

## Chloridionenübergänge in Phenylphosphoroxychlorid, 4. Mitt.:<sup>1</sup>

Spektrophotometrische Untersuchungen an Lösungen  
von Triphenylchlormethan

Von

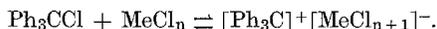
**M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masaguer\***

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

Mit 3 Abbildungen

*(Eingegangen am 16. März 1961)*

ZnCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> und SbCl<sub>5</sub> und wahrscheinlich auch HgCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub> und PCl<sub>5</sub> reagieren in Phenylphosphoroxychlorid mit Triphenylchlormethan im Verhältnis 1:1. Es handelt sich dabei um Ionisationsgleichgewichte der Form



Eine Dissoziation der Ionenpaare tritt in vergleichbarem Umfang nicht auf. Die Akzeptorstärken gegenüber Chloridionen nehmen in PhPOCl<sub>2</sub> in der Reihenfolge FeCl<sub>3</sub> > SbCl<sub>5</sub> > SnCl<sub>4</sub> > BCl<sub>3</sub> > ZnCl<sub>2</sub> ~ TiCl<sub>4</sub> > AlCl<sub>3</sub> ~ HgCl<sub>2</sub> > SbCl<sub>3</sub> > PCl<sub>5</sub> ab.

Bei den bisherigen Untersuchungen in Phenylphosphoroxychlorid wurde eine Anzahl nicht-polarer Chloride auf ihre Eigenschaften als Chloridionen-akzeptoren durch konduktometrische und potentiometrische Titrationsen mit Tetraäthylammoniumchlorid untersucht<sup>2</sup>. Dabei wurde die Bildung von Chlorometallaten beobachtet und die Anzahl der übergehenden Chloridionen sowie die relative Reihung der Akzeptorstärken der Chloride bestimmt. Ähnlich wie zur Untersuchung der Donorstärken der Chloridionendonoren wurde nun die spektrophotometrische Methode

\* Dozent für Anorganische Chemie an der Universidad de Santiago de Compostela, Spanien.

<sup>1</sup> 3. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 164 (1961).

<sup>2</sup> M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

herangezogen<sup>3</sup>, wobei Triphenylchlormethan als Chloridionendonator verwendet wurde.

Undissoziiertes Triphenylchlormethan absorbiert nur im UV; erst wenn die kovalente C—Cl-Bindung unter dem Einfluß eines ionisierenden Lösungsmittels oder eines Chloridionenakzeptors ionisiert wird, tritt eine Bande zwischen 360 und 500 m $\mu$  auf, die mit der Absorption des Ph<sub>3</sub>COH in konz. Schwefelsäure identisch ist und daher dem [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>-Ion zuzuschreiben ist. Diese Tatsache wurde schon früher sowohl zum Nachweis der Ionisationsfähigkeit von Lösungsmitteln<sup>4-6</sup> als auch zum Vergleich der Akzeptorstärken von Chloriden verwendet<sup>7-9</sup>. Da die Lösung des Ph<sub>3</sub>CCl in PhPOCl<sub>2</sub> farblos ist, gibt die bei Akzeptorzugabe auftretende Gelbfärbung die Lage des Ionisationsgleichgewichtes mit dem Akzeptor an.

Die Reinigung des PhPOCl<sub>2</sub> wurde schon beschrieben<sup>3</sup>. Ph<sub>3</sub>CCl wurde mehrfach aus einer Lösung von Benzol und wenig Acetylchlorid durch Fällen mit Petroläther umkristallisiert. Rein weiße Kristalle, Schmelzpunkt 112°. Die Chloride wurden wie früher beschrieben verwendet.

