

Chloridionenübergänge in Phenylphosphoroxychlorid, 2. Mitt.:¹

Potentiometrische Untersuchungen*

Von

M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat** und T. S. West***

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Dezember 1960)

Potentiometrische Titrations zeigen, daß HgCl_2 , BCl_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_3 , PCl_5 und SbCl_5 in Gegenwart polarer Chloride ein Chloridion und ZnCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 je nach Angebot ein oder zwei Chloridionen aufnehmen können. Eine dreifache Chloridkoordination konnte nicht festgestellt werden. An die starken Akzeptoren FeCl_3 bzw. SbCl_5 geben AlCl_3 2 Chloridionen, alle übrigen Chloride je 1 Chloridion ab. Die Verwendbarkeit der Ergebnisse in quantitativer Hinsicht wird diskutiert und die relative Reihung der Donor- und Akzeptorstärken festgelegt.

Zum Nachweis der Komplexbildung durch Chloridionenübergänge eignet sich in qualitativer und quantitativer Hinsicht die potentiometrische Methode. Versuche, eine genau definierte Chloridelektrode in chloridotropen Lösungsmitteln aufzubauen, blieben wohl bisher erfolglos², doch zeigen bestimmte Metalle beim Eintauchen in verschiedene Chloridlösungen in einem chloridotropen Lösungsmittel gegeneinander eine Potentialdifferenz, die bei der Titration der einen Lösung mit der anderen am Äqui-

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

² V. Gutmann und F. Mairinger, unveröffentlichte Versuche.

* Herrn Prof. Dr. F. Audrieth zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Studienurlaub durch die Regierung der VAR (Ministerium für Unterricht in Kairo).

*** Stipendium vom Österreichischen Kulturinstitut in London; jetzt: Lecturer für Analytische Chemie an der Universität Birmingham, England.

valenzpunkt in Form eines Sprunges abnimmt³, sofern die beiden miteinander unter Chloridionenübergang reagieren. Die Hypothese, daß die Metalle sich dabei mit einer Schicht des betreffenden Metallchlorides bedecken und dadurch zur Elektrode zweiter Art werden³, konnte bisher nicht direkt bewiesen werden, doch hat sie sich zur Deutung der Erscheinungen bewährt. Auf Grund der früher in Phosphoroxychlorid^{2, 4, 5} und nun in Phenylphosphoroxychlorid¹ gewonnenen Ergebnisse kann dieser Mechanismus kaum allein für die Potentialdifferenzen verantwortlich sein.

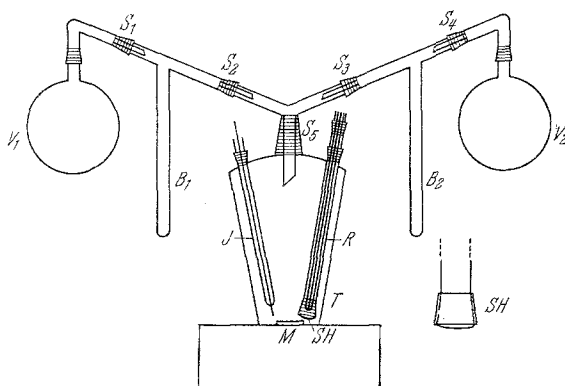


Abb. 1. Anordnung für potentiometrische Titrations in der Schwenkapparatur. (V_1), (V_2) Vorratsgefäße, (S) Schliffverbindungen mit Durchstoß in der Hülse, (B_1), (B_2) Schwenkbüretten, (T) Meßzelle, (J) Zellelektrode, (R) Bezugslektrode, (SH) Durchbohrter Schliff als Stromschlüssel, (M) Magnetrührer

Die früher in Phosphoroxychlorid durchgeführten potentiometrischen Titrations erfolgten in einer Anordnung, bei der die eine Elektrode in die vorgelegte Lösung, die andere in die Bürette eintauchte⁴. Stromschlüssel war die Öffnung der Bürette. Diese Anordnung wurde dann derart verändert, daß die Bezugslektrode in einem Finger in die Titrationslösung eintaucht, der mit einem durchbohrten Schliff mit der Vorlage verbunden ist, wobei der Flüssigkeitsfilm im Schliff als Stromschlüssel fungiert⁵. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde die Zelle derart umgebaut, daß sie an die Schwenkapparatur angeschlossen werden konnte.

Die Anordnung besteht aus der Schwenkapparatur mit den Vorratsgefäßen (V_1) und (V_2), den Schwenkbüretten (B_1) und (B_2) und der Zelle (T) mit der Zellelektrode (J) und der Bezugslektrode (R), die ebenfalls über den Schliff (S 5) aus der Schwenkapparatur unter Luftabschluß gefüllt werden kann (Abb. 1). Diese wird mit der Lösung des Titrationsmittels gefüllt, in

³ H. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 197 (1955).

⁴ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957); Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

⁵ M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger und T. S. West, wird demnächst veröffentlicht.

die Zelle eingebracht und in diese dann aus der Schwenkapparatur die andere Lösung vorgelegt. Nach jeder Zugabe wird die Lösung mit dem Magnetrührer (*M*) gerührt, bei der Ablesung jedoch der Rührvorgang unterbrochen.

Experimentelle Ergebnisse

A. Titration von verschiedenen Chloriden mit Et_4NCl (Abb. 2)

ZnCl_2 : Sprung bei 1:1; knapp nach dem Äquivalenzpunkt 1:1 beginnt ein Niederschlag auszufallen (unlösliche Verbindung 1:2). Die Kurve geht durch den Nullpunkt.

