

# Das Verhalten von Bor(III)-chlorid in Phosphoroxchloridlösungen\*<sup>1</sup>

Von

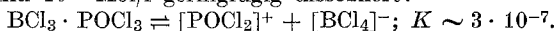
M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1960)

In  $\text{POCl}_3$ -Lösung kann  $\text{BCl}_3$  auch an die stärksten Akzeptoren kein Chloridion abgeben. Mit Chloridionendonoren erfolgt die Bildung von  $[\text{BCl}_4]^-$ , und zwar vollständig bei großen Kationen ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ) und unvollständig bei kleinen Kationen ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ).  $\text{BCl}_3$  ist in  $\text{POCl}_3$  bei Konzentrationen zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-1}$  Mol/l geringfügig dissoziiert:



Im Anschluß an die vorhergehenden Untersuchungen<sup>1</sup> wird nun das Verhalten von Bor(III)-chlorid in Phosphoroxchlorid gegenüber Chloridionendonoren und -akzeptoren beschrieben.

Zur Darstellung der Verbindung  $\text{BCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  wurde  $\text{BCl}_3$  (Schuchardt) im Hochvakuum in  $\text{POCl}_3$  eindestilliert und das überschüssige  $\text{POCl}_3$  im Hochvakuum entfernt<sup>2</sup>.

Die Darstellung und Reinigung der übrigen Substanzen<sup>3, 4, 5</sup> sowie die Durchführung konduktometrischer<sup>4</sup>, potentiometrischer<sup>6, 7</sup> und spektrophotometrischer<sup>8</sup> Untersuchungen wurde früher beschrieben.

\* Zugleich 22. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxchlorid“.

<sup>1</sup> 21. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und M. Y. A. Talaat, Mh. Chem. **91**, 548 (1960).

<sup>2</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

<sup>3</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

<sup>4</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

<sup>5</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

<sup>6</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

<sup>7</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem., **89**, 724 (1958).

<sup>8</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

### Konduktometrische Titrationen

Bei der Zugabe von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  zu  $\text{BCl}_3$  ( $c \sim 3 \cdot 10^{-2}$ ) steigt die Leitfähigkeit unter Bildung einer Ionenverbindung bis zum Äquivalenzpunkt

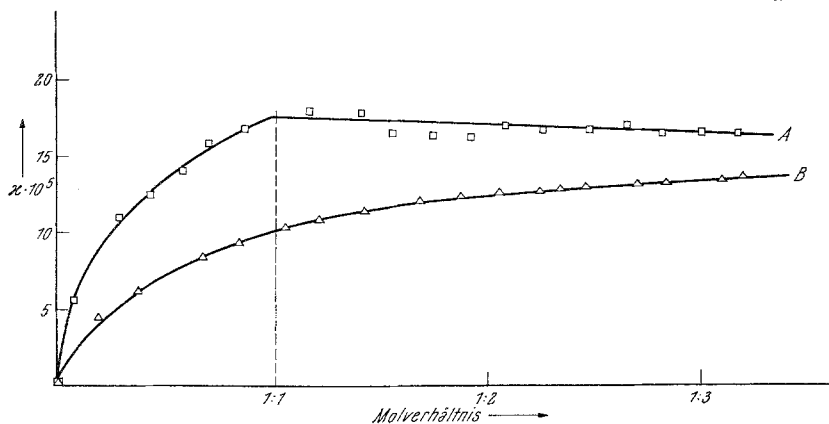


Abb. 1. Konduktometrische Titrationen von  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (A) und  $\text{FeCl}_3$  (B) in  $\text{POCl}_3$ . Ausgangskonzentrationen  $c = 3,0 \cdot 10^{-2}$  (A) und  $2,3 \cdot 10^{-2}$  (B)

1:1 stark an und bleibt dann konstant, da die gebildete Ionenverbindung und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  etwa gleich stark dissoziiert sind (Abb. 1). Bei der umge-

