

Chloridionenübergänge in Phenylphosphoroxychlorid, 3. Mitt.:¹

Konduktometrische Untersuchungen*

Von

M. Baaz, V. Gutmann und T. S. West**

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Dezember 1960)

Leitfähigkeitsmessungen an Et_4NCl -Lösungen zeigen die Gültigkeit der Bjerrumschen Theorie in PhPOCl_2 ; die Dissoziationskonstante beträgt $1,5 \cdot 10^{-2}$. FeCl_3 verhält sich nicht wie eine Ionenverbindung, doch ähnlich wie in POCl_3 . Zur Verfolgung von Ionenreaktionen wurden konduktometrische Titrationsen ausgeführt. ZnCl_2 und AlCl_3 geben 2 Chloridionen, BCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 und PCl_5 je 1 Chloridion an die Akzeptoren FeCl_3 oder SbCl_5 ab. In Gegenwart von polaren Chloriden nehmen BCl_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , PCl_5 und SbCl_5 je 1 Chloridion, ZnCl_2 , TiCl_4 und SnCl_4 je nach Angebot 1 oder 2 Chloridionen auf. Sowohl die Chlorometallate, als auch die Chloroniumverbindungen sind im gleichen Ausmaß wie Et_4NCl ionisiert.

Zur Ergänzung der photometrischen² und potentiometrischen¹ Untersuchungen über Chloridionenübergänge in PhPOCl_2 wurden Leitfähigkeitsmessungen an einigen charakteristischen polaren und nichtpolaren Chloriden sowie konduktometrische Titrationsen von nichtpolaren Chloriden mit dem Chloridionendonator Et_4NCl und den Chloridionenakzeptoren FeCl_3 und SbCl_5 durchgeführt.

¹ 2. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

² M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, 1. Mitt. dieser Reihe: Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

* Herrn Prof. Dr. L. F. Audrieth zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Lecturer der Analytischen Chemie an der Universität zu Birmingham, England.

Die Titrationsen wurden wie beim POCl_3 in der Schwenkapparatur mit Leitfähigkeitszelle durchgeführt³. Bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde diesmal der Weg einer arithmetischen Verdünnungsreihe gewählt: Zu einer Lösung von 10^{-3} Mol/l des betreffenden Chlorids wurde eine Lösung von 10^{-1} Mol/l in kleinen Anteilen von 0,5 bis 1 ml zugesetzt und der Versuch jedesmal in umgekehrter Richtung wiederholt. Die Lösung von 10^{-1} Mol/l wurde direkt, die Lösung von 10^{-3} Mol/l indirekt durch 2maliges Verdünnen von 10/100 dargestellt.

Auswertung der Ergebnisse: Bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde die durch Mischen der beiden Lösungen gewonnene Konzentration jeweils durch Addition der beiden durch das Verdünnungsverhältnis veränderten Konzentrationswerte errechnet und in Abb. 1 $\log \Lambda$ gegen $\log c$ aufgetragen. Bei den Titrationsen mit Et_4NCl wurde in den Abb. 2 und 3 direkt κ gegen die Menge der zugesetzten Titrationslösung aufgetragen. Bei den Titrationsen mit SbCl_5 und FeCl_3 wurde entsprechend der Methode der kontinuierlichen Variation⁴ (gleiche Gesamtkonzentration von A + B, wechselndes Verhältnis A/B) die Differenz zwischen der gemessenen Leitfähigkeit und der Summe aus den mit den Molenbrüchen multiplizierten Einzelleitfähigkeiten $y = \kappa_{\text{MI}} - (x_1 \cdot \kappa_1 + x_2 \cdot \kappa_2)$ gegen x_3 , den Molenbruch des amphoteren Chlorids im pseudobinären System $\text{SbCl}_5 - \text{MeCl}_n$ bzw. $\text{FeCl}_3 - \text{MeCl}_n$ aufgetragen (Abb. 4). Die Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von κ wurde dabei vernachlässigt.

Leitfähigkeitsmessungen

Phenylphosphoroxychlorid (PhPOCl_2): Das mehrfach unter Luftabschluß destillierte Lösungsmittel besitzt eine spezif. Leitfähigkeit von $9 \cdot 10^{-8}$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, welche auf Eigendissoziation beruhen dürfte, die kleiner als 10^{-11} sein muß.

