

# Chloridionenübergänge in Phenylphosphoroxychlorid, 1. Mitt.:

## Spektrophotometrische Untersuchungen an Eisen(III)-chlorid-Lösungen

Von

**M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner\***

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Dezember 1960)

$\text{FeCl}_3$  liegt in  $\text{PhPOCl}_2$  als roter solvatisierter Komplex, in Gegenwart von polaren Chloriden als gelbes  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion vor.  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$  und wahrscheinlich auch  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{SbCl}_3$  geben an  $\text{FeCl}_3$  je 1 Chloridion ab,  $\text{ZnCl}_2$  gibt beide Chloridionen und  $\text{AlCl}_3$  zwei Chloridionen fast vollständig und ein drittes in geringem Umfang ab. Die Donorstärke nimmt in der Reihe  $\text{KCl} \sim \text{Et}_4\text{NCl} > \frac{1}{2} \text{AlCl}_3 \geq \text{TiCl}_4 > \text{PCl}_5 > \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2 > \text{BCl}_3 \sim \text{SnCl}_4 \sim [\text{AlCl}]^{++} > \text{HgCl}_2 > \text{SbCl}_3$  ab. Als Chloridionenakzeptor ist nur  $\text{SbCl}_5$  dem  $\text{FeCl}_3$  ebenbürtig, die oben genannten Chloride sind wesentlich schwächere Akzeptoren.

In einer Reihe von Arbeiten wurden Chloridionenübergänge in Phosphoroxychlorid mit Hilfe von potentiometrischen, konduktometrischen und photometrischen Methoden untersucht. Auf Grund einer Anregung von Prof. *L. F. Audrieth*\*\* wurden analoge Untersuchungen in Phenylphosphoroxychlorid\*\*\* ausgeführt, das sich im Vergleich zu Phosphoroxychlorid weniger empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Glasoberflächen erweist. Wie in Phosphoroxychlorid standen in Phenylphosphoroxychlorid vor allem die zwischen Chloriden stattfindenden Chloridionenübergänge im Mittelpunkt des Interesses. Wegen der besonders guten

\* Herrn Professor Dr. *L. F. Audrieth* zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* University of Illinois, Urbana, Ill., USA, gegenwärtig Wissenschaftsattaché an der US-Botschaft in Bonn, Deutsche Bundesrepublik.

\*\*\* Für die Überlassung des Lösungsmittels danken wir Herrn Dr. *L. E. Netherton*, Victor Chemical Works, Chicago, Ill., USA.

qualitativen Eindeutigkeit und Übersichtlichkeit des Verfahrens wird zuerst die photometrische Untersuchung von Chloridionenübergängen zwischen Chloriden und  $\text{FeCl}_3$  beschrieben.

### Experimenteller Teil

Das Lösungsmittel  $\text{PhPOCl}_2$ , das bei Normaldruck bei  $250^\circ$  siedet, wurde jeweils 2mal bei 4 Torr und  $112^\circ$  durch eine 60 cm hohe Kolonne destilliert. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, größere Mengen an  $\text{FeCl}_3$  zuzusetzen, besonders wenn die Ausgangslösung bereits andere Akzeptorchloride enthielt. Dagegen war ein Zusatz von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  oder  $\text{KCl}$ , wie er sich beim  $\text{POCl}_3$  bewährt hatte, nicht von Vorteil. Als Reinheitskriterium wurde die spezif. Leitfähigkeit verwendet; sie beträgt im günstigsten Fall  $9 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Da  $\text{PhPOCl}_2$  nur sehr langsam mit Wasser reagiert und auch gegen Wasserdampf der Luft kurze Zeit resistent ist, ohne ihn zu lösen, waren besonders weitgehende Vorsichtsmaßnahmen nicht notwendig<sup>1</sup>. Das Lösungsmittel wurde nach der Destillation einfach in den Vorlagen verschlossen aufbewahrt.

*Darstellung der Ausgangslösungen:*  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{BCl}_3$  wurden direkt verwendet, für  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$  standen zum Teil die Solvate mit  $\text{PhPOCl}_2$  als Ausgangssubstanzen in Verwendung<sup>2</sup>. Die Arbeitsweise (Schwenkapparat) wurde an anderer Stelle beschrieben<sup>3</sup>.  $\text{BCl}_3$  wurde in einer Ampulle in das Lösungsmittel eingebracht und die Glassplitter zurückgewogen.

*Untersuchungen der Spektren:* Ausgangslösungen von Metallchloriden und  $\text{FeCl}_3$  ähnlicher Konzentration wurden so gemischt, daß Lösungen im Verhältnis 1:1 mit  $c \sim 2 - 5 \cdot 10^{-2}$  entstanden. Nach Umfüllen in Schliffküvetten in der Trockenkammer wurde am Beckman-DU-Spektrophotometer das Spektrum im sichtbaren Gebiet von 400—700 m $\mu$  gemessen.