Zur Messung wurden die zuerst hergestellten Ausgangslösungen von etwa 10<sup>-3</sup> oder 10<sup>-2</sup> Mol/l nach der Methode der kontinuierlichen Variation gemischt<sup>10, 11</sup> und meist bei 8 verschiedenen Wellenlängen zwischen 360 und 480 m $\mu$  mit einem Beckman DU-Photometer bei 20° gemessen. Die farblosen Metallchloridlösungen wurden mit Ph<sub>3</sub>CCl gegen reines PhPOCl<sub>2</sub> als Standard, die des TiCl<sub>4</sub> und SbCl<sub>5</sub> gegen jeweils gleichkonzentrierte Lösungen ohne Ph<sub>3</sub>CCl gemessen. Das war möglich, weil einerseits TiCl<sub>4</sub>- und SbCl<sub>5</sub>-Spektren beim Übergang in die Chlorokomplexe sich nicht wesentlich ändern, andererseits der Bildungsgrad  $\alpha$  erwartungsgemäß eine Größenordnung von Prozenten nicht überstieg. Nur beim FeCl<sub>3</sub> wurde sowohl eine reine Eisenchloridlösung als Standard als auch gegen eine PhPOCl<sub>2</sub>-Lösung als Standard gemessen, wobei im letzteren Fall die Eigenextinktion des FeCl<sub>3</sub> abgezogen wurde. Beide Versuche zeigten dieselben Ergebnisse.

## 1. Qualitativer Nachweis des Triphenylcarbonium-Ions

Die Lösungen aller untersuchten Metallchloride wurden durch Zusatz von Ph<sub>3</sub>CCl gelb gefärbt. Das Spektrum des [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>-Ions ist durch

<sup>3</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

<sup>4</sup> A. Bentley, A. G. Evans und J. Halpern, Trans. Faraday Soc. **47**, 74 (1951).

<sup>5</sup> A. G. Evans, A. Price und J. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. **50**, 568 (1954).

<sup>6</sup> Y. Pocker, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 240.

<sup>7</sup> J. W. Bayles, A. G. Evans und J. R. Jones, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 206.

<sup>8</sup> J. W. Bayles, A. G. Evans und J. R. Jones, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1020.

<sup>9</sup> J. L. Cotter und A. G. Evans, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2988.

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

<sup>11</sup> W. C. Vosburgh und G. R. Cooper, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 437 (1941)

Messungen von Triphenylcarbinol in 98proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>4,12</sup> und durch Messungen von  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  in Nitromethan bekannt<sup>12</sup>. Es besitzt eine Bande zwischen 360 und 500  $\text{m}\mu$  mit einem Doppelmaximum bei 430 und 410  $\text{m}\mu$ .

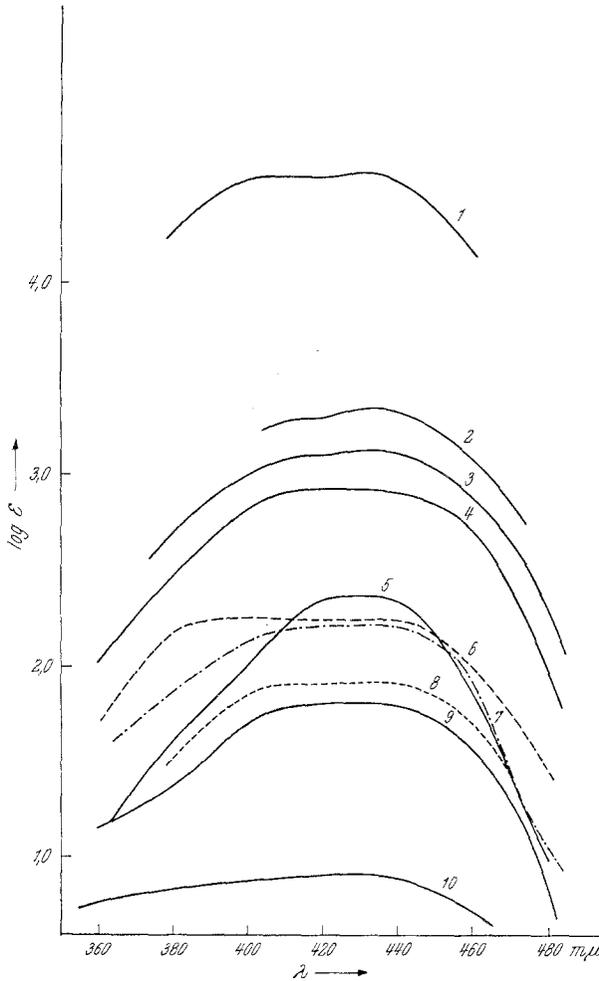


Abb. 1. Spektren verschiedener Metallchloridlösungen mit  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  in  $\text{PhPOCl}_2$ . Zum Vergleich die Kurve des  $\text{Ph}_3\text{COH}$  in 98proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1)

