

Wirtspflanze geschieht möglicherweise auf der Stufe der RNS. Weitere Arbeiten werden nötig sein, um diese Arbeitshypothese im einzelnen zu stützen. Insbesondere bleibt der feinere chemische Mechanismus der RNS-Entstehung und die Art, wie die entstandene RNS das Protein erzeugt, noch offen. Unsere rasch fortschreitenden Kenntnisse über die Biosynthese der Proteine lassen aber hoffen, daß wir auch über diese Fragen bald nähere Auskunft erhalten können.

Ähnliche Versuche, wie sie hier für das Tabakmosaikvirus beschrieben sind, sind auch bei den RNS-haltigen tierpathogenen Viren ausgeführt worden, so daß möglicherweise das für das TMV entwickelte Schema eine allgemeinere Geltung besitzt. Komplizierter liegen die Verhältnisse in den Fällen, in denen wir es nicht mit einem einzigen Hüll-

protein zu tun haben, sondern verschiedene Eiweißkomponenten in einem Virus vorkommen. Untersuchungen von Schäfer^{42, 43}) und Mitarbeitern zeigen, daß ein bestimmtes Nucleoprotein bereits im Kern gebildet wird, ein anderes Protein im Cytoplasma und daß die verschiedenen Komponenten dann in der Nähe der Zellmembran zu einem vollständigen Virus vereinigt werden. Die Synthese eines Virusproteins ist ein besonders übersichtliches Beispiel der Bildung eines spezifischen Proteins in der Zelle. Die in der Virusforschung erarbeiteten Ergebnisse dürften nicht nur für die Kenntnis der Viruserkrankheiten, sondern ganz allgemein für die Grundlagen der Biologie von Bedeutung sein.

Eingegangen am 11. Oktober 1958 [A 913]

⁴²) P. M. Breitenfeld u. W. Schäfer, *Virology* 4, 328 [1957].
⁴³) W. Schäfer, *Nova Acta Leopoldina* 79, 38 [1957].

Koordinationserscheinungen in Elektrolytlösungen von Halogeniden und Oxyhalogeniden

Von Prof. Dr. techn. et phil. V. GUTMANN und cand. phil. M. BAAZ

Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der T. H. Wien

Zahlreiche Reaktionen, die in Lösungen von Halogeniden und Oxyhalogeniden zur Bildung von Komplexverbindungen führen, werden auf Halogenid-Ionen-Übergänge zurückgeführt. In den Lösungen wird die Bildung von Halogenid-Brücken angenommen. In Oxyhalogenid-Systemen tritt eine weitere Koordinationsmöglichkeit durch die Gegenwart von Sauerstoff hinzu. Die Konkurrenz der beiden Koordinationsgleichgewichte ist vermutlich für das verschiedene Verhalten von sauren und basischen Lösungen verantwortlich. Vor allem in konzentrierten Lösungen spielt auch die Assoziation der Metallchloride eine Rolle.

1. Einleitung

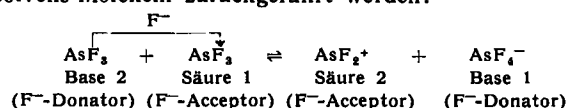
In den letzten Jahren wurden unsere Kenntnisse über Umsetzungen in nicht-wässrigen Elektrolytsystemen durch Einbeziehung von Halogeniden und Oxyhalogeniden als Lösungsmittel beachtlich vermehrt¹⁻⁵). Im Vordergrund der Untersuchungen standen dabei präparative Gesichtspunkte sowie die Behandlung von sog. Säure-Basen-Reaktionen. Letztere wurden analog zu Protonen-Übergängen in Wasser und anderen protonen-haltigen Lösungsmitteln in Form von Halogenidionen-Übergängen dargestellt⁶). In Erweiterung der Brönstedtschen Säure-Base-Definition wurde als Säure ein Anionen-Acceptor und als Base ein Anionen-Donator in diesen Lösungssystemen bezeichnet⁶). Je nach der Natur des übergehenden Ions kann von fluoridotropen, chloridotropen oder bromidotropen Solvosystemen gesprochen werden.

Bekanntlich werden in Wasser sowohl die Protonen-Übergänge, als auch die Koordinationsverhältnisse weitgehend durch den tetraedrischen Aufbau des Lösungsmittels bestimmt, der über Wasserstoff-Brücken zustande kommt. In Elektrolytlösungen hängen die Koordinationsverhältnisse in hohem Maße von der Gegenwart von Komplexbildnern und den gegenseitigen Konzentrationsverhältnissen ab.

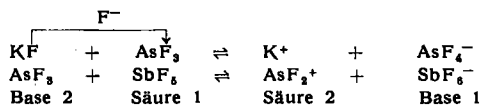
Hier soll der gegenwärtige Stand der Kenntnisse über Koordinationsverhältnisse in Lösungen solcher Halogenide und Oxyhalogenide erörtert werden, die als ionisierende Lösungsmittel fungieren.

2. Koordinationserscheinungen in Fluoriden

Woolf und Greenwood⁷) haben Arsen(III)-fluorid als ionisierendes Lösungsmittel erkannt. Die in geringem Maße im reinen Solvens eintretende Bildung von Solvens-Ionen kann auf Fluoridionen-Übergänge zwischen (amphoteren) Solvens-Molekeln zurückgeführt werden:



Als guter Fluoridionen-Donator gegenüber dem Solvens fungiert z. B. Kaliumfluorid als Base (die Verbindung KAsF₄ kann aus den Lösungen gewonnen werden), während Antimon(V)-fluorid unter Aufnahme von Fluorid-Ionen das Hexafluoroantimonat-Ion bildet (saure Funktion).



Derartige Fluorid-Übergänge werden um so leichter eintreten, je geringer die damit verbundenen strukturellen Änderungen sind. Auf Grund des Raman-Spektrums stellt die Arsen(III)-fluorid-Molekel eine regelmäßige Pyramide dar⁸), die auch als Tetraeder beschrieben werden kann, dessen vierte Ecke durch das einsame Elektronenpaar besetzt ist. Es ist möglich, daß zwei Arsen(III)-fluorid-Molekeln derart zusammentreten, daß nach Errichtung einer Fluor-Brücke eine trigonal bipyramidale Struktureinheit erkennbar wird, in der eine der drei äquatorialen Positionen durch das einsame Elektronenpaar eingenommen

¹) H. J. Emeléus, *Fortschr. chem. Forsch.* 2, 609 [1953].

²) V. Gutmann, *Svensk kem. Tidskr.* 68, 1 [1956].

³) G. Jander u. J. Weis, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 61, 1275 [1957].

⁴) G. Jander u. W. Zschäge, *Z. anorg. allg. Chem.* 272, 53 [1953].

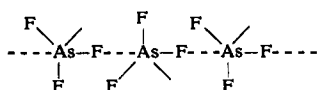
⁵) H. Spandau u. V. Gutmann, *diese Ztschr.* 64, 93 [1952].

⁶) V. Gutmann u. I. Lindqvist, *Z. physik. Chem.* 203, 250 [1954].

⁷) A. A. Woolf u. N. N. Greenwood, *J. chem. Soc. [London]* 1950, 2250.

⁸) D. M. Yost u. J. E. Sherborne, *J. chem. Physics* 2, 125 [1935].

wird. Sodann kann es zur Lösung einer As-F-Bindung kommen, so daß AsF_2^+ und AsF_4^- -Ionen entstehen.

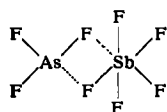


Das AsF_2^+ -Ion ist möglicherweise über Fluor-Brücken mit AsF_3 -Molekeln verbunden, also durch Solvation in der Lösung stabilisiert. Es sind noch keine Verbindungen bekannt, die dieses Ion im festen Zustand enthalten könnten. Hingegen kann Kaliumtetrafluoroarsenat(III) aus den Lösungen des Kaliumfluorids in Arsen(III)-fluorid erhalten werden⁷⁾. Das Anion ist isoelektronisch mit Selen(IV)-fluorid und demnach vermutlich trigonal bipyramidal gebaut⁹⁾. Diese Struktur wäre nach Errichtung einer Fluor-Brücke schon in der Flüssigkeit vorgegeben.