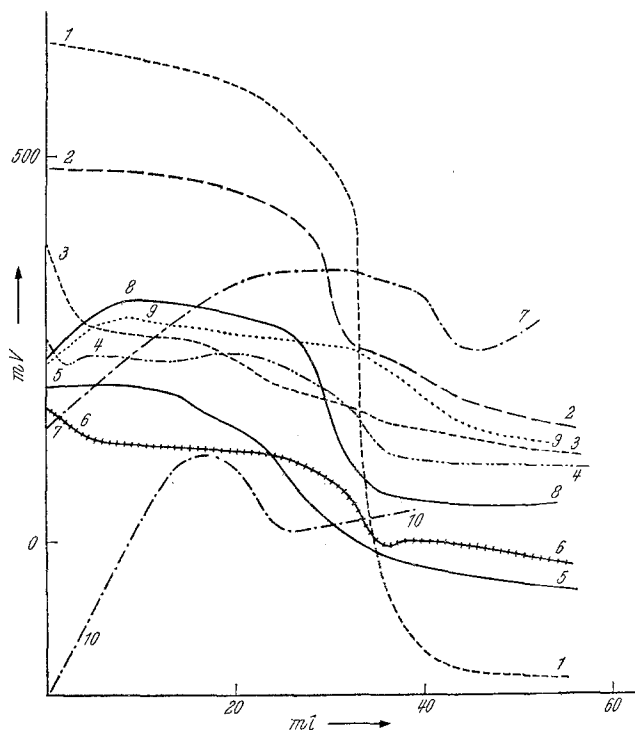


Abb. 2. Potentiometrische Titrationen von verschiedenen Chloriden mit Et_4NCl in PhPOCl_2

- | | | |
|---------------------|---------------------|----------------------|
| (1) FeCl_3 | (4) PCl_5 | (8) BCl_3 |
| (2) SbCl_5 | (5) AlCl_3 | (9) HgCl_2 |
| (3) TiCl_4 | (6) ZnCl_2 | (10) SbCl_3 |
| | (7) SnCl_4 | |

HgCl_2 : Sprung bei 1:1, die Kurve geht durch den Nullpunkt.

BCl_3 : Sprung bei 1:1; Maximum im Pufferbereich.

AlCl_3 : Sprung bei 1:1, die Kurve geht durch den Nullpunkt. Eine Trübung der Lösung erfolgt vor dem Äquivalenzpunkt 1:1. Bis zum Beginn der Niederschlagsbildung stellen sich die Potentialwerte rasch ein, von dort bis zum Äquivalenzpunkt schwanken die Werte stark; erst nach dem Äquivalenzpunkt wieder stabile Potentialwerte.

$FeCl_3$: Sprung bei 1:1, die Kurve geht durch den Nullpunkt.

$SbCl_3$: Abnormer Verlauf der Kurve mit negativem Anfangspotential und stark positivem Maximum. Schwach ausgeprägter Sprung bei 1:1, anschließend nimmt das Potential langsam wieder zu.

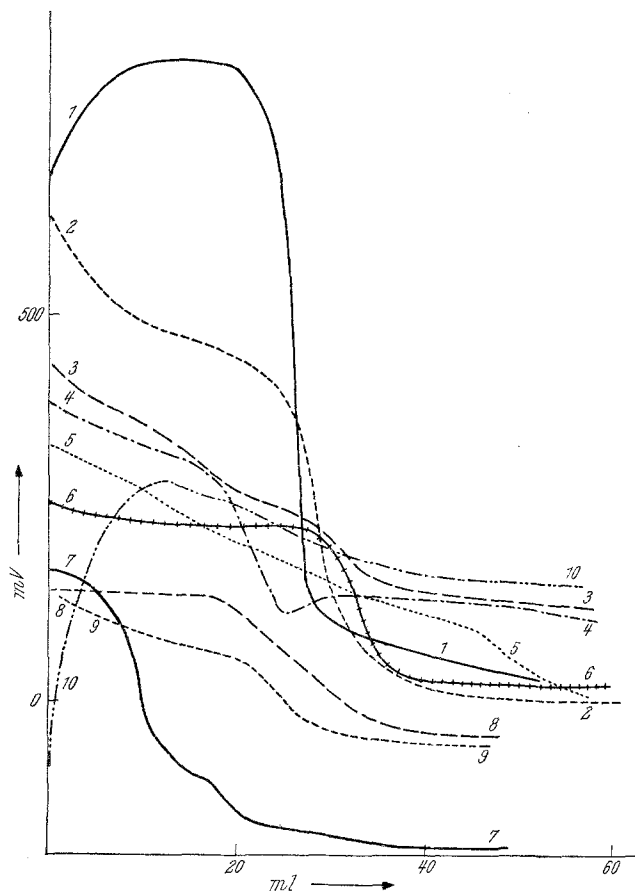


Abb. 3. Potentiometrische Titrations von Et_4NCl mit verschiedenen Chloriden in $PhPOCl_2$

- | | | |
|--------------|--------------|---------------|
| (1) $FeCl_3$ | (4) PCl_5 | (8) BCl_3 |
| (2) $SbCl_3$ | (5) $TiCl_4$ | (9) $HgCl_2$ |
| (3) $ZnCl_2$ | (6) $AlCl_3$ | (10) $SbCl_5$ |
| | (7) $SnCl_4$ | |

$TiCl_4$: Sprünge bei 1:1 und 1:2. Beide sind nicht gut ausgeprägt. Nach 1:1 fällt ein Niederschlag aus, die Niederschlagsbildung ist bei 1:2 beendet (Lösliche Verbindung 1:1 und unlösliche Verbindung 1:2).

$SnCl_4$: Maximum im Pufferbereich, sehr schwacher Sprung bei 1:1. Die Ablesungen schwanken sehr stark, ein Niederschlag fällt nach dem Äquivalenzpunkt 1:1 aus (wahrscheinlich unlösliche Verbindung 1:2).

$SbCl_5$: Sprung bei 1:1.

PCl_5 : Sprung bei 1:1; Niederschlagsbildung beginnt im Pufferbereich.