- |                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| (2) $\text{FeCl}_3$ | (7) $\text{ZnCl}_2$  |
| (3) $\text{SbCl}_5$ | (8) $\text{HgCl}_2$  |
| (4) $\text{SnCl}_4$ | (9) $\text{AlCl}_3$  |
| (5) $\text{BCl}_3$  | (10) $\text{SbCl}_3$ |
| (6) $\text{TiCl}_4$ |                      |

<sup>12</sup> J. W. Bayles, J. L. Cotter und A. G. Evans, J. Chem. Soc. [London] 1955, 3104.

und dazwischen einem flachen Minimum bei 420 m $\mu$ . Das Maximum bei 430 m $\mu$  ist etwas höher als das bei 410 m $\mu$ .

In Abb. 1 sind neben der Standardkurve des Triphenylcarbinols in Schwefelsäure auch die Bandenspitzen des Triphenylchlormethans in verschiedenen Chloridlösungen in PhPOCl<sub>2</sub> bei Konzentrationen von etwa 10<sup>-3</sup> und einem Molverhältnis Ph<sub>3</sub>CCl:MeCl<sub>n</sub> = 1:1 eingetragen. Die Bande liegt an der erwarteten Stelle; statt des Doppelmaximums findet sich jedoch nur ein flaches verschmiertes einfaches Maximum; meist liegt die maximale Extinktion bei 430 m $\mu$ . Die Banden von FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> und HgCl<sub>2</sub> sowie AlCl<sub>3</sub> zeigen weitgehende Übereinstimmung mit der Form des Spektrums des [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>-Ions; beim BCl<sub>3</sub> ist die Bande wesentlich schmaler, beim TiCl<sub>4</sub> und SbCl<sub>5</sub> breiter als erwartet. Die Abweichung ist beim TiCl<sub>4</sub> möglicherweise auf Schwierigkeiten bei der Messung gegen einen gleich absorbierenden Standard zurückzuführen. Beim SbCl<sub>3</sub> könnten die geringen Effekte für das Verschwimmen der Kurve verantwortlich sein.

Übereinstimmend folgt aus den Spektren, daß Ph<sub>3</sub>CCl in PhPOCl<sub>2</sub> bei Gegenwart von Metallchloriden in wechselnden Mengen als [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>-Ion vorliegt. Da Ph<sub>3</sub>CCl in PhPOCl<sub>2</sub> selbst farblos ist, also durch das Lösungsmittel selbst nicht ionisiert wird, muß die Ionisation durch den Akzeptor erfolgt sein. Es hat also jeweils ein Chloridionenübergang von Ph<sub>3</sub>CCl zum Metallchlorid unter Bildung von [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[MeCl<sub>n+1</sub>]<sup>-</sup> stattgefunden.

## 2. Reaktionsverhältnis

Da die Ausgangsprodukte Ph<sub>3</sub>CCl und MeCl<sub>n</sub> im Sichtbaren selbst nicht absorbieren oder deren Absorption bei der Messung bereits eliminiert wurde, zeigt die *E*-*x*-Kurve (*x* = Molenbruch des Metallchlorids im pseudobinären System, Ph<sub>3</sub>CCl—MeCl<sub>n</sub>) direkt das Reaktionsverhältnis an. Dieses wurde bei den untersuchten Chloriden bei *x* = 0,5, d. h. einem Reaktionsverhältnis von 1:1 gefunden (Abb. 2).

Nach den Ergebnissen von früher durchgeführten konduktometrischen<sup>1</sup> und potentiometrischen Titrations<sup>2</sup> nehmen SbCl<sub>5</sub>, BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub> von Tetraäthylammoniumchlorid je 1 Chloridion unter Bildung der entsprechenden Hexa- bzw. Tetrachlormetallate auf: TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> und ZnCl<sub>2</sub> nehmen bei entsprechendem Angebot zwei Chloridionen unter Bildung von Koordinationsformen mit geraden Koordinationszahlen auf, nämlich [TiCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SnCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Letztere werden mit Ph<sub>3</sub>CCl nicht gebildet. Die Kurven sind streng symmetrisch und zeigen eine Reaktion im Molverhältnis 1:1 und nicht im Molverhältnis 2:1. Auch bei HgCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub> und PCl<sub>5</sub> ist ein Reaktionsverhältnis von 1:1 der qualitativ beobachteten Reaktion anzunehmen.