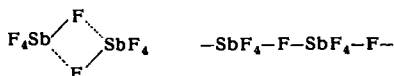
Die Methode der kernmagnetischen Resonanz, die wertvolle Aufschlüsse über Koordinationserscheinungen in flüssiger Phase, namentlich bei Wasserstoff und Fluor als Liganden zu erbringen vermag, wurde von *Muttieties* und *Phillips*⁹⁾ zum Studium von Systemen mit Arsen(III)-fluorid herangezogen.

In den Systemen Alkalifluorid-Arsen(III)-fluorid zeigte das ^{19}F -magnetische Resonanzspektrum eine einzige, vom Arsen(III)-fluorid verschiedene Bande. Aus der Abwesenheit weiterer Banden und der Konzentrationsabhängigkeit der aufgefundenen konnte geschlossen werden, daß ununterbrochen Fluorid-Austausch in den Lösungen stattfindet⁹⁾. Ähnliche Verhältnisse wurden in der Kaliumtetrafluoroarsenat(III)-Schmelze angetroffen.

Auch das ^{19}F -magnetische Resonanzspektrum der Lösungen des Antimon(V)-fluorids in Arsen(III)-fluorid besteht aus einer einzigen Bande, deren Lage konzentrationsabhängig und verschieden von denen der reinen Komponenten ist. Auch hier wird Fluorid-Austausch angenommen, und Brückenbindungen werden für die nicht dissoziierten Lösungsanteile vorgeschlagen, da eine einfache Koordinationsverbindung SbF_5AsF_3 bei der Dissoziation nicht AsF_2^+ und SbF_6^- -Ionen geben könnte. Dadurch erhält Arsen eine Koordinationszahl von 4 und Antimon eine solche von 6.



Entsprechende Untersuchungen haben gezeigt¹⁰⁾, daß auch in flüssigem Antimon(V)-fluorid Fluorid-Brücken vorliegen, wodurch Antimon seine Koordinationszahl auf 6 erhöht. Dabei kann es sich entweder um dimere Einheiten (Fluor-Doppelbrücke) oder um Ketten (Fluor-Einfachbrücke) handeln.

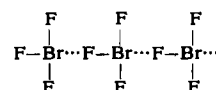


Es ist wahrscheinlich, daß Fluor-Brücken auch in Brom(III)-fluorid und seinen Lösungen vorliegen, das ein ausgezeichnetes ionisierendes Lösungsmittel für Fluoride ist^{11,12)} und dessen Eigenleitfähigkeit auf folgendes Gleichgewicht zurückgeführt wird¹¹⁾:



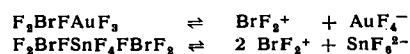
Messungen der Elektronenbeugung zeigen für die Brom(III)-fluorid-Molekel eine pyramidale Struktur an¹³⁾, doch besitzt sie nach neueren Untersuchungen die zufolge der Anwesenheit von zwei einsamen Elektronenpaaren wahr-

scheinlichere ebene T-Konfiguration^{14,15)}. Für das BrF_4^- -Ion hat *Sharpe*¹⁶⁾ eine ebene quadratische Struktur vorausgesagt. Die Ergebnisse der vorläufigen Röntgenuntersuchung der Verbindung KBrF_4 , die aus Kaliumfluorid-Lösungen in Bromtrifluorid erhalten wird¹⁷⁾, lassen sowohl diese Struktur¹⁸⁾, als auch die weniger wahrscheinliche tetraedrische¹⁹⁾ als möglich erscheinen²⁰⁾. Bei einer ebenen T-Struktur des Bromtrifluorids und einer quadratisch ebenen des Tetrafluorobromat(III)-Ions ist die Ausbildung von Fluor-Brücken im reinen Solvens ohne tiefgreifende strukturelle Veränderungen möglich, wodurch die Assoziation des reinen Solvens¹⁵⁾ ihre strukturelle Deutung findet:



Das BrF_2^+ -Ion sollte sodann gewinkelt gebaut sein²¹⁾ und ist möglicherweise in der Lösung durch Solvation (Fluoridbrücken) stabilisiert.

Aus den Lösungen zahlreicher Fluoride können Verbindungen mit Bromtrifluorid isoliert werden, z. B. BrF_2AuF_4 ²²⁾, $(\text{BrF}_2)_2\text{SnF}_6$ ¹¹⁾, BrF_2SbF_6 ¹¹⁾, BrF_2NbF_6 ²³⁾, $(\text{BrF}_2)_2\text{PtF}_6$ ²⁴⁾ oder BrF_2RuF_6 ²⁵⁾, die auf Grund ihres Reaktionsverhaltens in Lösung von Bromtrifluorid formuliert werden. Obgleich die mögliche Rolle von Fluor-Brücken keinesfalls überschätzt werden soll, muß, solange keine strukturellen Untersuchungsergebnisse vorliegen, auch an die Möglichkeit gedacht werden, daß solche auch in den festen Stoffen vorliegen könnten. Diese könnten in Lösung von Bromtrifluorid unter Beibehaltung der Koordinationszahlen des Metallions gelöst werden:

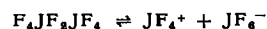


Umsetzungen mit Basen (Fluoridionen-Donatoren) haben z. T. zu bis dahin unbekannten Fluorokomplexen geführt. Auf diese Weise wurden Hexafluorovanadat²⁶⁾ und Hexafluororuthenat(V)²⁵⁾ erstmalig erhalten. Auch Schwefeltrioxyd lagert ein Fluorid-Ion unter Bildung des Fluorosulfonat-Ions an (saure Funktion)²⁷⁾.

Es ist möglich, daß die Koordinationszahl 5 in dem von *Sharpe* und *Woolf*²⁸⁾ aus Bromtrifluorid-Lösungen isolierten Pentafluoromanganat(IV) vorliegt. Höhere Koordinationszahlen als 6 werden in Bromtrifluorid-Lösungen nicht beobachtet. Z. B. reagiert Molybdän(VI)-fluorid nicht mit Basen.

Zu den in Bromtrifluorid beständigen Kationen gehören neben denjenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle das Nitrosonium-Ion^{28,29)} und das Nitronium-Ion²⁷⁾. Die Darstellung entsprechender Fluorokomplexe gelingt aus den sauren Metallfluoriden und Nitrosylfluorid, bzw. Nitrylfluorid in Lösung von Brom(III)-fluorid.

Auch in Lösungen von Jodpentafluorid wurden Ionenreaktionen beobachtet, die Fluorid-Brücken vermuten lassen.



¹⁴⁾ M. T. Rogers, R. D. Pruett u. J. L. Speirs, J. Amer. chem. Soc. 77, 5280 [1955].

¹⁵⁾ a) H. H. Claassen, B. Weinstock u. J. G. Malm, J. chem. Physics 28, 285 [1958]; — b) D. W. Magnuson, ebenda 27, 223 [1957]; — c) R. D. Burbank u. F. N. Bensey, ebenda 27, 982 [1957].

¹⁶⁾ A. G. Sharpe, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 4, 115 [1950].

¹⁷⁾ A. G. Sharpe u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] 1948, 2135.

¹⁸⁾ W. G. Sly u. R. E. Marsh, Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 378 [1957].

¹⁹⁾ S. Siegel, ebenda 9, 493 [1956].

²⁰⁾ S. Siegel, ebenda 10, 380 [1957].

²¹⁾ E. Fessenden, J. chem. Educat. 135, 619 [1951].

²²⁾ A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1949, 2901.

²³⁾ V. Gutmann u. H. J. Emeléus, ebenda 1950, 1046.

²⁴⁾ A. G. Sharpe, ebenda 1950, 3444.

²⁵⁾ A. Hepworth, R. D. Peacock u. P. L. Robinson, ebenda 1954, 1197.

²⁶⁾ H. J. Emeléus u. V. Gutmann, ebenda 1949, 2979.

²⁷⁾ A. A. Woolf u. H. J. Emeléus, ebenda 1950, 1050.

²⁸⁾ A. G. Sharpe u. A. A. Woolf, ebenda 1950, 798.

²⁹⁾ A. A. Woolf, ebenda 1950, 1053.

