

Die Ionisation von Triphenylchlormethan durch Metallchloride in Acetonitril

Kinetische Untersuchungen in nichtwäßrigen Systemen
mit Hilfe des Temperatursprungverfahrens, 1. Mitt.

Von

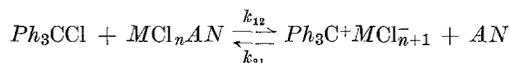
V. Gutmann und R. Schmid

Mit 2 Abbildungen

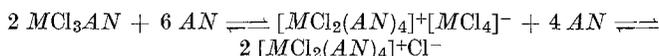
(Eingegangen am 12. November 1970)

*Ionization of Triphenyl Chloromethane by Acceptor Chlorides
in Acetonitrile*

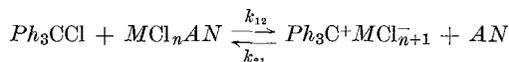
In acetonitrile (AN) solutions the gross constants are determined for the reactions



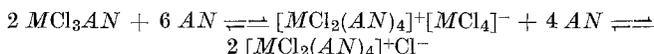
($MCl_n = SbCl_5, GaCl_3, InCl_3,$ and $FeCl_3$). The relaxation spectra are interpreted for the reactions of metal(III) chlorides according to the equilibria



In Acetonitril (AN) werden die Bruttogeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen



($MCl_n = SbCl_5, GaCl_3, InCl_3$ und $FeCl_3$) mit Hilfe des Temperatursprungverfahrens bestimmt. Auf Grund der Relaxationspektren wird angenommen, daß bei den untersuchten Metall(III)-chloriden in verd. Lösung folgende Gleichgewichte vorliegen:



Einleitung

Die Temperatursprungmethode hat unter den Relaxationsverfahren einen weiten Anwendungsbereich¹, doch wurden Untersuchungen bisher

¹ M. Eigen und L. de Maeyer, in: *Technique of Organic Chemistry* (Ed. A. Weissberger), Interscience N. Y. (1963), Bd. VIII, S. 895 ff.

nur in wäßrigen Lösungen und in Methanol² durchgeführt. Zum Studium des Einflusses des Lösungsmittels auf die Reaktionskinetik wurde die Reaktion von Tritylchlorid mit Metallchloriden in Acetonitril (*AN*) herangezogen, weil hierüber bereits thermodynamische Befunde vorliegen³⁻⁵ und das charakteristische Spektrum des Triphenylcarboniumions die Registrierung des Reaktionsablaufes mit Hilfe der Temperatursprungmethode gestattet. Des weiteren sind beim Studium des Relaxationsverhaltens dieser Systeme weitere Hinweise zu erwarten, in welcher Form die Metallchloride in den Lösungen vorliegen. Ferner sind die gewählten Metallchloride $SbCl_5$, $GaCl_3$, $InCl_3$ und $FeCl_3$ starke Acceptoren, die mit Ph_3CCl im Molverhältnis 1 : 1 reagieren³. Da das Tetrachloroferrat-Ion ein charakteristisches Spektrum besitzt¹³, kann die Konzentrationsänderung von $[FeCl_4]^-$ in $FeCl_3$ -Lösungen in *AN* ebenfalls mit Hilfe der Temperatursprungmethode registriert werden.

Wieweit die Koordinationsverbindung $SbCl_5AN$ in Lösung ionisiert vorliegt, ist nicht bekannt. Einerseits ließen Leitfähigkeitsmessungen^{7, 8} und IR-Spektren⁹ auf Autokomplexbildung



schließen, andererseits ergaben die von *Beattie* und Mitarb.¹⁰ durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen wesentlich niedrigere Werte als die schon erwähnten^{7, 8}.

Die Leitfähigkeiten von Lösungen von Gallium(III)-chlorid in *AN* sind nur wenig von der Konzentration abhängig¹². Dies deutet auf eine autokomplexe Ionisation hin. *Greenwood* und Mitarb.¹¹ vermuten auf Grund von Spektren, daß zwei Arten von Komplexen (2 : 1 und 1 : 1) in der Lösung im Gleichgewicht vorliegen.

² *R. Winkler*, Dissertation Techn. Hochsch. Wien 1969.

³ *M. Baaz, V. Gutmann* und *O. Kunze*, Mh. Chem. **93**, 1142 (1962).

⁴ *M. Baaz, V. Gutmann* und *J. R. Masaguer*, Mh. Chem. **92**, 582 (1961).

⁵ *V. Gutmann*, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag, Wien-New York 1968.

