

Die Abhängigkeit der Bildungskonstanten der Triphenylchlor-methankomplexe von Ligandenzahl, Akzeptorgröße* und Lösungsmittel

Die Chloridionenaffinitäten von Akzeptorchloriden in Acetonitril, 2. Mitt.¹

Von

M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze

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

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1962)

Innerhalb einer Periode sind Chloride mit gerader Ligandenzahl schwache, solche mit ungerader Ligandenzahl starke Chloridionenakzeptoren (Ligandeneffekt). Dabei fungieren freie Elektronenpaare als Pseudoliganden (Ligandeneffekt des freien Elektronenpaares), vermindern aber grundsätzlich die Chloridionenaffinität (Abschirmeffekt). Auch die Chlormetallationen gehorchen dieser Regel; daneben nimmt ihre Bildungstendenz jedoch mit zunehmender Ladung ab (Ladungseffekt). Innerhalb einer Gruppe steigt die Chloridionenaffinität bei gleicher Ligandenzahl mit dem Radius bis zur 5. Periode (Größeneffekt). Für das Lösungsmittel läßt sich ein absoluter Einfluß auf alle und ein spezifischer Einfluß auf einzelne Chloride unterscheiden.

1. Einleitung

In der voranstehenden Arbeit¹ wurden Lösungszustand und Bildungsgleichgewichte von Koordinationsverbindungen des Triphenylchlor-methans mit Akzeptorchloriden untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Bildungskonstanten der Triphenylchlormethankomplexe durch einen gleichbleibenden Faktor von den Bildungskonstanten der entsprechenden Chlorokomplexe verschieden sind und demnach statt dieser als Maß für

* Als „Akzeptorgröße“ wird der kovalente Radius des Zentralatoms in der Akzeptormolekel bezeichnet.

¹ 1. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142 (1962).

die Chloridionenaffinitäten der Akzeptorchloride verwendet werden können. Im folgenden wird die Abhängigkeit der Chloridionenaffinitäten der Akzeptorchloride von der Zahl der Liganden, der Zahl der freien Elektronenpaare und der Größe des Zentralatoms sowie vom Lösungsmittel diskutiert.

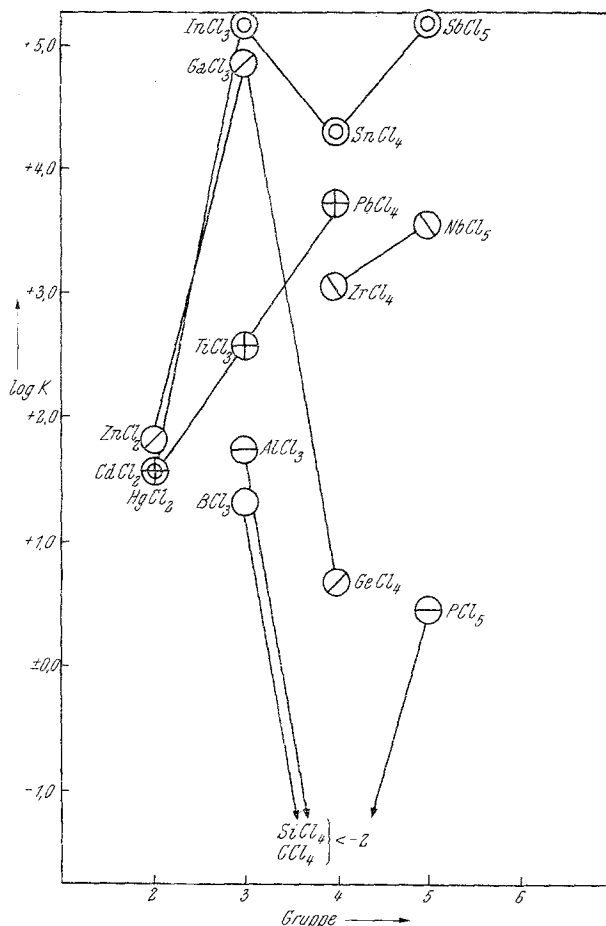


Abb. 1. Der Affinitätswechsel neutraler Chloride ohne freies Elektronenpaar innerhalb einer Periode in Abhängigkeit von der Ligandenzahl (statt $TiCl_3$ lese man $TiCl_4$)

2. Die Abhängigkeit der Bildungskonstanten von der Ligandenzahl

Die Bildungskonstanten der einfachen Triphenylchlormethan Komplexe aus den neutralen Chloriden maximaler Oxidationsstufe sind in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Ligandenzahl dargestellt. Dichloride sind schwache, Trichloride starke, Tetrachloride schwache und Pentachloride wieder starke Chloridionenakzeptoren in Acetonitril, wenn man jeweils

die Werte einer Periode miteinander vergleicht. Die Differenz zwischen Tri- und Tetrachloriden wird mit steigender Atomgröße kleiner; sie ist in der 2. Periode extrem groß (der starke Akzeptor BCl_3 steht dem zu kovalenter Koordination unfähigen CCl_4 gegenüber), beträgt zwischen InCl_3 und SnCl_4 kaum noch eine Zehnerpotenz und ergibt in der 6. Periode sogar eine Umkehrung; PbCl_4 ist ein stärkerer Chloridionenakzeptor als TlCl_3 (Abb. 1 und Abb. 4) (Ligandeneffekt).

