

Die Chloridionenaffinitäten von Akzeptorchloriden in Acetonitril, 1. Mitt.:

Lösungszustand und Bildungsgleichgewichte
der Triphenylchlormethankomplexe

Von

M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juli 1962)

Triphenylchlormethan ionisiert in Acetonitril nicht; mit Akzeptorchloriden bildet es Koordinationsverbindungen, die unabhängig von Akzeptor und Lösungsmittel das $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ion in derselben nichtsolvatisierten Form enthalten. Dabei bilden Di-, Tri- und Pentachloride bei einfacher Koordination einkernige, Tetrachloride bei einfacher Koordination zweikernige oder bei zweifacher Koordination einkernige Komplexe. Eine Dissoziation der Ionenpaare tritt nicht in erwartetem Umfang auf. Die Bildungskonstanten werden berechnet und ihre Vergleichbarkeit diskutiert.

1. Einleitung

Während die meisten Bildungskonstanten von Chlorokomplexen von Übergangsmetallionen in Wasser bekannt sind¹, liegen über Chlorokomplexe der Hauptgruppenelemente nur wenige Untersuchungen vor. Die 2- und 3wertigen Ionen der dritten Gruppe und vorletzten Periode wurden analog den Übergangsmetallionen durch Messung der Stufengleichgewichte untersucht¹. Bei den sogenannten kovalenten Tri-, Tetra- und Pentachloriden der III.—VI. Gruppe ist das nicht möglich, da die lösungs-

¹ K. B. Yatsimirskii und V. P. Vasil'ev, Instability Constants of Coordination Compounds, Pergamon Press, London 1960.

mittelkoordinierten Zentralionen ohne Solvolyse nicht zugänglich sind und damit ein Vergleich der ansonsten charakteristischen Bildungskonstanten der ersten Stufe entfällt. Statt dessen wurden die Chloridionenaffinitäten der als *Friedel-Crafts*-Katalysatoren praktisch wichtigen Akzeptorchloride aus reaktionskinetischen und präparativen Beobachtungen abgeschätzt; erst in neuerer Zeit kamen Gleichgewichtsmessungen in einigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln dazu². Ansonsten beschränkten sich die Untersuchungen in Lösung auf kalorimetrische Messungen der Bildungsstärke von „short range“ EDA-Verbindungen* der Chloride mit Donormolekülen^{2,3}. Die Halogene und Interhalogenverbindungen wurden schließlich fast nur auf die Bildung von „long range“ EDA-Verbindungen mit organischen Donormolekülen untersucht⁴.

Es lag unter diesen Umständen nahe, die Akzeptoreigenschaften der Hauptgruppenelemente gegenüber Chloridionendonoren systematisch zu untersuchen. Da ein Vergleich der ersten Stufe nicht möglich ist, erfolgte ein Vergleich der einfach negativen Chlorometallate, wozu spektrophotometrische Untersuchungen mit Triphenylchlormethan als Chloridionendonor dienten. Diese Methode ist nicht nur bei stark kovalenten Chloriden anwendbar, sondern auch bei den schwach kovalenten, durch starke Donorlösungsmittel ionisierbaren Chloriden, wenn man als Lösungsmittel einen schwachen Donor verwendet. Sie stellen somit eine Möglichkeit dar, beide Gruppen gemeinsam zu untersuchen und zu vergleichen.

Es wurden in erster Linie die höchstwertigen Chloride der III.—VI. Gruppe in Betracht gezogen. Die Auswahl des Lösungsmittels wurde durch zwei Gesichtspunkte bestimmt: Eine möglichst geringe Donorstärke des Lösungsmittels war zur Vermeidung einer Ionisation der gelösten Chloride Voraussetzung. Der Verminderung der Basizität des Lösungsmittels war aber nach unten eine Grenze gesetzt, da wegen der zu erwartenden reziproken Effekte der Solvatation auf die Bildungskonstanten der Chlorokomplexe eine zu starke Nivellierung bei den mittleren bis starken Akzeptoren zu erwarten war. Acetonitril erschien wegen der mittleren Dielektrizitätskonstante von 37⁵, der mittleren bis kleinen Donorstärke^{6,7}, der

* EDA = Elektronen-Donator — Akzeptor.

² M. Baaz und V. Gutmann, „Lewis Acid Catalysts in Non Aqueous Solutions“ in „*Friedel-Crafts Reactions*“ (Herausgeber: G. Olah), Interscience Publishers, New York, im Druck.

³ V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, wird demnächst veröffentlicht.

⁴ G. Briegleb, Elektronen-Donator — Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag 1961.

⁵ International Critical Tables VI. McGraw Hill 1929, S. 84.

⁶ I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein und M. K. Chantooni Jr., J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3927 (1961).

⁷ E. R. Nightingale Jr., Vortrag bei der 7. ICCS, Stockholm 1962.

guten Lösungseigenschaften und der in ihm bereits nachgewiesenen Chloridionenübergänge zwischen Chloriden als gut geeignet⁸.

2. Durchführung der Untersuchungen

Acetonitril (Riedel de Haën oder Merck LAB-Produkte) wurde mehrere Stunden über P_2O_5 am Rückfluß gekocht und dann über eine Kolonne destilliert. Dieser Vorgang wurde mindestens 3mal wiederholt (Sdp.: 82°)^{9, 10}. Die geringste mit dieser Reinigungsmethode erreichbare spezifische Leitfähigkeit lag bei $1 \cdot 10^{-8}$.

Die nach der Reinigung im Lösungsmittel verbleibende Restmenge an Wasser wurde nach zwei Methoden bestimmt. Einerseits wurde eine Titration nach *Karl Fischer* durchgeführt, andererseits wurde aus dem Einfluß von Wasser auf die Extinktion der Lösungen und den gefundenen Maximalextinktionen der höchstmögliche Wassergehalt ermittelt. In beiden Fällen ergibt sich übereinstimmend ein Gehalt von kleiner als $8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

*Triphenylchloromethan** wurde aus Benzol und Acetylchlorid durch Fällen mit Petroläther umkristallisiert. Rein weiße Kristalle, Schmp. 112° C.

Blei(IV)-chlorid: $PbCl_2$ wurde in konz. HCl unter Zusatz von NH_4Cl durch Cl_2 zum unlöslichen $(NH_4)_2PbCl_6$ oxydiert¹¹⁻¹³, dieses nach Filtrieren und Trocknen durch konz. H_2SO_4 zersetzt und im Scheidetrichter nach mehrmaligem Waschen mit H_2SO_4 getrennt^{11, 12, 14}.

Niob(V)-chlorid und *Tantal(V)-chlorid* wurden aus den Pentoxiden im Bombenrohr durch Chlorierung mit $SOCl_2$ dargestellt^{15, 16}.

*Gallium(III)-chlorid*¹⁷, *Indium(III)-chlorid*^{18, 19} und *Tellur(IV)-chlorid*²⁰⁻²²: Darstellung durch Chlorierung der Elemente und anschließende Destillation der Chloride im trockenen Chlorstrom.

Cadmiumchlorid wurde durch Erhitzen im Vak. entwässert²³ und das Solvat durch Lösen in Acetonitril und Abpumpen des Lösungsmittels dargestellt.

* Für die Überlassung des Produktes danken wir Herrn Professor Dr. *F. Kuffner*.

⁸ *A. P. Zuur*, Dissertation, Univ. Leiden 1961.

⁹ *P. Walden* und *E. J. Birr*, *Z. physik. Chem.* **144**, 269 (1929).

¹⁰ *G. L. Lewis* und *C. P. Smith*, *J. Chem. Phys.* **7**, 1085 (1939).

¹¹ *G. Brauer*, „Handbuch der präp. anorg. Chemie“, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

¹² *H. Friedrich*, *Mh. Chem.* **14**, 505 (1893).