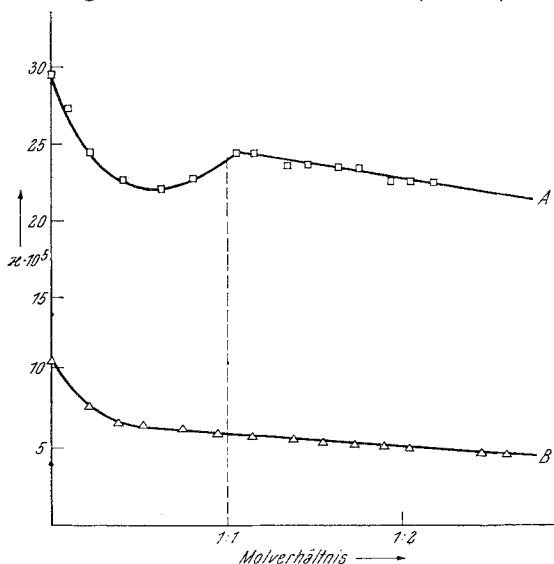


Abb. 2. Konduktometrische Titrationen von (A)  $\text{Et}_4\text{NCl}$  ( $c = 5,3 \cdot 10^{-2}$ ) mit  $\text{BCl}_3$  ( $c = 3,0 \cdot 10^{-2}$ ) und (B)  $\text{FeCl}_3$  ( $c = 1,1 \cdot 10^{-2}$ ) mit  $\text{BCl}_3$  ( $c = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ) in  $\text{POCl}_3$

kehrten Titration folgt auf einen gegen die Abszisse konvexen Kurven-  
teil, der durch die Konkurrenz von Verdünnung und Komplexbildung be-  
dingt ist, nach scharfem Knick bei 1:1 ein langsamer Abfall (Abb. 2).

Demnach folgt bei Zugabe eines starken Chloridionendonors wie  $\text{Et}_4\text{NCl}$  die Bildung eines nicht oder nur wenig solvolysierten Komplexes  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{BCl}_4]^-$ .

Bei Zugabe von  $\text{FeCl}_3$  zu  $\text{BCl}_3$ -Lösungen (Abb. 1) sowie bei der umgekehrten Titration (Abb. 2) beobachtet man nur Verdünnungs- bzw. Konzentrationseffekte und keine Hinweise für die Abgabe eines Chloridions durch  $\text{BCl}_3$ .

### Löslichkeitsuntersuchungen

Die Bildung von  $[\text{BCl}_4]^-$  mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  ist nicht überraschend. Um zu überprüfen, ob ebenso wie in Nitrobenzol<sup>9</sup> ( $DK = 36,5$ ) und  $\text{SO}_2$ <sup>10</sup> ( $DK = 13,8$ ) auch in  $\text{POCl}_3$  ( $DK = 13,9$ ) Alkalitetrachlorborate beständig sind, wurden Einwaagen von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{MeCl}$  ( $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), die 0,1 m Lösungen entsprachen, mit  $\text{POCl}_3$  gerührt und die nach höchstens 3 Stunden eingestellte Endleitfähigkeit mit analogen Lösungen bzw. Gemengen von  $\text{BCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$  bzw.  $\text{MeCl} + \text{POCl}_3$  verglichen. Während Bor(III)-chlorid bis  $c \sim 3 \cdot 10^{-1}$  löslich ist, sind  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$  und  $\text{CsCl}$  kaum löslich, die spezifischen Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen liegen bei 6 bis  $10 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . In Gegenwart von Bor(III)-chlorid löst sich dagegen ein Teil des Metallchlorides auf und die Leitfähigkeiten steigen um 1 bis 1,5 Zehnerpotenzen auf 9 bis  $17 \cdot 10^{-3}$ . Dabei ist die Ordnung der spezifischen Leitfähigkeit  $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ .

Tabelle 1. Überprüfung der Löslichkeiten durch Leitfähigkeitsmessungen

MeCl	Spezifische Leitfähigkeit in $\text{POCl}_3$ bei $c \sim 0,1 \text{ mol/l}$		
	$\text{BCl}_3$ allein	MeCl	$\text{MeCl} + \text{BCl}_3$ (1:1)
KCl	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
RbCl		$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$
CsCl		$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$

### Leitfähigkeitsmessungen in konzentrierten Lösungen

Zur Abschätzung der Leitfähigkeit in konzentrierten Lösungen wurden die Anfangswerte der konduktometrischen Titrations und der Löslichkeitsuntersuchungen verwendet und durch einige in der gleichen Weise gewonnenen Werte ergänzt. Im untersuchten Konzentrationsbereich von  $2 \cdot 10^{-2}$  bis  $2 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$  läßt sich bei Annahme einer binären Dissoziation nach dem *Oswaldschen* Verdünnungsgesetz unter Vernachlässigung des Leitfähigkeitskoeffizienten und der Aktivitätskoeffizienten, die sich

<sup>9</sup> E. L. Muetterties, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 355 (1960).