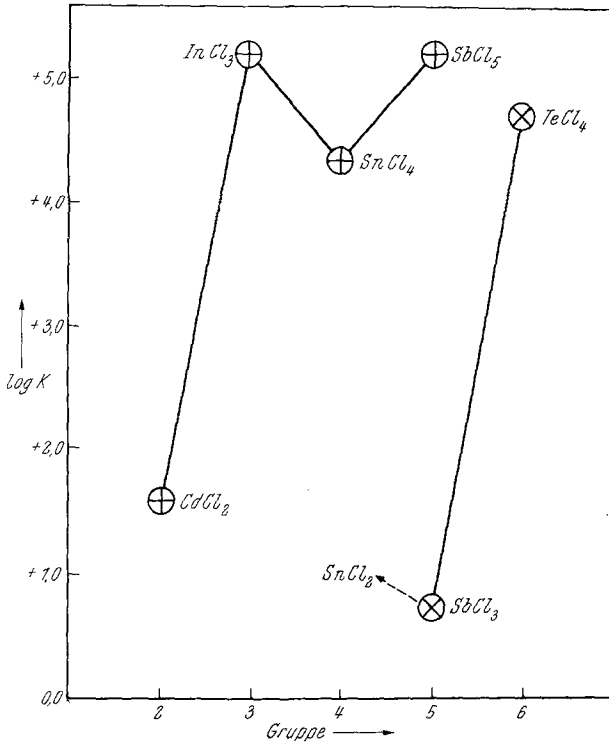


Abb. 2. Vergleich des Affinitätswechsels bei neutralen Chloriden der fünften Periode mit und ohne freiem Elektronenpaar

Anders liegen die Verhältnisse bei den Chloriden, die freie Elektronenpaare enthalten. Vergleicht man nach Abb. 2 den Affinitätswechsel bei Chloriden der 5. Periode mit und ohne freiem Elektronenpaar in Abhängigkeit von der Ligandenzahl, so steht dem Wechsel $\text{CdCl}_2 < \text{InCl}_3 > \text{SnCl}_4 < \text{SbCl}_5$ der Wechsel $\text{SnCl}_2 > \text{SbCl}_3 < \text{TeCl}_4$ gegenüber; dieselbe Ligandenzahl, die im ersten Fall zu starken Akzeptoreigenschaften führt (z. B. InCl_3), gibt jetzt schwache (z. B. SbCl_3) und die zuerst schwachen (z. B. SnCl_4) relativ starke (z. B. TeCl_4). Die Konstante für SnCl_2 wurde in Acetonitril nicht gemessen, sondern auf Grund der Beziehung zwischen $K_{\text{H}_2\text{O}}$ und K_{MeCN} aus Abb. 8 interpoliert; in Wasser entspricht

SnCl_2 ² ziemlich genau dem BiCl_3 ^{3,4}. TeCl_4 verhält sich also wie SbCl_5 , SbCl_3 wie SnCl_4 und SnCl_2 wie InCl_3 , natürlich nur relativ zu den anderen Partnern der Reihe. Es hat den Anschein, daß das freie Elektronenpaar einen ähnlichen Einfluß auf die Chloridionenaffinität hat wie ein Chloridligand, und so eine um 1 höhere Ligandenzahl gewissermaßen vortäuscht (Ligandeneffekt des freien Elektronenpaares).

In Abb. 3 sind die Unterschiede von Tri- und Tetrachloriden der 3. und 5. Gruppe solchen der 4. und 6. Gruppe gegenübergestellt, also zwischen solchen ohne und solchen mit freiem Elektronenpaar bei um 2 vermehrter Kernladungszahl des Zentralatoms. Die Trichloride der 5. Gruppe liegen als Pseudotetrahalogenide viel tiefer als die der 3. Gruppe. Tellur(IV)-chlorid liegt jedoch als Pseudo-pentahalogenid höher als Zinn(IV)-chlorid. Mit zunehmender Periode verringern sich diese Abstufungen. Hingegen ist Jod(III)-chlorid als Pseudo-pentachlorid zumindest in Phosphoroxychlorid^{5,6} wieder ein starker Akzeptor. Das bedeutet, daß bei den Trichloriden der 5. Periode Indium(III)-chlorid ein starker Akzeptor, Antimon(III)-chlorid als Pseudo-tetrachlorid ein schwacher Akzeptor und Jod(III)-chlorid als Pseudo-pentachlorid (zwei freie Elektronenpaare) wieder ein starker Akzeptor ist, eine Reihung, die dem Übergang von Indium(III)-chlorid zum Zinn(IV)-chlorid und Antimon(V)-chlorid entspricht (Abb. 2 und Abb. 3).

Im Einklang damit steht das Verhalten von Tri- und Pentachlorid und Di- und Tetrachlorid eines Elements. Zwar erfolgt bei Auftreten eines Elektronenpaares grundsätzlich ein Affinitätsabfall. Dieser Abschirmeffekt ist aber beim Übergang von SnCl_4 zu SnCl_2 bei weitem nicht so groß wie der vom SbCl_5 zu SbCl_3 . Hier wirkt der Ligandeneffekt des freien Elektronenpaares zumindest korrigierend.

