

# Das Verhalten von Triphenylchlormethan gegenüber Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid und Tributylphosphat

Von

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

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1961)

In  $\text{POCl}_3$  reagiert  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  mit den Akzeptoren  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  und wahrscheinlich auch mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$  im Verhältnis 1:1 unter Bildung von Ionenverbindungen des Typs  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+(\text{MeCl}_{n+1})^-$ . Die Akzeptorstärken nehmen in der Reihenfolge  $\text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 \sim \text{BCl}_3 \sim \text{SnCl}_4 \geq \text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{SbCl}_3 > \text{PCl}_5$  ab. In  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  konnte mit den entsprechenden Metallchloriden keine Ionisation des  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  nachgewiesen werden. Die Ergebnisse werden mit denen in  $\text{PhPOCl}_2$  verglichen und der Einfluß des Lösungsmittels diskutiert.

Analog zu den Untersuchungen in Phenylphosphoroxychlorid<sup>1</sup> werden Reaktionen von  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  mit einigen Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid und Tributylphosphat beschrieben und aus dem Vergleich von Akzeptorstärken in  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PhPOCl}_2$  und  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  Aussagen über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Chloridionenakzeptorstärken gewonnen.

$\text{Bu}_3\text{PO}_4$  wurde mit 4proz.  $\text{NaOH}$  und 4proz. alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung geschüttelt und nach dem Dekantieren destilliert.  $\text{Sdp}_{10}$ : 155—160° C. Die Reinigung von  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  und der anderen Chloride sowie die Durchführung der Messungen wurde an anderer Stelle beschrieben<sup>1</sup>.

## I. Lösungen in Phosphoroxychlorid

*Nachweis des Carboniumions*  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ : In  $\text{POCl}_3$  sind Lösungen des  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  farblos. Bei Zusatz von Metallchloriden entstehen gelbe Lösungen.

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

<sup>1</sup> M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masaguer, *Mh. Chem.* **92**, 582 (1961).

In Abb. 1 sind die Spektren der Lösungen im Verhältnis 1:1 und von  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>2,3</sup> als Standard für das Triphenylcarboniumion eingezeichnet. Die Kurven besitzen alle ein flaches Maximum zwischen 400 und 440  $\text{m}\mu$ , das wahrscheinlich als das unaufgelöste seichte Doppelmaximum

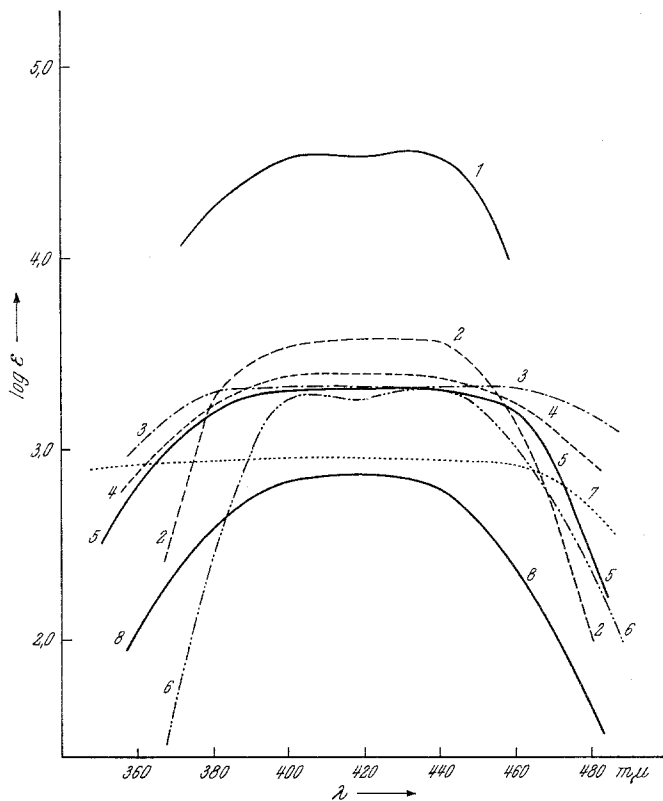


Abb. 1. Spektren von  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  (im sichtbaren Gebiet) in  $\text{PhPOCl}_2$ , in Gegenwart von Akzeptorchloriden. Zum Vergleich die Kurve des  $\text{Ph}_3\text{COH}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1)