B. Titrationen von Et_4NCl mit verschiedenen Chloriden (Abb. 3)

ZnCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 geben schlecht ausgeprägte Sprünge bei 2:1 und 1:1. Von der ersten Zugabe an fällt ein Niederschlag aus, die Fällung ist beim Äquivalenzpunkt 2:1 beendet. Knapp nach dem Äquivalenzpunkt beginnt sich der Niederschlag wieder aufzulösen, bei 1:1 ist die Lösung wieder klar.

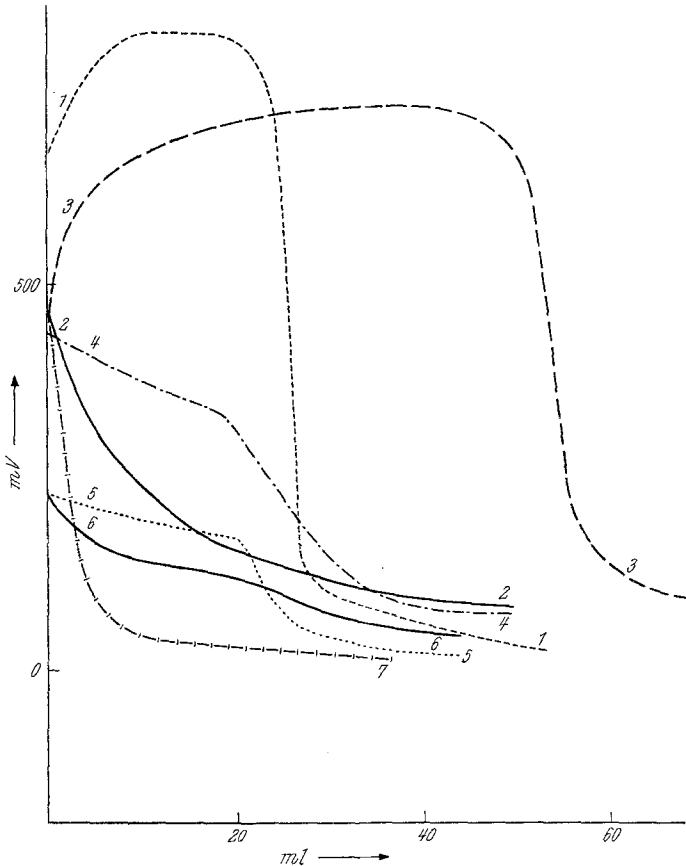


Abb. 4. Potentiometrische Titrationen von verschiedenen Chloriden mit FeCl_3 in PhPOCl_2

- | | | |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|
| (1) Et_4NCl | (3) AlCl_3 | (6) BCl_3 |
| (2) ZnCl_2 | (4) TiCl_4 | (7) HgCl_2 |
| | (5) PCl_5 | |

Die unlöslichen Verbindungen 2:1 enthalten die Ionen $[\text{ZnCl}_4]^{--}$, $[\text{TiCl}_6]^{--}$, $[\text{SnCl}_6]^{--}$, die löslichen Komplexe 1:1 $[\text{ZnCl}_3]^-$, $[\text{TiCl}_5]^-$, $[\text{SnCl}_5]^-$.

HgCl_2 : Sprung bei 1:1; bei 2:1 ist kein Sprung erkennbar.

BCl_3 : Kurve geht durch den Nullpunkt.

AlCl_3 : Sprung bei 1:1. Niederschlagsbildung von Anfang an; etwas schwankende Ablesungen.

FeCl_3 : Sprung bei 1:1, die Ablesungen schwanken etwas.

SbCl_3 : Abnormaler Kurvenverlauf, Maximum im Pufferbereich. Kurve steigt auf + 300 mV, dann Sprung bei 1:1 auf 150 mV.

PCl_5 : Sprung bei 1:1, nach vorheriger Niederschlagsbildung.

$SbCl_5$: Sprung bei 1:1, kein Niederschlag.

C. Titrationen von verschiedenen Chloriden mit $FeCl_3$ (Abb. 4)

$ZnCl_2$, $HgCl_2$ geben keine Sprünge. Für eine einfache Verdünnungsreaktion sind jedoch die Anfangspotentiale von 490 und 470 mV zu hoch.

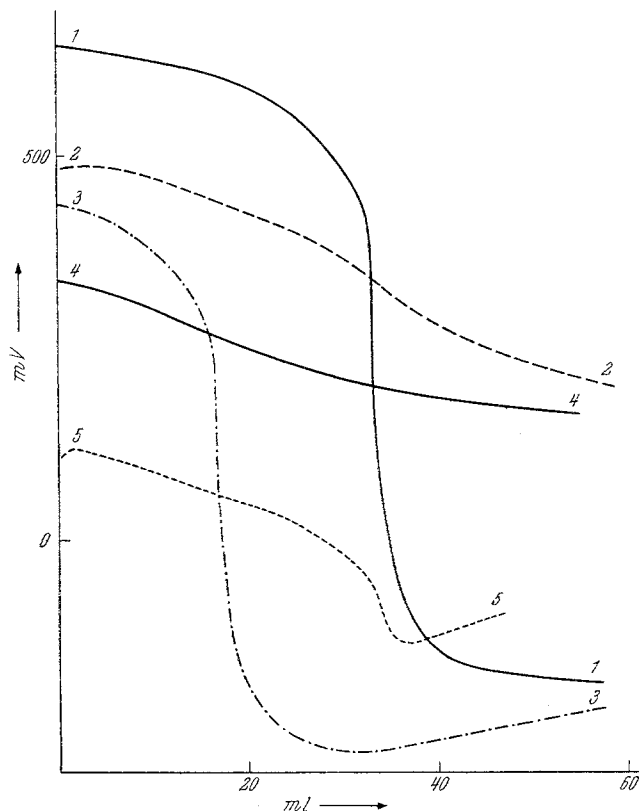


Abb. 5. Potentiometrische Titrationen von $FeCl_3$ mit verschiedenen Chloriden in $PhPOCl_2$

(1) Et_4NCl

(2) $TiCl_4$

(3) $AlCl_3$

(4) $ZnCl_2$

(5) PCl_5

BCl_3 : Verschwommener Kurvenverlauf, möglicherweise ein Sprung bei 1:1.
 $AlCl_3$: Sprung nur bei 1:2, vorher langsame, nachher schnelle Stabilisierung der Werte. Maximum im Pufferbereich.

