zu fast horizontalem Verlauf, gegen höhere Konzentration ebenfalls ein Flacherwerden.

2. Bei den geraden Teilen der Kurve nimmt der Absolutwert der Steigung mit der Zeit ab. Dieser ist bei  $\text{SbCl}_5$  durchweg größer als  $\frac{1}{2}$ . Beim  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  nimmt der Absolutwert zu; hier ist er etwas kleiner als  $\frac{1}{2}$  (Abb. 8). Der gemeinsame Endzustand hat etwa die Steigung  $-\frac{1}{2}$ .

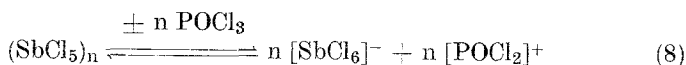
3. Verlängert man die geraden Teile der  $\log \Lambda - \log c$ -Kurven der  $\text{SbCl}_5$ -Lösungen bis  $\log c = 0$ , so treffen sie sich dort praktisch in einem Punkt.

4. Die Kurven sind bei frischen Lösungen stärker gekrümmt als bei alten.

Die Form der Leitfähigkeitskurven der  $\text{SbCl}_5$ -Lösungen, besonders der frischen, erinnert an das Verhalten von Kolloiden in wäßriger Lösung<sup>38</sup>. Das kann grundsätzlich auf die Bildung von Neutralkolloiden oder von Ionenmizellen zurückzuführen sein. In letzterem Fall wäre zu erwarten, daß sich eine solche Assoziationstendenz der  $\text{SbCl}_6^-$ - oder  $\text{POCl}_2^+$ -Ionen auch bei anderen Verbindungen bemerkbar machen sollte.  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] [\text{SbCl}_6]$  verhält sich aber völlig normal; eine Assoziation der  $\text{POCl}_2^+$ -Ionen müßte zu gleichartigem Verhalten aller sauren Chloride, insbesondere auch des  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  führen, was auch nicht der Fall ist. Man sollte also eher Neutralkolloide etwa der Form  $(\text{SbCl}_5)_n(\text{POCl}_3)_m$  erwarten, bei denen  $m < n$  ist; allerdings dürften diese geringfügig aufgeladen sein, wie das Aufkrümmen der Kurve in konzentrierten Lösungen zeigt.

Für das Vorliegen solcher nicht ausreagerter Mizellen von  $\text{SbCl}_5$  sprechen auch andere Beobachtungen. Die bedeutende Lösungswärme zeigt eine Reaktion mit dem Lösungsmittel an, das Vorliegen von  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  in der Lösung ist gesichert. Destilliert man Lösungen von  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$  bei Atmosphärendruck, so geht das Phosphoroxychlorid gelb bis orangerot über. Ähnlich zersetzt sich flüssiges  $\text{SbCl}_5$  oberhalb von  $110^\circ$  schon weitgehend in  $\text{SbCl}_3$  und Chlor; dagegen kann man sowohl  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  als auch  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] [\text{SbCl}_6]$  ohne weiteres ohne Phosphoroxychlorid auf dieselbe Temperatur erhitzen, ohne daß es zu einer Zersetzung kommt. Weiters folgt aus dem Vergleich der Lösungseigenschaften des  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$ , daß beide auch ohne chemische Reaktion ineinander löslich sein sollten.

Man kann unter diesen Umständen das beobachtete Verhalten sehr gut wiedergeben, wenn man die Dissoziation von Neutralkolloiden nach



annimmt. Mit

<sup>38</sup> K. Hoffmann, Kolloid. Z. 84, 344 (1938).

$$K = \frac{\alpha^{2n} \cdot c^{2n-1} \cdot f_{\pm}^{2n}}{(1-\alpha)} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \cdot \frac{1}{f_{\pm}}$$

ist dann

$$\log \Lambda = -\frac{2n-1}{2n} \log c + \frac{1}{2n} \log K + \log \Lambda_0 + \frac{1}{2n} \log(1-\alpha) + \log \frac{f_{\pm}}{f_{\pm}}$$

$\log \frac{f_{\pm}}{f_{\pm}}$  kann, wie bereits mehrfach gezeigt<sup>1, 20</sup>, bei diesen Konzentrationen und bei der hier angestrebten Genauigkeit = 1 gesetzt werden. Das Glied  $\frac{1}{2n} \log(1-\alpha)$  ist für die Krümmung der Kurven im verdünnten Gebiet verantwortlich. Je größer  $n$  ist, desto schneller geht  $(1-\alpha)^{2n}$  mit zunehmendem  $c$  und abnehmendem  $\alpha$  gegen 1 (Abb. 9) und desto schärfer