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

(410 und 430  $\text{m}\mu$ ) des  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions anzusehen ist. Auch die Lage der Bandenflanken stimmt bei  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{FeCl}_3$  gut überein. Die Bande bei  $\text{TiCl}_4$  ist etwas schmaler, die bei  $\text{SbCl}_5$  etwas und die bei  $\text{AlCl}_3$  als Akzeptor stark verbreitert. In allen Fällen handelt es sich um  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ionen, obwohl ein Einfluß der Reaktionspartner auf das Spektrum feststellbar ist, ohne die Bande oder deren Maximum zu verschieben.

<sup>2</sup> A. Bentley, A. G. Evans und J. Halpern, Trans. Farad. Soc. **47**, 711 (1951).

<sup>3</sup> J. W. Bayles, J. L. Cotter und A. G. Evans, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 3104.

**Reaktionsverhältnis:** Die Anwendung der Methode der kontinuierlichen Variation<sup>4,5</sup> zeigt bei  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  scharfe und auch einigermaßen symmetrische Maxima bei  $x = 0,5$ .  $\text{SbCl}_5$  hat ein flaches Maximum bei  $x = 0,5$ .  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$  wurden nicht in Abhängigkeit von  $x$  gemessen. In  $\text{POCl}_3$  reagiert  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  auch mit sonst zweifach koordinierenden Akzeptoren wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  im Verhältnis 1:1.

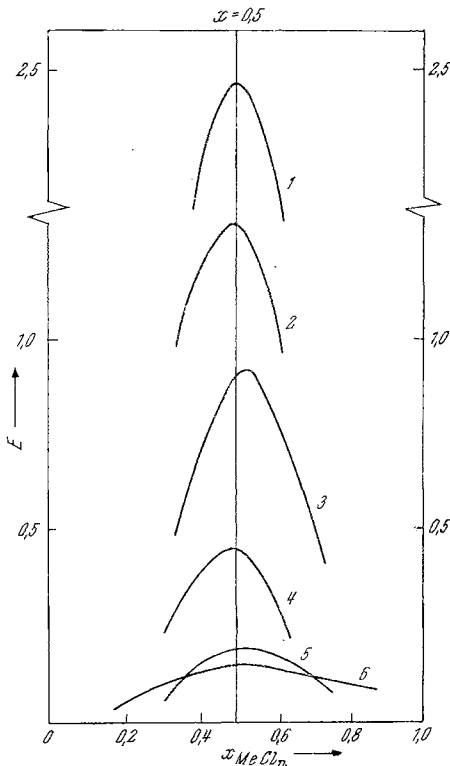


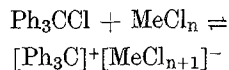
Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion vom Molenbruch im pseudobinären System  $\text{Ph}_3\text{CCl}-\text{MeCl}_n$ .

Die Lage der Maxima hinsichtlich  $x$  gibt das Reaktionsverhältnis an

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

werden. Beim Maximum der Bande bei  $430 \text{ m}\mu$  ist die Extinktion der  $\text{BCl}_3$ -Lösung größer als die der  $\text{SbCl}_5$ -Lösung, nicht aber an den Flanken der Banden, wo wegen Verbreiterung die Extinktion beim  $\text{SbCl}_5$  größer ist als beim  $\text{BCl}_3$ . Der Unterschied zwischen den beiden Akzeptoren ist aber sehr gering.

**Natur des Gleichgewichtes:** Eine Analyse der Werte für  $\epsilon$  bzw.  $\alpha$ , ähnlich wie sie in  $\text{PhPOCl}_2$  durchgeführt wurde<sup>1</sup>, zeigt, daß mit Ausnahme der Reaktion mit  $\text{ZnCl}_2$  eine einfache Form des Ionisationsgleichgewichtes



nicht vorliegt. Wahrscheinlich ist die Stärke der Assoziation der Metallchloride in  $\text{POCl}_3$  dafür verantwortlich.