<sup>10</sup> D. E. Burge, H. Freund und T. H. Norris, J. phys. Chem. **63**, 1969 (1959).

erfahrungsgemäß näherungsweise herausheben<sup>2, 4, 11</sup>, die Dissoziationskonstante abschätzen. Die Werte liegen bei  $p_K = 6,7$  bzw.  $K \sim 3 \cdot 10^{-7}$ .

Tabelle 2. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen in mäßig konzentrierten  $\text{BCl}_3$ -Lösungen\*

$\log c$	$\log \Lambda$	$\log K$
— 1,52	— 0,92	— 6,76
— 0,89	— 1,20	— 6,69
— 0,94	— 1,14	— 6,62
— 0,94	— 1,15	— 6,64
— 0,96	— 1,11	— 6,58
— 0,72	— 1,21	— 6,78

\* Für  $\Lambda_0$  wurde 50 (Richtwert für Ionen mittlerer Größe in  $\text{POCl}_3$ ) gesetzt.

### Potentiometrische Titrationen

Eine  $2 \cdot 10^{-2}$  m  $\text{BCl}_3$ -Lösung zeigt gegen Tetraäthylammoniumchloridlösung ein Potential von 1000 mV. Bei der Zugabe von Tetraäthylammoniumchlorid beobachtet man einen deutlichen Sprung beim Äquivalenzpunkt 1:1. Das Endpotential liegt bei 450 mV, die Sprunghöhe beträgt dementsprechend 550 mV (Abb. 3). Daraus folgt die Bildung eines Chlorokomplexes  $[\text{BCl}_4]^-$  und ein beträchtlicher Unterschied der Chloridionenaktivität zwischen  $\text{BCl}_3$  und  $[\text{BCl}_4]^-$ -Lösungen. Der Komplex sollte also in  $\text{POCl}_3$ -Lösungen stabil sein.

Das Potential einer  $10^{-1}$  m  $\text{BCl}_3$ -Lösung gegen 1 m  $\text{SbCl}_5$ -Lösung beträgt andererseits nur

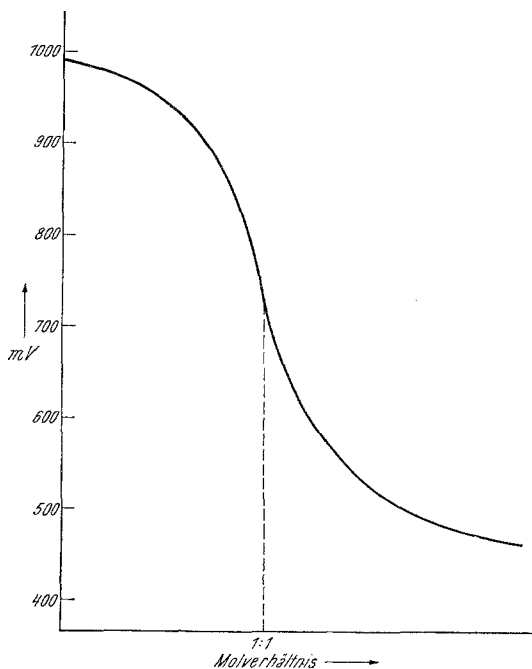


Abb. 3. Potentiometrische Titrationen von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  ( $c = 2,7 \cdot 10^{-2}$ ) mit  $\text{BCl}_3$  ( $c = 3,3 \cdot 10^{-1}$ ) in  $\text{POCl}_3$

<sup>11</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 744 (1959).