*Ausführung der photometrischen Titrations:* Ausgangslösungen ähnlicher Konzentration wurden im Verhältnis der Molenbrüche unter Konstanthaltung der Gesamtkonzentration gemischt, wobei die Konzentration des  $\text{FeCl}_3$  wegen des dann auftretenden Verdünnungseffektes den Wert von  $1,5 \cdot 10^{-2}$  nicht überschreiten durfte. Die Extinktion der Lösungen wurde dann bei 3 bis 4 verschiedenen Wellenlängen im sichtbaren Bereich (330, 350, 360, 370 m $\mu$ ) gemessen. Dieser Bereich ist durch die Bedingung gegeben, daß einerseits der Unterschied in der Extinktion des roten  $\text{FeCl}_3$  und gelben  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplexes groß genug, andererseits aber die Extinktion der roten Lösungen noch abgleichbar sein muß.

*Auswertung der Ergebnisse:* Auch bei Mischungen 1:1 und 1:n wurde  $\epsilon$  nach  $\epsilon = \frac{E_{\text{Mischung}}}{c_{\text{FeCl}_3}}$  berechnet, da die Extinktion der Metallchloride mit

Ausnahme des  $\text{TiCl}_4$  im sichtbaren Bereich vernachlässigbar klein ist. In den Abb. 1, 2 und 4 ist auch  $\epsilon$  gegen  $\lambda$  aufgetragen; Tab. 1 enthält eine Liste der Lage der charakteristischen Extremwerte der  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektren.

<sup>1</sup> Das Reinigungsverfahren für das  $\text{PhPOCl}_2$ , insbesondere die Reinheitsprüfung durch Leitfähigkeitsmessungen wurden durch Herrn Dr. T. S. West im Zuge der in der 3. Mitt. dieser Reihe (Mh. Chem. 92, 164) beschriebenen Untersuchungen entwickelt.

<sup>2</sup> T. S. West, Unveröffentlicht.

<sup>3</sup> M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. 90, 426 (1959).

Zur Berechnung der Jobschen Kurven<sup>4, 5</sup> wurde aus der bei einer bestimmten Wellenlänge gemessenen  $E_{\text{gem.}}$  und der für eine entsprechend konzentrierte einfache Mischung berechneten Extinktion  $E_{\text{ber.}}$  die Differenz ermittelt und dann, um die bei verschiedenen Wellenlängen gewonnenen Werte vergleichen zu können, auf die jeweilige Extinktion  $E_0$  der reinen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung bei der betreffenden Wellenlänge bezogen. Diese wurde bei jedem Experiment nachgemessen, da auch bei  $c > 2 \cdot 10^{-2}$  die Extinktion der  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen geringfügig von Konzentration und Vorgeschichte der

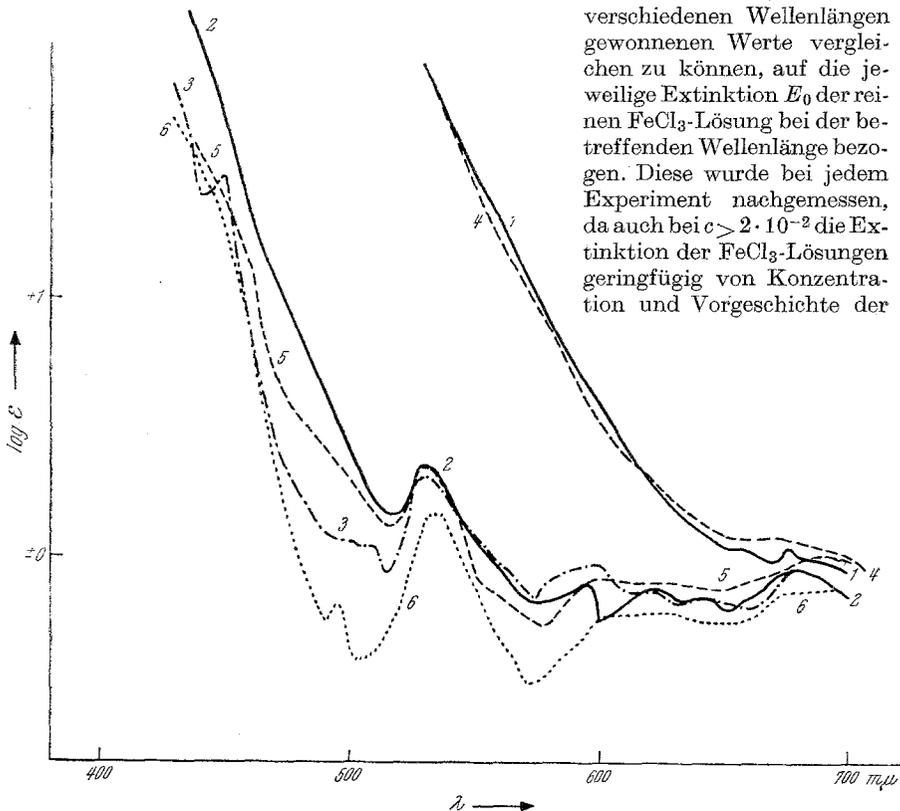


Abb. 1. Vergleich der  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektren in  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PhPOCl}_2$  ( $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$ )