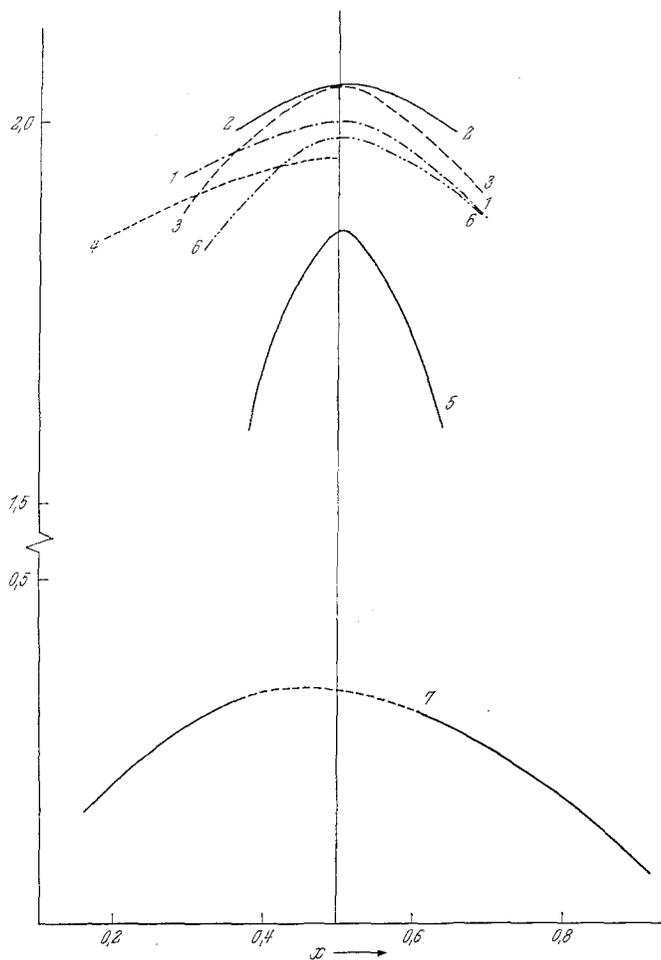
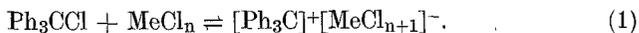


Abb. 2. Feststellung des Reaktionsverhältnisses zwischen  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  und den Metallchloriden nach der Methode der kontinuierlichen Variation

- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| (1) $\text{FeCl}_2$ | (5) $\text{TiCl}_4$ |
| (2) $\text{SbCl}_3$ | (6) $\text{ZnCl}_2$ |
| (3) $\text{SnCl}_4$ | (7) $\text{AlCl}_3$ |
| (4) $\text{BCl}_3$  |                     |

### 3. Natur des Gleichgewichtes

Am wahrscheinlichsten ist ein Ionisationsgleichgewicht der Form



Simultan dazu ist mit einer *Bjerrumschen* Dissoziation des Ionenpaares und, zumindest bei einigen Chloriden, auch mit einer Assoziation der

Chloride zu größeren polymeren Einheiten zu rechnen. Für die Bildungskonstante

$$K = \frac{c_{[\text{Ph}_3\text{C}]^+} \cdot c_{[\text{MeCl}_{n+1}]^-}}{c_{\text{Ph}_3\text{CCl}} \cdot c_{\text{MeCl}_n}}$$

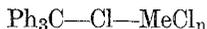
folgt unter Einsetzen des der Messung zugänglichen  $\varepsilon$  mit

$$\varepsilon = \frac{E}{c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}} \quad \alpha = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon} = K \left( c_{\text{MeCl}_n} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_{\text{Ph}_3\text{CCl}} \right).$$

Dabei ist  $\varepsilon_0$  den Messungen von Triphenylcarbinol in 98proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entnommen; auf Grund kryoskopischer Messungen von *Hantzsch* liegt dort das Carbinol quantitativ als  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ion vor<sup>13</sup>. Trägt man  $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon}$  gegen  $c_{\text{MeCl}_n} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}$  auf, so sollten sich im Falle der Gültigkeit von Gleichung (1) Gerade mit der Steigung  $K$  ergeben.