Et_4NCl : $\log \Lambda$ zeigt in Abhängigkeit von $\log c$ den erwarteten Verlauf. Die Kurve konvergiert bei $c \sim 10^{-3}$ gegen $\log \Lambda_0 = 1,17$ und im konzentrierten Gebiet gegen die Gerade $\log \Lambda = \frac{1}{2} \log c + 0,3$. Daraus folgt eine Grenzleitfähigkeit von etwa 14 und eine Bjerrumsche Dissoziationskonstante von $1,5 \cdot 10^{-2}$, da erfahrungsgemäß bei Lösungsmitteln mittlerer DK im Bereich $c > 20$ K das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz näherungsweise gilt^{5, 6}.

FeCl_3 : Die $\log \Lambda$ - $\log c$ -Kurve hat in PhPOCl_2 große Ähnlichkeit mit der in POCl_3 ⁷; mit abnehmender Konzentration nimmt die Steigung ab, nach einem Wendepunkt krümmt sich die Kurve aber wieder auf. Der wieder steiler ansteigende Ast läßt eine ähnliche Grenzleitfähigkeit wie beim Et_4NCl vermuten. Denkt man sich die erste Krümmung der Kurve bis zum horizontalen Verlauf verlängert, ohne den Wendepunkt zu berücksichtigen, so ergibt sich eine Grenzleitfähigkeit von 5, etwa $\frac{1}{3}$ des Wertes von Et_4NCl . In POCl_3 tritt etwa das gleiche Verhältnis 13:53, also etwa 1:4⁸ auf. FeCl_3 zeigt demnach in PhPOCl_2 ein ähnliches Leitfähigkeitsverhalten wie in POCl_3 ⁸.

³ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

⁴ P. Job, Ann. Chim. [10], **9** 113 (1928).

⁵ C. A. Kraus und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 21 (1933); R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).

⁶ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 276 (1959).

⁷ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

⁸ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

Von den anderen Chloriden zeigen AlCl_3 und PCl_5 über einen großen Konzentrationsbereich horizontalen Verlauf der $\log \Lambda - \log c$ -Kurve, gefolgt von einem Minimum im Bereich geringer Konzentration. AlCl_3 , PCl_5 , SbCl_5

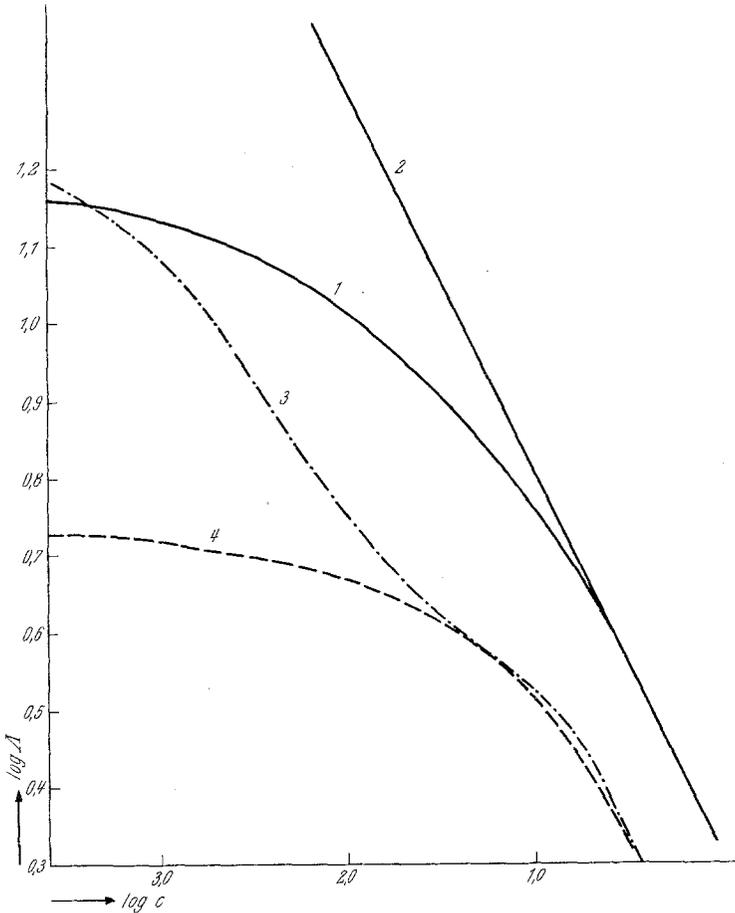


Abb. 1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Et_4NCl und FeCl_3 von der Konzentration