- |     |   |                        |
|-----|---|------------------------|
| (1) | $\text{FeCl}_3$                             | } in $\text{POCl}_3$   |
| (2) | $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl}$ 1:1 |                        |
| (3) | $\text{FeCl}_3 + \text{KCl}$ 1:1            | } in $\text{PhPOCl}_2$ |
| (4) | $\text{FeCl}_3$                             |                        |
| (5) | $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl}$ 1:1 | }                      |
| (6) | $\text{FeCl}_3 + \text{KCl}$ 1:1            |                        |

Lösung (metastabile Assoziate?) abhängt. Die so gewonnenen Werte  $y = \frac{E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}}{E_0}$  wurden für die gemessenen Wellenlängen gemittelt (durchschnittlicher Fehler  $y = \pm 2,5$ ) und in Abb. 3 gegen  $x$ , den Molenbruch des untersuchten Metallchlorids im pseudobinären System  $\text{FeCl}_3 - \text{MeCl}_n$ , aufgetragen. Die Lage des Maximums gibt dann hinsichtlich  $x$  das Reaktionsverhältnis, hinsichtlich  $y$  den Umfang der Reaktion und die relative Donorstärke des untersuchten Chlorides gegenüber  $\text{FeCl}_3$  an.

<sup>4</sup> P. Job, Ann. Chim. [10], 9, 113 (1928).

<sup>5</sup> W. C. Vosburgh und G. R. Cooper, J. Amer. Chem. Soc. 63, 437 (1941).

### A. $\text{FeCl}_3$ -Lösungen

$\text{FeCl}_3$  gibt in  $\text{PhPOCl}_2$  rote Lösungen, die im sichtbaren Gebiet dasselbe Spektrum wie  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{POCl}_3$ <sup>6</sup> besitzen (Abb. 1). Bei hohen Konzentrationen sind die Lösungen jedoch nicht braun, wie in  $\text{POCl}_3$ , sondern hellrot. Da die rote Farbe in  $\text{POCl}_3$  der Solvataation mit  $\text{POCl}_3$  zugeschrieben wurde, scheint diese in  $\text{PhPOCl}_2$  in hochkonzentrierten Lösungen höher zu sein als in  $\text{POCl}_3$ . Bei Zugabe von polaren Chloriden, z. B.  $\text{Et}_4\text{NCl}$  oder  $\text{KCl}$ , erfolgt eine Reaktion im Verhältnis 1:1 (Abb. 3), die Lösungen zeigen dann das Spektrum des  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions (Abb. 1). Derselbe Chloridionenübergang erfolgt ohne Zusatz von Chloridionen-donoren allein durch hinreichende Verdünnung. Die Verhältnisse entsprechen also denen in  $\text{POCl}_3$ ; in reinen  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen liegt der hexakoordinierte, wahrscheinlich assoziierte und solvatisierte rote Komplex vor, bei Gegenwart einer genügend großen Konzentration von Chloridionen wird dieser zum tetrakoordinierten gelben Chloroferration abgebaut<sup>6</sup>. Die starken Unterschiede in den Spektren der beiden Koordinationsformen machen es auch in Phenylphosphoroxychlorid möglich, Chloridionenübergänge zum Eisen(III)-chlorid qualitativ und in gewissem Umfang auch quantitativ zu erfassen.

### B. Chloridionenübergänge zwischen Chlorid und Eisen(III)-chlorid

#### 1. Qualitativer Nachweis der Bildung von $[\text{FeCl}_4]^-$ mit nicht polaren Chloriden

Mit  $\text{FeCl}_3$  geben nur die Ionenverbindungen  $\text{Et}_4\text{NCl}$  und  $\text{KCl}$  sowie  $\text{AlCl}_3$  bei  $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$  und einem Konzentrationsverhältnis 1:1 gelbe Lösungen mit  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum.  $\text{PCl}_5$  und  $\text{TiCl}_4$  hellen die roten Lösungen stark auf, bei  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$  ist visuell kaum eine Farbänderung festzustellen. Bei den nur teilweise reagierenden Chloriden sind wesentlich höhere Verhältnisse von Metallechlorid zu  $\text{FeCl}_3$  nötig, um vollständige Reaktion zu erreichen. In Abb. 2 sind die Spektren von  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen mit  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{TiCl}_4$  dargestellt. Die ersten drei zeigen sogar eine bessere Übereinstimmung mit dem  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum als  $\text{KFeCl}_4$  in  $\text{PhPOCl}_2$  (Tab. 1). Die Kurve des  $\text{FeCl}_3 + \text{TiCl}_4$  ist durch die mitgemessene Eigenextinktion nach höheren  $\epsilon$ -Werten verschoben, besitzt jedoch alle charakteristischen Extremwerte des  $[\text{FeCl}_4]^-$  mit Ausnahme des bei  $440 \text{ m}\mu$ , der bei der notwendigen  $\text{FeCl}_3$ -Konzentration in der zu hohen Extinktion des Gemisches nicht mehr ausgemessen werden konnte. Mit Hilfe von  $\text{SnCl}_4$ ,

<sup>6</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 537 (1960).