**Umfang der Reaktionen:** Tab. 1 enthält die Maxima der Extinktionskurven von Lösungen, die  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  mit den Metallchloriden im Verhältnis 1:1 bei  $c \sim 10^{-3}$  enthalten; ebenso die daraus berechneten  $\epsilon$ -Werte und die Bildungsgrade  $\alpha$ . Die Ergebnisse in Abb. 1 und 2 können ebenfalls für die Feststellung der Reihung der Akzeptorstärken herangezogen

<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).

Allgemein sind die Akzeptorstärken in  $\text{POCl}_3$  stark nivelliert. Sie nehmen in der Reihe  $\text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 \sim \text{BCl}_3 \sim \text{SnCl}_4 \geq \text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{SbCl}_3 > \text{PCl}_5$  ab. Dagegen zeigen die potentiometrischen Untersuchungen<sup>6,7</sup> die Reihung  $\text{FeCl}_3 \geq \text{SbCl}_5 \geq \text{BCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{HgCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{PCl}_5$ . Übereinstimmung herrscht also hinsichtlich der Reihenfolge  $\text{FeCl}_3 > (\text{SbCl}_5, \text{BCl}_3) > \text{SnCl}_4 > (\text{AlCl}_3, \text{TiCl}_4) > (\text{HgCl}_2, \text{ZnCl}_2) > \text{SbCl}_3 > \text{PCl}_5$ . Unstimmigkeiten liegen hinsichtlich der Reihenfolge der Paare  $\text{SbCl}_5 - \text{BCl}_3$ ,

Tab. 1. Molare Extinktion und Bildungsgrade  $\alpha = \frac{c(\text{Ph}_3\text{C})^+}{c(\text{Ph}_3\text{CCl}) + c(\text{Ph}_3\text{C})^+}$  bei  $c \sim 10^{-2}$  bzw.  $10^{-3}$  Mol/l und  $\text{Ph}_3\text{CCl} : \text{MeCl}_n = 1 : 1$  sowie die aus den Meßpunkten gemittelten scheinbaren Bildungskonstanten  $K$

Chlorid	$10^3 \cdot \epsilon$	$\epsilon$	$\alpha$	$K$
$\text{FeCl}_3$	0,46	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	290
$\text{SbCl}_5$	0,90	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	110
$\text{BCl}_3$	0,82	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	100
$\text{SnCl}_4$	0,90	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	85
$\text{TiCl}_4$	0,89	—	—	$\sim 16$
$\text{AlCl}_3$	2,10	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	14
$\text{ZnCl}_2$	0,93	$7,23 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	12,3
$\text{HgCl}_2$				$\sim 10^{-2}$
$\text{SbCl}_3$				$\sim 10^{-2}$
$\text{PCl}_5$				$< 10^{-3}$

$\text{AlCl}_3 - \text{TiCl}_4$  und  $\text{HgCl}_2 - \text{ZnCl}_2$  vor. Es fällt auf, daß  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{TiCl}_4$  gegenüber  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  stärkere Akzeptoren sind als gegenüber  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , mit ersterem nur ein Chloridion, mit letzterem jedoch zwei Chloridionen koordinieren. Auch  $\text{SnCl}_4$  ist gegenüber  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  als Akzeptor dem  $\text{BCl}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  ebenbürtig, während es bei potentiometrischen Titrations mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  als wesentlich schwächerer Chloridionenakzeptor erscheint. Ähnliche Effekte wurden in Lösungen von  $\text{PhPOCl}_2$  festgestellt<sup>1</sup>.

## II. Lösungen in Tributylphosphat

$\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{PCl}_5$  wurden in Tributylphosphat mit Triphenylchlormethan untersucht.  $\text{AlCl}_3$  ist weitgehend unlöslich, die anderen zeigen auch bei Konzentrationen von  $10^{-2}$  bis

<sup>6</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1947); Mh. Chem. **89**, 724 (1958); — M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 694, (1960); — M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger und T. S. West, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>7</sup> Unveröffentlicht.