- 1 Et_4NCl
- 2 Gerade $\log \Lambda = \frac{1}{2} \log c + 0,3$
- 3 FeCl_3
- 4 Verlängerung der ersten Krümmung der FeCl_3 -Kurve bis zu horizontalem Verlauf

und FeCl_3 besitzen Leitfähigkeiten von gleicher Größenordnung wie Et_4NCl ; dagegen liegen die Werte von SnCl_4 , BCl_3 , ZnCl_2 und TiCl_4 um ein bis zwei Größenordnungen tiefer.

Titrationen mit Et_4NCl

ZnCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 : Die Leitfähigkeit steigt zuerst an, beim Äquivalenzpunkt 1:1 beginnt ein Niederschlag auszufallen; dadurch kommt es zur Ausbildung eines Maximums. Beim Äquivalenzpunkt 1:2 ist die Ausfällung be-

endet, eine weitere Zugabe von Et_4NCl erhöht die Leitfähigkeit wieder. In der umgekehrten Richtung sinkt κ durch Ausfallen des Niederschlages bei 2:1 ab, um dann bis zum Äquivalenzpunkt 1:1 anzusteigen.

AlCl_3 , PCl_5 , SbCl_5 : In beiden Richtungen mehr oder minder deutlich ausgeprägte Minima, die dadurch entstehen, daß beim Äquivalenzpunkt 1:1

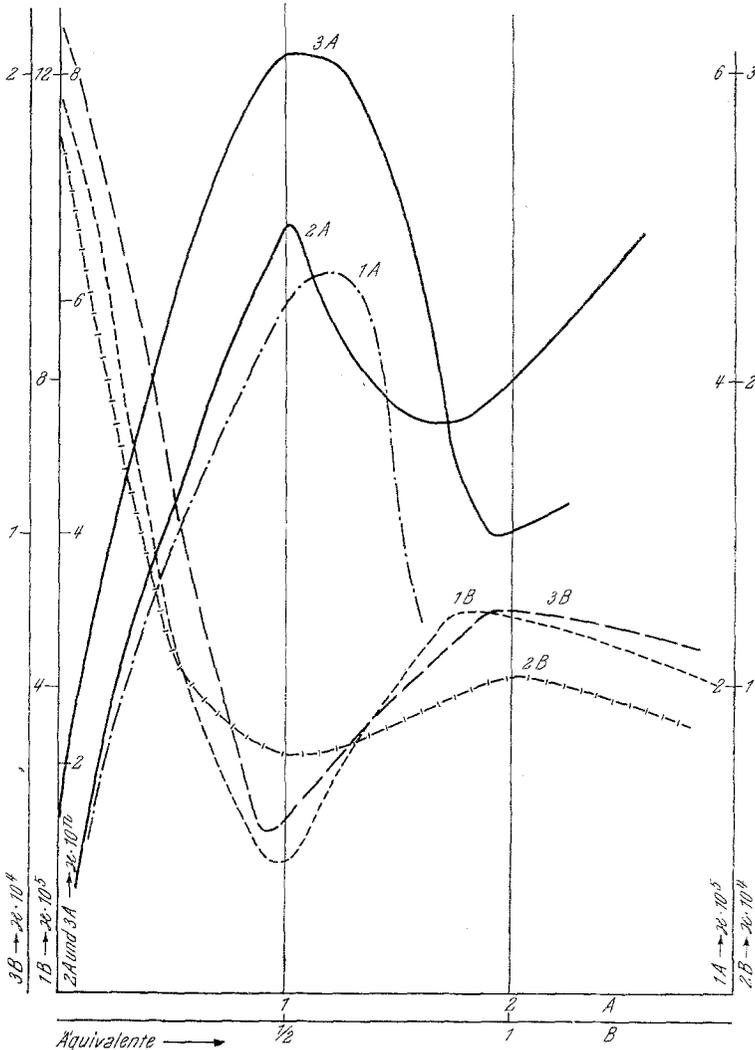


Abb. 2. Konduktometrische Titrations von ZnCl_2 , TiCl_4 und SnCl_4 mit Et_4NCl und umgekehrt bei $c \sim 1 \cdot 10^{-1}$ mol/l