SbCl<sub>3</sub> und HgCl<sub>2</sub> konnten jedoch keine gelben Lösungen dargestellt werden. Hier ist der verfügbare Spielraum zwischen der unteren Grenze der FeCl<sub>3</sub>-Konzentration und der Löslichkeitsgrenze der Metallchloride

zu klein; es lassen sich z. B. kaum stabile SnCl<sub>4</sub>-Lösungen mit  $c > 1 \cdot 10^{-1}$  darstellen, während ein Verhältnis von etwa 13:1 nötig wäre, um reines [FeCl<sub>4</sub>]-Spektrum zu erhalten.

Beim Vergleich der gemessenen [FeCl<sub>4</sub>]-Spektren in PhPOCl<sub>2</sub> untereinander und mit denen in POCl<sub>3</sub> (Tab. 1; Abb. 1, 2) ergibt sich sehr gute Übereinstimmung. Die Natur der Chloride ist ohne Einfluß auf die Spektren im sichtbaren Gebiet. Da nach allgemeiner Auffassung das

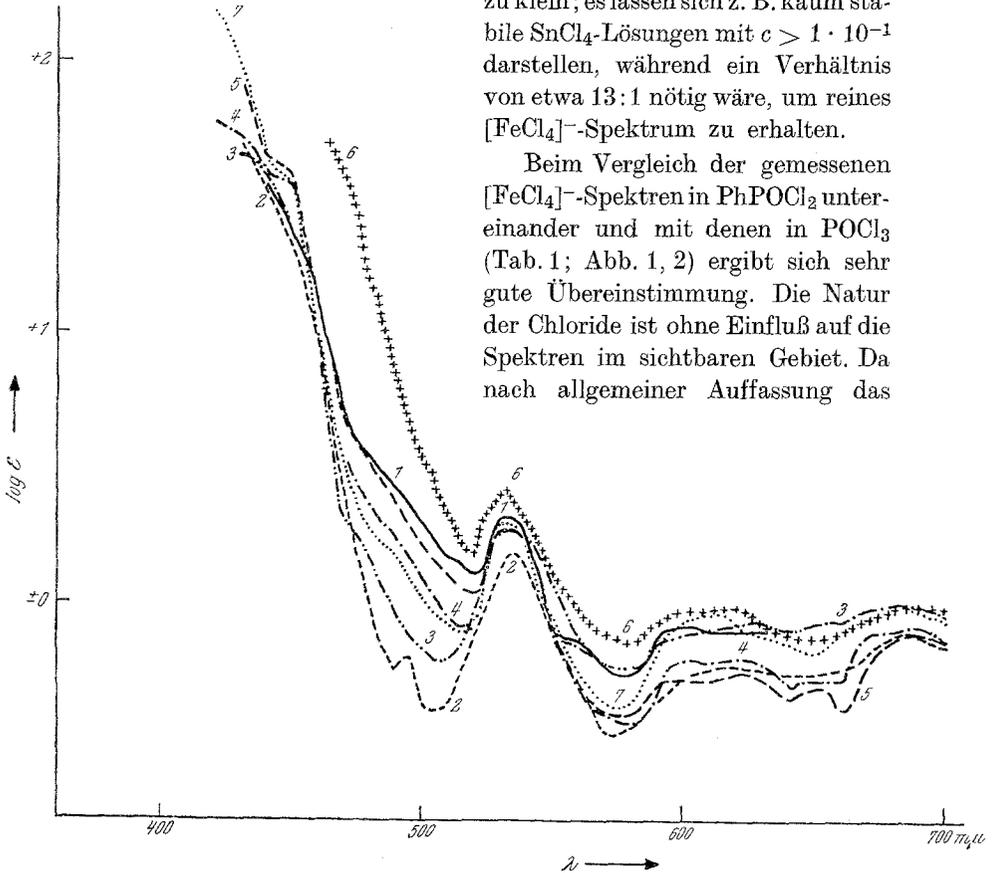


Abb. 2. Sowohl polare als auch unpolare Chloride mit Donoreigenschaften zeigen in Phenylphosphoroxchlorid in entsprechenden Mengenverhältnissen bei  $c > 2 \cdot 10^{-2}$  [FeCl<sub>4</sub>]-Spektren

- |     |   |       |
|-----|---|-------|
| (1) | FeCl <sub>3</sub> + Et <sub>4</sub> NCl | 1:1   |
| (2) | FeCl <sub>3</sub> + KCl                 | 1:1   |
| (3) | FeCl <sub>3</sub> + AlCl <sub>3</sub>   | 1:1   |
| (4) | FeCl <sub>3</sub> + PCl <sub>5</sub>    | 1:7   |
| (5) | FeCl <sub>3</sub> + ZnCl <sub>2</sub>   | 1:8   |
| (6) | FeCl <sub>3</sub> + TiCl <sub>4</sub>   | 1:4,5 |
| (7) | FeCl <sub>3</sub> + BCl <sub>3</sub>    | 1:13  |

gelbe [FeCl<sub>4</sub>]-Spektrum auch typisch für tetrakoordiniertes Fe<sup>3+</sup> ist, kommt es also auch unter dem Einfluß von nicht polaren Chloriden zum Abbau des assoziierten FeCl<sub>3</sub> zu [FeCl<sub>4</sub>]-Einheiten. Ob die anderen Chloride bei der Bildung von Chloroniumionen ebenfalls abgebaut werden, ist jedoch zweifelhaft.