¹³ *H. Hecht*, „Präp. anorg. Chemie“, Berlin 1951, S. 151.

¹⁴ *H. Friedrich*, *Ber. dtseh. chem. Ges.* **26**, 1434 (1893).

¹⁵ *H. Hecht*, *G. Jander* und *H. Schlapmann*, *Z. anorg. Chem.* **254**, 255 (1947).

¹⁶ *J. Wernet*, *Z. anorg. allg. Chem.* **267**, 213 (1952).

¹⁷ *W. Klemm* und *W. Tilk*, *Z. anorg. allg. Chem.* **207**, 161 (1932).

¹⁸ *W. Klemm*, *Z. anorg. allg. Chem.* **152**, 253 (1926).

¹⁹ *G. P. Baxter* und *C. M. Alter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 1943 (1933).

²⁰ *Inorganic Synthesis III*, New York und London, S. 140.

²¹ *J. F. Suttle* und *R. P. Gellker*, *J. Chem. Educ.* **23**, 135 (1946).

²² *O. Hönigschmid* und *H. Baudrexler*, *Z. anorg. allg. Chem.* **223**, 91 (1935).

²³ *I. Ishikawa*, *G. Konsina* und *T. Murooka*, *Sci. Rep. Tohoku I*, **21**, 455 (1932); ref. *Gmelin*, 8. Aufl., 1959, Erg.-Bd. **33**, S. 465.

Thallium(III)-chlorid: Aus Thallium(I)-chlorid wurde durch teilweise Chlorierung in wäßriger Lösung $Tl_3(TlCl_6)$ ausgefällt^{11, 24-26}, getrocknet und mit Acetonitril extrahiert. Dabei fällt $TlCl$ aus, während $TlCl_3$ als Solvat in Lösung geht. Das Solvat wurde durch Abpumpen des Lösungsmittels isoliert²⁷.

Alle übrigen Chloride (Merck, Riedel de Haen, Mallinckrodt, Degussa reinst, wasserfrei) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Konzentrationen der aus Metallchlorid und Triphenylchlormethan dargestellten Lösungen wurden durch Einwaage der Chloride oder Solvate festgelegt und in einer Probe nach Zusatz von Wasser durch potentiometrische Titration überprüft.

Zur Durchführung der Methode der kontinuierlichen Variation^{28, 29} wurden Grundlösungen gleicher, zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten Grundlösungen verschiedener Konzentration verwendet. Die Grundlösungen wurden in wechselnder Menge in der Trockenkammer hergestellt und in Schliffküvetten abgefüllt. Die Messungen wurden an einem Beckman-DU bei $25 \pm 3^\circ$ durchgeführt.

3. Allgemeine Beobachtungen

Triphenylchlormethan ist in Acetonitril bis zu Konzentrationen von etwa 10^{-1} Mol/l löslich. Die konzentrierten Lösungen sind ganz schwach gelb gefärbt, doch läßt sich die geringe Eigenfarbe nicht als die Bande des Triphenylmethanions identifizieren; eine Selbstionisation des Triphenylchlormethans ähnlich wie in Nitroalkanen^{30, 31}, Chloralkanen³², Benzolderivaten³³ und Schwefeldioxid^{34, 35} ist in Acetonitril bei der erreichbaren Konzentration nicht nachzuweisen.

Von den Akzeptorchloriden sind $TlCl$ und $PbCl_2$ schlecht löslich ($c < 10^{-4}$ Mol/l), alle übrigen mäßig bis gut. CCl_4 , $SiCl_4$, PCl_3 (bei $c \sim 10^{-2}$) sowie $TlCl$ und $PbCl_2$ (bei $c \sim 10^{-4}$) geben in Gegenwart von Triphenylchlormethan farblose Lösungen, alle anderen sind mehr oder minder stark gelb gefärbt.

Die Lösungen reagieren fast durchwegs spontan unter Erreichung einer zeitunabhängigen maximalen Extinktion. Nur bei BCl_3 , $AlCl_3$ und

²⁴ R. J. Mayer, Z. anorg. allg. Chem. **24**, 350 (1900).

²⁵ A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **93**, 101 (1915).

²⁶ A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **136**, 358 (1924).

²⁷ A. J. Berg und T. M. Lowry, J. Chem. Soc. [London] **1928**, 1748.

²⁸ P. Job, Ann. Chim. [10] **9**, 113 (1928).

²⁹ W. C. Vosburgh und G. R. Cooper, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 437 (1941).

³⁰ A. Bentley, A. G. Evans und J. Halpern, Trans. Farad. Soc. **47**, 711 (1951).

³¹ Y. Pocker, J. Chem. Soc. **1958**, 240.

³² A. G. Evans, A. Price und J. H. Thomas, Trans. Farad. Soc. **52**, 322 (1956).

³³ A. G. Evans, I. H. McEwan und J. H. Thomas, J. Chem. Soc. **1955**, 3098.

³⁴ P. Walden, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2018 (1902).

³⁵ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 953 (1922).

PCl_5 erfordert die Erreichung des stabilen Zustandes mehrere Stunden. Nach längerer Zeit erfolgt eine geringfügige Abnahme der Extinktion, die um so geringer ist, je sorgfältiger die Lösung gegen Luftfeuchtigkeit geschützt war. Kinetische Effekte wurden in den folgenden Untersuchungen nicht in Betracht gezogen.

4. Die Koordinationsverbindungen Triphenylchlormethan—Metallechlorid in Lösung

In Gegenwart eines Akzeptorchlorids zeigen die Lösungen die Bande des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions^{30,36}. Die Extinktionen sind auch bei vergleichbaren Konzentrationen verschieden hoch, liegen jedoch durchwegs unter dem Wert des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions^{30,36,37} in konz. Schwefelsäure (Abb. 1). Ein Zusammenhang dieser Abstufung mit der Akzeptorstärke der Chloride ist offensichtlich, doch sind für die Abhängigkeit der Elektronenübergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von den Akzeptoreigenschaften des Chlorids verschiedene Mechanismen denkbar.

1. Jede Triphenylchlormethanmolekel ionisiert bei der Koordination vollständig unter Bildung eines $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions der bekannten Höchstextinktion ϵ_0 ³⁶, die Abstufung der ϵ -Werte der einzelnen Gemische ist dann durch die für jedes Chlorid verschiedene Lage des Koordinationsgleichgewichtes gegeben. Diese Deutung ist die wahrscheinlichste und wurde in den bisherigen Untersuchungen ohne nähere Prüfung als gegeben vorausgesetzt.

2. Die Abstufung der Extinktionen ist ganz oder teilweise dadurch bedingt, daß die Extinktion der Koordinationsverbindung vom Ausmaß der Ionisation der C—Cl-Bindung und diese wieder vom Elektronendefekt am Akzeptor abhängt. Diese Möglichkeit ist wegen der guten Übereinstimmung von Lage und Form der charakteristischen gelben Bande weniger wahrscheinlich, doch spricht das Auftreten von Ionenpaaren in Lösungsmitteln mit einer zur *Bjerrumschen* Dissoziation ausreichenden Dielektrizitätskonstante (z. B. Nitromethan³⁰ oder Phenylphosphoroxichlorid³⁸) für das Vorliegen einer nicht vollständig ionisierten C—Cl-Bindung.

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann getroffen werden, wenn man der Lösung des Metallechlorids mit Triphenylchlormethan im Verhältnis 1:1 den Akzeptor im Überschuß zusetzt. Ändert sich die Extinktion, dann muß ein Gleichgewicht vorliegen und eine verschiedene Ionisation der C—Cl-Bindung kann für die Extinktionsabstufung nicht allein verantwortlich sein; konvergiert die Extinktion bei hohen Verhältnissen Akzeptor:Triphenylchlormethan gegen den bekann-

³⁶ J. W. Bayles, J. L. Cotter und A. G. Evans, J. Chem. Soc. **1955**, 3104.