Diese Beobachtungen zeigen, daß über die bei strukturellen Betrachtungen gewonnene Modellvorstellung hinaus das freie Elektronenpaar auch koordinationschemisch als Quasiligand fungiert. Die die Bildungskonstanten dirigierende Ligandenzahl ist durch die Summe aus Liganden und freien Elektronenpaaren gegeben.

Die Übereinstimmung von Ligand und Elektronenpaar ist aber natürlich nicht vollständig. Das zeigt sich z. B. beim Vergleich von Chloriden

² C. E. Venderzee und D. E. Rhodes, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3552 (1952).

³ K. B. Yatsimirskii, Gesammelte Artikel über Allgemeine Chemie, Izd. Akad. Nauk **1**, 97 (1953) [USSR], ref. in „Instability Constants of Co-ordination Compounds“, London 1960.

⁴ A. K. Babko und A. M. Golub, Gesammelte Artikel über Allgemeine Chemie, Izd. Akad. Nauk [USSR] **1**, 64 (1953), ref. in „Instability Constants of Co-ordination Compounds“, London 1960.

⁵ F. Mairinger, Dissertation Univ. Wien, 1961, S. 98.

⁶ V. Gutmann, M. Baaz und K. N. V. Raman, unveröffentlicht.

derselben Elemente in verschiedener Oxidationsstufe, z. B. von Tri- und Pentachloriden von Antimon und Phosphor und von Blei(II)- und Blei(IV)-chlorid. In allen Fällen sind die niederen Chloride schwächere Chloridionenakzeptoren, als es nach Ligandenzahl und Atomgröße zu erwarten

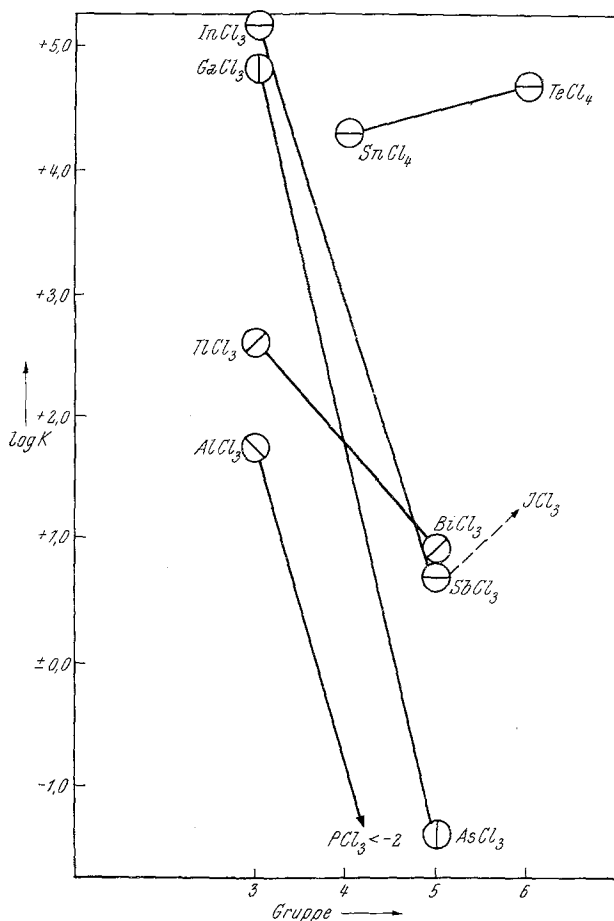


Abb. 3. Vergleich zwischen Tri- und Tetrachloriden mit und ohne freiem Elektronenpaar bei gleicher Ligandenzahl

wäre. Noch deutlicher ergibt sich diese Tatsache bei einem Vergleich von n -Chloriden mit $(n-1)$ -Chloriden mit einem freiem Elektronenpaar, z. B. von $SnCl_4$ und $SbCl_3$, $PbCl_4$ und $BiCl_3$, $TeCl_4$ und $AsCl_3$ sowie $SbCl_5$ und $TeCl_4$. Hier ist die Summe von Liganden und Elektronenpaaren jeweils gleich, doch sind die Chloride mit freiem Elektronenpaar schwächere Akzeptoren (Abb. 2 und Abb. 4).

Ein freies Elektronenpaar kann demnach als Pseudoligand in Abhängigkeit von der Zahl der übrigen Liganden entweder erhöhend oder er-

niedrigend auf das Akzeptorverhalten wirken. Darüber hinaus besitzt es einen grundsätzlich affinitätsvermindernden Einfluß. Diese Überlagerung ist darauf zurückzuführen, daß zwar einerseits das freie Elektronenpaar eine ähnliche Position einnimmt wie ein bindendes Elektronenpaar, anderer-