250 mV. Bei der Titration mit  $\text{SbCl}_5$  ergibt sich kein Sprung, sondern die typische Verdünnungskurve; das Potential sinkt zuerst stark, dann immer

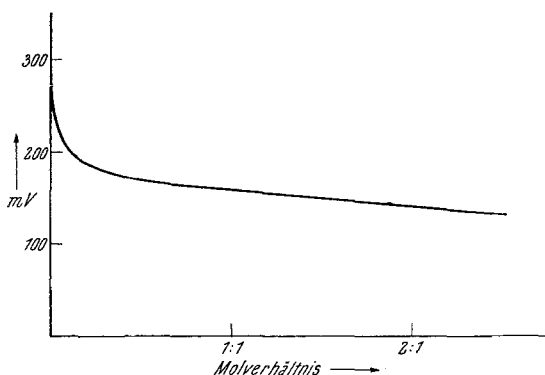


Abb. 4. Potentiometrische Titration von  $\text{BCl}_3$  ( $c = 3,3 \cdot 10^{-3}$ ) mit  $\text{SbCl}_5$  ( $c = 4,0 \cdot 10^{-1}$ ) in  $\text{POCl}_3$

schwächer gegen 100 mV ab (Abb. 4). Eine Abgabe eines Chloridions gegenüber starken Akzeptoren läßt sich potentiometrisch nicht nachweisen.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse potentiometrischer Titrationsen an einigen wichtigen Akzeptoren zusammengestellt. Man sieht, daß  $\text{BCl}_3$ , gleichgültig, ob man Anfangspotential oder Sprung-

höhe in Betracht zieht, neben  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{FeCl}_3$  zu den stärksten Akzeptoren gegenüber Chloridionen zählt und dementsprechend auch kein Chloridionendonator ist.

Tabelle 3. Anfangs- und Endpotentiale sowie Sprunghöhe bei potentiometrischen Titrationsen einiger Akzeptoren mit starken Akzeptoren ( $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) bzw.  $\text{Cl}^-$ -Ionendonoren ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ )<sup>1, 6, 7</sup>

Kombination	Anf.-Pot.	End-Pot.	Potential-differenz
$\text{SbCl}_5\text{—Et}_4\text{NCl}$ *	1200—1000	400—200	800
$\text{FeCl}_3\text{—Et}_4\text{NCl}$	1000	100	900
$\text{BCl}_3\text{—Et}_4\text{NCl}$	1000	450	550
$\text{TiCl}_4\text{—Et}_4\text{NCl}$ *	450—700	150—100	300—600
$\text{AlCl}_3\text{—Et}_4\text{NCl}$	500	100	400
$\text{SnCl}_4\text{—Et}_4\text{NCl}$	750	550	200
$\text{FeCl}_3\text{—SbCl}_5$	100	0	100
$\text{BCl}_3\text{—SbCl}_5$	250	100	150
$\text{TiCl}_4\text{—FeCl}_3$ *	400—500	160—150	250—450
$\text{AlCl}_3\text{—FeCl}_3$ **	650	50	600

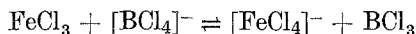
\* Verschiedene Konzentrationen.

\*\* Unveröffentlicht.

### Spektrophotometrische Untersuchungen (Abb. 5)

$\text{FeCl}_3$  zeigt neben  $\text{BCl}_3$  im Verhältnis 1:1 bei Konzentrationen von  $3 \cdot 10^{-3}$  das rote  $\text{FeCl}_3$ -Spektrum,  $\text{BCl}_3$  kann also an  $\text{FeCl}_3$  kein Chloridion abgeben. Liegt  $\text{FeCl}_3$  neben  $\text{Et}_4\text{NCl}$  und  $\text{BCl}_3$  im Verhältnis 1:1:1 vor,

so zeigt sich fast quantitativ das gelbe  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum<sup>3, 8, 12, 13</sup>; das Gleichgewicht



liegt auf der rechten Seite, da  $\text{BCl}_3$  als Akzeptor wesentlich schwächer ist als  $\text{FeCl}_3$ . Setzt man zu solchen Lösungen dagegen  $\text{BCl}_3$  im Überschuß