³⁷ A. Hantzsch, Z. physik. Chem. **61**, 257 (1908).

³⁸ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **92**, 582 (1961)

ten Grenzwert ε_0 des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions in Schwefelsäure, dann ist die Extinktion überhaupt nur von der Lage des Koordinationsgleichgewichtes abhängig und der Akzeptor ohne Einfluß auf ε . In Abb. 2 ist dieser

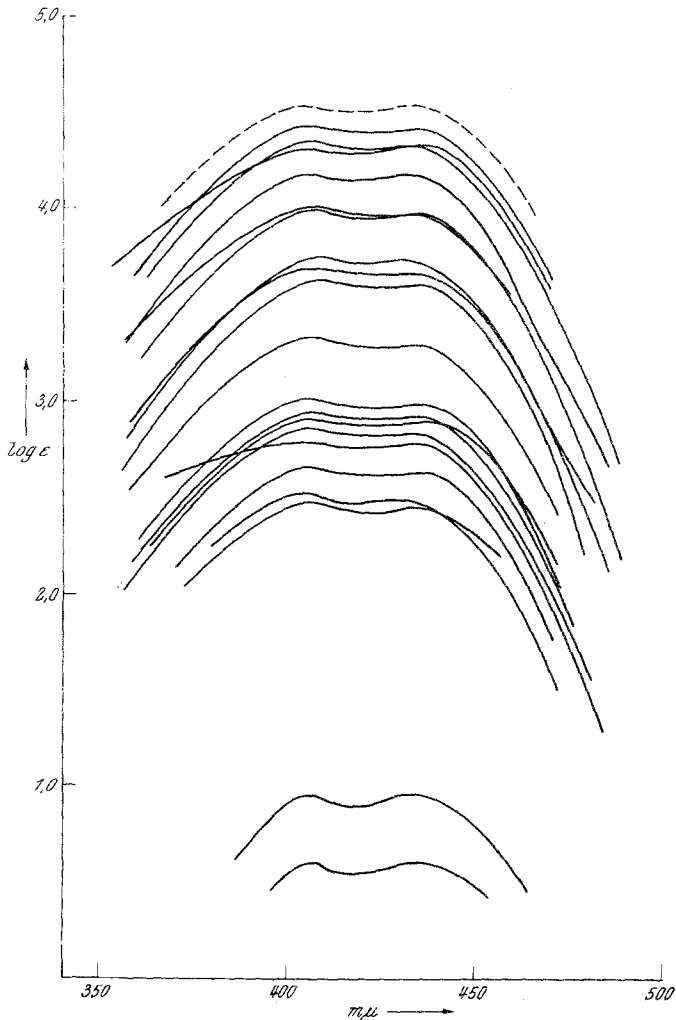


Abb. 1. Die charakteristische Bande des Triphenylchloromethans in Gemischen mit Akzeptorchloriden im Verhältnis 1:1 in Acetonitril bei Konzentration zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Mol/l. Sie stimmt mit der Bande des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions in konz. H_2SO_4 (strichlierte Linie) in Form und Lage genau überein

Versuch für den starken Akzeptor Indium(III)-chlorid und für den schwachen Akzeptor Quecksilber(II)-chlorid angeführt. Bei beiden konvergiert die Extinktion, natürlich bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen, gegen den Grenzwert des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions in H_2SO_4 . Damit ist

der Beweis erbracht, daß die Lage der Koordinationsgleichgewichte für die Höhe der Extinktion verantwortlich ist und diese umgekehrt zu deren Berechnung verwendet werden kann.

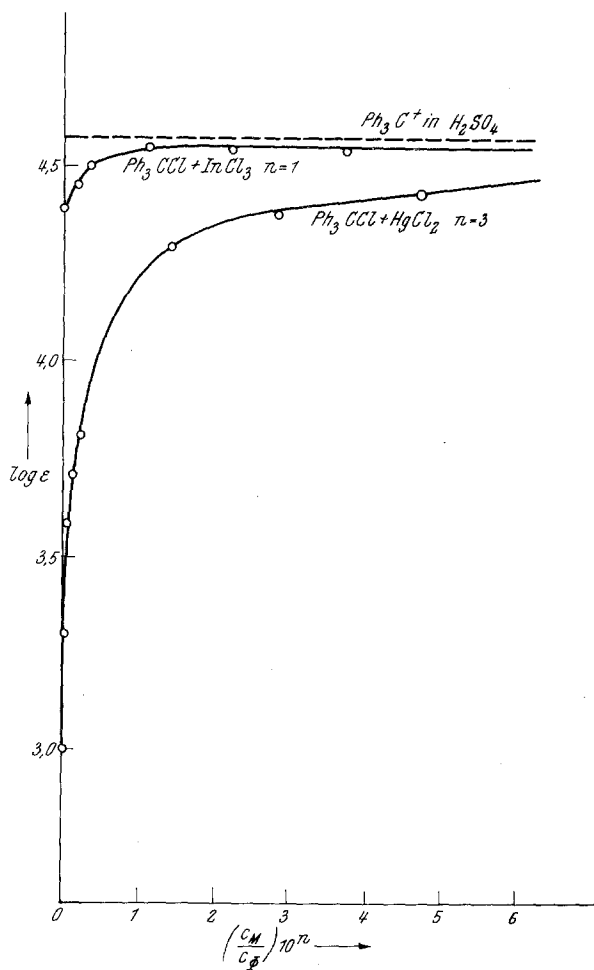


Abb. 2. Unabhängig von der Natur des Chlorides und der Stärke der Extinktion bei einem Verhältnis von 1:1 konvergiert die Extinktion bei Metallchloridionenüberschuß gegen Werte des $[Ph_3C]^+$ -Ions in H_2SO_4 . ($\Phi = PhCCl_3$, $M = MeCl_n$)

Hinsichtlich der Extinktion des Triphenylmethyl-Ions lassen sich aus dem oben beschriebenen Versuch auch noch weitere Folgerungen ziehen. Da die Messung der Extinktion bei verschiedenen Verhältnissen Metallchlorid—Triphenylchloromethan schon aus experimentellen Gründen bei stark verschiedenen Absolutkonzentrationen an Triphenylchloromethan durchgeführt werden muß, ergibt sich, daß der Grenzwert ϵ_0 für vollständige Ionisation von der Konzentration des Farbträgers unabhängig

ist. Das bedeutet, daß nach der Eliminierung der Gleichgewichtsbedingungen (sogenannten „chemischen“) Abweichungen vom *Lambert-Beerschen* Gesetz keine physikalischen Abweichungen nachweisbar sind, wie es ja für diese geringen Konzentrationen auch zu erwarten war. Das *Lambert-Beersche* Gesetz gilt also für die Extinktion des Triphenylmethylions streng.

Man kann weiters den in Acetonitril mit Indium(III)-chlorid gewonnenen Grenzwert ϵ_0 des Triphenylmethylions mit den Werten in Nitromethan und Schwefelsäure vergleichen. Das ist insofern von Bedeutung, als die Vermutung geäußert wurde³⁹, die Solvation des Triphenylmethylions durch das jeweilige Lösungsmittel könnte die charakteristische Absorptionsbande beeinflussen und die Verwendung der aus Messungen an Triphenylmethanol in Schwefelsäure gewonnenen Wertes als Referenzwert für andere Lösungsmittel sei deshalb problematisch. Zusammen mit den Messungen in Schwefelsäure und in Nitromethan stehen nun Messungen in drei an Basizität stark verschiedenen Lösungsmitteln zur Verfügung. Nitromethan⁴⁰ besitzt in Schwefelsäure eine Basizitätskonstante von $2,5 \cdot 10^{-3}$, Acetonitril⁴¹ von etwa $1,6 \cdot 10^{-1}$; sie sind also um etwa zwei Zehnerpotenzen verschieden. Perchlorsäure ist in Acetonitril vollständig⁶, in Schwefelsäure jedoch nicht nennenswert dissoziiert⁴², obwohl das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten gerade das Gegenteil erwarten ließe. Die Donorstärke der Schwefelsäure muß also der des Acetonitrils um Größenordnungen unterlegen sein. Da kein Effekt feststellbar ist, erfolgt also keine Lösungsmittelkoordination am Triphenylmethylion, oder diese ist zumindest ohne Einfluß auf die Absorptionsbande zwischen 400 und 450 m μ . Damit ist auch die in anderen Lösungsmitteln^{38,43-45} erfolgte Verwendung des ϵ_0 -Wertes aus Schwefelsäure ohne nähere Prüfung nachträglich gerechtfertigt.