⁹⁾ E. L. Muttieties u. W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 79, 3686 [1957].

¹⁰⁾ E. L. Muttieties u. W. D. Phillips, ebenda 79, 322 [1957].

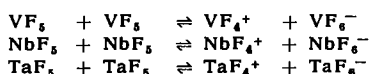
¹¹⁾ A. A. Woolf u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] 1949, 2865.

¹²⁾ V. Gutmann, diese Ztschr. 62, 312 [1950].

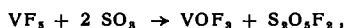
¹³⁾ M. T. Rogers, A. L. Wahrhaftig u. V. Schomaker, Abstr. 111th Meeting of the Amer. chem. Soc., ref. bei E. Fessenden²¹⁾.

Ähnlich wie mit Arsen(III)-fluorid wurden Verbindungen des Solvens mit Kaliumfluorid³⁰⁾ und Antimon(V)-fluorid³¹⁾ erhalten, d. i. KJF_6 und JF_4SbF_6 .

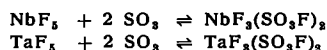
Zu den fluoridotropen Solvosystemen gehören ferner die Pentafluoride des Vanadins^{32, 33)}, Niobs^{33, 34)} und Tantal^{33, 34)}.



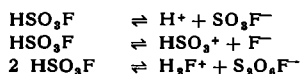
Während die Hexafluorometallat-Anionen in zahlreichen Verbindungen enthalten sind, wurden bisher keine Verbindungen beschrieben, die das Solvens-Kation enthalten könnten. Während Vanadin(V)-fluorid mit Schwefeltrioxyd zu Vanadinoxyfluorid und Pyrosulfurylfluorid umgesetzt wird



entstehen aus den Pentafluoriden des Niobs und Tantal viscose Verbindungen, die als Fluorsulfonate aufgefaßt werden können:



Als weiteres Lösungsmittel ist in dieser Gruppe die Fluorsulfonsäure zu nennen^{35, 36)}, bei der die Koordinationsverhältnisse noch recht unklar erscheinen. Zur Erklärung der Eigenleitfähigkeit des reinen Solvens werden mehrere Gleichgewichte in Betracht gezogen:



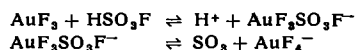
Das Vorherrschen des ersten Gleichgewichtes ergibt sich z. B. aus der Neutralisation von Pyridinium-fluorsulfonat mit Antimon(V)-fluorid. Das $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}^-$ -Ion wurde im instabilen Kaliumsalz vermutet, das aus Schwefeltrioxyd und Kaliumfluorsulfonat entsteht³⁷⁾.

Protonen-Donatoren (z. B. Perchlorsäure) üben in diesem Solvens keine sauren Funktionen aus, wohl aber Fluoridionen-Acceptoren, so daß, ähnlich wie in wasserfreiem Fluorwasserstoff^{2, 38-41)} Fluoridionen-Übergänge stattfinden.

Gold(III)-fluorid, Tantal(V)-fluorid und Platin(IV)-fluorid, nicht aber Perchlorsäure, fungieren als Säuren und Arsen(III)-fluorid, Antimon(III)-fluorid, Brom(III)-fluorid und Jod(V)-fluorid als Basen im Solvosystem Fluorsulfonsäure.

Als besonders bemerkenswert erscheint die abnormal hohe Beweglichkeit des Solvens-Anions, das durch bevorzugt erfolgende Fluoridionen-Übergänge erklärbar ist³⁶⁾. Dies kann als Hinweis für die Möglichkeit der Bildung von Fluorid-Brücken in diesem Solvens erachtet werden.

Während erwiesen ist, daß saure Fluoride bei Zusatz von Fluorid-Ionen zu Fluor-Komplexen reagieren, sind die Koordinationsverhältnisse in sauren Lösungen unklar. Es steht nicht einmal fest, ob die Lösungen Schwefeltrioxyd enthalten oder nicht:

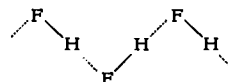


Die Umsetzung von Zirkonium(IV)-chlorid führt zu $\text{ZrF}_3(\text{SO}_3\text{F})$, während mit Titan(IV)-chlorid, Tantal(V)-chlorid und Antimon(V)-chlorid $\text{TiCl}_2(\text{SO}_3\text{F})_2$, $\text{TaCl}_3(\text{SO}_3\text{F})_2$ und $\text{SbCl}_4(\text{SO}_3\text{F})$ entstehen⁴²⁾.

Für die Komplexchemie des Fluors ist vor allem der wasserfreie Fluorwasserstoff ein wichtiges Lösungsmittel. Ähnlich wie in Fluorsulfonsäure kommen Säure-Base-Reaktionen in seinen Lösungen nicht durch Protonenübergänge, sondern durch Fluoridionen-Übergänge zustande^{38, 39, 41)}.



Die Kettenstruktur des flüssigen Fluorwasserstoffes kann durch Fluorid-Brücken zwischen den Wasserstoff-Atomen beschrieben werden²⁾.

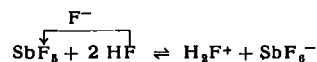


Verbindungen, die das Solvens-Kation enthalten, sind nicht bekannt, nachdem die Existenz von $[\text{H}_2\text{F}][\text{ClO}_4]$ und $[\text{H}_2\text{F}][\text{BF}_4]$ widerlegt wurde^{43, 44)}. Auch das früher als $[\text{H}_2\text{F}][\text{BF}_2(\text{OH})_2]$ formulierte Dihydrat des Bortrifluorids⁴⁵⁾ ist richtiger als $[\text{H}_3\text{O}][\text{BF}_3\text{OH}]^-$ wiederzugeben^{46, 47)}.

Selbst sehr starke Protonensäuren wie Salpetersäure oder Schwefelsäure fungieren in wasserfreiem Fluorwasserstoff als Basen^{48, 49)}:



Hingegen reagieren Antimon(V)-fluorid⁴⁰⁾, Arsen(V)-fluorid⁴⁰⁾, Bor(III)-fluorid³⁹⁾ und Zinn(IV)-fluorid⁴¹⁾ wie relativ starke Säuren (etwa entsprechend der Acidität von Essigsäure in Wasser) und eine große Anzahl weiterer Fluoride als schwache Säuren^{50, 51)}:



NaSbF_6 ist in Fluorwasserstoff schwer löslich, ähnlich wie $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ in Wasser.

Durch Neutralisationsreaktionen werden Fluor-Komplexe erhalten, von denen solche der möglichen Zusammensetzung AgTeF_7 oder BaTeF_8 bemerkenswert erscheinen⁵⁰⁾. Auf ihre Bildung wurde auf Grund einer gravimetrischen Untersuchung geschlossen, analytische Daten liegen jedoch nicht vor. Hingegen findet keine Komplexbildung mit Chlortrifluorid statt⁵²⁾. Weitere komplexchemische Studien in Lösungen von wasserfreiem Fluorwasserstoff haben Clifford und Sargent⁵³⁾ ausgeführt.

3. Koordinationserscheinungen in Chloriden

Unter den Chloriden erwiesen sich Jodmonochlorid⁵⁴⁾, Arsen(III)-chlorid⁵⁴⁾ und Antimon(III)-chlorid⁵⁵⁾ als ionisierende Lösungsmittel. Sowohl ihre Eigenionisation, als auch die in ihnen ablaufenden Ionenreaktionen können auf Chloridionen-Übergänge zurückgeführt werden^{2, 54)}. Während physikochemische Messungen in Fluoriden

³⁰⁾ H. J. Emeléus u. A. G. Sharpe, ebenda 1949, 2206.

³¹⁾ A. A. Woolf, ebenda 1950, 3678.

³²⁾ H. C. Clark u. H. J. Emeléus, ebenda 1957, 2119.

³³⁾ H. C. Clark u. H. J. Emeléus, ebenda 1958, 190.

³⁴⁾ F. Fairbrother, W. C. Frith u. A. A. Woolf, ebenda 1954, 1031.

³⁵⁾ A. A. Woolf, ebenda 1954, 2840.

³⁶⁾ A. A. Woolf, ebenda 1955, 433.

³⁷⁾ H. A. Lehmann u. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 272, 69 [1953].