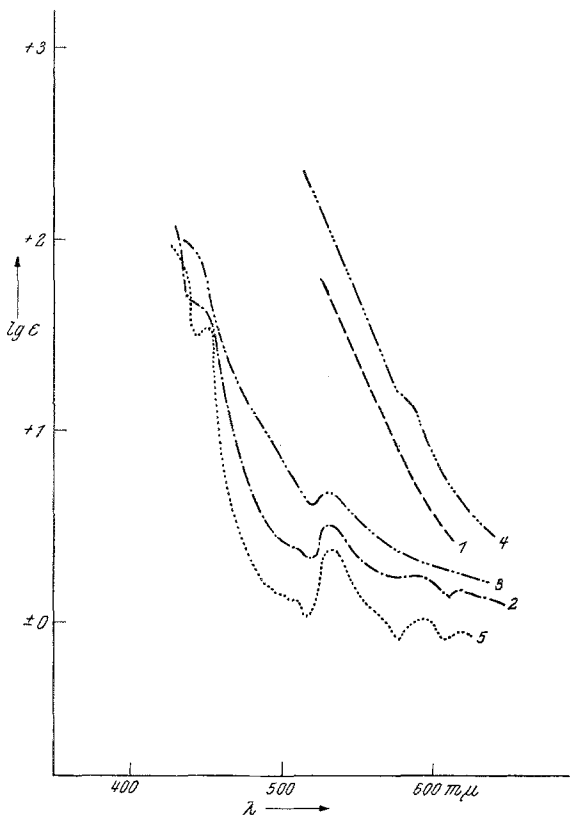


Abb. 5. Der charakteristische Teil des  $\text{FeCl}_3$ -Spektrums zwischen 400 und 600  $\text{m}\mu$  in Gegenwart von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$ . Die Konzentrationen liegen durchweg bei  $10^{-2}$  Mol/l

- |               |   |
|---------------|---|
| 1 — — —       | $\text{FeCl}_3 + \text{BCl}_3$ 1:1                                    |
| 2 — . . . —   | $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl} + \text{BCl}_3$ 1:1:1          |
| 3 — . . . . . | $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl} + \text{BCl}_3$ 1:1: Überschuß |
| 4 — — — — —   | $\text{FeCl}_3$   |
| 5 . . . . .   | $\text{FeCl}_3 + \text{KCl}$ 1:1                                      |

zu, so liegt die  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Kurve bereits bei höheren Extinktionen, enthält also Anteile an rotem  $(\text{FeCl}_3)_{\text{solv}}$ .<sup>3, 8</sup> Der Unterschied in der Chloridionenaffinität zwischen  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{BCl}_3$  kann also andererseits nicht mehr als 2—3 Größenordnungen ausmachen. Nach diesen Untersuchungen steht

<sup>12</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, *Mh. Chem.* **91**, 537 (1960).

<sup>13</sup> H. L. Friedman, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5 (1952).

$\text{BCl}_3$  hinsichtlich der Akzeptorstärke gegenüber  $\text{Cl}^-$ -Ionen in  $\text{POCl}_3$  gleich hinter den stärksten Akzeptoren  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{FeCl}_3$  und noch vor  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  und den anderen bekannten *Friedel-Crafts*-Katalysatoren<sup>3</sup>.

### Diskussion

$\text{BCl}_3$  ist zwar gegenüber O- und N-Koordination ein stärkerer Akzeptor als  $\text{BF}_3$ <sup>14–16</sup>, andererseits ist aber die B—Cl-Bindung schwächer als die B—F-Bindung<sup>17</sup>, so daß bei Koordination eines starken Donors eine Ionisation möglich ist. Dementsprechend ist auch die Tendenz zur Bildung von Tetrachloroboraten nicht sehr ausgeprägt. Erst in neuerer Zeit konnten solche mit Sicherheit dargestellt und identifiziert werden<sup>18–21</sup>; fast durchweg handelt es sich dabei um Salze mit großen Kationen. In Phosphoroxychlorid, einem Lösungsmittel mit starken Donoreigenschaften am Sauerstoff<sup>22, 23</sup>, jedoch nur geringer Stärke als Chloridionendonator<sup>24, 25</sup>, sind dementsprechend grundsätzlich folgende Reaktionsmöglichkeiten gegeben:

1. Bildung einer O-kordinierten Verbindung mit dem Lösungsmittel.
2. Teilweise Dissoziation einer solchen Verbindung unter Abgabe von Chloridionen.
3. Bildung von Tetrachloroborationen.