Schließlich ist zu erwähnen, daß bei den drei erwähnten Untersuchungen über den Grenzwert ϵ_0 des Triphenylmethylions gleichzeitig Messungen an drei verschiedenen Verbindungen des Triphenylmethylrestes, nämlich am Hydroxid, Bromid und Chlorid vorliegen. Sowohl die Lage der Bande, als auch die Grenzwerte der Extinktion sind vom Partner des Triphenylmethylrestes in der ursprünglichen Verbindung unabhängig. Aus diesen Befunden ergibt sich, daß die C—X-Bindung durch

³⁹ D. W. A. Sharp und N. Sheppard, J. Chem. Soc. [London] 1957, 674.

⁴⁰ R. I. Gillespie und C. Solomons, J. Chem. Soc. 1957, 1796.

⁴¹ M. Liler und D. Kosanovic, J. Chem. Soc. 1957, 1084.

⁴² R. I. Gillespie und E. A. Robinson, „The Sulfuric Acid Solvent System“ in „Advances of Inorganic and Radiochemistry“ (Herausgeber: H. J. Emeléus und A. G. Sharpe) Academic Press Inc., New York 1959, Bd. 1, S. 386.

⁴³ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masquer, Mh. Chem. 92, 590 (1961).

⁴⁴ V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. 92, 1048 (1961).

⁴⁵ Unveröffentlicht.

Akzeptorchloride vollständig ionisiert wird und keine nachweisbare Lösungsmittelekoordination am $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ion erfolgt.

Die ionogene nichtsolvatisierte Struktur von Triphenylchlormethanverbindungen mit Akzeptoren läßt die Existenz solcher Verbindungen auch in Abwesenheit von basischen Lösungsmitteln erwarten. Solche Verbindungen sind in größerer Anzahl bekannt und durchwegs tief gelb gefärbt. Neuerdings wurden die Verbindungen $\text{Ph}_3\text{CCl}-\text{SbCl}_5$ und $\text{Ph}_3\text{CCl}-\text{SnCl}_4$ infrarotspektrographisch untersucht³⁹; sie enthalten das Triphenylmethylion in der sogenannten „Propellerstruktur“ mit fast ebenen zentralen C—C-Bindungen, jedoch teilweise verdrehten Benzolringen^{39, 46}, wie es schon früher aus sterischen Überlegungen, magnetischen und UV-Messungen^{47, 48} vermutet worden war. Aber auch Trocknungsmittel und oberflächenaktive Stoffe, z. B. Silikagel, bilden mit Ph_3CCl in inerten Lösungsmitteln auch nach Entfernung des Lösungsmittels beständige gelbe Additionsverbindungen^{49, 50}. Sowohl bei der Koordination an oberflächenaktiven Stoffen, als auch bei der Koordination an Chloriden⁵¹ läßt sich die Färbung durch Zusatz starker Donoren unterdrücken, was in beiden Fällen als Verdrängung des Triphenylchlormethans aus dem Akzeptor gedeutet werden kann. Die Ionenverbindungen des Triphenylchlormethans sind also in Abwesenheit polarer Lösungsmittel existenzfähig; ihre Ionisation wird durch solche Lösungsmittel sogar vielfach zurückgedrängt, was wieder auf ein Fehlen einer echten Lösungsmittelekoordination am Triphenylmethylion hinweist.

Trotzdem wäre es aber wegen der unvermeidlichen „physikalischen“ Solvatation zu erwarten, daß es in Donor-Lösungsmitteln zur Bildung solvatisierter Ionenpaare $[\text{MCl}_{m+1}]^- [\text{Ph}_3\text{C}]^+$ kommt. Diese sollten in Acetonitril (DK 37) weitgehend dissoziiert sein. In Dioxan—Wassergemischen derselben Dielektrizitätskonstante fanden Fuoss und Krauss⁵² beim ähnlich großen Isoamylammoniumnitrat eine Bjerrumsche Dissoziationskonstante von etwa 10^{-2} ; das bedeutet bei einer Ausgangskonzentration von 10^{-3} bis 10^{-4} und Bildungsgraden unterhalb 10^{-2} , also bei mittleren und schwachen Akzeptoren, vollständige Dissoziation. Dementsprechend sind Et_4NCl ⁵³ und die allerdings sehr stark solvati-

⁴⁶ G. N. Lewis, T. T. Magel und D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1774 (1942).

⁴⁷ T. L. Chu und S. I. Weissman, J. chem. Phys. **22**, 21 (1954).

⁴⁸ S. I. Weissman und R. C. Sowden, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 503 (1953).

⁴⁹ E. Weitz und F. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2089, 1740 (1939).

⁵⁰ E. Weitz, F. Schmidt und J. Singer, Z. Elektrochem. **46**, 222 (1940); **47**, 65 (1941).

⁵¹ M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, unveröffentlicht.

⁵² C. A. Krauss und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 21 (1933); R. M. Fuoss und C. A. Krauss, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).

⁵³ M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, wird veröffentlicht.

sierten Alkaliperchlorate^{6, 54} in Acetonitril stark dissoziiert. Die Analyse der Gleichgewichte in Acetonitril ergab jedoch, daß undissoziierte Ionenpaare vorliegen, übrigens in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Evans* und Mitarb.⁵⁵ in Nitromethan mit einer ähnlichen Dielektrizitätskonstante. Dort ergaben sich elektrostatische Dissoziationskonstanten von 10^{-6} , woraus sich ein *Bjerrumscher* Parameter⁵⁶ errechnet, der mit etwa 1,5 Å in der Größenordnung des Ionenradius des Chloridions liegt. Es bleiben also sowohl in Nitromethan als auch in Acetonitril die beiden Atome nach Ionisation der Bindung in unmittelbarem Kontakt, ohne daß sich Lösungsmittelmoleküle zwischen die beiden Partner schieben; sie bilden also eine Art „inner-sphere“ Komplexe.

Hingegen zeigt Triphenylchlormethan in Akzeptorlösungsmitteln selbst, z. B. Schwefeldioxid⁵⁷, starke elektrostatische Dissoziation. Aus dem Vergleich zwischen Acetonitril (DK 37⁵, $\mu = 3,94$ ⁵⁸) und Schwefeldioxid (DK 12⁵⁹, $\mu = 1,7$ ⁵⁸) folgt, daß für die Ionisation des Triphenylchlormethans im Lösungsmittel selbst nicht die Polarität, sondern die Akzeptoreigenschaften des Lösungsmittels maßgeblich sind, da durch die Solvatation des Chloridions zumindest ein Teil der erforderlichen Ionisationsenergie aufgebracht werden muß. Andererseits ist bekannt, daß Chloridionen in Akzeptorlösungsmitteln meist mehrere Lösungsmittelmolekeln stark binden. So bildet Tetraäthylammoniumchlorid sowohl mit Arsen(III)-chlorid als auch mit Selenoxichlorid stabile Solvate⁶⁰. Die Chloride bilden in solchen Lösungsmitteln stark solvatisierte Ionenpaare, womit auch beim Triphenylchlormethan die starke Dissoziation in Schwefeldioxid verständlich erscheint. Die dort auftretenden freien Enthalpieeffekte sollten dann allerdings nur als untere Grenze für die Ionisationsenergie des Triphenylchlormethans angesehen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Koordinationsverbindungen zwischen Triphenylchlormethan und Akzeptorchloriden in Donorlösungsmitteln ionisierte C—Cl-Bindungen zeigen, wobei die beiden Ionen aber nicht durch eine Solvathülle getrennt sind und eine elektrostatische Dissoziation daher auch nicht im erwarteten Umfang erkennbar ist. Dabei wirken Akzeptoreigenschaften des Lösungsmittels oder eines Reaktionsproduktes erhöhend, Donoreigenschaften des Lösungsmittels mitunter erniedrigend auf die Ionisation, während möglicherweise dielektrische Eigenschaften, besonders das Dipolmoment des Lösungsmittels, nicht

⁵⁴ *S. Minc* und *L. Werblan*, *Electrochim. Acta* **7**, 257 (1962).