³⁸⁾ A. A. Woolf, J. chem. Soc. [London] 1950, 3687.

³⁹⁾ M. Kilpatrick u. F. E. Luborsky, J. Amer. chem. Soc. 76, 5863, 5865 [1954].

⁴⁰⁾ L. F. Audrieth u. J. Kleinberg: Non-Aqueous Solvents, John Wiley and Sons, New York 1953.

⁴¹⁾ A. F. Clifford, H. C. Beachell u. W. M. Jack, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 57 [1957].

⁴²⁾ E. Hayek, J. Puschmann u. A. Czaloun, Mh. Chem. 85, 359 [1954].

⁴³⁾ G. Brauer u. H. Distler, Z. anorg. allg. Chem. 275, 157 [1954].

⁴⁴⁾ D. A. McCauley u. A. P. Lien, J. Amer. chem. Soc. 73, 2013 [1951].

⁴⁵⁾ F. J. Sowa, J. W. Kroeger u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 57, 454 [1935].

⁴⁶⁾ N. N. Greenwood u. R. Martin, J. chem. Soc. [London] 1951, 1915.

⁴⁷⁾ C. A. Wamser, J. Amer. chem. Soc. 73, 409 [1951].

⁴⁸⁾ K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 684 [1931].

⁴⁹⁾ K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, Z. physik. Chem. 146 A, 245 [1930].

⁵⁰⁾ A. F. Clifford u. A. G. Morris, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 71 [1957].

⁵¹⁾ A. F. Clifford u. S. Kongpricha, ebenda 5, 76 [1957].

⁵²⁾ M. T. Rogers, J. L. Speirs u. M. B. Panish, J. physik. Chem. 67, 366 [1957].

⁵³⁾ A. F. Clifford u. J. Sargent, J. Amer. chem. Soc. 79, 4041 [1957].

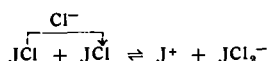
⁵⁴⁾ V. Gutmann, J. physik. Chem., im Druck.

⁵⁵⁾ G. Jander u. K. H. Swart, private Mitteilung.

meist auf große experimentelle Schwierigkeiten stoßen, sind in letzter Zeit entsprechende Untersuchungen in Chloriden ausgeführt worden. Andererseits kann die magnetische Kernresonanzmessung bei Chloriden nur unter ungleich größeren Schwierigkeiten zum Erfolg führen.

Potentiometrische Untersuchungen in Lösungen von Arsen(III)-chlorid⁵⁶⁾ haben gezeigt, daß die Chloridionen-Aktivität der Lösungen meßbar ist und durch einen p_{Cl^-} -Wert ausgedrückt werden kann⁵⁷⁾. Diesem kommt in Chloridolyt-Systemen eine ähnliche Bedeutung zu, wie dem p_{H^+} -Wert in Protolyt-Systemen.

α -Jodmonochlorid besteht im festen Zustand aus gegeneinander verdrehten Zick-Zack-Ketten⁵⁸⁾, in denen die Chlor-Atome als Brückenglieder zwischen Jod-Atomen angesehen werden können. Wahrscheinlich bleibt diese Kettenstruktur zum Teil in der Schmelze erhalten, deren Eigenleitfähigkeit⁵⁹⁾ in erster Linie folgendem Gleichgewicht zugeschrieben wird^{59, 60)}:



Das JCl_2^- -Ion ist im Kristall des Cäsiumdichloro-hypodjodits enthalten und gestreckt gebaut⁶¹⁾. Desgleichen wurde es in der Verbindung $[PCl_4][JCl_2]$ nachgewiesen⁶²⁾, die aus der Lösung des Phosphor(V)-chlorids in Jodmonochlorid gewonnen werden kann^{63, 64)}. Demnach entzieht das Solvens dem Phosphor(V)-chlorid Chlorid-Ionen, so daß tetraedrische PCl_4^+ und lineare JCl_2^- -Ionen entstehen. Letzteres ist in der Lösung wahrscheinlich weiter solvatisiert. Es wäre von Interesse die Struktur der Verbindung KJ_2Cl_3 und die möglichen Verbindungen zwischen Tetraalkyl-ammoniumchloriden und Jodmonochlorid kennenzulernen.

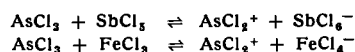
Der Formulierung der Aluminiumchlorid-Verbindung als $J^+AlCl_4^-$ liegen Ergebnisse von Überführungsmessungen in Nitrobenzol zugrunde⁶⁵⁾, wogegen spektrophotometrische Untersuchungen in Acetonitril⁶⁶⁾ die Anwesenheit von JCl_2^- -Einheiten zeigen.

Da Antimon(V)-chlorid als Säure fungiert und in das Hexachloroantimonat-Ion übergeht^{64, 67)}, ist es möglich, daß ein solvatisiertes J^+ -Kation in den Verbindungen der Zusammensetzung $SbCl_5(JCl)_2$ und $SbCl_5(JCl)_3$ ⁶⁸⁾ vorliegt, deren Strukturen unbekannt sind.

Die Verhältnisse in Arsen(III)-chlorid sind in struktureller Hinsicht vermutlich denen in Arsen(III)-fluorid sehr ähnlich⁶⁴⁾. Demnach sollte das $AsCl_4^-$ -Ion bipyramidal gebaut sein^{64, 67)}. Als weitere Hinweise für bevorzugte Chloridionen-Übergänge ist die hohe Überföhrungszahl des Solvensanions hervorzuheben⁶⁹⁾. Für seine weitere Solvation in der Lösung spricht die Isolierbarkeit der Verbindung $(CH_3)_4NCl(AsCl_3)_3$ ⁷⁰⁾, die vermutlich As_3Cl_{10} -Ionen enthält⁷¹⁾. Schließlich stehen Austauschreaktionen

mit radioaktivem Chlorid im Einklang mit der Annahme von Chloridionen-Übergängen⁷²⁾.

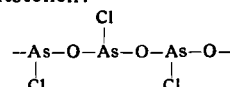
Hingegen sind keine Verbindungen bekannt, die das $AsCl_2^+$ -Ion enthalten. Dieses liegt aber, vermutlich in solvatisierter Form, in den Lösungen saurer Chloride vor:



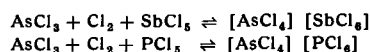
Während bei allen bisher beschriebenen Reaktionen Chlorid-Brücken eine Rolle spielen dürften, treten diese in den Lösungen des Arsen(III)-oxydes in Arsen(III)-chlorid gegenüber Sauerstoff-Brücken zurück. Thilo⁷³⁾ konnte zeigen, daß aus den kaum leitenden Lösungen $AsOCl$ erhalten werden kann:



In verdünnter Lösung liegen diskrete $Cl_2-As-O-AsCl_2$ -Einheiten vor, während bei steigender As_2O_3 -Konzentration Linearpolymere entstehen:

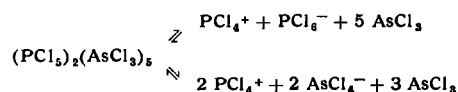


Komplexe Verbindungen des unbekannten Arsen(V)-chlorids wurden aus Lösungen von Chlor in Arsen(III)-chlorid durch Zugabe von Antimon(V)-chlorid oder Phosphor(V)-chlorid erhalten⁷⁴⁾:

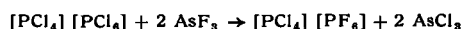


Kürzlich beschrieben Kolditz und Schmidt⁷⁵⁾ auch die Verbindungen $[AsCl_4][AlCl_4]$ und $[AsCl_4][GaCl_4]$ und schlossen auf die Existenz weiterer $[AsCl_4]$ -Verbindungen in Lösungen des Arsen(III)-chlorids. $[AsCl_4]$ -Einheiten liegen auch in der durch Chlorierung von Arsen(III)-fluorid entstehenden Verbindung $[AsCl_4][AsF_6]$ vor^{76, 77)}, wie aus der Maskierung sowohl des Fluors, als auch der Hälfte des Arsens sowie der Fällbarkeit des Nitrosonium-hexafluoroarsenates hervorgeht⁷⁸⁾. Das in der Verbindung des Phosphor(V)-chlorids angenommene $[PCl_6]^-$ -Ion existiert bekanntlich in festem Phosphor(V)-chlorid^{78, 79)} und möglicherweise in der Verbindung $[(C_2H_5)_4N]PCl_6$, die durch Umsetzung der Komponenten in Lösung von Phosphoroxychlorid entsteht⁸⁰⁾.