$TiCl_4$: schwach ausgeprägter Sprung bei 1:1.

PCl_5 : Sprung bei 1:1. Schnelle Stabilisierung der Werte vor dem Äquivalenzpunkt.

D. Titrationen von $FeCl_3$ mit verschiedenen Chloriden (Abb. 5)

$ZnCl_2$ und $TiCl_4$: Schlecht ausgeprägte Sprünge bei 1:1.

$AlCl_3$: Sprung bei 1:2, jedoch nicht bei 1:1 und 3:1. Kurve geht durch den Nullpunkt.

PCl_5 : Sprung bei 1:1, Minimum nach dem Sprung.

E. Titrationen von verschiedenen Chloriden mit SbCl_5 (Abb. 6)

BCl_3 , TiCl_4 : Sprünge bei 1:1.

AlCl_3 : Sprung bei 1:2, jedoch nicht bei 1:1 und 1:3.

SbCl_3 : Trotz hohem Anfangspotential tritt kein Sprung auf.

SnCl_4 : Maximum im Pufferbereich, dann schwacher Sprung bei 1:1.

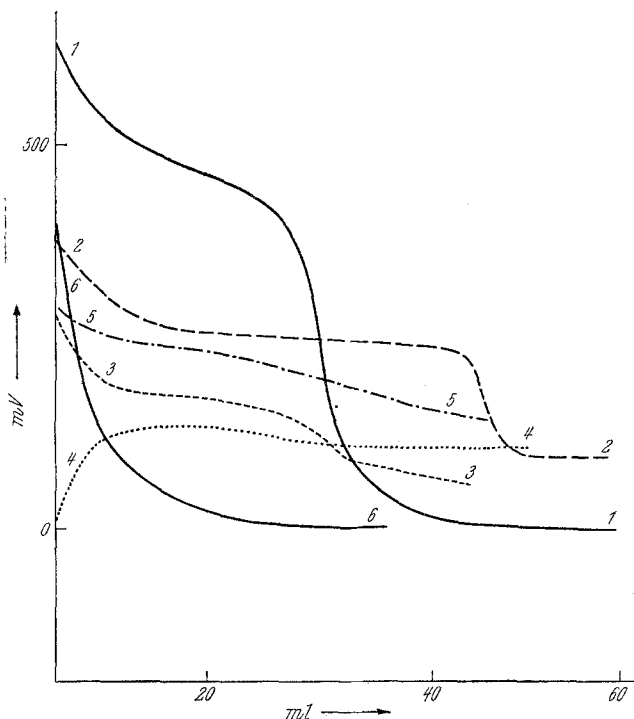


Abb. 6. Potentiometrische Titrationen von verschiedenen Chloriden mit SbCl_5 in PhPOCl_2

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| (1) Et_4NCl | (4) SnCl_4 |
| (2) AlCl_3 | (5) BCl_3 |
| (3) TiCl_4 | (6) SbCl_3 |

F. Titrationen von SbCl_5 mit verschiedenen Chloriden (Abb. 7)

BCl_3 und PCl_5 : Schwache Sprünge bei 1:1.

AlCl_3 : Sprung bei 2:1, Minimum nach dem Sprung. Keine Sprünge bei 1:1 und 3:1.

TiCl_4 : Starkes Maximum im Pufferbereich, Sprung bei 1:1.

SnCl_4 : Flaches Maximum im Pufferbereich, Sprung bei 1:1.

Diskussion der Methode

Fast alle der untersuchten Systeme zeigen gut ausgeprägte Potentialsprünge. Ohne Rücksicht darauf, wie die Potentialdifferenzen an den Elektroden zustandekommen, sind die Sprünge ein Beweis für eine tiefgreifende Änderung im Aufbau des Systems und damit in Abwesenheit von Redoxreaktionen ein Beweis für Koordinationsreaktionen, für die das Reaktionsverhältnis genau feststellbar ist.

Zur quantitativen Auswertung der Ergebnisse muß geklärt werden, ob

- a) die Elektroden reversibel arbeiten,
- b) sie auf die Chloridionen-aktivität in der Lösung qualitativ oder sogar quantitativ ansprechen und

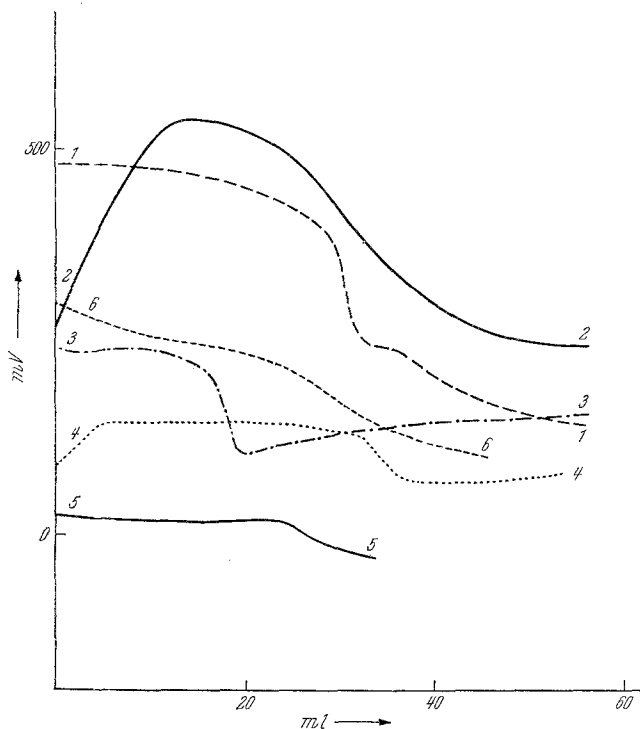


Abb. 7. Potentiometrische Titrations von SbCl_5 mit verschiedenen Chloriden in PhPOCl_2

