

Das Verhalten von Triphenylchlormethan gegenüber Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid und Tributylphosphat

Von

M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masagner*

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1961)

In POCl_3 reagiert Ph_3CCl mit den Akzeptoren ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , BCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 und wahrscheinlich auch mit HgCl_2 , SbCl_3 und 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 Bu_3PO_4 konnte mit den entsprechenden Metallchloriden keine Ionisation des Ph_3CCl nachgewiesen werden. Die Ergebnisse werden mit denen in PhPOCl_2 verglichen und der Einfluß des Lösungsmittels diskutiert.

Analog zu den Untersuchungen in Phenylphosphoroxychlorid¹ werden Reaktionen von Ph_3CCl mit einigen Akzeptorchloriden in Phosphoroxychlorid und Tributylphosphat beschrieben und aus dem Vergleich von Akzeptorstärken in POCl_3 , PhPOCl_2 und Bu_3PO_4 Aussagen über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Chloridionenakzeptorstärken gewonnen.

Bu_3PO_4 wurde mit 4proz. NaOH und 4proz. alkalischer KMnO_4 -Lösung geschüttelt und nach dem Dekantieren destilliert. Sdp._{10} : 155–160° C. Die Reinigung von POCl_3 , Ph_3CCl und der anderen Chloride sowie die Durchführung der Messungen wurde an anderer Stelle beschrieben¹.

I. Lösungen in Phosphoroxychlorid

Nachweis des Carboniumions $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$: In POCl_3 sind Lösungen des Ph_3CCl farblos. Bei Zusatz von Metallchloriden entstehen gelbe Lösungen.

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

¹ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masagner, *Mh. Chem.* **92**, 582 (1961).

In Abb. 1 sind die Spektren der Lösungen im Verhältnis 1:1 und von Ph_3CCl in H_2SO_4 ^{2,3} 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

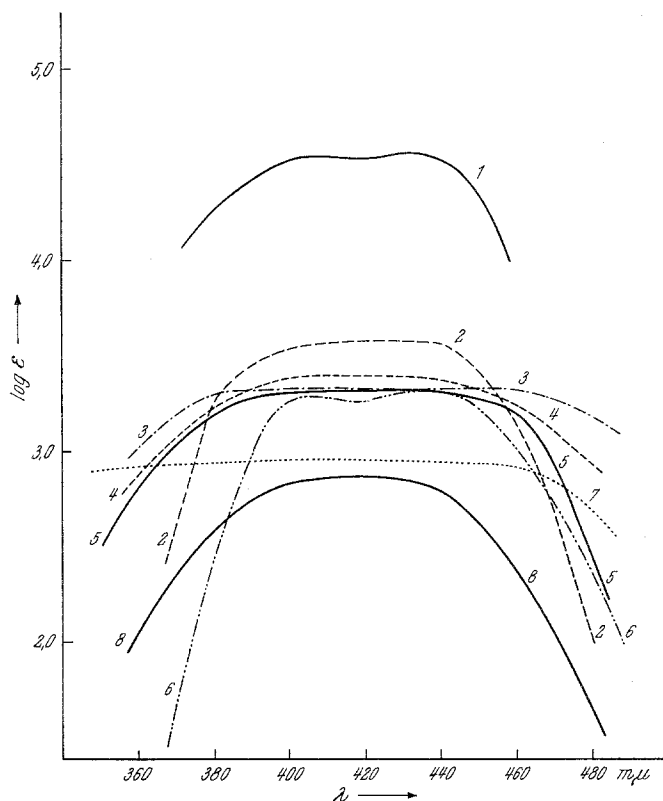


Abb. 1. Spektren von Ph_3CCl (im sichtbaren Gebiet) in PhPOCl_2 in Gegenwart von Akzeptorchloriden. Zum Vergleich die Kurve des Ph_3COH in H_2SO_4 (1)

- | | |
|---------------------|---------------------|
| (2) FeCl_3 | (6) TiCl_4 |
| (3) SbCl_5 | (7) AlCl_3 |
| (4) BCl_3 | (8) ZnCl_2 |
| (5) SnCl_4 | |

(410 und 430 $\text{m}\mu$) des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions anzusehen ist. Auch die Lage der Bandenflanken stimmt bei ZnCl_2 , SnCl_4 , BCl_3 und FeCl_3 gut überein. Die Bande bei TiCl_4 ist etwas schmaler, die bei SbCl_5 etwas und die bei 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.