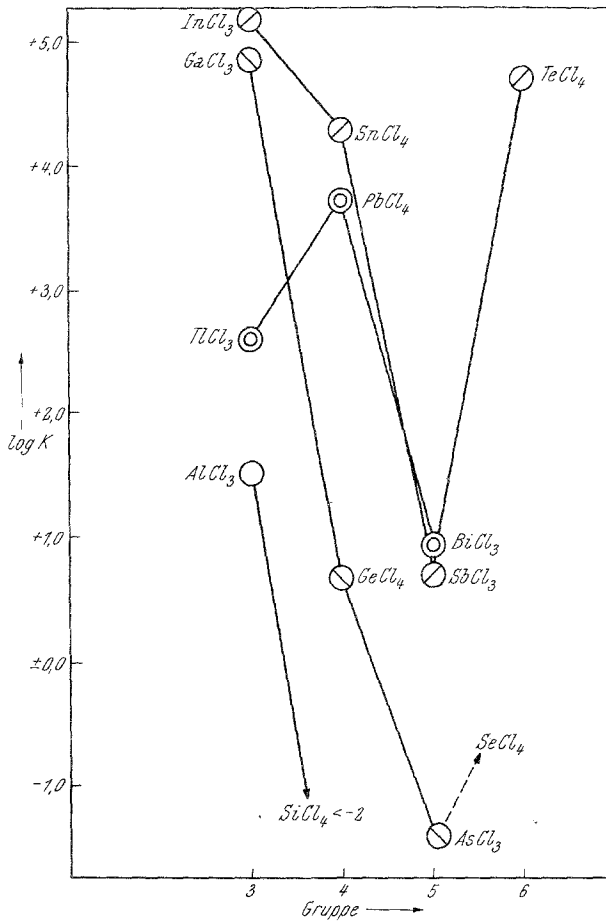


Abb. 4. Vergleich zwischen Di-, Tetra-, Pseudotetra- und Pseudopentachloriden innerhalb einzelner Perioden

seits aber doch nicht streng lokalisiert ist und durch eine gewisse „Verschmierung“ zu einem Abschirmeffekt Anlaß gibt. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Unterschied zwischen InCl_3 und SbCl_3 einerseits und SnCl_4 und TeCl_4 andererseits, da dieser eine Abschätzung der Größenverhältnisse des Liganden- und des Abschirmeffektes ermöglicht. Im ersten Fall sind beide Effekte parallel, im anderen Fall antiparallel gerichtet. Da das TeCl_4 eine größere Bildungskonstante als das SnCl_4 besitzt, muß der Ligandeneffekt größer als der Abschirmeffekt sein (Abb. 3).

Die Ligandenanzahl beeinflusst aber nicht nur die absolute Größe der $(m + 1)$ ten Stufenkonstante, sondern auch das Verhältnis dieser zu höheren Stufenkonstanten sowie zu eventuell überlagerten Nebenreaktionen und damit die tatsächlich auffindbaren Bruttobildungsgleichgewichte. So zeigen Di-, Tri- und Pentachloride bei einfacher Koordination einkernige, Tetrachloride vor allem bei zweifacher Koordination einkernige und bei einfacher Koordination zweikernige Komplexe¹. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Pentachloriden (Höchstkoordinationszahl 6, einfache Koordination). Ebenso erfolgt bei den Trichloriden nur einfache Koordination zu Tetrachlorokomplexen, obwohl die Höchstkoordinationszahl mit wenigen Ausnahmen (BCl_3) ebenfalls 6 ist. Der Tetrachlorokomplex mit gerader Ligandenanzahl ist dem Trichlorid mit ungerader Ligandenanzahl so stark unterlegen, daß die fünfte Stufe bei dem gegebenen Ligandenangebot nicht mehr angeregt werden kann.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Tetrachloriden. Der Übergang vom Pentachlorokomplex zum Hexachlorokomplex ist gegenüber dem Übergang vom Tetrachlorid zum Pentachlorokomplex bevorzugt, was bei der Koordination einem Überspringen der fünften Stufe gleichkommt. Bei der Koordination des fünften Platzes wird gleichzeitig der sechste entweder koordiniert oder durch Chlorbrücken besetzt. Diese Assoziation ist wahrscheinlich durch eine Konkurrenz zwischen entropischen und enthalpischen Effekten bedingt; durch die Assoziation ergibt sich der Enthalpiegewinn der Chloro-Koordination ohne den Entropieverlust bei der Ausbildung zusätzlicher Ladungen. Dieser der Koordination ungünstige Ladungseffekt ist bei allen Chloriden vorhanden, bei den Tetrachloriden aber kleiner als der Ligandeneffekt, da sonst die sechste Stufe gegenüber der fünften nicht bevorzugt sein dürfte. Bei den Dichloriden scheinen dagegen die Verhältnisse umgekehrt zu liegen; wie bei den Chlorokomplexen in Wasser⁷⁻¹¹, sind auch bei den Triphenylchloromethankomplexen in Acetonitril die vierten Stufenkonstanten kleiner als die dritten Stufenkonstanten.

Auch für die freien Elektronenpaare ist ein ähnlicher Einfluß auf das Verhältnis der Stufenkonstanten wie auf die $(m + 1)$ ten Stufenkonstanten zu erwarten. Tellur(IV)-chlorid verhält sich wie ein Pentachlorid; eine höhere Koordinationsstufe wird nicht angeregt. Dagegen bilden die Trichloride der fünften Gruppe, die sich sonst wie Pseudo-tetrachloride verhalten, in erster Linie Tetrachlorokomplexe. Wahrscheinlich wirkt der

⁷ B. Lindgren, A. Johnson und L. G. Sillén, Chem. Abstr. **42**, 2161 (1948).

⁸ D. Peschanski, J. Chim. Phys. **50**, 640 (1953).

⁹ L. Erikson, Acta Chem. Scand. **7**, 1146 (1953).