$10^{-1}$  mol/l mit  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  keine Farbänderung gegenüber den Lösungen, die die Chloride allein enthalten. Die Ionisationsgrade können nur kleiner als  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  sein. Demnach erfolgen in Tributylphosphat keine Chloridionenübergänge zwischen Triphenylchlormethan und den Metallchloriden.

Tab. 2. Versuche mit Triphenylchlormethan und Metallchloriden in Tributylphosphat

Chlorid	Konzentrationen		Farbeffekt
$\text{ZnCl}_2$	$1 \cdot 10^{-3}$ ,	$1,1 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
$\text{HgCl}_2$	$1 \cdot 10^{-3}$ ,	$2 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
$\text{BCl}_3$	$1 \cdot 10^{-3}$ ,	$2 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
$\text{AlCl}_3$	weder in Gegenwart noch in Abwesenheit von $\text{Ph}_3\text{CCl}$ löslich		keine Gelbfärbung
$\text{FeCl}_3$		$1 \cdot 10^{-2}$	dasselbe Spektrum wie in Abwesenheit von $\text{Ph}_3\text{CCl}$
$\text{SbCl}_3$	$1 \cdot 10^{-3}$ ,	$6 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
$\text{TiCl}_4$		$1 \cdot 10^{-2}$	dasselbe Spektrum wie in Abwesenheit von $\text{Ph}_3\text{CCl}$
$\text{SnCl}_4$	$1 \cdot 10^{-3}$ ,	$1 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
$\text{PCl}_5$	$1 \cdot 10^{-3}$ ,	$1 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
$\text{SbCl}_5$	$1 \cdot 10^{-3}$ ,	$3 \cdot 10^{-1}$	Extinktion wie in Ab- wesenheit von $\text{Ph}_3\text{CCl}$

### III. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Funktion der Chloride als Chloridionenakzeptoren

1. In qualitativer Hinsicht ist ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Zahl der ausgetauschten Chloridionen und damit die Art der entstehenden Koordinationsformen möglich, läßt sich jedoch nicht nachweisen. Sowohl in Phosphoroxychlorid als auch in Phenylphosphoroxychlorid<sup>1</sup> sowie in Essigsäure<sup>8</sup>, Nitroalkanen<sup>9,10</sup>, Chlorbenzol<sup>10</sup> und Benzol<sup>10</sup> reagieren die untersuchten Metallchloride mit Triarylmethylchloriden ausschließlich im Verhältnis 1:1. Übereinstimmend ist auch das Verhalten von Chloriden hinsichtlich der Reaktionen mit Pseudoalkalichloriden oder mit nicht-polaren anorganischen Chloridionendonoren in Phosphoroxychlorid<sup>11</sup>,

<sup>8</sup> J. L. Cotter und A. G. Evans, J. Chem. Soc. [London] 1959, 2988.

<sup>9</sup> J. W. Bayles, A. G. Evans und J. R. Jones, J. Chem. Soc. [London] 1955, 206.

<sup>10</sup> J. W. Bayles, A. G. Evans und J. R. Jones, J. Chem. Soc. [London] 1957, 1020.

<sup>11</sup> Eine Zusammenfassung wird demnächst veröffentlicht.

Phenylphosphoroxychlorid<sup>12-14</sup>, Benzoylchlorid<sup>15</sup>, Nitrosylchlorid<sup>16</sup> und Thionylchlorid<sup>17</sup>. Nur in Tributylphosphat können keine Chloridionenübergänge nachgewiesen werden.