Die Koordinationsverbindung  $\text{BCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  ist schon längere Zeit bekannt<sup>26</sup> und neuerdings näher untersucht worden<sup>27, 28</sup>. Die Größenordnung der Leitfähigkeitswerte für diese Verbindung in  $\text{POCl}_3$  schließen sowohl eine undissoziierte Koordinationsverbindung, als auch das Vorliegen einer vollständig ionisierten Verbindung ( $[\text{BCl}_4]^- \cdot [\text{POCl}_2]^+$  oder  $[\text{POCl}_3 \cdot \text{BCl}_2]^+ \cdot \text{Cl}^-$ ) aus. Die Dissoziationskonstante beträgt unter An-

<sup>14</sup> H. C. Brown und R. R. Holmes, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2173 (1956).

<sup>15</sup> C. M. Bax, A. R. Katritzky und L. E. Sutton, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 1258.

<sup>16</sup> M. F. Lappert, Abstr. Conf. Coord. Chem., London 1959.

<sup>17</sup> D. R. Martin, Chem. Revs. **34**, 461 (1944).

<sup>18</sup> T. C. Waddington und F. Klauber, Naturwiss. **46**, 578 (1959).

<sup>19</sup> W. Kynaston und H. S. Turner, Proc. Chem. Soc. [London] **1958**, 304.

<sup>20</sup> E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6563 (1957).

<sup>21</sup> M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. [London] **1957**, 121.

<sup>22</sup> J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2290 (1959).

<sup>23</sup> P. O. Kinell, I. Lindqvist und M. Zackrisson, Acta chem. Scand. **13**, 1159 (1959).

<sup>24</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).

<sup>25</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

<sup>26</sup> G. Gustavson, Ber. dtsch. chem. Ges., **4**, 975 (1871).

<sup>27</sup> A. B. Burg und M. K. Ross, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1637 (1943).

<sup>28</sup> R. R. Holmes, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 266 (1960).

nahme einer binären Dissoziation etwa  $3 \cdot 10^{-7}$ . Sie ist also mindestens um 7 Zehnerpotenzen größer als die des reinen Lösungsmittels<sup>2</sup>, gleichzeitig aber um 3—4 Zehnerpotenzen kleiner als die einer Ionenverbindung mit entsprechender Ionengröße<sup>29</sup>. Der *Bjerrumschen* Dissoziation muß also ein chemisches Gleichgewicht überlagert sein. Auch unreaktiertes  $\text{BCl}_3$  ist in verdünnten  $\text{POCl}_3$ -Lösungen nicht zu erwarten. Die Verbindung  $\text{BCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  läßt sich aus  $\text{POCl}_3$  durch Zugabe eines Überschusses von  $\text{BCl}_3$  darstellen<sup>27</sup>, ist also um so mehr in einem großen Überschuß an  $\text{POCl}_3$  zu erwarten. Auch zeigen Dampfdruckmessungen in  $\text{POCl}_3$ -reichen  $\text{BCl}_3$ — $\text{POCl}_3$ -Gemischen den Dampfdruck des  $\text{POCl}_3$ ;  $\text{BCl}_3$  ist also vollständig zur Verbindung umgesetzt<sup>30</sup>.

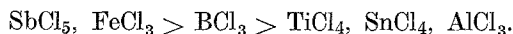
Als Ursache für die der Leitfähigkeit zugrunde liegende Dissoziation kommen also nur



oder



in Frage. Die konduktometrischen und potentiometrischen Titrationen sowie die spektrophotometrischen Messungen zeigen, daß  $\text{BCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$  gegenüber starken Akzeptoren wie  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  kein Chloridion abgeben kann. Dagegen führt der Zusatz eines Chloridionendonors wie  $\text{Et}_4\text{NCl}$  zur Bildung einer stark leitenden Ionenverbindung  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{BCl}_4]^-$ ; der  $[\text{BCl}_4]^-$ -Komplex ist nur um wenige Zehnerpotenzen schwächer als  $[\text{FeCl}_4]^-$ . Auf Grund potentiometrischer, photometrischer und konduktometrischer Vergleiche folgt eine Skala der Akzeptorstärken gegenüber Chloridionen in  $\text{POCl}_3$ .