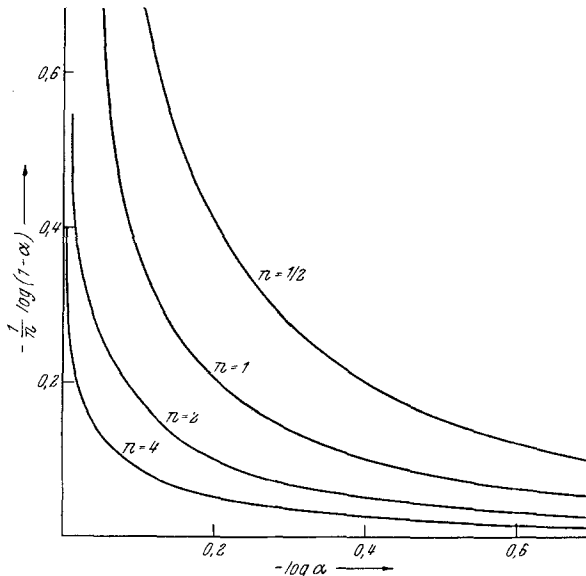
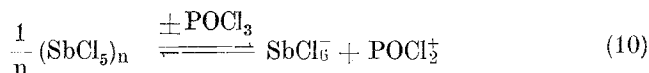


Abb. 9. Änderung von  $\frac{1}{2n} \log(1-\alpha)$  mit  $\log \alpha$  in Abhängigkeit von  $n$

ist die Krümmung. Der Linearteil der  $\log \Lambda - \log c$ -Kurve ist demnach durch (9)

$$\log \Lambda = -\frac{2n-1}{2n} \log c + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n} \log K + 2 \log \Lambda_0 \right) \quad (9)$$

gegeben; er weist die Steigung  $-\frac{2n-1}{2n}$  und den Ordinatenabschnitt  $1 \left( \frac{1}{n} \log K + 2 \log \Lambda_0 \right)$  auf, kann also bei Kenntnis von  $\Lambda_0$  in der bisher üblichen Weise ausgewertet werden. Die Konstante  $1/n \cdot K$  entspricht der Reaktion.

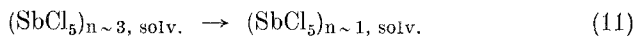


Die Grenzwerte für  $\Lambda_0$  lassen sich, soweit die Krümmung ausgeprägt ist, gut bestimmen oder einigermaßen abschätzen. Erstes ist für die Kurven  $A_1$  und  $A_2$  der Fall: hier läßt sich recht genau  $\log \Lambda_0$  zu 1,71 bzw. 1,72 extrapolieren, das entspricht  $\Lambda_0 = 51$ —52. Aber auch für  $B_1$  und  $A_3$  kann man  $\log \Lambda_0 = 1,70$  bzw.  $\Lambda_0 = 50$  innerhalb einer entsprechenden größeren Fehlergrenze abschätzen. Diese Werte stimmen befriedigend mit dem für  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  bestimmten Wert von 51 überein; es handelt sich wahrscheinlich um dieselben Ionen. Das bedeutet, daß  $\text{SbCl}_5^-$ - und  $\text{POCl}_2^+$ -Ionen mit den Polymerkörpern im Gleichgewicht stehen. Da deren Leitfähigkeit nicht ins Gewicht fällt (sie beträgt nach den Werten im konzentrierten Gebiet etwa  $\Lambda_0 \sim 3$ ), ist die Auswertung nach (9) möglich.

Tabelle 1. Die Änderung des Leitvermögens von Lösungen von  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$  mit der Zeit