⁶ „Organic Syntheses“, Coll. Vol. III 841, Wiley, London-New York 1955.

⁷ *A. P. Zuur* und *W. L. Groeneveld*, Rec. Trav. Chim. **86**, 1089 (1967).

⁸ *L. Kolditz, C. Kurschner* und *U. Calov*, Z. anorg. Chem. **329**, 172 (1964).

⁹ *J. R. Beattie* und *M. Webster*, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 38.

¹⁰ *J. B. Beattie, P. Jones* und *M. Webster*, J. Chem. Soc. [London] **1969**, 218.

¹¹ *N. N. Greenwood* und *K. Wade*, in: „Friedel-Crafts-Reactions“ (Ed. *G. A. Olah*), Interscience 1963, Vol. I, S. 610.

¹² *O. Kunze*, Dissertat. Universität Wien 1963.

¹³ *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **91**, 537 (1960).

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden an einer von der Meßanlagen G. m. b. H., Göttingen, hergestellten Einstrahl-Temperatursprunganlage durchgeführt. Für Arbeiten in nichtwäßr. Lösungen wurde eine Meßzelle aus Dynal mit einem Teflon-Einsatz und Platinelektroden verwendet. Alle Operationen, wie Herstellen der Meßlösungen, Füllen der Zelle usw., wurden in Schutzgasatmosphäre (trock. N_2) durchgeführt. Die Reinigung der Chloride von Acetonitril erfolgte wie beschrieben^{3, 6}. Als Leitsalz diente Tetraäthylammonperchlorat ($c = 0.1 \text{ Mol/l}$). Die Untersuchungen erfolgten im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Es wurden jeweils drei Versuchsreihen durchgeführt: a) bei verschiedenen Konzentrationen und konstantem Molverhältnis Tritylchlorid—Metallchlorid, b) bei konstanter Konzentration von Ph_3CCl und bei verschiedenen Konzentrationen des Acceptorchlorids und c) bei konstanter Konzentration des Acceptorchlorids und bei verschiedenen Konzentrationen von Ph_3CCl .

Die Temperaturerhöhung durch die Kondensatorentladung (20 kV, $0.05 \mu\text{F}$) betrug $1\text{--}2^\circ \text{C}$, die dadurch bedingte Änderung der Extinktion $0.01 = 100 \text{ mV}$ (bei $10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$); Ausgangstemp.: 17.5°C . Bei höheren T -Sprüngen machten sich Kavitationserscheinungen bemerkbar. Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde im Bereich der Flanke des Absorptionsmaximums des Tritylkations (440—470 nm) spektrophotometrisch verfolgt. Mit jeder Lösung wurden mehrere T -Sprungexperimente vorgenommen. Die Oszillogramme der Exponentialkurven wurden zur Auswertung halb-logarithmisch aufgetragen, τ^{-1} ergab sich aus der Neigung der resultierenden Geraden.

Ergebnisse

Im System $SbCl_5\text{—}Ph_3CCl$ liegt bei Konzentrationen zwischen 10^{-4} und $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Molverhältnis $SbCl_5 : Ph_3CCl = 1 : 1$) hauptsächlich ein Relaxationseffekt vor (τ_1 von einigen Millisekunden). Bei höheren Konzentrationen kommt ein zweiter Effekt ($\tau_2 < 50 \mu\text{s}$) hinzu. Die Amplitude des ersteren wird mit Konzentrationserhöhung kleiner, die des zweiten Effektes größer. Ab $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird letztere so groß, daß τ_1 nicht mehr exakt ausgewertet werden kann. In Tab. 1 sind nur die τ_1 -Werte bis $5 \cdot 10^{-4} M$ angegeben, d. i. jener Bereich, in dem τ_1 nicht oder kaum von τ_2 beeinflußt wird. Die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten ist unabhängig davon, ob man Ph_3CCl konstant hält und $SbCl_5$ variiert oder umgekehrt (Tab. 1).