¹⁰ I. M. Koreman, J. Obschtsch. Chim. **18**, 1233 (1948), ref. in K. B. Yatsimirskii und V. P. Vasilév, „Instability Constants of Co-ordination Compounds“, London 1960.

¹¹ L. G. Sillén und B. Liljeqvist, Svensk Kem. Tidskr. **56**, 85 (1944).

affinitätsvermindernde Einfluß des freien Elektronenpaares um so stärker, je größer die negative Ladung der Chlorometallationen ist, so daß die sonst zu erwartende Bildung von Pentachlorokomplexen gegenüber den Tetrachlorokomplexen in manchen Fällen benachteiligt ist. Daß die Unterschiede der vierten und fünften Bildungskonstanten jedoch nicht groß sind, zeigt die teilweise Anregung der fünften Stufe; in Wasser ist die $(m + 2)$ te Stufenkonstante des Wismut(III)-chlorids sogar wesentlich größer ($\sim 10^2$) als die $(m + 1)$ te Stufenkonstante (~ 1) in Übereinstimmung mit den Tetrachloriden⁴. Beim Jod(III)-chlorid schließlich ist entsprechend einer Ligandenzahl von 5 grundsätzlich nur einfache Koordination zu Tetrachlorokomplexen bekannt.

Folgende Faktoren beeinflussen demnach die Stabilität von Chlorokomplexen bei ähnlicher Größe des Zentralatoms:

1. Die freien Elektronenpaare verhalten sich in ihrem Einfluß auf die Chloridionenaffinität wie Liganden. Innerhalb einer Periode ist die relative Chloridionenaffinität durch die Summe aus der Zahl der Liganden und der Zahl der freien Elektronenpaare gegeben. Chloride und Chlorokomplexe mit gerader Summe sind schwache, solche mit ungerader Summe starke Chloridionenakzeptoren (Ligandeneffekt).

2. Darüber hinaus wirkt jedes freie Elektronenpaar grundsätzlich affinitätsvermindernd. Dieser Einfluß nimmt mit der negativen Ladung des Komplexes zu (Abschirmeffekt).

3. Mit zunehmender Ladung der Chlorometallate nimmt ihre Bildungstendenz ab (Ladungseffekt).

3. Die Abhängigkeit der Bildungskonstanten von der Akzeptorgröße

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Bildungskonstanten von der Periode, d. h. von der Größe der Zentralatome bei gleichbleibender Ligandenzahl. Die Bildungskonstanten nehmen, soweit die ganze Gruppe durchgehend gemessen wurde, bis zur fünften Periode mit zunehmendem Radius zu und überraschenderweise zur sechsten Periode ab. Damit stimmt auch die Abnahme von NbCl_5 zum TaCl_5 , der Anstieg von TiCl_4 zum ZrCl_4 und der hohe Wert für TeCl_4 überein. Kein Maximum geben lediglich die Trichloride der fünften Gruppe, doch ist der Anstieg zum BiCl_3 nur unbedeutend.

Ebenfalls eine Abhängigkeit vom Radius zeigen die früher erwähnten Unterschiede in der Abhängigkeit von der Ligandenzahl und Zahl der freien Elektronenpaare. Diese Unterschiede nehmen mit zunehmendem Radius ab (Abb. 6). Als weiterer Einfluß des Radius ist der Unterschied der Abstufung von Haupt- und Nebengruppenchloriden in der vierten und fünften Periode zu erwähnen. Es zeigt sich, daß in der vierten Periode

das Nebengruppenchlorid $TiCl_4$ ein stärkerer Chloridionenakzeptor als $GeCl_4$ ist, in der fünften Periode dagegen die Hauptgruppenchloride $SbCl_5$ und $SnCl_4$ stärkere Akzeptoren als $NbCl_5$ und $ZrCl_4$ sind (Abb. 7). Eine elektrostatische Differenzierung der Einlagerung der

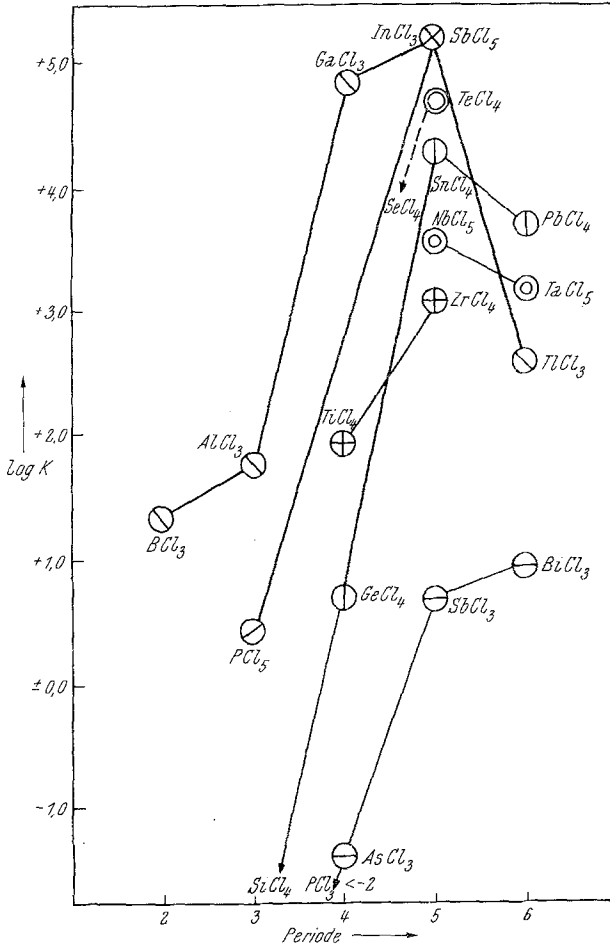


Abb. 5. Die Änderung der Bildungskonstanten mit zunehmender Atomgröße bei gleichbleibender Ligandenzahl