Substanz	Ausgangs-konz.	Zeit (Tage)	Kurve (Abb. 8)	$\frac{2n-1}{2n}$	n	$(\log \Lambda)_c = 1$	$\frac{1}{n} \log K$
$\text{SbCl}_5$ .....	$10^{-1}$	0	$A_1$	0,82	3,0	— 1,51	— 6,44
$\text{SbCl}_5$ .....	$10^{-1}$	1	$A_2$	0,75	2,0	— 1,50	— 6,42
$\text{SbCl}_5$ .....	$10^{-1}$	4	$A_3$	0,62	1,3	— 1,37	— 6,16
$\text{SbCl}_5$ .....	$10^{-2}$	0	$B_1$	0,66	1,5	— 1,44	— 6,30
$\text{SbCl}_5$ .....	$10^{-2}$	1	$B_2$	0,55	1,1	— 1,35	— 6,12
$\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ ..	$10^{-2}$	0	$C_1$	0,45	0,9	— 0,84	— 5,10
$\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ ..	$10^{-2}$	$\frac{1}{2}$	$C_2$	0,55	1,1	— 1,35	— 6,12
$\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ ..	$10^{-2}$	1	$C_3$	0,55	1,1	— 1,35	— 6,12

In Tab. 1 sind die abgelesenen bzw. berechneten Werte für Steigung, Ordinatenabschnitte, n und  $1/n \cdot \log K$  eingetragen. n ist von Anfang an nicht sehr groß und geht in einen Wert nahe 1 über. Der Übergang ist bei den verdünnten Lösungen schnell und ausgeprägt, bei den konzentrierten langsamer, aber auch deutlich erkennbar. Umgekehrt nimmt n beim  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  zu, um einen übereinstimmenden Endzustand zu erreichen (Abb. 10). Daß die Werte für n nicht ganzzahlig sind, dürfte nicht nur auf den Einfluß des vernachlässigten Faktors  $f_{\pm}$  zurückzuführen sein, sondern möglicherweise auch darauf, daß es sich um einen scheinbaren Polymerisationsgrad eines Gemisches verschieden stark polymerisierter Körper handelt. Auffallend ist auch die Tatsache, daß die Konstanten  $1/n \cdot \log K$  praktisch gleich sind; die Reaktion



ist also von keinem nennenswerten Potentialabfall begleitet. Die Übereinstimmung der Abnahme der Steigung mit der Zunahme des Krümmungs-



radius machen einen Depolymerisationsvorgang nach Gl. (11) als Zeitreaktion auf alle Fälle sehr wahrscheinlich. Auch im Gleichgewichts-

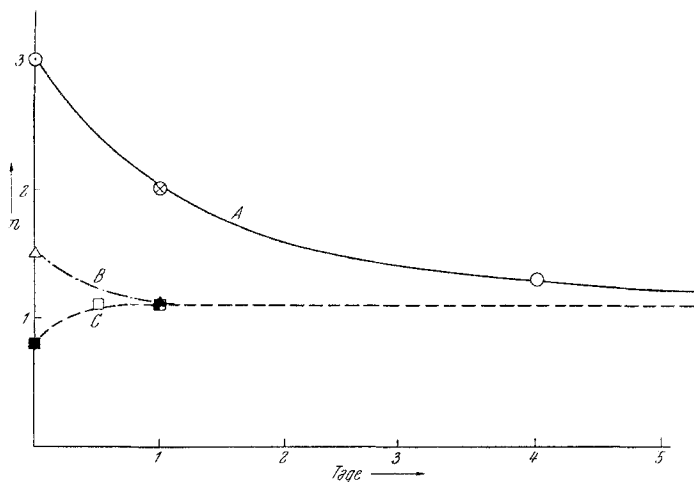
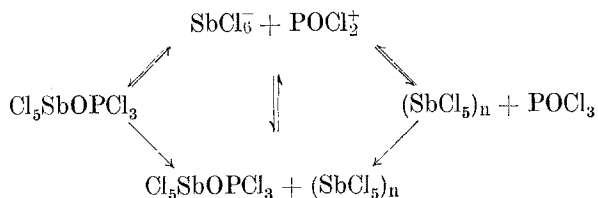


Abb. 10. Die Änderung von  $n$  mit der Zeit. Punktsymbole wie in Abb. 8

zustand dürfte  $\text{SbCl}_5$  neben  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$  und  $(\text{SbCl}_5)_n$ , solv. vorliegen. Die im verdünnten Gebiet reversibel oder irreversibel möglichen Reaktionen lassen sich schematisch folgendermaßen wiedergeben:



### Erratum

Im Experimentellen Teil der Arbeit von *R. Riemschneider* und *E.-B. Grabitz*: „Über die Herstellung einiger Alkylcyclopentadiene“ soll der Siedepunkt des Methylcyclopentadiens als  $70-73^\circ$  gelesen werden (Mh. Chem. **89**, 750 [1958]; vgl. Tabelle, l. c. S. 749).