Aus der Lösung des Phosphor(V)-chlorids in Arsen(III)-chlorid wird eine Verbindung der Zusammensetzung $(PCl_5)_2(AsCl_3)_5$ erhalten⁸¹⁾. Nach kryoskopischer Untersuchung und vor allem auf Grund der möglichen Ionenreaktionen sind folgende Gleichgewichte anzunehmen⁸²⁾:



Bei der Fluorierung mit Arsen(III)-fluorid wird nur das PCl_6^- -Ion in den Fluor-Komplex überführt⁸³⁾, nicht aber



das PCl_4^+ -Ion, das andererseits mit Chlormetallat-Ionen zu Chloro-Komplexen z. B. $[PCl_4][SbCl_6]$ reagiert⁸³⁾.

⁵⁶⁾ L. H. Andersson u. I. Lindqvist, Acta chem. scand. 9, 79 [1955].

⁵⁷⁾ I. Lindqvist, ebenda 9, 73 [1955].

⁵⁸⁾ K. H. Boswijk, J. van der Heide, Aafje Vos u. E. H. Wiebenga, Acta Crystallogr. [Copenhagen] 9, 274 [1956].

⁵⁹⁾ N. N. Greenwood u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] 1950, 987.

⁶⁰⁾ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. 264, 151 [1951].

⁶¹⁾ R. W. G. Wyckoff, J. Amer. chem. Soc. 42, 1100 [1920].

⁶²⁾ W. F. Zelezny u. N. C. Baenziger, ebenda 74, 6151 [1952].

⁶³⁾ J. A. Fialkow u. A. A. Kusmenko, Zhur. Obschei Khim. 19, 812, 1654 [1949].

⁶⁴⁾ I. D. Musyka u. J. A. Fialkow, C. R. Acad. Sci. USSR 83, 415 [1952], ref. Chem. Zbl. 123, 7143 [1952].

⁶⁵⁾ J. A. Fialkow u. K. J. Kaganakaja, Zhur. Obschei Khim. 18, 289 [1948].

⁶⁶⁾ A. I. Popov u. F. B. Stute, J. Amer. chem. Soc. 78, 5737 [1956].

⁶⁷⁾ V. Gutmann, Research 4, 336 [1950].

⁶⁸⁾ O. Ruff, J. Zedner u. L. Hecht, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 2068 [1915].

⁶⁹⁾ V. Gutmann u. H. J. Stangl, unveröffentlicht.

⁷⁰⁾ I. Lindqvist u. L. H. Andersson, Acta chem. scand. 8, 128 [1954].

⁷¹⁾ I. Lindqvist, private Mitteilung.

⁷²⁾ J. Lewis u. R. G. Wilkins, J. chem. Soc. [London] 1955, 56.

⁷³⁾ E. Thilo u. P. Flögel, diese Ztschr. 69, 754 [1951].

⁷⁴⁾ V. Gutmann, Mh. Chem. 82, 473 [1951].

⁷⁵⁾ L. Kolditz u. W. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 296, 188 [1958].

⁷⁶⁾ L. Kolditz, ebenda 280, 313 [1955].

⁷⁷⁾ H. M. Dess, R. W. Parry u. G. L. Vidale, J. Amer. chem. Soc. 78, 5730 [1956].

⁷⁸⁾ D. Clark, H. M. Powell u. A. F. Wells, J. chem. Soc. [London] 1942, 642.

⁷⁹⁾ H. Gerding u. H. Houtgraaf, Recuell Trav. chim. Pays-Bas 74, 5 [1955].

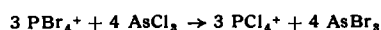
⁸⁰⁾ V. Gutmann u. F. Mairinger, Z. anorg. allg. Chem. 289, 279 [1957].

⁸¹⁾ L. Kolditz, ebenda 289, 118 [1957].

⁸²⁾ L. Kolditz, ebenda 284, 144 [1956].

⁸³⁾ V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 583 [1952].

$[\text{PCl}_4][\text{PF}_6]$ zerfällt beim Erhitzen in Phosphor(V)-fluorid und homöopolares PCl_4F . Andererseits wird aus seiner Lösung in Arsen(III)-chlorid oder einem anderen polaren Lösungsmittel die polare Form von PCl_4F erhalten. Ersteres ist bei Zimmertemperatur flüssig und gibt eine nicht-leitende Lösung in Acetonitril⁸⁴), letzteres fest und in Acetonitril leitend. Die entsprechende Brom-Verbindung $[\text{PBr}_4][\text{PF}_6]$ kann wegen der Reaktion



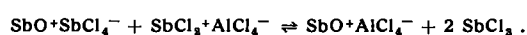
nicht in Arsen(III)-chlorid erhalten werden. Ihre Darstellung gelingt aus Phosphor(V)-bromid und Arsen(III)-fluorid in Suspension von Tetrachlorkohlenstoff⁸⁵).

Phosphor(III)-chlorid und Brom bilden in Lösung von Arsen(III)-chlorid eine Verbindung, die als $[\text{PCl}_4][\text{PCl}_2\text{Br}]$ zu formulieren ist⁸⁶), aus der durch vorsichtige Fluorierung $[\text{PCl}_4][\text{PF}_6]$ entsteht. Demnach wird in der oktaedrischen $[\text{PCl}_6]$ -Einheit nur ein Chlor durch das großräumigere Brom ersetzt.

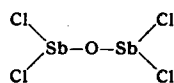
Die in der Literatur angegebenen Verbindungen von Arsen(III)-chlorid mit Kupfer und Silber existieren nicht; vielmehr handelt es sich um Gemische von Metall(I)-halogenid und amorphem Arsen⁸⁷).

In geschmolzenem Antimon(III)-chlorid sind Ionenverbindungen, z. B. Kaliumchlorid, besser löslich als in Arsen(III)-chlorid. Chloridionen-Übergänge lassen sich wegen der hohen Überführungszahl des Chlorid-Ions⁸⁸) annehmen²). Umfangreiche Untersuchungen von Jander und Swart⁵⁵) haben gezeigt, daß Ionenreaktionen vielfach ähnlich verlaufen, wie in Arsen(III)-chlorid. Da Antimon(III)-chlorid auch in struktureller Hinsicht dem Arsen(III)-chlorid ähnlich ist, sind ähnliche strukturelle Möglichkeiten wie bei Arsen(III)-fluorid und Arsen(III)-chlorid gegeben. Es ist jedoch bemerkenswert, daß im festen Antimon(III)-chlorid diskrete Molekeln vorliegen, deren Abstände auf keinerlei bevorzugte Wechselwirkung schließen lassen⁸⁹).

Aus der Lösung des Antimonoxychlorids in Antimon(III)-chlorid wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{SbOCl} \cdot \text{SbCl}_3$ isoliert, die auch aus Antimon(III)-oxyd und Antimon(III)-chlorid erhalten wurde⁵⁵). Bei der Umsetzung mit Aluminium(III)-chlorid entsteht $\text{SbOCl} \cdot \text{AlCl}_3$:



Damit ist aber noch nicht gesagt, daß die Verbindung im festen Zustand über ein Ionengitter verfügt. Analog zu den bei Lösungen des Arsenoxyds in Arsen(III)-chlorid angenommenen Verhältnissen ist an die Existenz einer Sauerstoff-Brücke zu denken:



Dies stünde nicht im Widerspruch zur oben angegebenen Ionenreaktion, da die in der Schmelze vorliegenden Gleichgewichte durch Entzug von Chlorid-Ionen durch eine Säure entsprechend verändert werden können.

Das bei der Bromierung von Antimon(III)-fluorid in der Antimon(III)-chlorid-Schmelze entstehende „gemischte Halogenid“ der Zusammensetzung SbF_3Br_2 ⁹⁰) könnte nach

⁸⁴) L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 286, 307 [1956].