Im System $GaCl_3\text{—}Ph_3CCl$ in AN treten die gleichen Relaxationseffekte auf wie im System $SbCl_5\text{—}Ph_3CCl$. Bei Konzentrationen unter $4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ tritt hauptsächlich ein Effekt im Millisekundenbereich auf (τ_1), bei höheren Konzentrationen kommt ein zweiter hinzu ($\tau_2 < 50 \mu\text{s}$), der nicht auswertbar ist. Mit steigender Konzentration wird die Auswertung von τ_1 schwieriger, weil die Amplitude des sich schneller einstellenden Gleichgewichtes vorherrschend wird. Es werden nur τ_1 -Werte von jenen Relaxationskurven angegeben, bei denen τ_2

Tabelle 1. Ergebnisse der T -Sprungversuche für die Systeme $Ph_3CCl-SbCl_5$ und $Ph_3CCl-GaCl_3$

c_{SbCl_5} [Mol · l ⁻¹]	c_{Ph_3CCl} [Mol · l ⁻¹]	τ^* [ms]	c_{GaCl_3} [Mol · l ⁻¹]	c_{Ph_3CCl} [Mol · l ⁻¹]	τ^* [ms]
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	33	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	25.5
10^{-4}	10^{-4}	24.8	10^{-4}	10^{-4}	19.5
$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	19.9	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	15.0
$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	16.7	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	12.3
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10.8	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	10.2
		$+ < 50 \mu s$			$+ < 50 \mu s$
10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	18.5	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	14.2
10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10.5	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	8.9
10^{-4}	10^{-3}	5.7	10^{-4}	10^{-3}	4.7
			10^{-4}	$2 \cdot 10^{-3}$	2.8
$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	18.6	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	
$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	13.0	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	konstant =
$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	8	10^{-3}	10^{-4}	19.5
		$+ < 50 \mu s$			

* Mittelwert aus jeweils 4 Messungen.

kaum in Erscheinung tritt. Im Gegensatz zum Verhalten des $SbCl_5$ bleibt bei Konzentrationserhöhung von $GaCl_3$ und Konstanthaltung der Konzentration von Ph_3CCl die Relaxationszeit τ_1 unverändert. Dasselbe wird bei den anderen untersuchten Metall(III)-chloriden, nämlich bei Indium-(III)chlorid und Eisen(III)chlorid beobachtet (Tab. 2).

Tabelle 2. Ergebnisse der T -Sprungversuche für die Systeme $Ph_3CCl-InCl_3$ und $Ph_3CCl-FeCl_3$

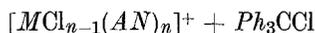
c_{InCl_3} [Mol · l ⁻¹]	c_{Ph_3CCl} [Mol · l ⁻¹]	τ^* [ms]	c_{FeCl_3} [Mol · l ⁻¹]	c_{Ph_3CCl} [Mol · l ⁻¹]	τ^* [ms]
10^{-4}	10^{-4}	20.5	10^{-4}	10^{-4}	23.0
$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	14.6	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	19.5
$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	12.4	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	15.0
		$+ < 50 \mu s$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10.9
					$+ < 50 \mu s$
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	8.6	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	24.7
10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	16.1	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-4}$	21.2
10^{-4}	$3 \cdot 10^{-4}$	14.4	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	19.1
10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	9.1	10^{-4}	10^{-3}	16.0
10^{-4}	10^{-3}	5.8			
$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	20.5	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	23.0
$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	konstant	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	konstant
$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}		$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	

* Mittelwert aus jeweils 4 Messungen.

T-Sprungversuche an einer FeCl_3 -Lösung in *AN* (ohne Ph_3CCl) zeigen, daß in der Lösung ein Gleichgewicht vorliegt, an dem $[\text{FeCl}_4]^-$ beteiligt ist. Gemessen wurde bei 530 nm, einem der Absorptionsmaxima des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions.

Diskussion der Ergebnisse

Die beiden Relaxationseffekte (τ_1, τ_2) können erklärt werden, wenn man in Lösung zwei Species von MCl_n , nämlich MCl_nAN und $[\text{MCl}_{n-1}(\text{AN})_n]^+$ annimmt, die beide mit Ph_3CCl reagieren, wobei τ_1 der Reaktion



und τ_2 der Reaktion



zugeordnet werden. Dieser Schluß liegt nahe, wenn man die Relaxationseffekte verschiedener Systeme in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander vergleicht. In Lösungsmitteln mittlerer Donizität erhält man die gleichen Relaxationsspektren, aber die Konzentrationsbereiche, in denen τ_1 und τ_2 gemeinsam auftreten, hängen vom Lösungsmittel ab¹⁴. In Lösungsmitteln höherer Donizität ist der Bereich, in dem beide Gleichgewichte nebeneinander vorliegen, nach größeren Konzentrationen hin verschoben. In Trimethylphosphat ($DN = 23$)⁵ tritt τ_2 ab $3 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ SbCl_5 , in Propandiol-1.2-carbonat ($DN = 15.1$; $DEK = 69$)⁵ ab $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ SbCl_5 in Erscheinung¹⁴.