⁵⁵ *J. W. Bayles*, *A. G. Evans* und *J. R. Jones*, *J. chem. Soc.* **1957**, 1020.

⁵⁶ *N. Bjerrum*, *Kgl. Dansk Vidensk. Selsk. Medd.* **7**, 9 (1926).

⁵⁷ *N. N. Lichtin* und *P. D. Bartlett*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5530 (1951).

⁵⁸ *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl. 1931, Erg.-Bd. IIB, S. 75 und 76.

⁵⁹ *Internat. Critical Tables*, McGraw Hill 1929, VI, S. 76.

⁶⁰ *M. Agermann*, *L. H. Andersson* und *I. Lindqvist*, *Acta chem. Scand.* **12**, 477 (1955).

entscheidend sind. Das Ausmaß der Dissoziation ist in erster Linie durch die Solvatation des Anions (Cl⁻-Ion oder Chlorometallat-Ion) gegeben. Die Bildungskonstanten der vorliegenden Triphenylchlormethan Komplexe unterscheiden sich in erster Näherung durch die Ionisationsenergie des Triphenylchlormethans von den Konstanten der Chlorokomplexe aus den Metallchloriden und dem Chloridion eines (hypothetischen) in Acetonitril vollständig dissoziierten ionischen Chlorides. Diese sind für alle Komplexe gleich und heben sich bei einem Vergleich der freien Bildungsenthalpien heraus. Die Bildungskon-

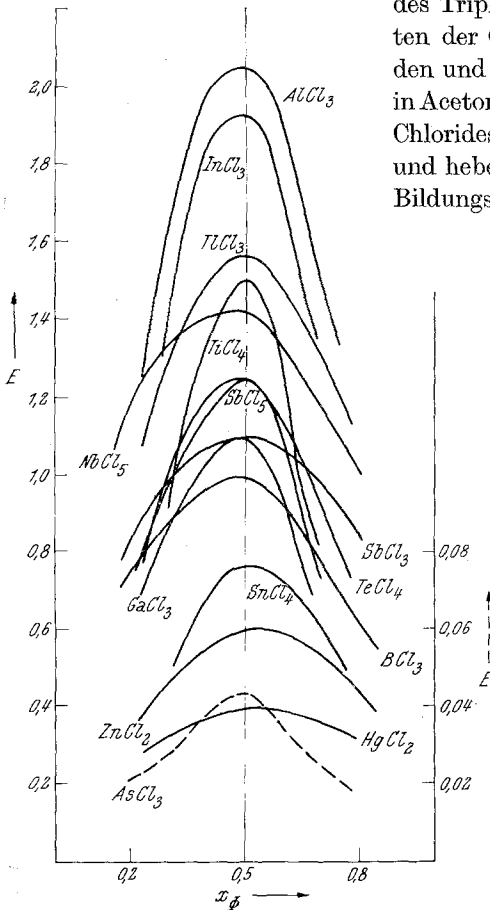


Abb. 3

Abb. 3. Jobsche Kurven von Chloriden mit einem Reaktionsverhältnis von 1:1

Abb. 4. Jobsche Kurven von Chloriden mit einem Reaktionsverhältnis anders als 1:1

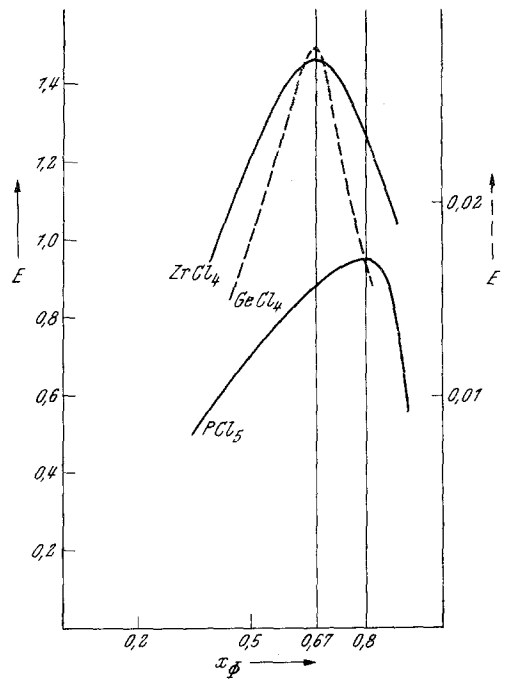


Abb. 4

stanten der Triphenylchlormethan Komplexe in Acetonitril sind also ein Maß für die freien Bildungsenthalpien der Chlorometallate selbst und damit für die Chloridionenaffinität der Neutralkchloride in diesem Lösungsmittel.

5. Die Identifizierung der Gleichgewichte

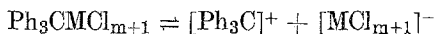
Zur Bestimmung des Reaktionsverhältnisses zwischen Metallchlorid und Triphenylchlormethan wurde zuerst die Methode der kontinuierlichen Variation angewendet^{28, 29}. Abb. 3 enthält die Chloride MCl_m , die

mit einer Molekel Triphenylchlormethan reagieren, nämlich TiCl_4 , NbCl_5 , ZnCl_2 , HgCl_2 , BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TlCl_3 , SnCl_4 , AsCl_3 , SbCl_5 , SbCl_3 und TeCl_4 . In Abb. 4 finden sich MCl_m mit anderen Reaktionsverhältnissen: GeCl_4 und ZrCl_4 koordinieren zwei Triphenylchlormethanmolekeln, bei BiCl_3 und CdCl_2 ist das Maximum der *Jobschen* Kurven von 0,5 etwas nach höheren Werten von $x_{\text{Ph}_3\text{CCl}} (= x_\Phi)$ verschoben, was auf eine geringe Anregung der $(m + 2)$ -Stufe hindeutet. PCl_5 zeigt überraschenderweise ein Reaktionsverhältnis 1:4; obwohl dem Phosphor neun stabile Plätze zur Verfügung stehen, erscheint doch die Bildung eines $(\text{Ph}_3\text{C})_4\text{PCl}_9$ -Komplexes unwahrscheinlich. Bei PbCl_4 (Zersetzung) und TaCl_5 konnten mit der Methode der kontinuierlichen Variation keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden.