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| (1) Et_4NCl | (4) SnCl_4 |
| (2) TiCl_4 | (5) PCl_5 |
| (3) AlCl_3 | (6) BCl_3 |

c) ob sich am Verhalten der Elektroden während der Titration, insbesondere beim Übergang vom „sauren“ (chloridionen-armen) ins „basische“ (chloridionen-reiche) Gebiet oder umgekehrt etwas ändert, wozu folgende Beobachtungen dienen:

1. Die Einstellung eines konstanten Potentials erfolgt im allgemeinen schnell. Ausnahmen treten auf:

- a) beim Ausfallen und Auflösen von Niederschlägen,
- b) bei Zersetzung eines Elektrolyten unter dem katalytischen Einfluß der Elektroden,
- c) bei Änderung des Systems mit der Zeit, wie sie in POCl_3 bei verschiedenen physikalischen Größen (Leitfähigkeit⁶, Extinktion⁷, Ergebnisse ebullio-

⁶ V. Gutmann und M. Baaz, *Mh. Chem.* **90**, 729 (1959).

⁷ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, im Druck.

skopischer Messungen⁸ beobachtet werden, und nicht durch eine irreversible Änderung des Elektrodenbelages bedingt sind.

2. In fast allen Fällen sind die Potentiale von der Richtung der Stromentnahme unabhängig.

3. Prüfung der Kurvenformen: Die meisten Titrationskurven zeigen weitgehend ideales Verhalten. Einige bemerkenswerte Ausnahmen sind:

a) Kurven, die durch den Nullpunkt gehen, sonst aber ideales Verhalten zeigen.

b) Kurven mit Maximum im Pufferbereich.

c) Kurven mit Minimum nach dem Sprung und folgenden Wiederanstieg. Dabei scheinen a) und b) gekoppelt zu sein. Wenn bei einer Titration a) auftritt, zeigt die Rücktitration die Form b).

4. Vergleich der Anfangspotentiale: Die Titrationen mit dem starken Donor *D* bzw. dem starken Akzeptor *A* in der Referenzelektrode sind im folgenden jeweils mit (a), die umgekehrten Titrationen mit (b) bezeichnet.

Tabelle 1. Differenzen der Anfangspotentiale der Hin- und Rücktitration einzelner Titrationspaare in mV

Titration von	Et ₄ NCl	AlCl ₃	TiCl ₄	ZnCl ₂	PCl ₅	BCl ₃	HgCl ₂	SnCl ₄	SbCl ₅	FeCl ₃
Et ₄ NCl	—	—50	+20	—260	—120	+90	+100	—20	+140	—30
FeCl ₃	+30	+10	—50	+150	+100	—	—	—	—	—
SbCl ₅	+140	+140	—	—	—	—10	—290	+10	—	—

In Tab. 1 sind die Differenzen der Anfangspotentiale der beiden Titrationen $\Delta = (a) - (b)$ eingetragen.

Für Et₄NCl, FeCl₃, SbCl₅, PCl₅, ZnCl₂, SnCl₄ und AlCl₃ ist bei der Titration mit Et₄NCl (b) > (a), bei der Titration mit den Akzeptoren FeCl₃ oder SbCl₅ (a) > (b). Bei TiCl₄, BCl₃ und HgCl₂ ist das umgekehrte der Fall.

Tabelle 2. Vergleich der Differenzvorzeichen aus Tab. 1 (Richtung des Zusatzpotentials) mit Leitfähigkeitsunterschieden der Chloridionenaktivität an zwei verschiedenen Beispielen

Lösung in der Zelle (Z)	Lösung in der Bezugselektrode (R)	Typ	Richtungsverhältnis von Grund- und Zusatzpotential	Vergleich von α	Vergleich von a_{Cl^-}
AlCl ₃	Et ₄ NCl	(a)	entgegen	$R > Z$	$R > Z$
Et ₄ NCl	AlCl ₃	(b)	gleich	$Z > R$	$Z > R$
AlCl ₃	FeCl ₃	(a)	gleich	$R > Z$	$Z > R$
FeCl ₃	AlCl ₃	(b)	entgegen	$Z > R$	$R > Z$
TiCl ₄	Et ₄ NCl	(a)	gleich	$R > Z$	$R > Z$
Et ₄ NCl	TiCl ₄	(b)	entgegen	$Z > R$	$Z > R$
TiCl ₄	FeCl ₃	(a)	entgegen	$R > Z$	$Z > R$
FeCl ₃	TiCl ₄	(b)	gleich	$Z > R$	$R > Z$

⁸ V. Gutmann und F. Mairinger. Unveröffentlichte Versuche.

Die Differenz (a) — (b) hat also bei der Titration mit Donoren und Akzeptoren grundsätzlich entgegengesetztes Vorzeichen. Das läßt nun die Deutung zu, daß einem Grundpotential ein Potential überlagert ist, das unabhängig von der Chloridionenaktivität, Leitfähigkeit der Lösungen und Beweglichkeit der Ionen fixiert ist. Die Richtung dieses Zusatzpotentials ist beim SbCl_3 , PCl_5 , ZnCl_2 usw. einerseits und TiCl_4 und BCl_3 usw. andererseits entgegengerichtet. Die Größe ist jedoch nicht beträchtlich (durchschnittlich ± 50 mV), nur in einem Fall übersteigt sie 100 mV.

Tab. 2 zeigt, daß für das Zustandekommen des Hauptpotentials nicht die Unterschiede der Beweglichkeit der Ionen in den beiden Phasen, sondern nur der Unterschied in der Chloridionen-Aktivität verantwortlich sein kann.