Da bei Substitutionsreaktionen die Geschwindigkeitskonstanten in hohem Maße von der Ladung abhängen¹⁵, die τ -Werte bei der Reaktion der verschiedenen Acceptorchloride mit Tritylchlorid gleich groß sind (bei $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ SbCl_5 10.8 μs , GaCl_3 8.5 ms, InCl_3 8.7 ms, FeCl_3 10.6 ms, AlCl_3 11.3 ms, alle in *AN*), sind die Relaxationszeiten τ_1 Reaktionen zuzuordnen, bei denen die Reaktanten demselben Verbindungstyp angehören. AlCl_3 ist in Acetonitril in hohem Maße ionisiert¹⁶. τ_2 wird erst ab einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ AlCl_3 beobachtet¹⁷.

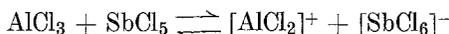
Die Relaxationsspektren der Systeme $\text{AlCl}_3\text{—Ph}_3\text{CCl}$ und $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_5\text{—Ph}_3\text{CCl}$ sind in *AN* identisch. Es ist bekannt, daß AlCl_3 mit SbCl_5 gemäß

¹⁴ V. Gutmann und R. Schmid, 3. Mitt.: Mh. Chem. **102** (1971), im Druck.

¹⁵ F. Basolo und R. G. Pearson, in: „Mechanisms of Inorganic Reactions“, 2. Aufl., S. 152; John Wiley, N. Y. (1967).

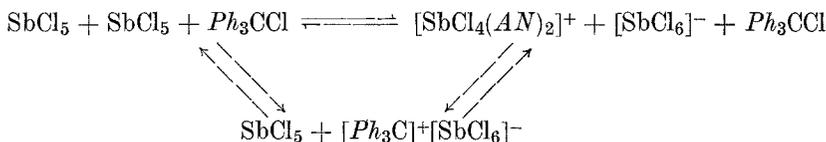
¹⁶ E. Ya. Gorenbein und A. T. Beznis, Ukr. Khim. J. **33** (8), 782 (1967).

¹⁷ R. Schmid und V. Gutmann, 2. Mitt.: Mh. Chem. **102**, 806 (1971).



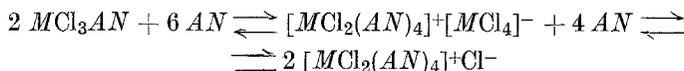
reagiert¹⁸.

Diese Hinweise legen nahe, τ_1 einer Reaktion zuzuordnen, in der die Acceptorchloride in Form einfach geladener solvatisierter Kationen reagieren, wozu das folgende Reaktionsschema für das System SbCl_5 — Ph_3CCl vorgeschlagen wird:



Während sich bei Konzentrationserhöhung von SbCl_5 (Ph_3CCl bleibt konstant) die τ_1 -Werte verändern, bleiben sie bei den Metall(III)-chloriden konstant.

Es liegt demnach in Lösung ein zusätzliches Gleichgewicht vor, durch das die Konzentration an $[\text{MCl}_2(\text{AN})_4]^+$ gepuffert wird, möglicherweise:



Extinktionsmessungen⁴ ergaben, daß die bei der Reaktion gebildeten Ionen in Form von Ionenpaaren vorliegen, sogar in Lösungsmitteln mit einer zur *Bjerrumschen* Dissoziation ausreichenden Dielektrizitätskonstante (z. B. Nitromethan¹⁹ oder Phenylphosphoroxydichlorid⁴). Daraus ist zu schließen, daß die assoziierten Ionen nicht durch eine Solvathülle getrennt sind.

Um Werte zu erhalten, die miteinander vergleichbar sind, wurden zur Berechnung Vereinfachungen getroffen und die Reaktion auf das Gleichgewicht



zurückgeführt.

Da die Gleichgewichtskonstanten nur in wenigen Fällen bestimmt sind⁵, wurde die Beziehung zwischen K , τ , k und die Einwaagekonzentrationen c_A^0 und c_B^0 zur Berechnung herangezogen, wie sie bereits beschrieben wurde²:

$$\frac{1}{\tau^2} = k_{12}^2 [(c_A^0 - c_B^0)^2 + 2K^{-1}(c_A^0 + c_B^0) + K^{-2}]$$

¹⁸ V. Gutmann, in: „Halogen Chemistry“, Acad. Press 1967, Ed. V. Gutmann, Bd. 2, S. 127.

¹⁹ A. Bentley, A. G. Evans und H. Halpern, Trans. Farad. Soc. **52**, 322 (1956).