In Abb. 3 sind diese Kurven für die Maximumwellenlängen 430  $\mu$  eingezeichnet. Die Linearität ist bei den meisten Chloriden zufriedenstellend. Bei  $\text{BCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  ist allerdings bei höheren Konzentrationen eine Abnahme der Steigungen zu entnehmen, was auf Dissoziation hindeutet. Bei den anderen Chloriden ist eine mit dem Umfang der Ionisation vergleichbare Dissoziation des Ionenpaares  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{MeCl}_{n+1}]^-$  nicht feststellbar, was um so bemerkenswerter ist, als in  $\text{PhPOCl}_2$  mit einer Dielektrizitätskonstante von 26 Tetraäthylammoniumchlorid eine *Bjerrumsche* Konstante von  $10^{-2}$  besitzt. Möglicherweise handelt es sich bei der ionisierten Form des Triphenylchlormethans in Gegenwart der Metallchloride um kein Ionenpaar im *Bjerrumschen* Sinn, sondern um eine Koordinationsverbindung



mit nicht völlig ionisierter C—Cl-Bindung. Auch eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Ringe mit den  $d$ -Niveaus der Metalle wäre denkbar. Das würde auch die sterische Behinderung der 6- bzw. 4-Cl-Koordination beim  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{ZnCl}_2$  besser als im Fall elektrostatischer Bindung erklären, allerdings sind dabei infolge der flachen Gestalt der  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ionen anomale Deformationseffekte zu erwarten.

#### 4. Umfang der Chloridionenübergänge

Aus den Werten  $E_{\text{max}}$  (Abb. 1), den Werten  $\log \varepsilon_{\text{max}}$  (Abb. 2), den Steigungen der Geraden in Abb. 3 und den daraus berechneten Ioni-

<sup>13</sup> *A. Hantzsch, Z. physik. Chem.* **61**, 257 (1908).

sationskonstanten folgt übereinstimmend die Reihung von Akzeptorstärken gegenüber Chloridionen in  $\text{PhPOCl}_2$ :  $\text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3 > \text{ZnCl}_2 \sim \text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 \sim \text{HgCl}_2 > \text{SbCl}_3 > \text{PCl}_5$ .

Ein Vergleich mit der früher potentiometrisch gewonnenen Reihe<sup>2</sup>  $\text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 \gg \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3 \gg \text{HgCl}_2 \gg \text{PCl}_5 \gg \text{TiCl}_4 \gg \text{AlCl}_3$