5. Indirekt gewonnene Anfangspotentiale: Zur indirekten Ermittlung der Anfangspotentiale wurden Puffer- und Endpotentiale der beiden Titrationspaare wechselseitig addiert. Als Pufferlösung wurde einheitlich das Potential in der Mitte zwischen Titrationsbeginn und Sprung, als Endpotential das Potential nach Zugabe der doppelten Menge Titrationsmittel bezeichnet. Im Pufferbereich ist dementsprechend das Volumen auf 1,5, am Ende der Titration auf 3,0 des ursprünglichen Wertes gestiegen. Dieser Fehler wurde jedoch vernachlässigt. [Pufferpotential der Titration (a) + Endpotential der Titration (b) wird im folgenden mit (c) und Pufferpotential der Titration (b) + Endpotential der Titration (a) mit (d) bezeichnet.]

Tabelle 3. Direkt und indirekt ermittelte Potentialdifferenzen zwischen zwei Chloridlösungen in mV

Kombination	(a)	(b)	(c)	(d)	Mittelw. (a) (b)	Mittelw. (c) (d)	Δ	Mittelw. (a) (b) (c) (d)
$\text{FeCl}_3\text{—Et}_4\text{NCl}$	650	680	630	670	665	650	+ 15	660
$\text{SbCl}_5\text{—Et}_4\text{NCl}$	480	620	480	620	550	550	0	550
$\text{ZnCl}_2\text{—Et}_4\text{NCl}$	170	430	—	365	300	365	— 65	330
$\text{PCl}_5\text{—Et}_4\text{NCl}$	260	380	360	430	320	395	— 75	360
$\text{TiCl}_4\text{—Et}_4\text{NCl}$	380	330	300	350	355	325	+ 30	340
$\text{AlCl}_3\text{—Et}_4\text{NCl}$	200	250	220	170	225	195	+ 30	210
$\text{HgCl}_2\text{—Et}_4\text{NCl}$	240	140	220	215	190	220	— 30	210
$\text{BCl}_3\text{—Et}_4\text{NCl}$	240	150	260	180	195	220	— 25	210
$\text{AlCl}_3\text{—SbCl}_5$	380	240	350	300	310	345	— 35	330
$\text{TiCl}_4\text{—SbCl}_5$	270	270	270	280	270	325	— 55	300
$\text{PCl}_5\text{—SbCl}_5$	—	100	110	220	100	105	— 65	100
$\text{HgCl}_2\text{—SbCl}_5$	470	760	290	530	615	440	+ 175	520
$\text{BCl}_3\text{—SbCl}_5$	290	300	280	340	295	310	— 15	300
$\text{AlCl}_3\text{—FeCl}_3$	450	440	460	460	445	460	— 15	450
$\text{TiCl}_4\text{—FeCl}_3$	440	490	510	520	465	515	— 50	490
$\text{ZnCl}_2\text{—FeCl}_3$	460	340	340	340	410	340	+ 70	370
$\text{PCl}_5\text{—FeCl}_3$	220	120	80	80	170	80	+ 90	130
$\text{BCl}_3\text{—FeCl}_3$	210	—	—	—	—	—	—	240

Tab. 3 zeigt annähernde Übereinstimmung der direkt und indirekt gewonnenen Ergebnisse für den Potentialabstand zwischen zwei Chloriden. Vergleicht man die Mittelwerte von (a) und (b) mit den Mittelwerten von (c) und (d) als Maß für die Stabilität des Elektrodenvorganges während der Titration,

so ergeben sich mit einer Ausnahme Differenzen von weniger als 90 mV. Dabei sind die Differenzen wechselnd positiv und negativ, und heben sich im Durchschnitt gegenseitig auf (Streufehler). Daraus folgt, daß grundsätzlich die Elektrodenvorgänge während der Titration unverändert bleiben.

6. Addition der Potentialabstände der Säure- und Basentitration eines Chlorides. Die Reversibilität der Elektroden sagt noch nichts über die Natur der potentialbestimmenden Ionen aus. Die hier verwendeten Chloride C haben große Unterschiede hinsichtlich ihrer Donor- und Akzeptorstärken gegenüber Chloridionen, wie aus verschiedenen anderen Untersuchungen hervorgeht. Die Chloridionenaktivität in Lösungen solcher Chloride sollte deshalb zwischen der von Et_4NCl einerseits und FeCl_3 bzw. SbCl_5 andererseits stehen. Dann müßten sich die Potentialabstände der Ketten AC und CD zur Kette AD ergänzen. Wenn die für verschiedene Chloride C auf diese Weise gewonnenen Werte für AD mit den direkt ermittelten Werten AD gut übereinstimmen, so ist das ein Beweis dafür, daß die Elektroden auf Ionen ansprechen, deren Aktivität in der Lösung in der Reihe A—C—D oder D—C—A abgestuft sind. Dafür kommen aber bei Chloriden nur Chloridionen in Frage.

Tabelle 4. Vergleich der Summen der Potentialabstände CD + CA mit DA

Kombination	mV	Aufgerund. halbe Diff. $ \text{AD} - \frac{1}{2}(\text{CA} + \text{DC})$	Kombination	mV	Aufgerund. halbe Diff. $ \text{AD} - \frac{1}{2}(\text{CA} + \text{CD})$
$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{FeCl}_3$	660	—	$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{SbCl}_5$	550	—
$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3$	660	0	$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{AlCl}_3 - \text{SbCl}_5$	540	5
$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{TiCl}_4 - \text{FeCl}_3$	830	— 90	$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{TiCl}_4 - \text{SbCl}_5$	640	— 50
$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{ZnCl}_2 - \text{FeCl}_3$	700	— 20	$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{HgCl}_2 - \text{SbCl}_5$	730	— 90
$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{PCl}_5 - \text{FeCl}_3$	490	+ 90	$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{PCl}_5 - \text{SbCl}_5$	460	+ 50
$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{BCl}_3 - \text{FeCl}_3$	420	+ 120	$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{BCl}_3 - \text{SbCl}_5$	510	+ 20
<i>Durchschnitt</i>			<i>Durchschnitt</i>		
$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{C} - \text{FeCl}_3$	620	+ 20	$\text{Et}_4\text{NCl} - \text{C} - \text{SbCl}_5$	570	— 10