- | | |
|---|---|
| 1 A $\text{SnCl}_4 - \text{Et}_4\text{NCl}$ | 1 B $\text{Et}_4\text{NCl} - \text{SnCl}_4$ |
| 2 A $\text{TiCl}_4 - \text{Et}_4\text{NCl}$ | 2 B $\text{Et}_4\text{NCl} - \text{TiCl}_4$ |
| 3 A $\text{ZnCl}_2 - \text{Et}_4\text{NCl}$ | 3 B $\text{Et}_4\text{NCl} - \text{ZnCl}_2$ |

Die Ordinaten skaln beziehen sich von links nach rechts auf 3 B; 1 B; 2 A ($n = 4$) und 3 A ($n = 5$); 1 A; 2 B

die Ausfällung des unlöslichen Komplexes 1:1 beendet ist und bei weiterer Zugabe des Titrationsmittels κ wieder ansteigt.

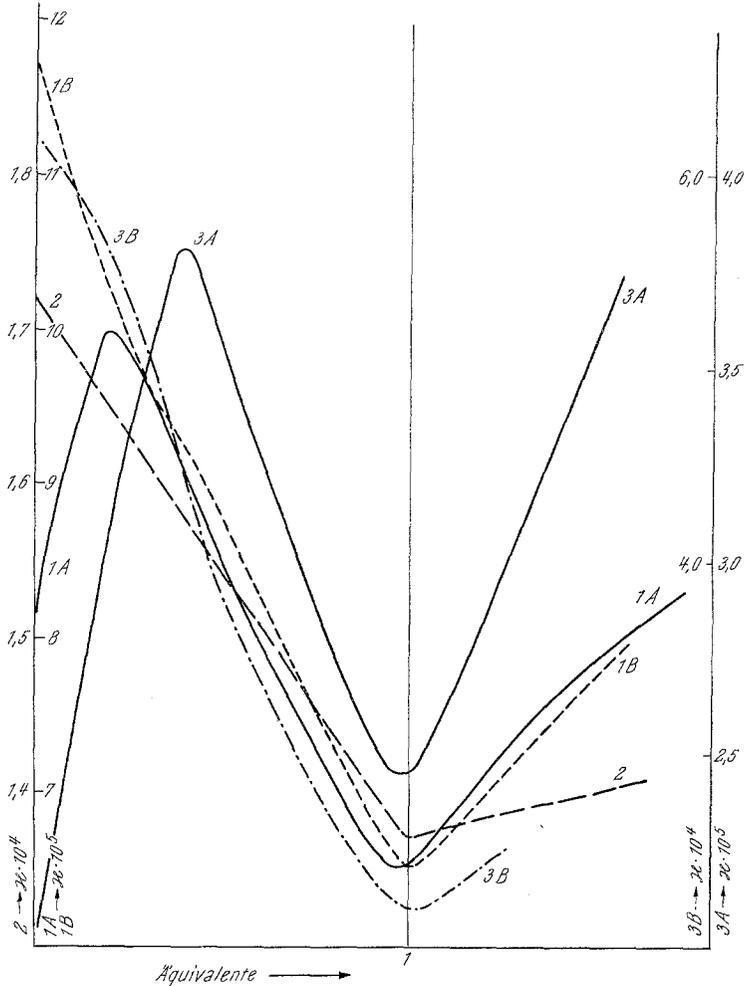


Abb. 3. Konduktometrische Titrations von SbCl_3 , AlCl_3 und PCl_5 mit Et_4NCl und umgekehrt bei $c \sim 10^{-2}$ mol/l

1 A SbCl_3 — Et_4NCl

1 B Et_4NCl — SbCl_3

3 A PCl_5 — Et_4NCl

3 B Et_4NCl — PCl_5

2 Et_4NCl — AlCl_3

Die Ordinatenachsen beziehen sich von links nach rechts auf 2; 1 A und 1 B; 3 B; 3 A