Tabelle 1. Extremwerttabelle für den charakteristischen Bereich des sichtbaren Spektrums zwischen 400 und 600 m $\mu$ .

Lösung	Extremwert bei m $\mu$					
	1. Min. 445	1. Max. 450	2. Min. 510	2. Max. 530	3. Min. 575	3. Max. 600
KCl + FeCl <sub>3</sub> , 1:1 in POCl <sub>3</sub> .....	445	453	517	535	577	595
Et <sub>4</sub> NCl + FeCl <sub>3</sub> , 1:1 in PhPOCl <sub>2</sub> ...	440	450	520	530	580	600
KCl + FeCl <sub>3</sub> , in 1:1 PhPOCl <sub>2</sub> .....	*	*	505	535	575	610
AlCl <sub>3</sub> + FeCl <sub>3</sub> , 1:1 in PhPOCl <sub>2</sub> .....	*	*	510	537	575	595
BCl <sub>3</sub> + FeCl <sub>3</sub> , 13:1 in PhPOCl <sub>2</sub> .....	440	450	517	532	575	610
PCl <sub>5</sub> + FeCl <sub>3</sub> , 7:1 in PhPOCl <sub>2</sub> .....	440	450	520	533	578	607
ZnCl <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub> , 8:1 in PhPOCl <sub>2</sub> .....	440	450	520	533	578	603
TiCl <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub> , 4,5:1 in PhPOCl <sub>2</sub> .....	*	*	522	533	577	603

\* Nicht aufgelöst.

## 2. Reaktionsverhältnis

Um festzustellen, in welchem Verhältnis eine Reaktion zwischen Metallchlorid und FeCl<sub>3</sub> erfolgt, wurden photometrische Titrations nach der Methode der kontinuierlichen Variation nach Job durchgeführt<sup>4, 5</sup>. Dabei mußte neben einer konstanten Gesamtkonzentration auch die FeCl<sub>3</sub>-Konzentration  $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$  möglichst nicht unterschritten werden, um eine Farbverschiebung auf Grund des Verdünnungseffektes zu vermeiden (Abb. 3).

Et<sub>4</sub>NCl: Reaktion 1 : 1.

ZnCl<sub>2</sub>: Hier ist der Berechnung des Molenbruches  $\text{MeCl}_n = \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$  zu Grunde gelegt. Das Maximum liegt bei  $x = 0,5$ ; ZnCl<sub>2</sub> gibt also 2 Chloridionen ab.

HgCl<sub>2</sub> reagiert im Verhältnis 1 : 1, die Kurve ist sehr breit. Die Berechnung der Kurve für  $\text{MeCl}_n = \frac{1}{2} \text{HgCl}_2$  gibt negative Werte für  $y$ ; ein zweites Chloridion wird also nicht abgegeben.

BCl<sub>3</sub>: Eine Reaktion im Verhältnis 1 : 1 ist deutlich zu erkennen. Die Kurve ist unsymmetrisch, der rechte Ast fällt langsamer ab. Ein Reaktionsverhältnis  $\text{MeCl}_n : \text{FeCl}_3 > 1$  ist aber gerade beim BCl<sub>3</sub> mit seiner geringen Assoziationstendenz äußerst unwahrscheinlich.

SbCl<sub>3</sub>: Sehr geringe  $y$ -Werte, die fast schon in den Bereich der Fehlergrenze fallen. Wenn überhaupt Reaktion erfolgt, dann im Verhältnis 1 : 1.

AlCl<sub>3</sub>: Wie bei ZnCl<sub>2</sub> ist auch hier  $\text{MeCl}_n = \frac{1}{2} \text{AlCl}_3$  gesetzt, da in POCl<sub>3</sub> seine Tendenz zwei Chloridionen abzugeben bekannt ist<sup>7, 8</sup>. Das Maximum liegt bei  $x = 0,5$ ; AlCl<sub>3</sub> gibt auch in PhPOCl<sub>2</sub> 2 Chloridionen ab. Die Kurve zeigt jedoch anomalen Verlauf, das Maximum ist sehr scharf und der Ast auf der Seite hoher FeCl<sub>3</sub>-Anteile fällt zuerst

<sup>7</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 191 (1959).