Liganden in äußere bzw. innere d-Niveaus könnte dafür maßgeblich sein; andererseits zeigen auch schon die Chloride verschiedenes Verhalten: während $TiCl_4$ und $GeCl_4$ beide flüchtig sind, sind in der fünften Periode die Nebengruppenchloride $ZrCl_4$ und $NbCl_5$ fest, also assoziiert, dagegen sind $SnCl_4$ und $SbCl_5$ flüchtig.

Als wesentlicher Einfluß der Akzeptorgröße beobachtet man also eine starke Zunahme der Bildungskonstanten bei gleichzeitiger Nivellierung

aller anderer Einflüsse. Eine solche gleichmäßige Zunahme, die allein von der Größe, nicht aber von anderen Moleküleigenschaften abhängig ist, muß elektrostatischer Natur sein. Allerdings sollte man bei Nichtberücksichtigung der Entropie dann den gegenteiligen Effekt erwarten, näm-

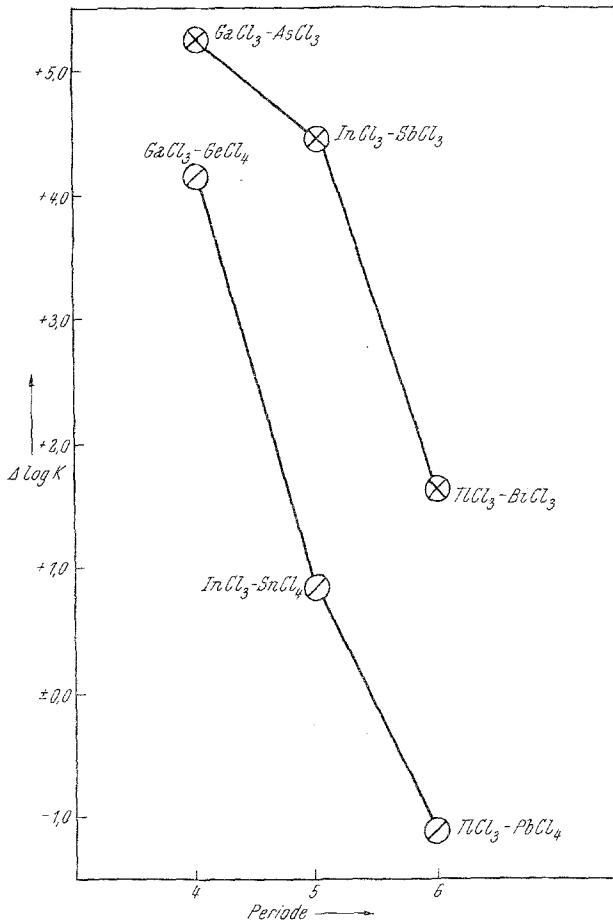


Abb. 6. Der Einfluß der Akzeptorgröße auf die Unterschiede zwischen Tri- und (Pseudo)-tetrachloriden einer Periode

lich eine Abnahme der Bildungskonstanten der Komplexe mit zunehmendem Ligandenabstand, wie es etwa bei den α -Akzeptoren beim Wechsel der Liganden von F^- zu J^- der Fall ist¹².

Die hier aufgefundene Zunahme, die auch präparativ beobachtet wurde, läßt sich durch gegenseitige Abstoßung der gleichgeladenen Ligan-

¹² H. M. N. H. Irving, Plenarvortrag, 5. I. C. C. C., London 1959; The Chem. Soc. [London], Special. Publ. 13, 13 (1959).

den deuten; das Auftreten eines Maximums folgt jedoch nur aus einem elektrostatischen Modell, das den Einfluß des Lösungsmittels berücksichtigt, z. B. die Energieänderung beim Ligandentausch Ion—Lösungsmitteldipol oder die Konkurrenz zwischen Enthalpie- und Enthalpieabnahme bei Ionenbildung in polaren Lösungsmitteln.

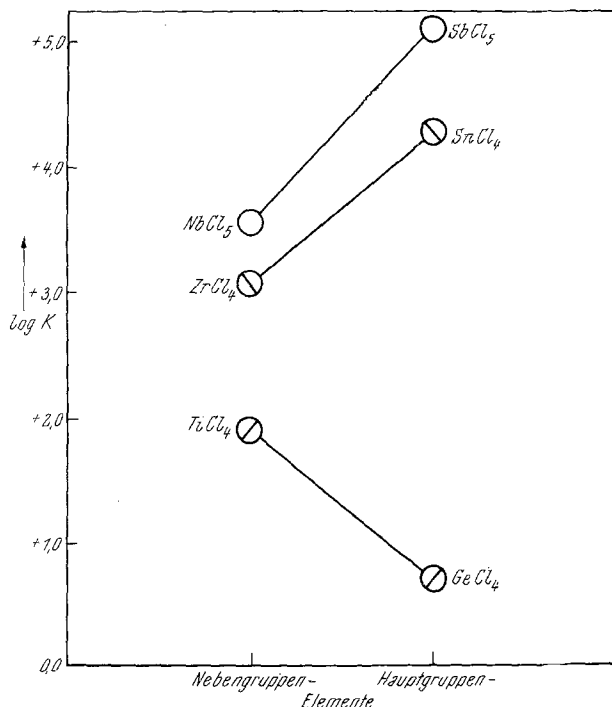


Abb. 7. Vergleich zwischen Chloriden der Haupt- und Nebengruppenelemente

Eine Konkurrenz zwischen kovalenten und elektrostatischen Bildungseffekten als Grund für die Ausbildung des Maximums ist dagegen weniger plausibel.