FeCl_3 , BCl_3 : Bei der Titration mit Et_4NCl findet zuerst ein steiler Anstieg von κ statt; beim Äquivalenzpunkt biegt die Kurve zu horizontalem Verlauf um. Bei der umgekehrten Titration zeigt sich derselbe Verlauf in umgekehrter Richtung. Dieser Typ von konduktometrischen Titrations ist nicht

sehr charakteristisch, da das entstehende $\text{Et}_4\text{NFeCl}_4$ bzw. Et_4NBCl_4 in seinen Eigenschaften als Elektrolyt vom verschwindenden Et_4NCl nur wenig verschieden ist.

Titrationen mit den Akzeptoren FeCl_3 oder SbCl_5

Die Titrationskurven zeigen in beiden Richtungen ein mehr oder minder stark ausgeprägtes Maximum bei den erwarteten Äquivalenzpunkten 1:1 oder 1:2. Um das Reaktionsverhältnis noch genauer festzulegen, wurden die Titrationskurven auf *Jobsche* Kurven umgerechnet.

ZnCl_2 , AlCl_3 geben mit FeCl_3 Maxima bei $x = 0,33$. Das geringe Ausmaß der Leitfähigkeitserhöhung ist beim AlCl_3 auf die hohe Leitfähigkeit des reinen Chlorids zurückzuführen.

Beim ZnCl_2 wurden wegen der geringen Löslichkeit die Messungen bei $c \sim 2$ bis $4 \cdot 10^{-2}$ durchgeführt und können daher quantitativ mit den anderen Messungen die bei $c \sim 1 \cdot 10^{-1}$ erfolgten, nicht verglichen werden.

TiCl_4 und PCl_5 zeigen sowohl bei Titrationen mit FeCl_3 als auch mit SbCl_5 scharfe Maxima bei $x = 0,5$. Auffallend ist die unterschiedliche Leitfähigkeitserhöhung bei den beiden TiCl_4 -Kombinationen, dagegen stimmen die Maxima der Titrationen von PCl_5 mit SbCl_5 bzw. FeCl_3 in der Leitfähigkeitserhöhung überein.

Leitfähigkeitstitrationen von SnCl_4 mit SbCl_5 , sowie BCl_3 mit FeCl_3 zeigen ebenfalls Maxima der y - x -Kurven bei $x = 0,5$. Die Abstufung der Leitfähigkeitserhöhung bei den Titrationen mit

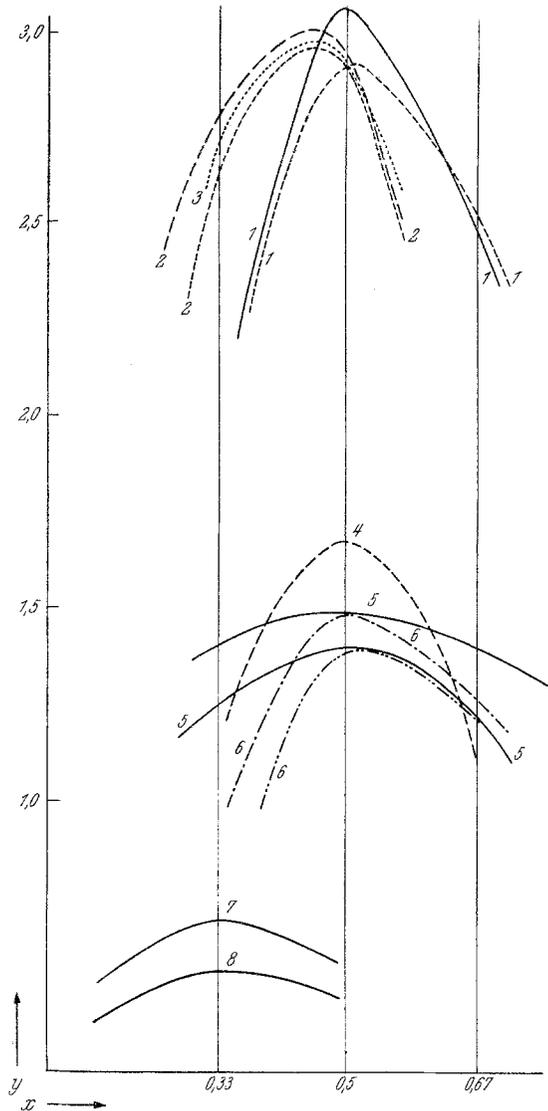


Abb. 4. Konduktometrische Titrationen mit FeCl_3 und SbCl_5 , als *Jobsche* Kurven