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

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

Reaktionsverhältnis: Die Anwendung der Methode der kontinuierlichen Variation^{4,5} zeigt bei ZnCl_2 , TiCl_4 und AlCl_3 scharfe und auch einigermaßen symmetrische Maxima bei $x = 0,5$. SbCl_5 hat ein flaches Maximum bei $x = 0,5$. HgCl_2 , SbCl_3 und PCl_5 wurden nicht in Abhängigkeit von x gemessen. In POCl_3 reagiert Ph_3CCl auch mit sonst zweifach koordinierenden Akzeptoren wie ZnCl_2 , TiCl_4 und SnCl_4 im Verhältnis 1:1.

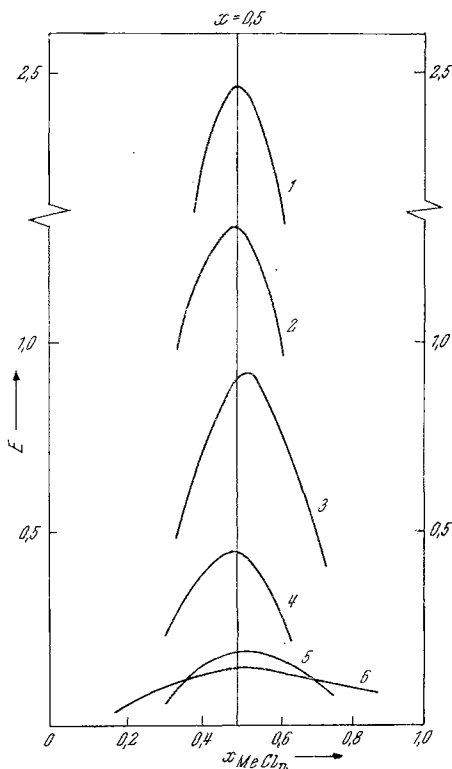
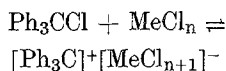


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion vom Molenbruch im pseudobinären System $\text{Ph}_3\text{CCl}-\text{MeCl}_n$.

Die Lage der Maxima hinsichtlich x gibt das Reaktionsverhältnis an

- | | |
|---------------------|---------------------|
| (1) FeCl_3 | (5) TiCl_4 |
| (2) SbCl_5 | (6) AlCl_3 |
| (3) SnCl_4 | (7) ZnCl_2 |
| (4) BCl_3 | |

Natur des Gleichgewichtes: Eine Analyse der Werte für ϵ bzw. α , ähnlich wie sie in PhPOCl_2 durchgeführt wurde¹, zeigt, daß mit Ausnahme der Reaktion mit ZnCl_2 eine einfache Form des Ionisationsgleichgewichtes



nicht vorliegt. Wahrscheinlich ist die Stärke der Assoziation der Metallchloride in POCl_3 dafür verantwortlich.

Umfang der Reaktionen: Tab. 1 enthält die Maxima der Extinktionskurven von Lösungen, die Ph_3CCl mit den Metallchloriden im Verhältnis 1:1 bei $c \sim 10^{-3}$ enthalten; ebenso die daraus berechneten ϵ -Werte und die Bildungsgrade α . Die Ergebnisse in Abb. 1 und 2 können ebenfalls für die Feststellung der Reihung der Akzeptorstärken herangezogen werden.

Beim Maximum der Bande bei $430 \text{ m}\mu$ ist die Extinktion der BCl_3 -Lösung größer als die der SbCl_5 -Lösung, nicht aber an den Flanken der Banden, wo wegen Verbreiterung die Extinktion beim SbCl_5 größer ist als beim BCl_3 . Der Unterschied zwischen den beiden Akzeptoren ist aber sehr gering.

⁴ P. Job, Ann. Chim. [10] 9, 113 (1928).

⁵ W. C. Vosburgh und G. R. Cooper, J. Amer. Chem. Soc. 63, 437 (1941).