Eine Absolutberechnung nach den oben diskutierten Modellen ist nicht möglich, weil die Ladungsverteilung am Akzeptor nicht bekannt ist. Immerhin läßt sich hinsichtlich der Größenverhältnisse von Ligandeneffekt und Größeneffekt experimentell aussagen, daß letzterer bei höheren Perioden den Einfluß der Ligandenzahl beträchtlich übersteigen muß, sonst könnte es nicht dazu kommen, daß die bei kleinen Zentralatomen so ausgeprägten Unterschiede zwischen geraden und ungeraden Chloriden in den höheren Perioden vielfach verschwinden und schließlich $PbCl_4$ als Tetrachlorid ein stärkerer Akzeptor ist als das entsprechende Trichlorid $TiCl_3$.

4. Der Einfluß des Lösungsmittels

Bei gleichen Liganden sind die Bildungskonstanten sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Zentralatom des Chlorids abhängig. Man kann einen absoluten und einen relativen Faktor unterscheiden, wobei ersterer die absolute Lage aller, letzterer die relative Lage der einzelnen Bildungskonstanten zueinander festlegt. Während es ziemlich sicher ist, daß die absolute Lage durch das Lösungsmittel bedingt wird, ist es weitgehend üblich, die relativen Unterschiede der einzelnen Chloride der Natur des Chlorids allein zuzuordnen. Das ist zum Teil sicher richtig, doch ist auch ein Einfluß des Lösungsmittels auf die relativen Unterschiede der einzelnen Chloride in Betracht zu ziehen.

Tabelle 1. $\log K_{m+1}$ -Werte der $\text{Ph}_3\text{CCl}-\text{MCl}_m$ -Komplexe in Acetonitril, PhPOCl_2 und PhCOCl

Chlorid	Lösungsmittel		
	Acetonitril	PhPOCl_2^{13}	PhCOCl^{14}
ZnCl_2	1,84	0,72	1,78
HgCl_2	1,64	— 0,7	
BCl_3	1,32	1,03	1,85
AlCl_3	1,75	— 0,72	0,18
GaCl_3	4,8		4
SbCl_3	0,70	— 1,6	0,3
SnCl_4	4,30	1,19	2,48
TiCl_4	1,89	0,72	1,76
PCl_5	0,5	— 2,5	— 0,7
SbCl_5	5,1	1,56	4

Tab. 1 zeigt die $\log K_{m+1}$ -Werte von Chloriden in Acetonitril¹, Phenylphosphoroxidichlorid¹³ und Benzoylchlorid¹⁴ als Lösungsmittel. Die Bildungskonstanten in Acetonitril sind im Durchschnitt etwas größer als in Benzoylchlorid, jedoch um 1 bis 2 Zehnerpotenzen größer als in Phenylphosphoroxidichlorid. Das entspricht qualitativ der Abstufung der Basizität der Lösungsmittel, die für das Ligandengleichgewicht Lösungsmittel—Chlorid als tonangebend zu erwarten ist. Allerdings streuen manche Werte um 1 bis 2 Zehnerpotenzen in beiden Richtungen von dem Durchschnittsabstand der beiden Lösungsmittel, z. B. wechselseitig BCl_3 und AlCl_3 sowie SnCl_4 .

Instruktiver ist hier ein Vergleich zwischen den Bildungskonstanten der einfach geladenen Chlorometallate in Wasser und der entsprechenden Triphenylchlormethankomplexe in Acetonitril. In Abb. 8 sind $\log K_{m+1}$ in Wasser^{3, 4, 7-11, 15} gegen $\log K_{m+1}$ in Acetonitril eingetragen. Die Streu-

¹³ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masquer, *Mh. Chem.* **92**, 582 (1961).

¹⁴ V. Gutmann und G. Hampel, *Mh. Chem.* **92**, 1084 (1961).