In Tab. 4 sind die Ergebnisse dieses Vergleiches angeführt. Die Summen zeigen zwar im einzelnen bedeutende Abweichungen bis zu ± 200 mV; es handelt sich dabei jedoch um Kombinationen von drei Einzelwerten, so daß die Einzelfehler wesentlich geringer sein dürften. Außerdem sind gerade die einen Lösungen gegen geringe Verunreinigungen sehr empfindlich. Die Fehler streuen gleichmäßig in beide Richtungen, die Durchschnittsabweichungen von den Potentialabständen A—D ist praktisch Null. Die Ketten A—C und D—C ergänzen sich also befriedigend auf A—D, die Chloridionenaktivitäten der amphoteren Chloride C liegen zwischen A und D. Damit ist die Rolle der Chloridionen als potentialbestimmende Ionen wahrscheinlich gemacht und die Anfangs- und Pufferpotentiale können zur Bestimmung von Donor- und Akzeptorskalen verwendet werden. Allerdings muß bei jeder Einzelmessung mit einem Fehler von ± 50 bis ± 100 mV gerechnet werden.

7. Eine weitere Möglichkeit für die Prüfung der Frage, ob die Molybdänelektroden in PhPOCl_2 auf die Chloridionen-Aktivitäten ansprechen,

ist ein Vergleich der potentiometrisch und photometrisch gewonnenen Donorstärken gegenüber FeCl_3 . Dieser wird im nächsten Abschnitt durchgeführt und zeigt gute Übereinstimmung.

8. Elektroden, die in gleich konzentrierte Lösungen von entweder Et_4NCl oder FeCl_3 eintauchen, zeigen zu Beginn Potentialdifferenzen bis 150 mV, die jedoch innerhalb von höchstens 1 Stde. auf einige mV absinken.

9. Konzentrationsketten zwischen Et_4NCl bzw. FeCl_3 -Lösungen verschiedener Konzentration innerhalb 10^{-1} und 10^{-3} Mol/l zeigen nicht das erwartete Verhalten. Die $\Delta E - \Delta \log c$ Kurven sind zwar über große Bereiche von $\Delta \log c$ linear, besitzen jedoch beträchtliche Ordinatenschnitte und wechselnde Steigungen, die durchwegs zu groß sind.

Aus der kritischen Prüfung der Titrationsergebnisse folgt, daß die Molybdänelektroden auf die Chloridionenaktivität reversibel ansprechen dürften, allerdings kaum in Form einer einfachen Elektrode zweiter Art Metall-Metallchlorid. Es zeigt sich bei formaler Analyse ein Grundpotential, dem als Fehler ein richtungsmäßig gebundenes Zusatzpotential verschiedener Größe überlagert ist. Die Ermittlung der Fehlergrenzen ergab, daß bei Einzelergebnissen mit Fehlern zwischen ± 50 und ± 100 mV zu rechnen ist. Möglicherweise spielt der polymere Charakter der Chloride eine Rolle. Eine exakte quantitative Auswertung ist daher nicht möglich, wohl aber eine halbquantitative Angabe über Reihung von Chloridionenaktivitäten, Dissoziationskonstanten sowie Donor- und Akzeptorstärken der Chloride. Mit Sicherheit richtig sind die qualitativen Angaben über das Reaktionsverhältnis, d. h. die Zahl der ausgetauschten Chloridionen.

Reaktionsverhältnis

BCl_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_3 , PCl_5 und SbCl_5 nehmen je ein Chloridion auf, ZnCl_2 , TiCl_4 und SnCl_4 können entweder 1 Chloridion unter Bildung von löslichen, oder 2 Chloridionen unter Bildung von unlöslichen Chlorometallaten addieren. Beim HgCl_2 konnte nur die Aufnahme eines Chloridions nachgewiesen werden, was aber möglicherweise auf die Unempfindlichkeit der Methode zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist dabei, daß weder die Dichloride, noch die Trichloride über die Koordinationszahl 4 hinaus Chloridionen bei negativer Ladung des Ions addieren und daß die ungeradzahlig koordinierten einfach negativ geladenen Ionen löslich sind, im Gegensatz zu den geradzahlig koordinierten, zweifach negativ geladenen Chloridionen.

Die Referenzakzeptoren FeCl_3 , SbCl_5 konnten selbst nicht auf ihre Donoreigenschaften geprüft werden. Auch beim HgCl_2 und SbCl_3 konnte potentiometrisch keine Chloridionenabgabe nachgewiesen werden. BCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 und PCl_5 geben ein Chloridion ab. Beim ZnCl_2 konnte potentiometrisch die Abgabe nur eines Chloridions, beim AlCl_3 die gleichzeitige Abgabe von 2 Chloridionen nachgewiesen werden. Die beiden ersten

Chloridionen des AlCl_3 sind also gleichwertig und vom dritten verschieden. Alle Chloroniumchloroferrate und -chloroantimonate sind gut löslich.

Natur der Reaktionsprodukte

Über die Natur der Reaktionsprodukte lassen sich durch die potentiometrische Methode keine Aussagen machen. Bei den Alkalichlorometallaten sollte es sich ähnlich wie in POCl_3 um monomere Ionendipole handeln. Bei den Chloroniumchloroferraten läßt sich photometrisch das Vorhandensein von $[\text{FeCl}_4]$ -Ionen zeigen, ähnlich wie $[\text{SbCl}_6]$ -Ionen bei Chloroantimonaten vorliegen dürften. Dagegen dürften die Chloroniumionen teilweise assoziiert und solvatisiert vorliegen, da sie unverhältnismäßig gut löslich sind.