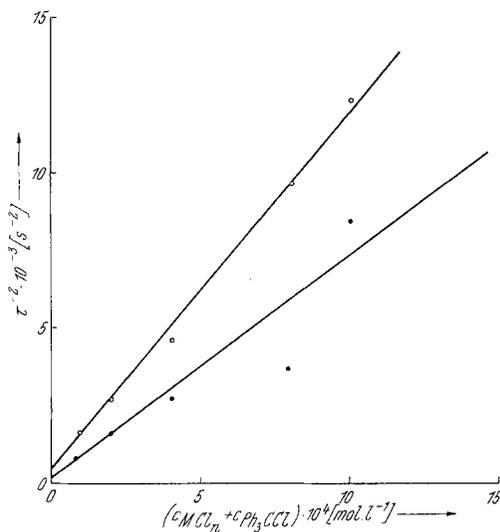


Abb. 1. Quadrat der reziproken Relaxationszeit τ^{-2} in Abhängigkeit der Summe der Einwaagekonzentrationen ($c_{\text{MCl}_n} + c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}$). ● Meßpunkte im System $\text{SbCl}_5\text{—Ph}_3\text{CCl}$; ○ Meßpunkte im System $\text{GaCl}_3\text{—Ph}_3\text{CCl}$

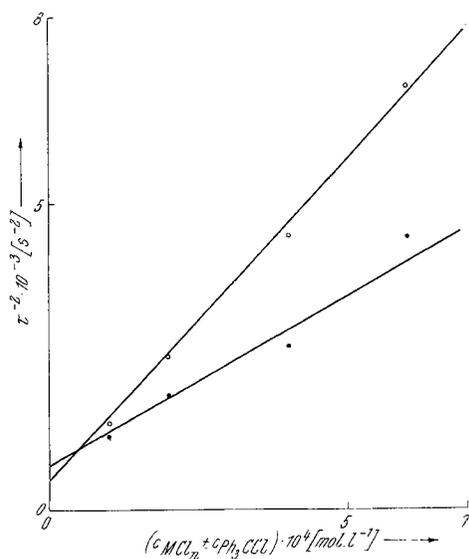


Abb. 2. Quadrat der reziproken Relaxationszeit τ^{-2} in Abhängigkeit von der Summe der Einwaagekonzentrationen ($c_{\text{MCl}_n} + c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}$). ● Meßpunkte im System $\text{InCl}_3\text{—Ph}_3\text{CCl}$; ○ Meßpunkte im System $\text{FeCl}_3\text{—Ph}_3\text{CCl}$

Dabei wurde bei $c_A^0 = c_B^0$ gemessen und $\left(\frac{1}{\tau}\right)^2$ über $(c_A^0 + c_B^0)$ aufgetragen.

Wie schon erwähnt, wurde nur der Konzentrationsbereich ausgewertet, in dem τ_1 nicht oder kaum von τ_2 beeinflusst wird ($5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Mit diesen τ -Werten werden Gerade erhalten (Abb. 1 und Abb. 2). Die Steigung der erhaltenen Geraden ist $2 k_{12}k_{21}$ und der Ordinatenabschnitt k_{21}^2 . Die Gleichgewichtskonstante ist der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten k_{12}/k_{21} . Die Bruttokonstanten sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Bruttogeschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten

	k_{12} $\text{lm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{21} s^{-1}	$\log K$	$\log K^*$
SbCl ₅	$1.8 \cdot 10^{-5}$	17.5	4.10	5.1
GaCl ₃	$2.7 \cdot 10^5$	20.0	4.14	4.8
InCl ₃	$2.7 \cdot 10^5$	18.5	4.17	5.2
FeCl ₃	$1.2 \cdot 10^5$	24.5	3.7	

* K = spektrophotometrisch erhaltene Gleichgewichtskonstante³

Da die gemessenen τ -Werte mit einem Fehler von $\sim 20\%$ behaftet sind, ist die Übereinstimmung von kinetisch und spektrophotometrisch erhaltenen Gleichgewichtskonstanten befriedigend.

Bemerkenswert ist das Ergebnis, daß die Acceptorstärken der untersuchten Metallhalogenide gegenüber Triphenylchlormethan in Acetonitril, wie sie durch die Gleichgewichtskonstante zum Ausdruck kommen, und die Bruttogeschwindigkeitskonstanten sehr ähnlich sind.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich verdanken wir die finanzielle Ermöglichung der Durchführung der Arbeit (Projekt Nr. 524).