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| (1) PCl_5 — FeCl_3 | (5) SnCl_4 — SbCl_5 |
| (2) PCl_5 — SbCl_5 | (6) BCl_3 — FeCl_3 |
| (3) TiCl_4 — SbCl_5 | (7) AlCl_3 — FeCl_3 |
| (4) TiCl_4 — FeCl_3 | (8) ZnCl_2 — FeCl_3 |

Konzentration mit Ausnahme von (8) etwa $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l

FeCl_3 ist $\text{PCl}_5 \sim \text{TiCl}_4 > \text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3 \sim \text{ZnCl}_2$, bei den Reaktionen mit SbCl_5 ist sie $\text{PCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4$.

Lösungsmittleigenschaften des PhPOCl_2

Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an Et_4NCl -Lösungen und verschiedene physikalische Eigenschaften des Solvens sind in Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1. Vergleich einiger Eigenschaften von Phosphoroxchlorid und Phenylphosphoroxchlorid

Eigenschaft	POCl_3	PhPOCl_2
Molgewicht	154	195
Dichte bei 25°	1,648 ⁹	1,197 ¹³
V_m bei 25°	93,5	163
Schmelzpunkt	+ 1°	+ 3° ¹³
Siedepunkt (760 Torr)	108°	258°
Viskosität bei 25°	1,15 ^{9, 10}	4,44 ¹⁴
Dielektrizitätskonstante bei 25°	13,9 ¹¹	26,0 ¹⁴
V_m/DK	6,7	6,3
Spezifische Leitfähigkeit bei 25° ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$2 \cdot 10^{-8}$ ⁷	$9 \cdot 10^{-8}$ ¹⁵
Λ_∞ für Et_4NCl -Lösung	53 ⁷	14,5 ¹⁵
Walden-Produkt für Et_4NCl	0,61 ¹²	0,64 ¹⁵
Dissoz.-Konstante für Et_4NCl	$7 \cdot 10^{-4}$ ⁷	$1,5 \cdot 10^{-2}$ ¹⁵
Bjerrumscher Parameter a für Et_4NCl (Å)	4,0 ¹²	3,7 ¹⁵

Für die Eigenschaften des PhPOCl_2 als ionisierendes Lösungsmittel insbesondere für Chloride ergeben sich daraus folgende charakteristische Gesichtspunkte.

1. Die Dielektrizitätskonstante ist etwa doppelt, die Viskosität etwa 4mal so groß als die von POCl_3 . Demnach zählt PhPOCl_2 zu den Lösungsmitteln mittlerer Dielektrizitätskonstante.

2. Die Dichte ist etwas kleiner als die des POCl_3 . Mit dem großen Molgewicht folgt ein fast doppelt so großes Molvolumen. Dagegen ist der Quotient aus Molvolumen und Dielektrizitätskonstante in beiden Lösungsmitteln etwa gleich. Die größere Dielektrizitätskonstante des PhPOCl_2 dürfte also eher auf größerer Polarisierbarkeit als auf einem erhöhten Dipolmoment beruhen.

⁹ V. Gutmann, Mh. Chem. **83** 104 (1952).

¹⁰ G. P. Lutschinsky, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 210 (1935).

¹¹ H. Schlundt, J. physic. Chem. **5**, 515 (1901).

¹² M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

¹³ Victor Chemical Works, Private Mitteilung.

¹⁴ Für die Ausführung der Messungen danken wir Herrn P. Heilmayer.

¹⁵ Vorliegende Arbeit.

3. Aus der geringen spezifischen Leitfähigkeit $\kappa < 10^{-7}$ folgt als mögliche obere Grenze für das Ionenprodukt

$$P = [\text{PhPOCl}_2^+] [\text{Cl}^-] \leq 10^{-11}.$$

Der tatsächliche Wert des Ionenproduktes sollte höher sein als der des POCl_3 (höhere Dielektrizitätskonstante). Dafür sprechen auch die geringeren Potentialsprünge bei Säure-Basen-Titrationsen in PhPOCl_2 im Vergleich zu POCl_3 .