⁸⁵) L. Kolditz u. A. Feltz, ebenda 293, 155 [1957].

⁸⁶) L. Kolditz u. A. Feltz, ebenda 293, 286 [1957].

⁸⁷) W. Rüdorff u. J. Gelinek, Chem. Ber. 90, 2654 [1957].

⁸⁸) K. Frycz u. St. Tolloczko, ref. in Chem. Zbl. 1973, 91.

⁸⁹) I. Lindqvist u. A. Niggli, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 345 [1956].

⁹⁰) A. L. Henne, ref. in: Gmelin-Kraut: Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1949, System-Nr. 18, S. 485.

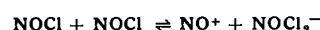
den bei der Halogenierung des Arsen(III)-fluorids gewonnenen Erfahrungen^{76, 91, 92}) als $[\text{SbBr}_4][\text{SbF}_6]$ aufzufassen sein.

4. Koordinationserscheinungen in Oxychloriden

Während in Fluoriden und Chloriden mit Hilfe von Halogenidionen-Übergängen Ionenreaktionen und in struktureller Hinsicht mit Hilfe von Halogenid-Brücken zahlreiche Koordinationserscheinungen gedeutet werden können, tritt bei Oxychloriden eine weitere Koordinationsmöglichkeit durch den Sauerstoff hinzu. Auf diesen Umstand ist nachdrücklich von Groeneveld^{93, 94}) hingewiesen worden.

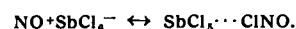
Während bei den Chloriden Verbindungen bekannt sind, die das solvatisierte Chlorid-Ion enthalten, konnten bei den meisten Oxychloriden derartige Verbindungen nicht aufgefunden werden.

Die Wiedergabe der Eigenionisation des Nitrosylchlorids⁹⁵) in Termen der Chloridotropie soll daher beim Solvens-Anion nur in formaler Hinsicht die Solvatisierung des Chlorid-Ions zum Ausdruck bringen. Ein diskretes NOCl_2^- -Ion scheint aber nicht zu existieren.

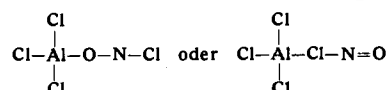


Im Einklang mit diesem Dissoziationsschema⁹⁵) steht der rasche und vollständige Austausch von Chlorid-Ionen zwischen Nitrosylchlorid und Basen $((\text{CH}_3)_4\text{NCl}^+)$, bzw. Säuren $(\text{SbCl}_5^+, \text{FeCl}_3^+)$ ^{72, 96}) sowie das Verhalten bei der Elektrolyse (hohe Überführungszahl des NO^+ -Ions⁹⁷) und die Bildung von Chloro-Komplexen aus sauren und basischen Chloriden in seinen Lösungen⁹⁷).

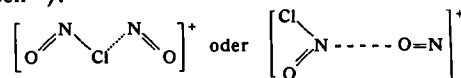
Zahlreiche Chloride bilden farbige und hygroskopische Verbindungen mit dem Solvens, die als Nitrosonium-Verbindungen aufgefaßt werden können, z. B. $\text{NO}^+ \cdot \text{SbCl}_4^-$ und $\text{NO}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$. Wahrscheinlich kommen aber, wie Seel⁹⁸) vermutet noch kovalente Anteile hinzu:



Zur selben Schlußfolgerung gelangen Gerding und Houtgraaf⁹⁹) auf Grund der raman-spektrographischen Untersuchung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NOCl}$. Dabei bleibt noch zu klären, ob in der kovalenten Form von einer Sauerstoff-Brücke oder einer Chlor-Brücke Gebrauch gemacht wird:



Die Strukturen der Verbindungen $\text{NOAlCl}_4 \cdot \text{NOCl}$ und $\text{NOFeCl}_4 \cdot \text{NOCl}$ wurden noch nicht untersucht, obwohl die Möglichkeit der Anwesenheit solvatisierter Solvens-Kationen dazu Anreiz bieten sollte. Ein solches könnte entweder eine Chlorid-Brücke oder eine Sauerstoff-Brücke enthalten⁵⁴):



Da zwischen den beiden Möglichkeiten noch nicht entschieden werden konnte, bleibt offen, welche Brücken für die Assoziation des flüssigen Lösungsmittels verantwortlich sind.

⁹¹) H. M. Dess, R. W. Parry u. G. L. Vidale, J. Amer. chem. Soc. 78, 5730 [1956].

⁹²) H. M. Dess u. R. W. Parry, ebenda 78, 5735 [1956].

⁹³) a) S. Sudgen, J. chem. Soc. [London] 1927, 1182; b) F. B. Garner u. S. Sudgen, ebenda 1929, 1298; c) H. S. Booth u. J. H. Walkup, J. Amer. chem. Soc. 65, 2334 (1943); d) W. L. Groeneveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 594 [1956].

⁹⁴) W. L. Groeneveld u. A. P. Zuur, ebenda 76, 1005 [1957].

⁹⁵) A. B. Burg u. G. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 70, 1964 [1948].

⁹⁶) J. Lewis u. R. G. Wilkins, Chem. and Ind. 1954, 634.

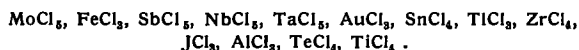
⁹⁷) A. B. Burg u. D. E. McKenzie, J. Amer. chem. Soc. 74, 3143 [1952].

⁹⁸) F. Seel, Z. anorg. Chem. 252, 24 [1943]; F. Seel, Z. Naturforsch. 2b, 397 [1947].

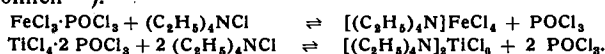
⁹⁹) H. Gerding u. H. Houtgraaf, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 21 [1953].

Auch beim Phosphoroxychlorid sind keine Verbindungen bekannt, die ein solvatisiertes Chlorid-Ion enthalten^{100,101}). Hinweise für die Existenz eines POCl_4^- -Ions ergeben sich aus Austauschversuchen mit Radiochlor¹⁰⁰), doch spricht das Fehlen der Solvate dagegen.

Andererseits sind zahlreiche Verbindungen des Phosphoroxychlorids mit Metallchloriden bekannt, die Metallchlorid und Phosphoroxychlorid meist im Verhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 2 : 3 enthalten⁶⁴). Beim Aluminiumchlorid ist auch eine Verbindung 1 : 6 bekannt⁶⁴). Potentiometrische Titraktionen der Chlorid-Lösungen mit Tetraäthyl-ammoniumchlorid erbrachten Näherungswerte für die relative Acidität, die in folgender Weise abnimmt¹⁰²):



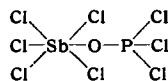
Während die kovalenten basischen Chloride schlecht leiten, geben die sauren Chloride gut leitende Lösungen, die mit Basen zu Chloro-Komplexen umgesetzt werden können¹⁰³).



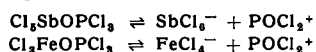
Derartige Neutralisationsreaktionen wurden auf präparativem, konduktometrischem¹⁰³) und potentiometrischem^{80, 102}) Wege nachgewiesen, zum Teil auch spektrophotometrisch studiert¹⁰⁴). Selbst Farbindikatoren können verwendet werden, da sie reversiblen Farbänderungen bei bestimmten p_{Cl} -Werten unterliegen⁸⁰).

Ähnlich den neutralisierten Lösungen saurer Chloride verhalten sich auch die verdünnten. Während z. B. Eisen(III)-chlorid in halbkonzentrierten Lösungen hellrot ist, schlägt die Farbe bei der Neutralisation am Äquivalenzpunkt scharf, bei Verdünnen langsam auf gelb um. Spektrophotometrische Untersuchungen haben gezeigt, daß in den gelben Lösungen $[\text{FeCl}_4^-]$ -Komplexe vorliegen¹⁰⁴); beim Ansäuern mit Antimon(V)-chlorid-Lösung oder beim Konzentrieren der Lösung verschieben sich die Bandenkanten nach rot.