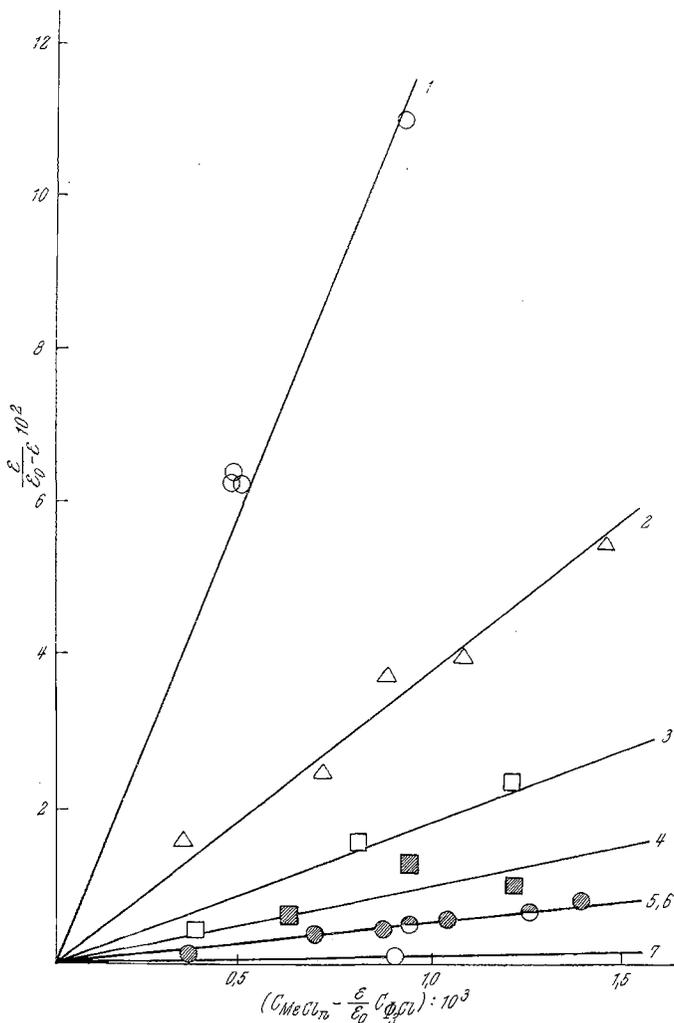


Abb. 3. Gerade:  $\frac{\epsilon}{\epsilon_0 - \epsilon} + K \left( c_{\text{MeCl}_n} - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} c_{\text{Ph}_3\text{CCl}} \right)$  zur Feststellung der Gültigkeit des einfachen Ionisationsgleichgewichtes  $\text{Ph}_3\text{CCl} + \text{MeCl}_n \rightleftharpoons [\text{Ph}_3\text{C}]^+ + [\text{MeCl}_n + 1]^-$

- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| (1) $\text{FeCl}_3$ | (5) $\text{TiCl}_4$ |
| (2) $\text{SbCl}_5$ | (6) $\text{ZnCl}_2$ |
| (3) $\text{SnCl}_4$ | (7) $\text{AlCl}_3$ |
| (4) $\text{BCl}_3$  |                     |

Tabelle 1. Molare Extinktionen  $\varepsilon$  und Bildungsgrade  $\alpha$  bei  $c \sim 10^{-3}$  bzw.  $10^{-2}$  und dem Molverhältnis  $\text{MeCl}_n:\text{Ph}_3\text{CCl} = 1:1$  sowie die aus der Gesamtheit der Meßpunkte gemittelten Konstante der Reaktionen  $\text{Ph}_3\text{CCl} + \text{MeCl}_n \rightleftharpoons [\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{MeCl}_{n+1}]^-$  als Maß für die Stärke der Chloride als Chloridionenakzeptoren

Chlorid	$c \cdot 10^3$	$\varepsilon \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^3$	$K$
$\text{FeCl}_3$	0,5	0,14	59,0	130
$\text{SbCl}_5$	1,0	1,30	36,0	39,4
$\text{SnCl}_4$	1,1	0,83	23	15,5
$\text{BCl}_3$	0,97	0,46	13	10,8
$\text{TiCl}_4$	1,0	0,18	5,0	5,3
$\text{ZnCl}_2$	0,9	0,16	4,7	5,3
$\text{HgCl}_2$	9,2	0,083	2,3	0,23
$\text{AlCl}_3$	9,2	0,063	1,75	0,19
$\text{SbCl}_3$	9,2		0,21	0,024
$\text{PCl}_5$	15,0			0,003

$> \text{ZnCl}_2$  zeigt in großen Zügen Übereinstimmung<sup>2</sup>. Fest steht die Reihung  $\text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{SbCl}_3$ . Die Differenzen beziehen sich auf die Stellungen von  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{PCl}_5$ . Die beiden ersteren sind nach der photometrischen Titration mit  $\text{Ph}_3\text{CCl}$ , die beiden letzteren nach der potentiometrischen Titration mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  die stärkeren Akzeptoren. Bemerkenswert ist, daß die sonst zweifach addierenden Akzeptoren  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{ZnCl}_2$  bei den mit  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  nur einfach erfolgenden Reaktionen als relativ stärkere Akzeptoren auftreten als die in beiden Fällen einfach koordinierenden Donoren  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{PCl}_5$ . Auch  $\text{SnCl}_4$  verhält sich im Vergleich zu  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{BCl}_3$  gegenüber  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  als relativ starker Akzeptor.

Wir danken der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen, den Victor Chemical Works, Chicago Heights/Ill., USA, für die Überlassung des Lösungsmittels und Herrn Prof. *F. Kuffner* für die Überlassung des Triphenylchlor-methans.