2. In quantitativer Hinsicht ist ein Einfluß des Lösungsmittels auf die absolute Lage der Akzeptorstärken der Chloride gegeben. In Tab. 3

Tab. 3. Bildungskonstante der Komplexe  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{MeCl}_{n+1}]^-$  aus  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PhPOCl}_2$  und  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$

Chlorid	In $\text{POCl}_3$ ( $DK = 14$ )	In $\text{PhPOCl}_2$ ( $DK = 26$ )	In $\text{Bu}_3\text{PO}_4$ ( $DK = 8^{17a}$ )
$\text{ZnCl}_2$	12	5,3	$< 10^{-4}$
$\text{BCl}_3$	100	10,8	$< 10^{-4}$
$\text{AlCl}_3$	14	0,19	$< 10^{-4}$
$\text{FeCl}_3$	290	130	$< 10^{-4}$
$\text{TiCl}_4$	16	5,3	$< 10^{-4}$
$\text{SnCl}_4$	85	15,5	$< 10^{-4}$
$\text{SbCl}_5$	110	39,4	$< 10^{-4}$

sind die Bildungskonstanten der  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{MeCl}_{n+1}]^-$ -Komplexe in Phosphoroxychlorid, Phenylphosphoroxychlorid<sup>1</sup> und Tributylphosphat enthalten. Mit Ausnahme des Quecksilber(II)-chlorids gilt für diese Verbindungen hinsichtlich der Chloridionenakzeptorstärken



Da der Chloridionenübergang unter Ionenbildung erfolgt und dem Ionisationsgleichgewicht ein Bjerrumsches Gleichgewicht überlagert sein sollte, muß die Dielektrizitätskonstante die Ionisation stark beeinflussen. Je größer die  $DK$ , desto stärker ist die Ionenbildung begünstigt. Die Dielektrizitätskonstante nimmt in der Reihe



(Tab. 3) ab, kann also die Reihung  $\text{POCl}_3 > \text{PhPOCl}_2$  nicht erklären. Es muß also (mindestens) eine andere Eigenschaft existieren, die die Chloridionenübergänge in Phosphoroxychlorid begünstigt.

<sup>12</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

<sup>13</sup> M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

<sup>14</sup> M. Baaz, V. Gutmann und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 164 (1961).

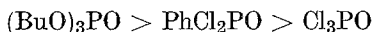
<sup>15</sup> V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 292 (1957).

<sup>16</sup> A. B. Burg und D. E. McKenzie, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3143 (1952).

<sup>17</sup> A. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 201 (1952); **278**, 197 (1955). V. Gutmann und K. N. V. Raman, wird demnächst veröffentlicht.

<sup>17a</sup> G. K. Estok und W. W. Wendlandt, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4768 (1955).

Schon bei früheren Diskussionen<sup>18</sup> wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die charakteristische Erscheinung der Chloridionenaddition der Chloride eine Konkurrenz zwischen Lösungsmittel- und Chloridionenkoordination am Akzeptor darstellt. Dabei ist die Bildungstendenz der Chlorokomplexe aus den Chloriden immer gleich, während die Gleichgewichtslage der konkurrierenden Solvataion veränderlich ist. Je stärker die Wechselwirkung Akzeptorchlorid — Lösungsmittel, um so schwächer ist die Fähigkeit der Chloridionenaddition. Bei den hier untersuchten Lösungsmitteln des Typs  $X_3PO$  wäre eine Solvatationsenergie



zu erwarten.

*Lindqvist* und *Zackrisson*<sup>19</sup> haben kürzlich die relative Donorstärke einiger *Lewis*-Basen durch die Reaktionswärmen von  $FeCl_3$  und  $SnCl_4$  mit Donoren bestimmt. Dabei ergab sich über den Einfluß der Liganden an der  $P=O$ -Gruppe, daß die Liganden in der Reihe  $RO \geq R > Ph \gg Cl$  die Donorstärke des Sauerstoffes erhöhen. Schon früher war bei den  $X_3PO$ -Verbindungen auf röntgenographischem Wege festgestellt worden, daß die Bindung mit Akzeptoren am Sauerstoff erfolgt<sup>20</sup>. Daraus folgt, daß hinsichtlich der Wechselwirkung der  $P=O$ -Gruppe der untersuchten  $X_3PO$ -Verbindungen mit Akzeptorchloriden die Abstufung