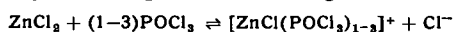
Konzentrierte Lösungen von sauren Chloriden unterscheiden sich auch in anderer Hinsicht von den verdünnten und neutralisierten Lösungen. In Lösungen des Antimon(V)-chlorids oder des Aluminiumchlorids bei einer Konzentration von 10^{-2} Mol/l bleiben Austauschversuche mit Radiochlor ohne Erfolg¹⁰⁵); dagegen tritt sofort Austausch ein, wenn man unmarkiertes Tetraäthyl-ammoniumchlorid zusetzt¹⁰⁵). Aus 1 m-Lösungen von Antimon(V)-chlorid fällt das Solvat $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ aus, das, wie die Röntgenstrukturanalyse ergeben hat¹⁰⁶), eine Sauerstoff-Brücke enthält:



Dagegen erhält man in neutralisierten Lösungen das Hexachloroantimonat-Ion, wie sich durch konduktometrische und potentiometrische Titraktionen nachweisen läßt. Diese Verhältnisse lassen sich am einfachsten deuten, wenn man eine Konkurrenz zwischen Chlorid-Ion und O-Koordination der POCl_3 -Molekel annimmt^{107,108}). Sowohl bei Neutralisation als auch bei Verdünnung verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts:

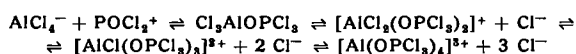


Bei basischen Metallchloriden ist die Notwendigkeit der Sauerstoff-Koordination noch zwingender. Hier ist die Abgabe von Chlorid-Ionen überhaupt nur unter dem Einfluß einer Komplexbildung mit dem Lösungsmittel möglich¹⁰⁹).



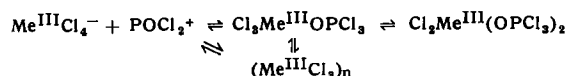
Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Titan(IV)-chlorid, in dessen Solvat $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{POCl}_3)_2$ ebenfalls Sauerstoff-Brücken aufgefunden wurden¹⁰⁹).

Die Metallchloride zeigen mit wenigen Ausnahmen (z. B. FeCl_3 , SbCl_5) amphoterer Verhalten. Die Konkurrenz der beiden diskutierten Reaktionen



dürfte bei allen Metallchloriden vorhanden sein, nur mehr oder weniger stark ausgeprägt. Damit wären die Unterschiede der Chloride im sauren und basischen Verhalten auf die verschiedene Affinität gegenüber Chlorid-Ionen- und O-Koordination zurückzuführen, da beim Übergang vom $\text{Me}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ zum $\text{Cl}_2\text{Me}^{\text{III}}(\text{OPCl}_3)_2$ ein Chlorid-Ion nach dem anderen durch eine POCl_3 -Molekel ersetzt wird¹⁰⁸). Neutralisationstitrationen mit kolorimetrischer Endpunktbestimmung zeigen, daß die basische Reaktion über die Abgabe eines einzigen Cl^- -Ions hinausgehen kann; die dabei entstehenden mehrwertigen Elektrolyte sind — wie zu erwarten — praktisch unlöslich.

Als weitere Erscheinung tritt in konzentrierten Lösungen noch die Tendenz der Metallchloride zur Assoziation hinzu. Konduktometrische¹¹⁰) und ebullioskopische¹¹¹) Messungen sowie bestimmte Abweichungen vom normalen Kurvenverlauf bei potentiometrischen Titrationen¹⁰²) lassen z. B. in Eisen(III)-chlorid-Lösungen zwar vor allem metastabile Zustände vermuten, doch ist auch die Existenz der Assoziate im Gleichgewicht wahrscheinlich. Als Reaktionsschema ergibt sich dann in den Lösungen:



Zusätzlich zur Konkurrenz zwischen Chlorid-Ionen- und O-Koordination besteht noch die Assoziationstendenz der Chlorid-Molekeln.

Entsprechende Untersuchungen wären auch von Interesse in Lösungen von Thionylchlorid^{112,113}), Sulfurylchlorid^{114, 115}). Diese ionisierenden Lösungsmittel sind in mancher Hinsicht dem Phosphoroxychlorid ähnlich. Solvate mit sauren Chloriden sind bekannt, nicht aber mit basischen. Neutralisationsreaktionen führen zu Chloro-Komplexen und können präparativ, konduktometrisch und potentiometrisch verfolgt werden. In Thionylchlorid sprechen auch Farbindikatoren auf die Chloridionen-Aktivität der Lösungen an. Für das Verhalten der Lösungen wird ebenfalls die Konkurrenz zwischen Chlorid-Ion- und O-Koordination von Bedeutung sein.

Da Thionylchlorid mit Wasser zu Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd reagiert und außerdem ein nur sehr geringes Koordinationsbestreben aufweist, kann es mit Vorteil zur Entwässerung von Chloriden benützt werden¹¹⁶). In Lösungen von Sulfurylchlorid werden verschiedene Sulfate erhalten¹¹⁷), z. B. aus Antimon(V)-chlorid und Schwefeltrioxyd die Verbindung $(\text{SbCl}_4)_2\text{SO}_4$ ¹¹⁸).

¹⁰⁰) J. Lewis u. D. B. Sowerby, J. chem. Soc. [London] 1957, 336.
¹⁰¹) M. Agermann, L. H. Andersson, I. Lindqvist u. M. Zackrisson, Acta chem. scand. 12, 477 (1958).

¹⁰²) V. Gutmann u. F. Mairinger, Mh. Chem., im Druck.

¹⁰³) V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. 270, 179 [1952].

¹⁰⁴) V. Gutmann u. M. Baaz, Mh. Chem., im Druck.

¹⁰⁵) J. Lewis u. D. Sowerby, Chem. Soc. Spec. Publ. [London] 1957, 128.

¹⁰⁶) I. Lindqvist u. C. I. Brändén, Acta chem. scand. 12, 134 [1958].

¹⁰⁷) I. Lindqvist, ebenda 12, 135 [1958].

¹⁰⁸) V. Gutmann u. M. Baaz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

¹⁰⁹) I. Lindqvist, private Mitteilung.

¹¹⁰) V. Gutmann u. M. Baaz, Mh. Chem., im Druck.

¹¹¹) V. Gutmann u. F. Mairinger, unveröffentlicht.

¹¹²) H. Spandau u. E. Brunneck, Z. anorg. allg. Chem. 270, 201 [1952].

¹¹³) H. Spandau u. E. Brunneck, ebenda 278, 197 [1955].

¹¹⁴) V. Gutmann, Mh. Chem. 85, 393 [1954].

¹¹⁵) V. Gutmann, ebenda 85, 404 [1954].

¹¹⁶) H. Hecht, Z. anorg. Chem. 254, 37 [1947].

¹¹⁷) E. Hayek u. A. Engelbrecht, Mh. Chem. 80, 640 [1949].

¹¹⁸) R. Appel, Z. anorg. allg. Chem. 285, 114 [1956].

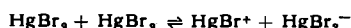
Ähnlich verhält sich das Benzoylchlorid, in dem Ionenreaktionen zu Chloro-Komplexen führen^{119, 120}). Möglicherweise spielen vor allem in sauren konzentrierten Elektrolytlösungen Sauerstoff-Bindungen eine ähnliche Rolle, wie in Phosphoroxychlorid. Eine Bevorzugung der Cl⁻-Koordination gegenüber der O-Koordination wurde an den Verbindungen des Aluminiumchlorids mit organischen Säurechloriden gezeigt, und zwar durch Austauschversuche mit Radiochlor¹²¹⁻¹²³), Absorptionsmessungen im Infrarot¹²⁴) und Umsetzungen mit Bromiden^{125, 126}).

Selenoxychlorid ist ein ionisierendes Lösungsmittel von relativ hoher Dielektrizitätskonstante und gutem Lösevermögen für zahlreiche Ionenverbindungen¹²⁷). In der Flüssigkeit sind die Molekeln stark assoziiert¹²⁸), möglicherweise über Sauerstoff-Brücken. Die Molekel hat ähnlich der Arsen(III)-chlorid-Molekel pyramidale Struktur¹²⁹), die auch als Tetraeder aufgefaßt werden kann, dessen vierte Ecke durch das einsame Elektronenpaar besetzt ist. Bei Annäherung zweier Tetraeder kann es zur Ausbildung bipyramidaler Einheiten kommen, die die Struktur des SeOCl₃⁻-Ions repräsentieren könnten, das in der Verbindung KSeOCl₃ enthalten sein dürfte.