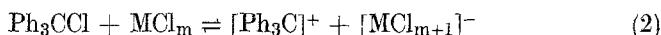
Der nächste Schritt war die Feststellung des Reaktionstyps. Bei einem Reaktionsverhältnis von 1:1 sind vor allem folgende Gleichgewichte in Betracht zu ziehen: erstens die einfache Koordination zu einkernigen Komplexen ohne nachfolgende *Bjerrumsche* Dissoziation:



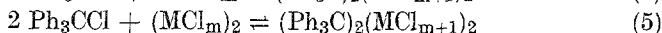
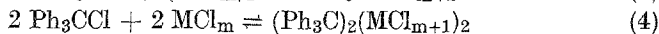
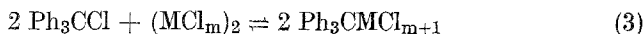
wie sie sicher in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante vorliegt. In Acetonitril, einem Lösungsmittel mittlerer Dielektrizitätskonstante, ist aber andererseits mit einer starken Dissoziation des gebildeten Komplexes



zu rechnen, so daß auch auf eine Reaktion des Typs



geprüft werden muß. Da die Tendenz der Chloride bekannt ist, in Lösungsmitteln von mittlerer bis niedriger Donorstärke zu assoziieren^{55,61-65}, kann Assoziation im Solvat, im Chlorokomplex oder in beiden stattfinden. Rechnet man nur mit dem Auftreten von zweikernigen Komplexen, so sind diese drei Möglichkeiten durch die Bildungsgleichungen



gegeben. Daraus kann man die entsprechenden Bildungskonstanten definieren. Führt man $\frac{E}{c_\Phi} \equiv \varepsilon$ und den Bildungsgrad des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions

⁶¹ E. Beckmann, Z. physik. Chem. **46**, 884 (1903).

⁶² V. Gutmann und F. Mairinger, Mh. Chem. **92**, 720 (1961).

⁶³ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

⁶⁴ V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

⁶⁵ J. L. Cotter und A. G. Evans, J. Chem. Soc. **1959**, 2988.

$\alpha = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ ein, so folgt nach Umordnen und Logarithmieren (c_M Ausgangskonzentration des Metallchlorids, c_Φ Ausgangskonzentration von Ph_3CCl):

$$(1) \log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon} = \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi \right) + \log K_{(1)}$$

$$(2) \log \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_0 (\varepsilon_0 - \varepsilon)} c_\Phi = \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi \right) + \log K_{(2)}$$

$$(3) \log \frac{\varepsilon^2}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)^2} = \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi \right) + \log \frac{K_{(3)}}{2}$$

$$(4) \log \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)^2} \frac{1}{c_\Phi} = 2 \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi \right) + \log 2 K_{(4)}$$

$$(5) \log \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)^2} \frac{1}{c_\Phi} = \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi \right) + \log 2 K_{(5)}$$

und bei mittleren bis schwachen Akzeptoren wegen $\varepsilon \ll \varepsilon_0$ und $\varepsilon_0 - \varepsilon \sim \varepsilon_0$ durch Vereinfachung

$$(1) \log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot c_\Phi \right) + \log K_{(1)}$$

$$(2) \log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot c_\Phi^{1/2} = 1/2 \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot c_\Phi \right) + 1/2 \log K_{(2)}$$

$$(3) \log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1/2 \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot c_\Phi \right) + 1/2 \log \frac{K_{(3)}}{2}$$

$$(4) \log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{c_\Phi} = 2 \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot c_\Phi \right) + \log 2 K_{(4)}$$

$$(5) \log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{c_\Phi} = \log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \cdot c_\Phi \right) + \log K_{(5)}$$

Trägt man $\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, $\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi^{1/2}$ oder $\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \frac{1}{c_\Phi}$ gegen

$\log \left(c_M - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi \right)$ auf, so muß sich bei Gültigkeit der entsprechenden Gleichung eine Gerade mit der verlangten Steigung von $1/2$, 1 oder 2 ergeben. Der Ordinatenabschnitt ist dann der Logarithmus einer Proportionalen der Gleichgewichtskonstante. Stimmt die Steigung nicht oder ergibt sich überhaupt keine Gerade, so hat das Gleichgewicht nicht die entsprechende Struktur.

In Abb. 5 ist diese Diskussion an den Beispielen des TiCl_4 und BCl_3 durchgeführt. Die mittleren Kurven entsprechen den Gleichgewichten (1) und (3) mit $\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ als Ordinate, bei den oberen und unteren Kurven ist diese $\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \frac{1}{c_\Phi}$ bzw. $\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi^{1/2}$. BCl_3 als typischer Vertreter eines 1:1

koordinierenden Chlorids gibt in mittlerer Darstellung eine Gerade mit der Steigung 1 (1), die Möglichkeit (3) wird durch die Steigung ausge-

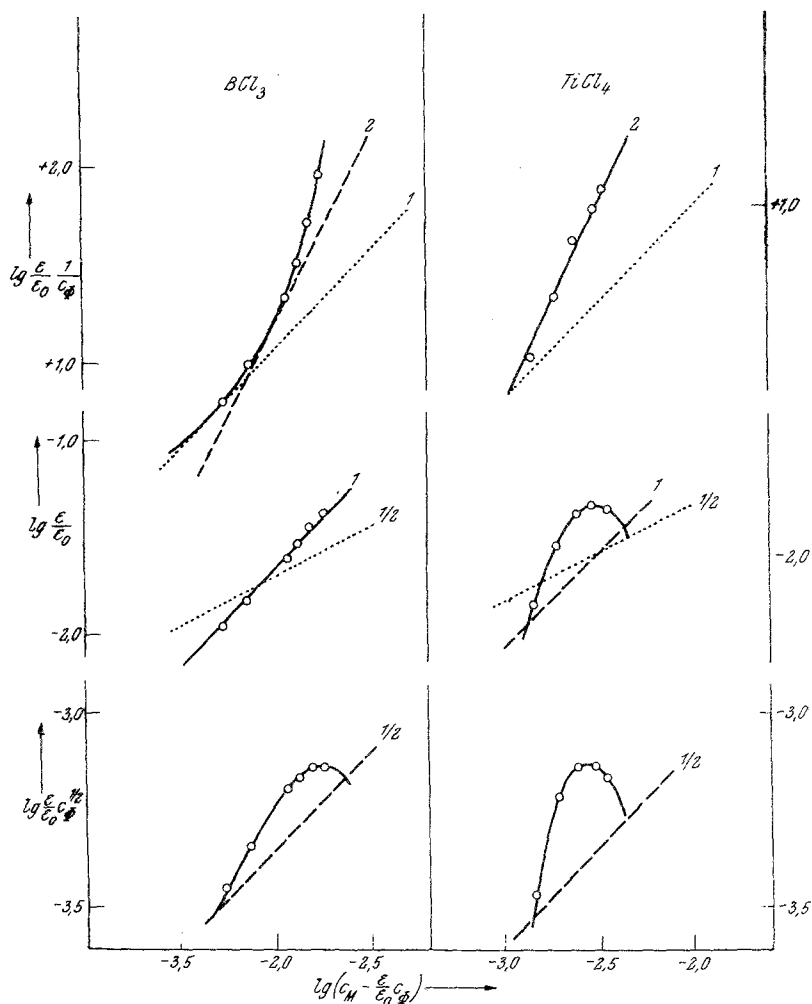


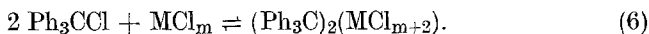
Abb. 5. Identifizierung der vorliegenden Gleichgewichte, gezeigt an zwei charakteristischen Beispielen. Beim BCl_3 ergibt sich lineare Abhängigkeit zwischen $\lg \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ und $\lg(c_M - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \cdot c_\phi)$, beim $TiCl_4$ dagegen mit dem Quotienten $\lg \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{c_\phi}$ und Steigung 2. Das entspricht einfacher Koordination zu einkernigen bzw. einfacher Koordination zu zweikernigen Komplexen, ohne überlagerte Dissoziation der Ionenpaare

geschlossen. In der Darstellung nach Möglichkeit (2) (untere Kurve) sowie (4) und (5) (obere Kurve) ergibt sich überhaupt keine Gerade, sondern eine konvexe bzw. konkave Krümmung gegen die Abszisse. Sowohl Assoziation als auch Dissoziation scheiden demnach aus. Anders liegen

die Verhältnisse beim TiCl_4 . Hier zeigt sich in der mittleren Darstellung nach (1) keine Gerade, ebenso wie nach (3). Auch eine Darstellung als Dissoziationsgleichgewicht (2) wird den Verhältnissen nicht gerecht; die Kurve ist hier noch stärker konkav gegen die Abszisse gekrümmt. Dagegen ergibt sich mit $\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \frac{1}{c_\Phi}$ als Ordinate eine Gerade; die Steigung von 2 entscheidet für die Möglichkeit (4), also für die Bildung zweikerniger Komplexe.