<sup>8</sup> M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger und T. S. West, wird demnächst veröffentlicht.

stark ab, um sich bei  $y = 0,18$  nochmals aufzukrümmen. Dieser eigenartige Kurvenverlauf konnte mehrfach reproduziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine Anzeige für die schwache Reaktion des 3. Chloridions. Dieses sollte dann in dieser Darstellung ein

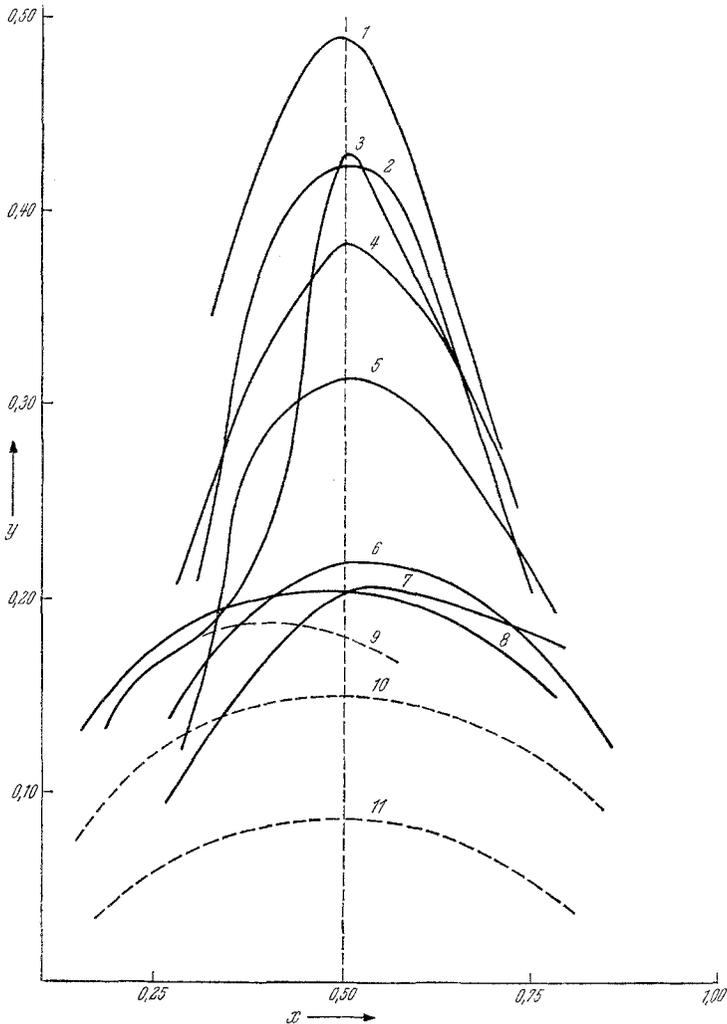


Abb. 3. Jobsche Kurven von Gemischen  $\text{MeCl}_n\text{--FeCl}_3$  in  $\text{PhPOCl}_2$ .  $y = \frac{E_{\text{gem}} - E_{\text{ber}}}{E_0}$  ist als Ordinate, der Molenbruch  $x$  von  $\text{MeCl}_n$  im pseudobinären System ( $\text{FeCl}_3\text{--MeCl}_n$ ) als Abszisse eingetragen.  $\text{MeCl}_n$  bedeutet

- |                             |                          |
|-----------------------------|--------------------------|
| (1) $\text{Et}_4\text{NCl}$ | (7) $\text{BCl}_3$       |
| (2) $1/2 \text{AlCl}_3$     | (8) $\text{SnCl}_4$      |
| (3) $\text{TiCl}_4$         | (9) $[\text{AlCl}]^{++}$ |
| (4) $\text{PCl}_5$          | (10) $\text{HgCl}_2$     |
| (5) $1/2 \text{ZnCl}_2$     | (11) $\text{SbCl}_5$     |
| (6) $[\text{SbCl}_4]^-$     |                          |

Maximum bei etwa  $x = 0,4$  haben, was durch Verlängern der Krümmung der Kurve darstellbar ist.

$TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  und  $PCl_5$  zeigen eine Reaktion im Verhältnis 1 : 1. Für die Abgabe eines 2. Chloridions liegen keine Hinweise vor.

$[SbCl_6]^-$  gibt ein Chloridion ab.

Ein Kriterium für die Meßgenauigkeit der Kurven, besonders bei hohem  $y$ , ist die Übereinstimmung der rechten Kurvenäste; diese stellen den (für alle Chloride natürlich gleichen) Abstand zwischen der Extinktion einer entsprechend dem Molenbruch verdünnten  $FeCl_3$ -Lösung und der Extinktion des  $[FeCl_4]^-$ -Ions bei gleicher Konzentration dar. Der Punkt, an dem die einzelnen Kurven in diesen Ast einmünden (z. B.  $PCl_5$  bei  $x = 0,63$ ,  $ZnCl_2$   $x = 0,70$ ), stellt das Konzentrationsverhältnis dar, bei dem Eisen(III)-chlorid in der Mischung zu mehr als 99% als  $[FeCl_4]^-$  vorliegt.

### 3. Umfang der Chloridionenübergänge

Zum Vergleich des Umfanges der Chloridionenübergänge und der Donorstärken der betreffenden Chloride können die Maxima der Jobschen Kurven dienen (Abb. 3, Tab. 2), wobei sich folgende Reihung zeigt:

$Et_4NCl$  zeigt den maximal möglichen Wert von  $y = 0,50$  für vollständige Reaktion. Für  $KCl$  wurde keine photometrische Titration durchgeführt, doch folgt aus der scharfen Auflösung des  $KFeCl_4$ -Spektrums (Abb. 1) die Abwesenheit von mehr als 1% unreaktiertem  $FeCl_3$ .