Donor- und Akzeptorstärken

Zur Untersuchung der Donor- und Akzeptorstärken, d. h. des Ausmaßes der Chloridionenübergänge zwischen den amphoteren Chloriden und Chloridionendonoren bzw. -akzeptoren lassen sich zwei Methoden heranziehen:

1. Vergleich der Pufferpotentiale der Titrationen $\text{C-Et}_4\text{NCl}$ und C-FeCl_3 bzw. C-SbCl_5 . Die Reihung der Pufferpotentiale stellt ein Maß für die Reihung der Dissoziationskonstanten der Chloride bzw. Chlorometallate dar.

2. Vergleich der gemittelten Potentialabstände der reinen Chloride von Et_4NCl . Diese sind ein Maß für die Reihung der Chloridionenaktivität. Zu ihrer Berechnung werden die halben Differenzen $\frac{1}{2}[(\text{AD}) - (\text{AC} + \text{CD})]$ addiert.

In Tab. 5 sind die Werte der Pufferpotentiale und mittleren Potentialabstände zusammengestellt.

Donorstärken: Hier ist vor allem die Skala der potentiometrischen Titrationen mit FeCl_3 von Interesse, da durch die photometrischen Messungen an FeCl_3 -Lösungen eine genaue und qualitativ eindeutige Vergleichsskala zur Verfügung steht¹. Die Skala der Pufferpotentiale $\text{Et}_4\text{NCl} > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{ZnCl}_2 > \text{PCl}_5 > \text{BCl}_3 \geq \text{HgCl}_2$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit den photometrisch gewonnenen Ergebnissen $\text{Et}_4\text{NCl} > \text{AlCl}_3 \geq \text{TiCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{ZnCl}_2 > \text{BCl}_3 \sim \text{SnCl}_4 > \text{HgCl}_2$. Der einzige Unterschied ist die Stellung des PCl_5 , für das sich bei den photometrischen Messungen eine größere Chloridionen-donorstärke als für das ZnCl_2 ergab. Da bei den potentiometrischen Messungen eine Verfärbung der PCl_5 -Lösungen beobachtet wurde, ist Zersetzung oder Reaktion mit den Molybdänelektroden möglich. Bei den Titrationen mit SbCl_5 ergibt sich ergänzend dazu eine Position des SnCl_4 und SbCl_3 nach dem AlCl_3 und TiCl_4 . Die Stellung des HgCl_2 zwischen AlCl_3 und TiCl_4 ist sicher nicht richtig. Die Titration des HgCl_2 ist überhaupt schlecht reproduzierbar.

Tabelle 5. Pufferpotentiale bei Titrationen mit Et_4NCl , FeCl_3 , SbCl_5 , gemittelte Potentialabstände der Chloride von Et_4NCl und photometrisch bestimmte Umsatzgrade mit FeCl_3

Chlorid	Pufferpotential bei Titrationen mit Et_4NCl TiCl_4 SbCl_5	Gemittelte Potentialabstände von Et_4NCl *	Photometrisch bestimmte halbe Umsatzgrade mit FeCl_3
Et_4NCl	— 830 460	0	0,49
ZnCl_2	120 200 —	280	0,32
HgCl_2	290 — 30	—	(0,15)
BCl_3	310 120 230	330, 230	0,21
AlCl_3	200 730 250	210	0,43
FeCl_3	600 — —	660	—
SbCl_3	120 — 120	—	(0,9)
TiCl_4	260 360 170	250, 300	0,42
SnCl_4	350 — 140	—	0,21
SbCl_5	470 — —	550	—
PCl_5	240 190 —	450, 410	0,38

* Bei Chloriden, die sowohl mit FeCl_3 , als auch SbCl_5 als Akzeptoren titriert wurden, sind die mittleren Potentialabstände aus beiden Titrationen einzeln ermittelt und nebeneinander angeschrieben.

Akzeptorstärken: Die photometrischen Ergebnisse der vorangegangenen Arbeit¹ zeigen eine starke Akzeptorüberlegenheit von FeCl_3 und SbCl_5 gegenüber allen anderen untersuchten Chloriden. Auch bei den potentiometrischen Titrationen mit Et_4NCl liegen die Pufferpotentiale von SnCl_4 , BCl_3 , HgCl_2 , TiCl_4 , PCl_5 und AlCl_3 innerhalb 150 mV sehr nahe beisammen. Nur beim SbCl_5 und beim FeCl_3 liegen die Pufferpotentiale wesentlich höher, beim ZnCl_2 wesentlich niedriger. Die potentiometrisch gewonnene Reihe ist $\text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 \gg \text{SnCl}_4 \geq \text{BCl}_3 \geq \text{HgCl}_2 \sim \text{PCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{ZnCl}_2$.

Chloridionenaktivitäten: Die Skala der Chloridionenaktivitäten in 0,1 m Lösungen ist $\text{Et}_4\text{NCl} > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4$, $\text{BCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{PCl}_5 > \text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3$. Auch hier ist die Stellung des PCl_5 wahrscheinlich unrichtig. Auffällig ist weiter die Ähnlichkeit zwischen TiCl_4 und BCl_3 . Die Aktivitätsskala, in der ja eine Überlagerung der Chloridionendonor- und -akzeptorfunktion zum Ausdruck kommt, zeigt eine den Donoreigenschaften sehr ähnliche Reihung. Das ist teils darauf zurückzuführen, daß Donor- und Akzeptorstärken in einigen Fällen eine reziproke Reihung aufweisen, teils daß die Konstanten der Chloridionenabgabe der Chloride größer und stärker differenziert sind als die entsprechenden Konstanten der Chlorometallate.

Für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen danken wir der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika; den Victor Chemical Works, Chicago Heights, USA für die Überlassung des Phenylphosphoroxychlorids.