gilt. Die Konkurrenz des Lösungsmittels bei der Koordination ist also außer der Dielektrizitätskonstante für die absoluten Akzeptorstärken verantwortlich.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man durch eine Analyse der schon früher durch *Evans* und Mitarbeiter<sup>8-10</sup> bestimmten Akzeptorstärken einiger Chloride in anderen Lösungsmitteln und deren Vergleich mit den hier diskutierten Ergebnissen. Die Ionisationskonstanten des Triphenylchlormethans bzw. entsprechender substituierter Derivate sind in Nitrokohlenwasserstoffen relativ hoch und dem Kehrwert der Dielektrizitätskonstante einigermaßen proportional<sup>21</sup>. Die Nitrogruppe ist also eher ein Chloridionenakzeptor und besitzt nur schwach die Eigenschaft einer *Lewis*-Base. Die Ionisation des Triphenylchlormethans wird ausschließlich von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bestimmt. Anders liegen die Verhältnisse in Gegenwart eines Akzeptorchlorids. In

<sup>18</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959); Angew. Chem. **71**, 57 (1959).

<sup>19</sup> I. Lindqvist und M. Zackrisson, Acta Chem. Scand. **14**, 453 (1960).

<sup>20</sup> I. Lindqvist und C. I. Brändén, Acta Cryst. **12**, 642 (1959); C. I. Brändén und I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **14**, 726 (1960).

<sup>21</sup> A. G. Evans, A. Price und J. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. **50**, 568 (1954).

Tab. 4 sind für das  $\text{HgCl}_2$  Bildungskonstanten der  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{HgCl}_3]$ -Komplexe in einigen Lösungsmitteln enthalten. Würden die Akzeptorstärken des Quecksilber(II)-chlorids allein durch die Dielektrizitätskonstante bestimmt sein, müßten die Konstanten in der Reihe  $\text{PhH} < \text{PhCl} < \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} < \text{Bu}_3\text{PO}_4 < \text{POCl}_3 < \text{PhPOCl}_2 < \text{NO}_2\text{CH}_3$  zunehmen. Statt dessen nehmen sie in der Reihe  $\text{Bu}_3\text{PO}_4 < \text{POCl}_3 \sim \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} < \text{PhPOCl}_2 \sim \text{PhH} \ll \text{PhCl} \ll \text{NO}_2\text{CH}_3$  zu.

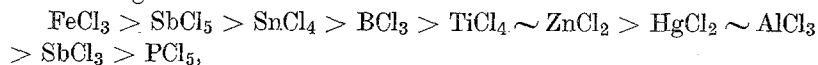
Die Kombination von Donorstärke und Dielektrizitätskonstante ergibt die Stellung der obigen Reihe. Im Falle des Nitromethans führen hohe

Tab. 4. Vergleich der Bildungskonstanten von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{HgCl}_3]$ -Komplexen in verschiedenen Lösungsmitteln mit deren *DK*

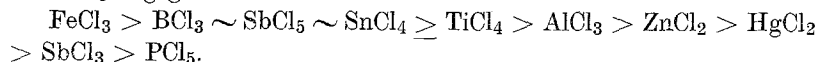
	Lösungsmittel						
	$\text{POCl}_3$	$\text{PhPOCl}_2$	$\text{Bu}_3\text{PO}_4$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{NO}_2\text{CH}_3$	$\text{PhCl}$	$\text{PhH}$
<i>DK</i>	14	26	8	6,2	36	5,6	2,3
<i>K</i>	$\sim 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$< 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	7	$4 \cdot 10^{-1}$

*DK* und schwache Donorstärke zu einer sehr hohen Bildungskonstante des Komplexes. Bei Chlorbenzol und Benzol heben sich niedrige *DK* und geringe Donorstärke, beim Phenylphosphoroxychlorid hohe Donorstärke und hohe *DK* und beim Phosphoroxychlorid mittlere Donorstärke und mittlere *DK* einigermaßen auf und ergeben mittlere Werte von *K*. Bei Tributylphosphat und Essigsäure ergänzen sich niedrige *DK* und hohe Koordinationsaffinität des Lösungsmittels zu extrem kleinen Werten der Chloridionenakzeptorstärken.