$AlCl_3$ ,  $TiCl_4$  zeigen fast dasselbe Maximum bei  $y = 0,42$ . Dieser Wert ist für  $AlCl_3$  ein Mittelwert für die beiden gleichzeitig<sup>9</sup> abgegebenen Chloridionen. In seiner Gesamtwirkung ist  $AlCl_3$  also wesentlich stärker.

$PCl_5$  besitzt eine relativ hohe Chloridionendonorstärke.

$ZnCl_2$  ist im Gegensatz zum Verhalten in  $POCl_3$ <sup>10, 11</sup> ein relativ schwacher Chloridionendonator in  $PhPOCl_2$ . Allerdings ist die hier dargestellte Donorstärke ein Mittel zwischen den Donorstärken der beiden Chloridionen, die auf Grund potentiometrischer Ergebnisse im Gegensatz zu den beiden ersten Chloridionen des  $AlCl_3$  nicht gleichwertig sind<sup>8</sup>. Die Donorstärke für das erste Chloridion ist daher wesentlich höher einzuschätzen und könnte möglicherweise noch vor der des  $PCl_5$  stehen. Die relativ geringe Donorstärke des Zinkchlorids in  $PhPOCl_2$  im Gegensatz zu seinem Verhalten in  $POCl_3$  ist einer der charakteristischen Unterschiede der Chemie in diesen beiden Lösungsmitteln.

$[SbCl_6]^-$ ,  $SnCl_4$  und  $BCl_3$  besitzen dieselbe Donorstärke.  $SnCl_4$  und  $BCl_3$  sind in  $POCl_3$  kaum Chloridionendonoren<sup>10-12</sup>.

<sup>9</sup> Siehe die folgende Mitteilung, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

<sup>10</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.

<sup>11</sup> Unveröffentlicht.

<sup>12</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 694 (1960).

$[AlCl]^{++}$ : Aus der Form der  $y/x$ -Kurve des  $AlCl_3$  ergibt sich für das  $[AlCl]^{++}$ -Ion, d. h. für das  $AlCl_3$  hinsichtlich des 3. Chloridions in  $PhPOCl_2$ , eine Donorstärke, die etwa der des  $BCl_3$  oder  $SnCl_4$  entspricht.

$HgCl_2$ ,  $SbCl_3$  sind schwache Donoren. Besonders bei  $SbCl_3$  ist es nicht sicher, ob es überhaupt noch als solcher bezeichnet werden darf. Beim  $BiCl_3$  sind keine Chloridionenübergänge nachweisbar.

Tabelle 2. Skala der Chloridionendonoren in  $PhPOCl_2$

$MeCl_n$	$y_{Max} = \frac{\alpha}{2}$ bei $x = 0,5$	Bildungsgrad von $[FeCl_4]^-$ aus $(FeCl_3)_{solv.}$ ( $\alpha$ )	$c_{Fe}$
$Et_4NCl$	0,49	0,98	1,87
$\frac{1}{2} AlCl_3$	0,421	0,84	3,44
$TiCl_4$	0,416	0,83	3,30
$PCl_5$	0,385	0,77	2,75
$\frac{1}{2} ZnCl_2$	0,315	0,63	3,20
$[SbCl_6]^-$	0,217	0,43	2,26
$BCl_3$	0,20	0,40	3,37
$SnCl_4$	0,20	0,40	1,68
$[AlCl]^{++}$	0,19	0,38	2,70
$HgCl_2$	0,1	0,2	3,18
$SbCl_3$	0,05	0,1	3,65

Zusammenfassend ist zu sagen, daß  $HgCl_2$ ,  $BCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$  und  $PCl_5$  ein Chloridion abgeben unter Bildung von Chloroniumionen, nämlich  $[HgCl]^+$ ,  $[BCl_2]^+$ ,  $[SbCl_2]^+$ ,  $[SnCl_3]^+$ ,  $[TiCl_3]^+$ ,  $[PCl_4]^+$ .  $ZnCl_2$  gibt 2 Chloridionen ab,  $AlCl_3$  zwei gleichzeitig und ein drittes in geringem Umfang. In allen Fällen entstehen Chloroniumverbindungen mit dem Anion  $[FeCl_4]^-$ . Der Umsatzgrad und die Chloridionendonorstärken nehmen in der Reihe  $Et_4NCl \sim KCl > \frac{1}{2} AlCl_3 \geq TiCl_4 > PCl_5 > \frac{1}{2} ZnCl_2 > [ZnCl]^+ > [SbCl_6]^- \sim SnCl_4 \sim BCl_3 \sim [AlCl]^{2+} > HgCl_2 > SbCl_3$  ab.