4. Für Et_4NCl folgt mit $\Lambda_0 = 14,5$ und einer Viskosität von 4,44 cP ein Waldensches Produkt, das gut mit dem in POCl_3 übereinstimmt. Die Waldensche Regel ist erfüllt; sie muß also auch für die einzelnen Ionen gelten. Das bedeutet, daß auch in PhPOCl_2 die Lösungsmittelleigenionen keine anomale Beweglichkeit besitzen und ebenso wie das Tetraäthylammoniumion keine nennenswerte Solvatation aufweisen.

5. Die Dissoziationskonstante des Et_4NCl ist in PhPOCl_2 entsprechend den Erwartungen um mehr als eine Zehnerpotenz größer als in POCl_3 . Die Berechnung des Bjerrumschen Parameters¹⁶ a ergibt einen Wert, der im Vergleich mit der in der Literatur bekannten Streuung dieser Größe¹⁷ sehr gut mit dem in POCl_3 übereinstimmt. Die Bjerrumsche Theorie¹² gilt also in beiden Lösungsmitteln. Die Bjerrumschen Konstanten sind demnach nur von der Dielektrizitätskonstante abhängig; andere Einflüsse, die Schwankungen des a -Parameters hervorrufen können (Dipolmoment, chemische Solvatation?), sind also bei PhPOCl_2 und POCl_3 ähnlich.

6. Da allen chemischen Gleichgewichten eine Bjerrumsche Dissoziation überlagert sein muß, sollten vor allem diejenigen Reaktionen gegenüber POCl_3 begünstigt sein, die unter Ionenbildung vor sich gehen, z. B. $\text{MeCl}_n + \text{FeCl}_3 = [\text{MeCl}_{n-1}]^+ + [\text{FeCl}_4]^-$, nicht aber solche, bei denen die Zahl der Ionen konstant bleibt, z. B. $[\text{SbCl}_6]^- + \text{FeCl}_3 = \text{SbCl}_5 + [\text{FeCl}_4]^-$.

7. Die hohe Viskosität ist eine der Hauptursachen der geringeren Empfindlichkeit des Lösungsmittels gegenüber Wasser.

Lösungszustand der Chloride

Polare Chloride liegen bei den untersuchten Konzentrationen $c < 10^{-1}$ teilweise zu Ionenpaaren assoziiert vor. Die Dissoziationskonstante des Et_4NCl entspricht den Erwartungen der Bjerrumschen Theorie¹⁶. Tripelionenbildung¹⁷ konnte nicht festgestellt werden. Unpolare Chloride, wie FeCl_3 , sind immerhin noch bedeutend ionisiert und besitzen teilweise

¹⁶ N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Medd. **7**, 9 (1926); R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 1018 (1933).

¹⁷ C. A. Kraus, J. Physic. Chem. **60**, 129 (1950).

Leitfähigkeiten von der Größenordnung des Tetraäthylammoniumchlorids. Beim FeCl_3 deutet die Übereinstimmung mit seinem Verhalten in POCl_3 sowohl im Leitfähigkeitsverhalten als auch in der Lage der Ladungsübergangsbande im sichtbaren Spektrum auf eine Übereinstimmung hinsichtlich Solvataion, Assoziation und Ionisation hin, wie sie an anderer Stelle diskutiert wurde¹⁸. Der Unterschied in der Größenordnung der Leitfähigkeit zwischen FeCl_3 , AlCl_3 und PCl_5 einerseits sowie TiCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_4 und BCl_3 andererseits ist möglicherweise bei den stark leitenden Chloriden auf eine Tendenz zur Autokomplexbildung zurückzuführen. Mit dem Unterschied im Dissoziations- und Assoziationsverhalten der Chloride haben die Leitfähigkeitsunterschiede offensichtlich nichts zu tun, da die Leitfähigkeitsreihung mit der Reihung der Donor- und Akzeptorstärken nicht konform geht.