Allgemein sind die Akzeptorstärken in 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^{6,7} 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	$10^3 \cdot c$	ε	α	K
FeCl_3	0,46	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	290
SbCl_5	0,90	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	110
BCl_3	0,82	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	100
SnCl_4	0,90	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	85
TiCl_4	0,89	—	—	~ 16
AlCl_3	2,10	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	14
ZnCl_2	0,93	$7,23 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	12,3
HgCl_2				$\sim 10^{-2}$
SbCl_3				$\sim 10^{-2}$
PCl_5				$< 10^{-3}$

$\text{AlCl}_3 - \text{TiCl}_4$ und $\text{HgCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ vor. Es fällt auf, daß ZnCl_2 und TiCl_4 gegenüber Ph_3CCl stärkere Akzeptoren sind als gegenüber Et_4NCl , mit ersterem nur ein Chloridion, mit letzterem jedoch zwei Chloridionen koordinieren. Auch SnCl_4 ist gegenüber Ph_3CCl als Akzeptor dem BCl_3 und SbCl_3 ebenbürtig, während es bei potentiometrischen Titrations mit Et_4NCl als wesentlich schwächerer Chloridionenakzeptor erscheint. Ähnliche Effekte wurden in Lösungen von PhPOCl_2 festgestellt¹.

II. Lösungen in Tributylphosphat

HgCl_2 , ZnCl_2 , BCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 und PCl_5 wurden in Tributylphosphat mit Triphenylchlormethan untersucht. AlCl_3 ist weitgehend unlöslich, die anderen zeigen auch bei Konzentrationen von 10^{-2} bis

⁶ 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.

⁷ Unveröffentlicht.

10^{-1} mol/l mit Ph_3CCl 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
ZnCl_2	$1 \cdot 10^{-3}$,	$1,1 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
HgCl_2	$1 \cdot 10^{-3}$,	$2 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
BCl_3	$1 \cdot 10^{-3}$,	$2 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
AlCl_3	weder in Gegenwart noch in Abwesenheit von Ph_3CCl löslich		keine Gelbfärbung
FeCl_3		$1 \cdot 10^{-2}$	dasselbe Spektrum wie in Abwesenheit von Ph_3CCl
SbCl_3	$1 \cdot 10^{-3}$,	$6 \cdot 10^{-2}$	keine Gelbfärbung
TiCl_4		$1 \cdot 10^{-2}$	dasselbe Spektrum wie in Abwesenheit von Ph_3CCl
SnCl_4	$1 \cdot 10^{-3}$,	$1 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
PCl_5	$1 \cdot 10^{-3}$,	$1 \cdot 10^{-1}$	keine Gelbfärbung
SbCl_5	$1 \cdot 10^{-3}$,	$3 \cdot 10^{-1}$	Extinktion wie in Ab- wesenheit von Ph_3CCl

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 Phenylphosphoroxychlorid¹ sowie in Essigsäure⁸, Nitroalkanen^{9,10}, Chlorbenzol¹⁰ und Benzol¹⁰ 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 Phosphoroxychlorid¹¹,

⁸ J. L. Cotter und A. G. Evans, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2988.

⁹ J. W. Bayles, A. G. Evans und J. R. Jones, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 206.

¹⁰ J. W. Bayles, A. G. Evans und J. R. Jones, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1020.

¹¹ Eine Zusammenfassung wird demnächst veröffentlicht.

Phenylphosphoroxychlorid¹²⁻¹⁴, Benzoylchlorid¹⁵, Nitrosylchlorid¹⁶ und Thionylchlorid¹⁷. 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 FeCl_3 , SbCl_5 , BCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 und ZnCl_2 in POCl_3 , PhPOCl_2 und Bu_3PO_4

Chlorid	In POCl_3 ($DK = 14$)	In PhPOCl_2 ($DK = 26$)	In Bu_3PO_4 ($DK = 8^{17a}$)
ZnCl_2	12	5,3	$< 10^{-4}$
BCl_3	100	10,8	$< 10^{-4}$
AlCl_3	14	0,19	$< 10^{-4}$
FeCl_3	290	130	$< 10^{-4}$
TiCl_4	16	5,3	$< 10^{-4}$
SnCl_4	85	15,5	$< 10^{-4}$
SbCl_5	110	39,4	$< 10^{-4}$

sind die Bildungskonstanten der $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{MeCl}_{n+1}]^-$ -Komplexe in Phosphoroxychlorid, Phenylphosphoroxychlorid¹ 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.

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

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

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

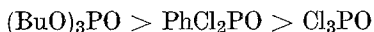
¹⁵ V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 292 (1957).

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

¹⁷ 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.