### C. Verteilung von Chloridionen zwischen $FeCl_3$ und anderen Akzeptoren

Zum Vergleich der Akzeptorstärken von  $FeCl_3$  und den anderen Metallchloriden wurden Lösungen, die  $Et_4NCl$  und  $FeCl_3$  sowie das betreffende Chlorid im Verhältnis 1 : 1 : 1 enthielten, gemessen. Bei allen untersuchten Chloriden mit Ausnahme des  $SbCl_5$  zeigt sich das Spektrum des  $[Et_4N]^+ [FeCl_4]^-$  (Abb. 4). Es liegt also weniger als 1%  $(FeCl_3)_{solv.}$  in Lösung vor. Nur beim  $SbCl_5$  erfolgt eine Verteilung der verfügbaren Chloridionen zu ungefähr gleichen Teilen; die Jobsche Kurve in Abb. 3 zeigt für das  $[SbCl_6]^-$  ein Maximum von 0,22, entsprechend einem Verhältnis  $[FeCl_4]^- : (FeCl_3)_{solv.}$  von etwa 1.  $FeCl_3$  und  $SbCl_5$

sind auch in  $\text{PhPOCl}_2$  annähernd gleich starke Akzeptoren, alle anderen Chloride sind wesentlich schwächer, entsprechend der Reihe  $\text{FeCl}_3 \sim \text{SbCl}_5 \gg \text{ZnCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{BiCl}_3, \text{BCl}_3, \text{AlCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{TiCl}_4, \text{SbCl}_3$ .

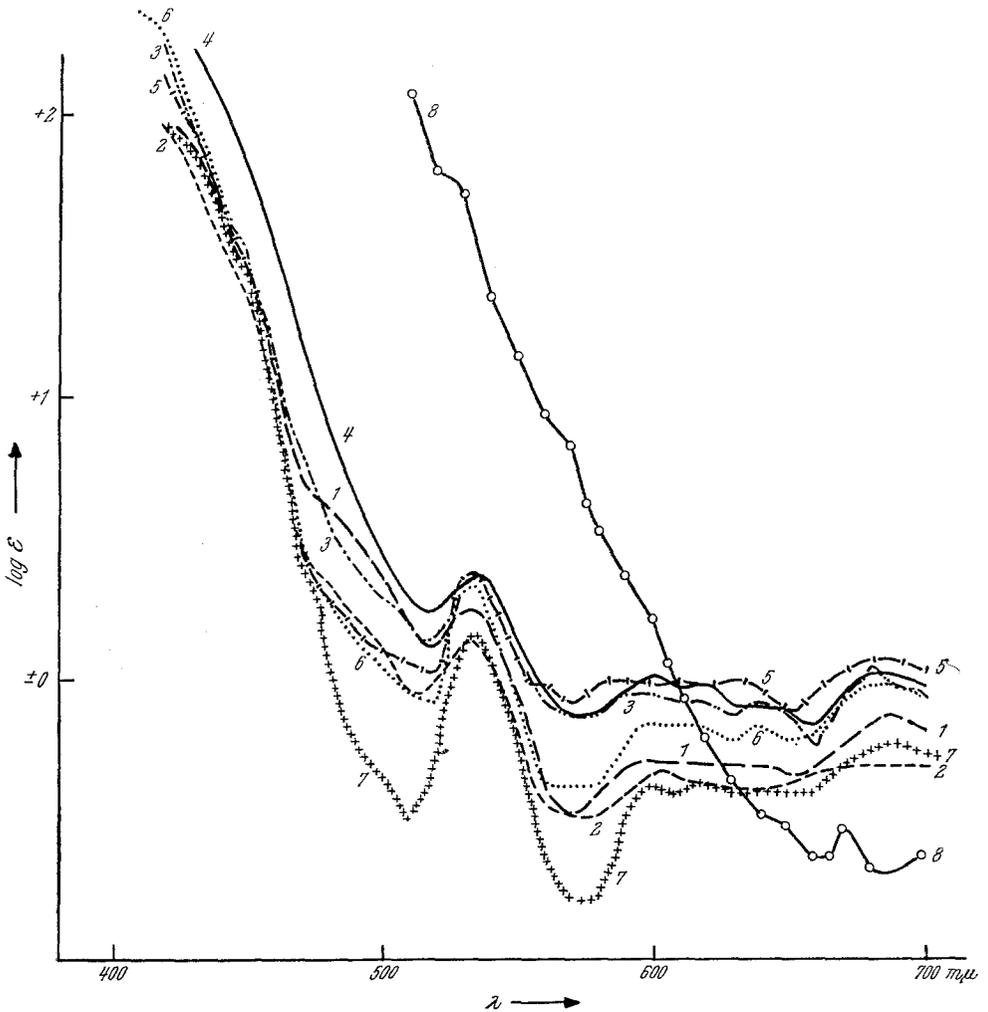


Abb. 4. Chloridionenverteilung zwischen  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{MeCl}_N$

- |     |                 |  |
|-----|-----------------|--|
| (1) | $\text{AlCl}_3$ | } + $\text{FeCl}_3$ + $\text{Et}_4\text{NCl}$<br>1:1:1 |
| (2) | $\text{HgCl}_2$ |  |
| (3) | $\text{SnCl}_4$ |  |
| (4) | $\text{TiCl}_4$ |  |
| (5) | $\text{SbCl}_3$ |  |
| (6) | $\text{BiCl}_3$ |  |
| (7) | $\text{ZnCl}_2$ |  |
| (8) | $\text{SbCl}_5$ |  |

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir der US-Regierung.