3. Eine spezifisch verschiedene Wechselwirkung mit den einzelnen Chloriden zeigt sich in einer Verschiebung der Akzeptorstärken der Chloride gegeneinander und damit einer veränderten relativen Reihung in Phosphoroxychlorid und Phenylphosphoroxychlorid. In  $\text{PhPOCl}_2$  ist die Reihung



in  $\text{POCl}_3$  dagegen



In  $\text{POCl}_3$  ist das Spektrum der Akzeptorstärken breiter als in  $\text{PhPOCl}_2$ . Beiden Lösungsmitteln gemeinsam ist die Reihung  $\text{FeCl}_3 > (\text{BCl}_3, \text{SbCl}_5, \text{SnCl}_4) > \text{TiCl}_4 > (\text{ZnCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{AlCl}_3) > \text{SbCl}_3 > \text{PCl}_5$ , so daß sich die Unterschiede auf folgende Punkte beschränken:

a)  $\text{BCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  sind relativ zu den anderen Akzeptoren (z. B.  $\text{SbCl}_3$ ) stärkere Akzeptoren in  $\text{POCl}_3$  als in  $\text{PhPOCl}_2$ . Der Effekt ist beim  $\text{BCl}_3$  stärker ausgeprägt als beim  $\text{SnCl}_4$ .



b)  $\text{ZnCl}_2$  ist relativ zu  $\text{AlCl}_3$  ein stärkerer Akzeptor in  $\text{PhPOCl}_2$  als in  $\text{POCl}_3$ ; beim  $\text{AlCl}_3$  ist es umgekehrt.

c)  $\text{HgCl}_2$  ist als einziges Chlorid nicht nur relativ, sondern auch absolut ein stärkerer Akzeptor in  $\text{PhPOCl}_2$  als in  $\text{POCl}_3$ .

Der Vergleich der Eigenschaften der untersuchten Chloride als Chloridionendonoren in  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PhPOCl}_2$  zeigt dieselben Unterschiede in der Reihung.  $\text{TiCl}_4$  zeigt in beiden Lösungsmitteln etwa dieselben Donoreigenschaften,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  sind stärkere Chloridionendonoren in

Tab. 5. Relative Akzeptorstärken (Spalte 1), dargestellt durch das Verhältnis der Bildungskonstanten der  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{MeCl}_{n+1}]^-$ -Komplexe zur Bildungskonstante des  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{TiCl}_5]^-$ -Komplexes und relative Donorstärken (Spalte 2), dargestellt durch das Verhältnis der Bildungsgrade  $\alpha$  der  $[\text{MeCl}_{n+1}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplexe zum Bildungsgrad des  $[\text{TiCl}_3]^+[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplexes (an Stelle der nicht genügend definierten Konstanten), für die Chloride  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$ . Die Differenzen  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  (Spalte 3) der Werte in  $\text{POCl}_3$  und in  $\text{PhPOCl}_2$  haben entgegengesetztes Vorzeichen

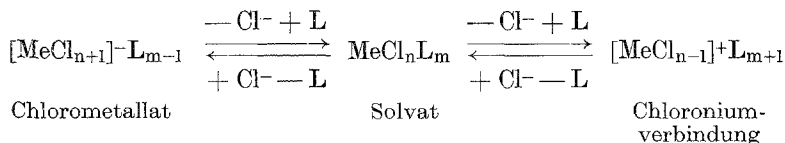
Chlorid	1		2		3	
	$K_{\text{MeCl}_n}/K_{\text{TiCl}_4}$ In $\text{POCl}_3$	In $\text{PhPOCl}_2$	$\text{MeCl}_n/\text{TiCl}_4$ In $\text{POCl}_3$	In $\text{PhPOCl}_2$	$\Delta_1$	$\Delta_2$
$\text{BCl}_3$	6,3	2,0	0,23	0,48	+ 4,3	— 0,25
$\text{SnCl}_4$	6,3	2,9	0,23	0,48	+ 2,4	— 0,25
$\text{ZnCl}_2$	0,77	1,0	1,11	0,76	— 0,33	+ 0,35
$\text{HgCl}_2$	0,043	0,043	0,38	0,24	0	+ 0,14