Ähnliche Analysen kann man bei allen Gleichgewichten durchführen, wobei bei den starken Akzeptoren die vollständigen Formeln angewendet werden müssen. Die meisten 1:1 reagierenden Chloride gehorchen dem Gleichgewicht (1) und führen also zu einkernigen Komplexen (Abb. 6). Es zeigt sich eine Schar paralleler Geraden mit der Steigung 1, die durch den Parameter $\log K_{(1)}$ entlang der Ordinate gegeneinander verschoben sind. Die Akzeptorstärken nehmen von oben nach unten ab: (TeCl_4 , SnCl_4 , NbCl_5 , ZnCl_2 , AlCl_3 , HgCl_2 , BCl_3 , BiCl_3 , SbCl_3 und AsCl_3). Neben TiCl_4 läßt sich noch SnCl_4 nach Gl. (4) durch die Bildung zweikerniger Komplexe interpretieren; möglicherweise liegt bei letzteren eine Überlagerung von (1) und (4) vor. InCl_3 , GaCl_3 und SbCl_5 bilden so starke Komplexe, daß die Gleichgewichte photometrisch in Acetonitril nicht mehr exakt ausgewertet werden können. Hier läßt sich nur eine untere Grenze angeben. Bei CdCl_2 scheint entsprechend der *Jobschen* Kurve eine Anregung der $(m+2)$ -Stufe vorzuliegen. In keinem Fall konnte ein Anhaltspunkt für eine nennenswerte Ionenpaardissoziation gefunden werden; Gl. (2) ist nirgends erfüllt. Auch die Gleichgewichte (3) und (5) treten nicht auf.

Eine entsprechende Analyse läßt sich für 1:2 reagierende Chloride durchführen. Die Koordination führt hier zu einkernigen Komplexen entsprechend dem Gleichgewicht



Daraus folgt

$$\log \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)^2} \frac{1}{c_\Phi} = \log \left(c_M - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi \right) + \log 2 K_{(6)}$$

und vereinfacht

$$\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \frac{1}{c_\Phi} = \log \left(c_M - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} c_\Phi \right) + \log 2 K_{(6)}$$

Diese Geraden für GeCl_4 und ZrCl_4 sind in Abb. 7 enthalten.

Die Untersuchungen der Gleichgewichte führen also zu übersichtlichen Ergebnissen. Die Di-, Tri- und Pentachloride sowie TeCl_4 reagieren nach (1), die übrigen Tetrachloride nach (4) oder (6); Di-, Tri- und Pentachloride sowie das Tetrachlorid TeCl_4 mit einem freien Elektronenpaar geben einkernige Komplexe bei einfacher Koordination, die anderen

Tetrachloride zweikernige Komplexe bei einfacher oder einkernige Komplexe bei zweifacher Koordination.

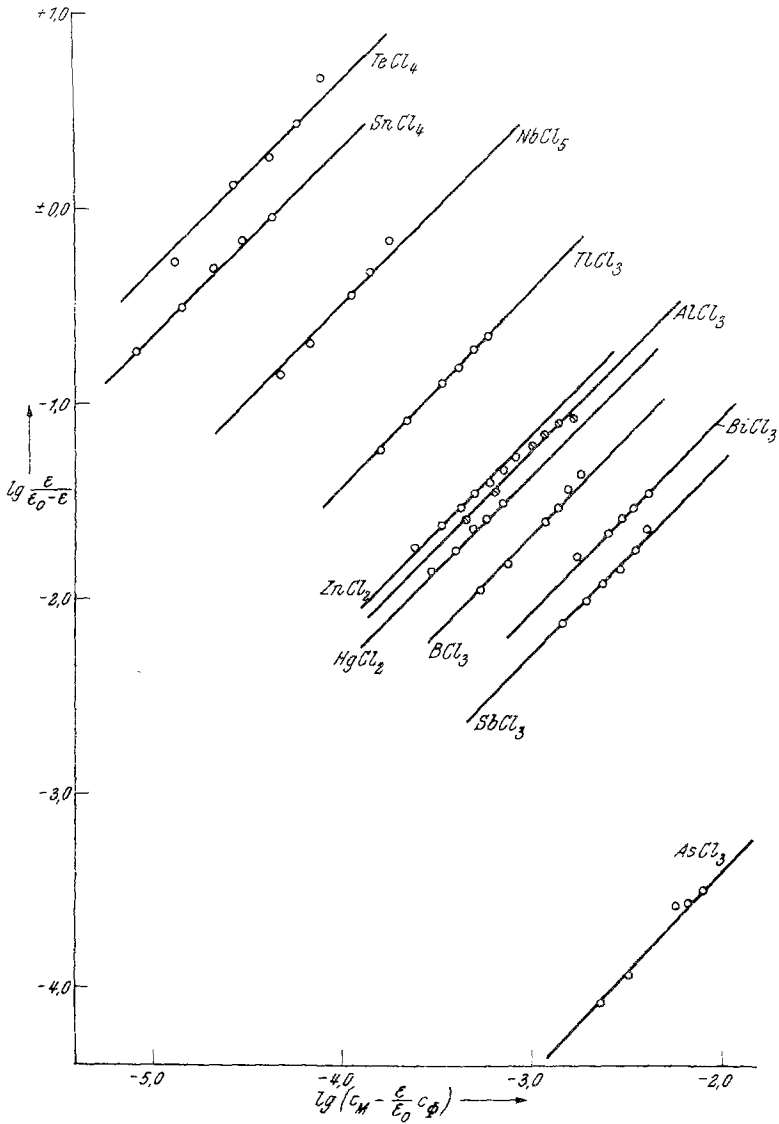


Abb. 6. Gleichwichtsgerade für einfache Koordination zu einkernigen Komplexen

$$\lg \frac{\epsilon}{\epsilon_0 - \epsilon} = \lg \left(c_M - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} c_\Phi \right) + \lg K$$

mit Steigung 1 und Ordinatenabschnitt $\lg K$

Es ist deshalb anzunehmen, daß das Dichlorid CdCl_2 , die Trichloride GaCl_3 und InCl_3 und die Pentachloride SbCl_5 und TaCl_5 nach (1), PbCl_4

dagegen nach (4) reagieren, was ja in den meisten Fällen zumindest hinsichtlich des Reaktionsverhältnisses aus den *Jobschen* Kurven hervorgeht.