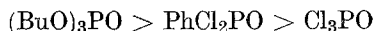
^{17a} G. K. Estok und W. W. Wendlandt, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4768 (1955).

Schon bei früheren Diskussionen¹⁸ 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*¹⁹ 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 erfolgt²⁰. 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 Mitarbeiter⁸⁻¹⁰ 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 proportional²¹. 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

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

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

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

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

Tab. 4 sind für das 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.

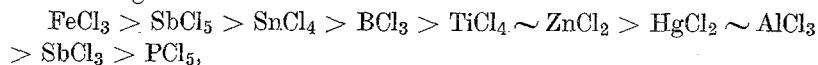
Die Kombination von Donorstärke und Dielektrizitätskonstante ergibt die Stellung der obigen Reihe. Im Falle des Nitromethans führen hohe

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

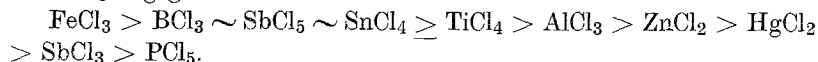
	Lösungsmittel						
	POCl_3	PhPOCl_2	Bu_3PO_4	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	NO_2CH_3	PhCl	PhH
DK	14	26	8	6,2	36	5,6	2,3
K	$\sim 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$< 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	7	$4 \cdot 10^{-1}$

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 einigermmaßen 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 PhPOCl_2 ist die Reihung



in POCl_3 dagegen



In POCl_3 ist das Spektrum der Akzeptorstärken breiter als in 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) BCl_3 und SnCl_4 sind relativ zu den anderen Akzeptoren (z. B. SbCl_3) stärkere Akzeptoren in POCl_3 als in PhPOCl_2 . Der Effekt ist beim BCl_3 stärker ausgeprägt als beim SnCl_4 .

b) ZnCl_2 ist relativ zu AlCl_3 ein stärkerer Akzeptor in PhPOCl_2 als in POCl_3 ; beim AlCl_3 ist es umgekehrt.

c) HgCl_2 ist als einziges Chlorid nicht nur relativ, sondern auch absolut ein stärkerer Akzeptor in PhPOCl_2 als in POCl_3 .

Der Vergleich der Eigenschaften der untersuchten Chloride als Chloridionendonoren in POCl_3 und PhPOCl_2 zeigt dieselben Unterschiede in der Reihung. TiCl_4 zeigt in beiden Lösungsmitteln etwa dieselben Donoreigenschaften, BCl_3 und 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 α 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 BCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 und HgCl_2 . Die Differenzen Δ_1 und Δ_2 (Spalte 3) der Werte in POCl_3 und in PhPOCl_2 haben entgegengesetztes Vorzeichen

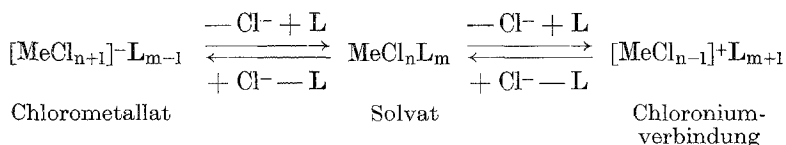
Chlorid	1		2		3	
	$K_{\text{MeCl}_n}/K_{\text{TiCl}_4}$		$\text{MeCl}_n/\text{TiCl}_4$		Δ_1	Δ_2
	In POCl_3	In PhPOCl_2	In POCl_3	In PhPOCl_2		
BCl_3	6,3	2,0	0,23	0,48	+ 4,3	— 0,25
SnCl_4	6,3	2,9	0,23	0,48	+ 2,4	— 0,25
ZnCl_2	0,77	1,0	1,11	0,76	— 0,33	+ 0,35
HgCl_2	0,043	0,043	0,38	0,24	0	+ 0,14

PhPOCl_2 als in POCl_3 ; ZnCl_2 und HgCl_2 sind dagegen in PhPOCl_2 die relativ schwächeren Donoren. Die Verschiebungen zwischen den Lösungsmitteln POCl_3 und 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^{18,22}: 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-

²² 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 POCl_3 und 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 ZnCl_2 und HgCl_2 findet sich diese Reziprozität nicht; ZnCl_2 ist unabhängig vom Lösungsmittel sowohl ein starker Chloridionenakzeptor als auch ein starker Chloridionendonator. Während ZnCl_2 amphoter erscheint, nähert sich 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.