Natur der Reaktionsprodukte bei Chloridionenübergängen

Die Titrationskurven zeigen, wenn nicht Konzentrationsverminderung durch Ausfällen von Niederschlägen auftritt, durchwegs eine Vermehrung der Leitfähigkeit bei der Bildung von Chlorometallaten und Chloroniumverbindungen aus den Chloriden. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß Chloridionenübergänge durch vermehrte Ionisation des assoziierten Metallchlorids entweder dessen Abbau bedingen und damit die Zahl der Ladungsträger erhöhen, oder doch zumindest die Ladung des ursprünglich weitgehend neutralen Kolloidteilchens erhöhen, wodurch Ladungsträger mit hoher Beweglichkeit entstehen. Besonders die scharf ausgeprägten Maxima in Abb. 4 sind so zu erklären. Der Zuwachs an κ beträgt meist 1 bis $3 \cdot 10^{-4}$ und führt für die Chloroniumverbindungen und Chlorometallate zu ähnlichen κ -Werten, wie für das sicher ionisiert vorliegende $[\text{Et}_4\text{N}]^+ \{[\text{FeCl}_4]^-$. Das bedeutet, daß auch die Chloroniumchlorometallate ähnlich ionisiert vorliegen wie die polaren Chloride und die Tetraäthylammoniumchlorometallate, und zwar entweder als monomere Chlorokomplexe wie diese, oder zumindest mit im Durchschnitt ebensoviel Ionenladungen bzw. ionisierten Chlorbrücken pro Zentralatom wie diese. Die früher durchgeführten photometrischen Untersuchungen erbrachten für Chloroniumchloroferrate hinsichtlich des Anions Beweise für die erstgenannte Möglichkeit¹⁹.

Reaktionsverhältnis bei Chloridionenübergängen

Hinsichtlich der Feststellung des Reaktionsverhältnisses bei Reaktionen zwischen Chloriden liefern konduktometrische Titrationskurven die besten Ergebnisse.

¹⁸ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2387 (1933).

¹⁹ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 537 (1960).

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeiten in Phenylphosphoroxychlorid bei $c \sim 5 \cdot 10^{-2}$

	Chlorid	Komplex mit	
		FeCl ₃	SbCl ₅
Et ₄ NCl	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	—
FeCl ₃	$1,9 \cdot 10^{-4}$	—	—
SbCl ₅	$0,5 \cdot 10^{-4}$	—	—
AlCl ₃	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
PCl ₅	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
TiCl ₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$ *	$3,4 \cdot 10^{-4}$	—
SnCl ₄	$1,5 \cdot 10^{-5}$ *	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$
BCl ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$ *	$3,5 \cdot 10^{-4}$	—
ZnCl ₂	$1,3 \cdot 10^{-5}$ **	2,1 **	—

* $c \sim 1 \cdot 10^{-1}$.** $c \sim 2 \cdot 10^{-2}$.

Di- und Tetrachloride (ZnCl₂, TiCl₄, SnCl₄) nehmen je nach Angebot 1 oder 2 Chloridionen auf. Im ersten Fall bilden sich lösliche ungeradzahlig chlorkoordinierte und wahrscheinlich solvatisierte Chlorometallate, im zweiten Fall geradzahlig chlorkoordinierte, unlösliche und wahrscheinlich nichtsolvatisierte Chlorometallate. Die Tri- und Pentachloride (BCl₃, AlCl₃, FeCl₃, PCl₅ und SbCl₅) bilden unter Aufnahme je eines Chloridions Chlorometallate. Davon sind [AlCl₄]⁻ und [PCl₆]⁻-Verbindungen unlöslich, [BCl₄]⁻ und [FeCl₄]⁻-Verbindungen löslich.

Als Chloridionendonoren geben AlCl₃ und ZnCl₂ je 2 Chloridionen ab, BCl₃, TiCl₄, SnCl₄ und PCl₅ je 1 Chloridion. SbCl₅ und FeCl₃ konnten entsprechend ihrer Verwendung als Referenzakzeptoren nicht auf ihre Donoreigenschaften untersucht werden.

Wir danken der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika für die Unterstützung der Untersuchungen, dem Österreichischen Kulturinstitut in London für die Verleihung eines Stipendiums an Herrn Dr. *T.S. West*, den Victor Chemical Works für die Überlassung des Lösungsmittels, und Erl. *L. Hübner* für experimentelle Mithilfe.