¹⁵ R. Benoit, *Bull. Soc. Chim. France* **1949**, 518.

ung ist hier geringer, und es läßt sich als Gang der Punkte eine Gerade mit der Steigung 1 erkennen, die als Ordinatenabschnitt eine Proportionale der Überführungsarbeit der Bildungs-gleichgewichte der Komplexe von Wasser nach Acetonitril angibt, vermehrt um die Ionisationsenergie des Triphenylchlormethans, die bei der Koordination in Acetonitril aufgebracht werden muß. Dieser Ordinatenabschnitt beträgt in diesem Fall etwa 0. Da die Überführungsarbeit im wesentlichen durch den Basizitäts-

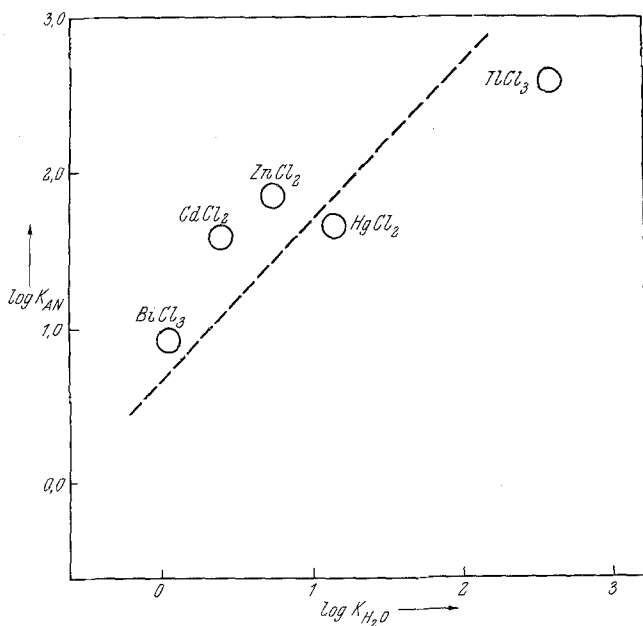


Abb. 8. Zusammenhang zwischen den Bildungskonstanten der einfach geladenen Chlorometallate in Wasser mit denen der einfach koordinierten Triphenylchlormethankomplexe in Acetonitril

unterschied beider Lösungsmittel gegeben sein sollte, so ist dieser also entgegengesetzt gleich der Trennungsarbeit des Triphenylchlormethans. Der Basizitätsunterschied von Wasser und Acetonitril als Lösungsmittel (d. h. also im reinen Zustand als thermodynamischer Grundzustand) wurde erst neuerdings durch Untersuchungen von Protonengleichgewichten von Indikatoren bestimmt¹⁶; er beträgt etwa 5 Zehnerpotenzen. Triphenylchlormethan weist in Nitromethan eine Ionisationskonstante von $4 \cdot 10^{-4}$ auf^{17,18}. Diese ist wegen der Solvatation der Nitrogruppe als Akzeptor¹ sicher größer als in einem inerten Lösungsmittel und in Acetonitril ist

¹⁶ I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein und M. K. Chantooni Jr., J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3927 (1961).

¹⁷ A. Bentley, A. G. Evans und J. Halpern, Trans. Faraday Soc. **47**, 711 (1951).

¹⁸ Y. Pocker, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 240.

tatsächlich keine Ionisation des Triphenylchlormethans nachweisbar, was eine Ionisationskonstante von größer als $3 \cdot 10^{-5}$ ausschließt¹. Andererseits sind die Akzeptoreigenschaften der Nitrogruppe sicherlich nicht groß, so daß sich auch nach unten eine Grenze ergibt. Der Wert von 10^{-5} für die Ionisation des Triphenylchlormethans in inerten Lösungsmitteln ist also durchaus plausibel.

Der absolute, auf alle Partner gleiche Lösungsmittleinfluß läßt sich demnach als Parameter definieren, um den die Bildungskonstanten in den einzelnen Lösungsmitteln im Mittel voneinander abweichen. Der relative Einfluß ist dann durch die tatsächlichen Abweichungen von diesem Mittel bedingt und kann dabei auf spezifischen Wechselwirkungseffekten mit einzelnen Zentralatomen beruhen oder aber auch auf der Kombination von kontinuierlich variablen elektrostatischen Eigenschaften.

Ein Beispiel für eine wahrscheinlich spezifische Wechselwirkung ist das Verhältnis der Chloridionenaffinitäten von ZnCl_2 und HgCl_2 . In Abb. 8 ist deutlich die Verschiedenheit der Chloridionenaffinität für die Lösungsmittel Wasser und Acetonitril zu erkennen: während in Wasser $\text{HgCl}_2 > \text{ZnCl}_2$, gilt in Acetonitril $\text{ZnCl}_2 > \text{HgCl}_2$; letztere Abstufung gilt auch für alle bisher untersuchten Lösungsmittel mit CO- und PO-Donorgruppen. Quecksilber ist ein typischer Akzeptor des sogenannten *b*-Typs (d. h. die Stabilität der Halogenkomplexe nimmt vom J zum F hin ab¹²). Es ist naheliegend, den Unterschied zwischen Lösungsmitteln mit CO-, PO- und CN-Gruppen und Wasser auf Unterschiede in der Solvatation zurückzuführen. Quecksilber gibt in ersteren stärkere kovalente Bindungseffekte als das auf *n*-Donoreigenschaften beschränkte Wasser und führt so zu relativ kleinen Bildungskonstanten der Chlorokomplexe. Auch beim Verhältnis der Bildungskonstanten der $[\text{BCl}_4]^-$ - und $[\text{AlCl}_4]^-$ -Komplexe ergeben sich in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Verhältnisse; in POCl_3 , PhPOCl_2 und PhCOCl gilt $\text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3$, in Acetonitril umgekehrt $\text{AlCl}_3 > \text{BCl}_3$.

Herrn Direktor *N. Lorber* danken wir für einen Förderungsbeitrag der *Ebenseer Solvay-Werke*, Hallein.