$\text{BCl}_3$  gehört also im Falle großer Kationen ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ) zu den stärksten Chloridionenakzeptoren in Phosphoroxychlorid. (Bei kleinen Kationen, z. B.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  erfolgt dagegen die Bildung des  $[\text{BCl}_4]^-$ -Ions in  $\text{POCl}_3$  zwar teilweise, aber nicht vollständig.) Es ist daher anzunehmen, daß die der Leitfähigkeit zugrunde liegende Dissoziation zu den Ionen  $[\text{BCl}_4]^-$  und  $[\text{POCl}_2]^+$  führt, wobei die geringe Dissoziationskonstante eben eine Folge des kleinen Ionenproduktes des  $\text{POCl}_3$  ( $P \ll 10^{-14}$ )<sup>3</sup> ist. Ob dabei ein Koordinationswechsel von O auf Cl-Koordination erfolgt, wie bei  $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ , oder nur eine Chloridbrücke ionisiert wird, läßt sich so lange nicht entscheiden, als die Struktur der Verbindung  $\text{BCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  unbekannt ist; die Struktur einer Ionenverbindung  $\text{POCl}_2^+\text{BCl}_4^-$  kommt für sie jedenfalls nicht in Frage.

<sup>29</sup> M. Baaz und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **90**, 256 (1959).

<sup>30</sup> R. Herber, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 792 (1960).



Zu denselben Schlüssen führen schon die Untersuchungen von *Herber*<sup>30, 31</sup> über den Austausch von Radiochlor zwischen  $\text{BCl}_3$  und  $\text{POCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ -reichen und  $\text{BCl}_3$ -reichen Phasen. Dabei ergab sich vollständiger Austausch im einen, kein Austausch im anderen Fall. Es ist naheliegend, die geringe Menge an  $[\text{BCl}_4]^-$ -Ionen in  $\text{POCl}_3$ -Lösungen für den Austausch verantwortlich zu machen. Daß dieser Austausch nur in  $\text{POCl}_3$ , nicht aber in  $\text{BCl}_3$  erfolgt, ist auf den Unterschied in der *DK* beider Medien zurückzuführen. Es gibt zahlreiche Beispiele dafür, daß die Bildung des  $[\text{BCl}_4]^-$ -Ions von der *DK* des Lösungsmittels abhängig ist, z. B. geben primäre Alkylammoniumchloride in Toluol (*DK* = 2,34) unter  $\text{HCl}$ -Entwicklung Additionsverbindungen<sup>32</sup>, mit Chloroform (*DK* = 5,14) dagegen Ammoniumtetrachloroborate<sup>10</sup>; Benzylamin reagiert mit  $\text{BCl}_3$  in Benzol (*DK* = 2,24) zur Additionsverbindung<sup>33</sup>; in Dichlormethan findet dagegen Disproportionierung zu Iminbordichlorid und Ammoniumtetrachloroborat statt<sup>34</sup>; auch die Verbindung Pyridin-Bortrichlorid ist in der Schmelze zu 1% dissoziiert<sup>35</sup>, in Benzol<sup>15</sup> beträgt der Dissoziationsgrad jedoch nur  $10^{-8}$ . Der Grund für diesen Einfluß des Mediums liegt wahrscheinlich in der Empfindlichkeit des Tetrachloroborat-Ions gegen die Polarisationswirkung des Kations. In Lösungsmitteln mit größerer *DK* ist der Einfluß vermindert und die Tetrachloroborate sind dementsprechend stabiler als die Additionsverbindungen.

<sup>31</sup> *R. Herber*, 17. IUPAC-Kongreß München 1959; durch die dort mit Herrn Dr. *Herber* geführte Diskussion wurden wir zu vorliegender Untersuchung angeregt.

<sup>32</sup> *H. S. Turner* und *R. J. Warne*, *Chem. and Ind.* **1958**, 526.

<sup>33</sup> *C. R. Kinney* und *C. L. Mahoney*, *J. org. Chem.* **8**, 526 (1943).

<sup>34</sup> *W. Gerrard* und *E. F. Mooney*, *Chem. and Ind.* **1958**, 1259.

<sup>35</sup> *N. N. Greenwood* und *K. Wade*, *J. Chem. Soc. [London]* **1960**, 1130.