$\text{PhPOCl}_2$  als in  $\text{POCl}_3$ ;  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  sind dagegen in  $\text{PhPOCl}_2$  die relativ schwächeren Donoren. Die Verschiebungen zwischen den Lösungsmitteln  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PhPOCl}_2$  entsprechen sich also gegenseitig vollständig. Ist ein Chlorid in einem Lösungsmittel ein relativ stärkerer Chloridionenakzeptor, so ist er gleichzeitig ein schwächerer Chloridionendonor und umgekehrt. Die reziproken Verschiebungen können nicht auf die unterschiedliche  $DK$  zurückgehen, denn sie müßten sich nicht nur auf alle Chloride gleich, sondern auch gleichsinnig auf Donor- und Akzeptorfunktion auswirken, da beide zur Ionenbildung führen.

Ein Einfluß der Lösungsmittelkoordination auf die Abgabe von Chloridionen wurde schon früher diskutiert<sup>18,22</sup>: je stärker die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, um so stärker ist die Ionisation des Donorchlorids. Genau das Gegenteil ist bei der Akzeptorfunktion der Fall. Je stärker hier die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ist, desto schwächer ist die Chloridionenkoordination. Die Rolle der Lösungs-

<sup>22</sup> I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 12, 135 (1958).

mittelkoordination als Regelmechanismus für die Funktion der Chloride als Chloridionendonoren und Chloridionenakzeptoren etwa der Form



ist sehr wahrscheinlich. Die relativen Verschiebungen sind dann durch spezifische Affinitäten der einzelnen Chloride zu den verschiedenen Lösungsmitteln bedingt. Die Übereinstimmung geht natürlich nicht so weit, daß sich absolute Verschiebungen im Donor- und Akzeptorgleichgewicht von Lösungsmittel zu Lösungsmittel oder relative Reihungen von Donor- und Akzeptorstärken in den einzelnen Lösungsmitteln vollständig entsprechen würden. Erstens sind außer der Lösungsmittelkoordination bei der Donor- und Akzeptorfunktion noch andere Einflüsse, und zwar in wechselndem Ausmaß vorhanden, und zweitens ist ein vollständiges Entsprechen von Donor- und Akzeptorfunktion, d. h. von Dissoziations- und Koordinationsbestreben bei jedem einzelnen Chlorid selbst unabhängig vom Lösungsmittel nicht immer zu erwarten.

Unabhängig von den Lösungsmitteln  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PhPOCl}_2$  gelten hinsichtlich der Akzeptorstärke folgende Beziehungen zwischen Chloriden verwandter Elemente:  $\text{ZnCl}_2 > \text{HgCl}_2$ ;  $\text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3$ ;  $\text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4$ ;  $\text{SbCl}_5 > \text{PCl}_5$  und  $\text{SbCl}_5 > \text{SbCl}_3$ . Diesen Kombinationen entsprechen hinsichtlich der Donorstärke  $\text{AlCl}_3 > \text{BCl}_3$ ;  $\text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4$ ;  $\text{PCl}_5 > \text{SbCl}_5$ ;  $\text{SbCl}_3 > \text{SbCl}_5$ . Bei  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  findet sich diese Reziprozität nicht;  $\text{ZnCl}_2$  ist unabhängig vom Lösungsmittel sowohl ein starker Chloridionenakzeptor als auch ein starker Chloridionendonator. Während  $\text{ZnCl}_2$  amphoter erscheint, nähert sich  $\text{HgCl}_2$  dem Charakter eines inerten Chlorides.

Wir danken der Regierung der USA für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Prof. *F. Drahowzal* für die Überlassung des Triphenylchlormethans und den Victor Chemical Works, Chicago Heights, Ill., für das Tributylphosphat.