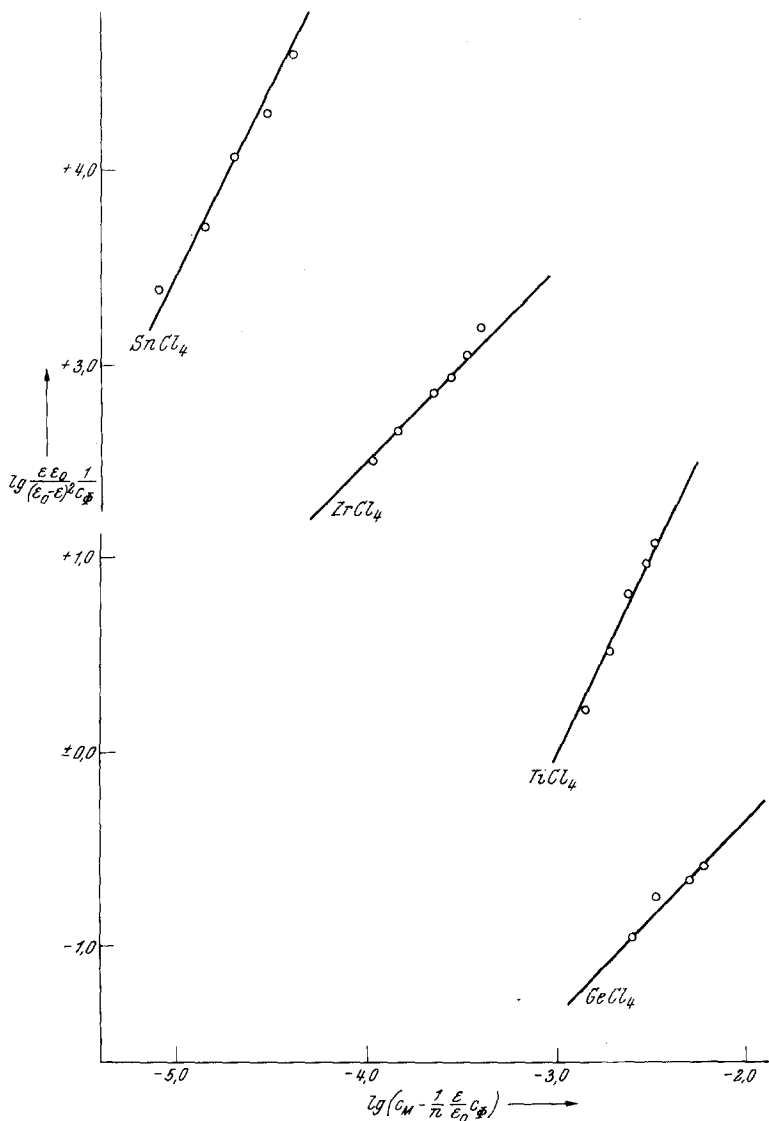


Abb. 7. Gleichgewichtsgerade für die Bildung von zweikernigen Komplexen bei einfacher (Steigung 1) und von kernigen Komplexen bei zweifacher Koordination (Steigung 2) unterscheiden sich durch die Steigung der Geraden

Man kann deshalb die Bildungskonstanten der einfach negativen Chlorometallate dieser Chloride abschätzen, wenn man die Extinktion bei einem Molverhältnis von 1:1 als Repräsentationswert zur Berechnung benützt.

SbCl₅, InCl₃ und GaCl₃ geben wegen der starken Komplexbildung dabei wahrscheinlich zu niedrige Werte, ebenso wie das PbCl₄, das sich, wie aus den Verschiebungen des Maximums der Jobschen Kurve folgt, während der Messung zu etwa 20% zersetzt. Dagegen sollten sich beim CdCl₂ wegen der geringfügigen Anregung der nächsthöheren Stufe etwas zu hohe Werte ergeben.

6. Vergleichbarkeit der Bildungskonstanten

Zuletzt muß noch zur Diskussion gestellt werden, wie weit sich die Bildungskonstanten nach (1), (4) und (6) miteinander vergleichen lassen. Die Bildungskonstante der n-ten Stufe (L = Ligand) ist durch

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}$$

gegeben. Im Fall von Chloriden MCl_m als Ausgangsprodukt ist die Konstante der (m + 1). Stufe (m = Ligandenzahl in der Neutralmolekel)

$$K_{m+1} = \frac{[\text{ML}_{m+1}]}{[\text{ML}_m][\text{L}]} \equiv K_{(1)}$$

identisch mit der des am häufigsten gefundenen Bildungsgleichgewichtes (1) der 1:1 reagierenden Chloride. Ist jedoch nicht, wie meistens im Falle gleicher Liganden,

$$K_{n+1} < K_n,$$

sondern

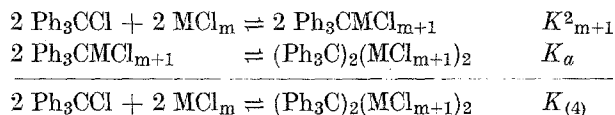
$$K_{n+1} \geq K_n,$$

so wird die n-te Stufe übersprungen, und es erfolgt die gleichzeitige Aufnahme von zwei Liganden,

$$K_{m+1} = \frac{[\text{ML}_{m+1}]}{[\text{ML}_m][\text{L}]}; \quad K_{m+2} = \frac{[\text{ML}_{m+2}]}{[\text{ML}_{m+1}][\text{L}]}$$

$$K_{m+1} \cdot K_{m+2} = \frac{[\text{ML}_{m+2}]}{[\text{ML}_m][\text{L}]^2} \equiv K_{(6)}$$

identisch mit den bei GeCl₄ und ZrCl₄ gefundenen Gleichgewichten. Kommt es dagegen zur Ausbildung von zweikernigen Komplexen, so ist der (m + 1)-ten Stufe der Komplexbildung eine Assoziation mit der Konstante K_a überlagert entsprechend



wobei die Konstante dieser Reaktion

$$K_{(4)} = K_{m+1}^2 \cdot K_a$$

ist und, sofern Gleichgewicht (4) eindeutig als solches identifizierbar,

$$K_a > K_{m+1}$$

sein muß. Da die häufigste Form der Koordinationsgleichgewichte (1) ist, ist es vorteilhaft, auch (4) und (6) darauf zurückzuführen. Es gilt dann

$$K_{m+1} \leq \sqrt[2]{K_{m+1} \cdot K_{m+2}}$$

und

$$K_{m+1} \leq \sqrt[3]{K_{m+1}^2 \cdot K_a}$$

Die zweiten bzw. dritten Wurzeln aus $K_{(4)}$ bzw. $K_{(6)}$ stellen also obere Grenzen für die Bildungskonstanten der einfach koordinierten einkernigen Triphenylchlormethankomplexe dar.

Tabelle 1. Bildungskonstante der $\text{Ph}_3\text{CCl}-\text{MeCl}_m$ -Komplexe in Acetonitril

Chlorid	$\log K_{m+1}$	$\frac{1}{2} \log (K_{m+1} \cdot K_{m+2})$	$\frac{1}{3} \log (K_{m+1}^2 \cdot K_a)$
InCl_3	(5,2)		
SbCl_5	(5,1)		
GaCl_3	(4,8)		
TeCl_4	4,67		
SnCl_4	4,30		4,40
NbCl_5	3,54		
PbCl_4			(3,7)
TaCl_5	(3,2)		
ZrCl_4		3,07	
TlCl_3	2,59		
TiCl_4			1,89
ZnCl_2	1,84		
AlCl_3	1,75		
HgCl_2	1,64		
CdCl_2	(1,6)		
BCl_3	1,32		
BiCl_3	0,94		
SbCl_3	0,70		
GeCl_4		0,68	
PCl_5	(0,5)		
AsCl_3	-1,40		

Die so gewonnenen, auf die $(m+1)$ -te Stufe zurückgeführten Bildungskonstanten sind in Tab. 1 nach Herkunft geordnet in der Reihenfolge ihrer Größenordnung eingetragen. Man sieht, daß sich mit der vorliegenden Methode etwa sieben Zehnerpotenzen mit Sicherheit erfassen

lassen. Zu den stärksten Chloridionenakzeptoren gehören SbCl_5 , InCl_3 , TiCl_4 , GaCl_3 , SnCl_4 und NbCl_5 . Dagegen nehmen AlCl_3 und BCl_3 mittlere Positionen ein. Zu den schwächsten Akzeptoren gehört AsCl_3 . Nicht erfaßbar sind die Konstanten von PCl_3 , CCl_4 und SiCl_4 , welche (wahrscheinlich weit) unter 10^{-2} liegen und in Acetonitril als inerte Chloride anzusprechen sind.

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika wird für die Unterstützung der Untersuchungen gedankt.