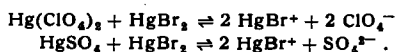
Von Interesse ist das Ergebnis der Strukturuntersuchung der Verbindung [(C₅H₅N)₂SeOCl₃]¹³⁰). Selen ist oktaedrisch koordiniert, an den Oktaederspitzen befinden sich die N-Atome der Pyridin-Ringe, während die übrigen Koordinationsstellen von Sauerstoff, den beiden Chlor-Atomen und dem einsamen Elektronenpaar eingenommen werden. Die Se-Cl-Abstände sind größer, als in der Selenoxychlorid-Molekel, womit die gegenüber dem Selenoxychlorid erhöhte Tendenz zur Chloridionen-Abgabe (basische Funktion) erklärt ist.

5. Koordinationerscheinungen in Bromiden und Oxybromiden

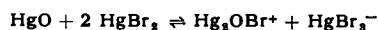
Verschiedene Bromide fungieren als ionisierende Lösungsmittel. Die in ihnen stattfindenden Umsetzungen führen vielfach zu Bromo-Komplexen. Der erste Vorstoß in diese Gruppe von Reaktionsmedien gelang Jander und Brodersen¹³¹) mit Untersuchungen in Quecksilber(II)-bromid-Schmelzen. Die Eigenleitfähigkeit der reinen Schmelze wird auf das Gleichgewicht



zurückgeführt, das durch Bromidionen-Übergänge zwischen Solvensmolekeln zustande kommt. Das Solvenskation entsteht durch Wechselwirkung des Solvens mit verschiedenen Quecksilber(II)-salzen, z. B.:



Im festen Zustand können diese Stoffe nicht erhalten werden¹³²), wohl aber z. B. K₂HgBr₄, dessen Struktur noch unbekannt ist. Zu den basisch fungierenden Stoffen gehören auch die Chalkogenide des Quecksilbers^{133, 134}):



¹¹⁹) V. Gutmann u. H. Tannenberger, Mh. Chem. 88, 216 [1957].

¹²⁰) V. Gutmann u. H. Tannenberger, ebenda 88, 292 [1957].

¹²¹) F. Fairbrother, J. chem. Soc. [London] 1937, 503.

¹²²) F. Fairbrother, ebenda 1941, 293.

¹²³) F. Fairbrother, Trans. Faraday Soc. 37, 763 [1941].

¹²⁴) B. P. Susz u. J. J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 971 [1957].

¹²⁵) G. Baddeley, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 8, 335 [1954].

¹²⁶) G. Baddeley u. D. Voss, J. chem. Soc. [London] 1954, 418.

¹²⁷) G. B. L. Smith, Chem. Reviews 23, 165 [1938].

¹²⁸) W. J. R. Henley u. S. Sudgen, J. chem. Soc. [London] 1929, 1058.

¹²⁹) M. Gerding, E. Smit u. R. Westrik, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 60, 522 [1941].

¹³⁰) J. Lindqvist u. G. Nahringsbauer, private Mitteilung.

¹³¹) G. Jander u. K. Brodersen, Z. anorg. Chem. 261, 261 [1950].

¹³²) M. Paic, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 191, 1337 [1930]; Ann. Chimie (10) 19, 427 [1933].

¹³³) G. Jander u. K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 262, 33 [1950].

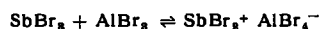
¹³⁴) G. Jander u. K. Brodersen, ebenda 264, 76 [1951].

Mit Hg(II)-salzen, die saure Funktionen in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid entfalten, entstehen Verbindungen, die allgemein als basische Salze bezeichnet werden, z. B. 2 HgO·1 HgSO₄:



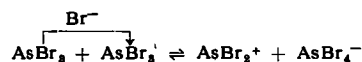
Tatsächlich ändert sich bei Neutralisationsreaktionen in der Nähe des Äquivalenzpunktes die Bromidionen-Konzentration sprunghaft, wie potentiometrisch gezeigt wurde¹³⁵). Damit im Einklang steht die Auffassung, daß Bromidionen-Übergänge stattfinden. Demnach ist anzunehmen, daß auch Ionenreaktionen von sauren Bromiden, z. B. AlBr₃, mit basischen Bromiden in Quecksilber(II)-bromid-Schmelzen möglich sein werden; entsprechende Untersuchungen liegen noch nicht vor.

Brom-Komplexe entstehen durch Ionenreaktionen sowohl in wasserfreiem Antimon(III)-bromid³) als auch in wasserfreiem Arsen(III)-bromid¹³⁶). In Antimon(III)-bromid geben Basen gelbe Lösungen; ihre Farbe ist konzentrationsabhängig und wird auf solvatisierte Bromid-Ionen zurückgeführt. Aluminiumbromid wirkt als Säure, da es vom Solvens Bromid-Ionen akzeptiert:



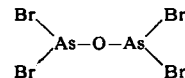
Die Auswertung konduktometrischer und kryoskopischer Ergebnisse führt zum Schluß, daß in der Schmelze polymere AlBr₃-Einheiten im Gleichgewicht mit den Ionen vorliegen. Die Konzentrationsabhängigkeit bewirkt, daß die polymeren Einheiten um so stärker zurücktreten, je verdünnter die Lösung ist. In hochverdünnten Lösungen reichen die durch Eigenionisation des Solvens entstehenden Bromid-Ionen aus, um ausschließlich AlBr₄⁻-Ionen neben SbBr₂⁺-Ionen zu bilden.

In Arsen(III)-bromid liegen ähnliche Verhältnisse vor:

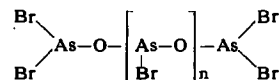


Tetrabromoarsenate(III) lassen sich aus den Lösungen tetraalkylierter Ammoniumbromide isolieren und mit solchen Bromiden umsetzen, die Bromid-Ionen akzeptieren. Verbindungen, die das AsBr₂⁺-Ion enthalten, sind nicht bekannt, vermutlich wird es in der Lösung durch Solvation stabilisiert. Tetrabromoaluminate, Tetrabromogallate, Tetrabromoindate, Hexabromotellurate, Tetrabromokobaltate und Tetrabromomerkurate wurden isoliert¹³⁶).

Es ist zu vermuten, daß der Aufbau der Lösungen ähnlich denen in den übrigen Arsen(III)-halogeniden ist. Auch die Lösung des Arsen(III)-oxyds verhält sich analog wie in obigen Lösungsmitteln⁷⁹). In verdünnter Lösung entstehen AsOBr·AsBr₃-Molekeln, die mit Sauerstoff-Brücke formuliert wurden:



In konzentrierten Lösungen entstehen hingegen kettenförmige Polymere:



In geschmolzenem Aluminiumbromid⁴) wurden Umsetzungen verschiedener Alkalisalze ausgeführt, die meist zu den Bromiden führen. Vielfach entstehen dabei zwei Schichten, deren Zusammensetzungen nicht festgestellt wurden; die Verhältnisse sind unübersichtlich.

¹³⁵) G. Jander u. K. Brodersen, ebenda 264, 92 [1951].

¹³⁶) G. Jander u. K. F. Günther, private Mitteilung.

Ähnlich dem Jodmonochlorid erwies sich geschmolzenes Jodbromid¹²⁷⁾ als ionisierendes Medium für Bromide. Da nur wenig Bromide von entsprechend hoher Bromid-Affinität gegenüber dem Solvens bekannt sind, ist nur in einigen Fällen die Bildung von Bromo-Komplexen möglich.

Alle bisher besprochenen bromidotropen Lösungsmittel sind bei Zimmertemperatur fest. In jüngster Zeit wurden Untersuchungen in Benzoylbromid^{128, 129)} in Angriff genommen. Die Lösungen von Bromiden verhalten sich ähnlich, wie die von Chloriden in Benzoylchlorid. Die Koordinationsverhältnisse sind durch die Gegenwart des Sauer-

stoffes in den Lösungen komplizierter als in Arsen(III)-bromid. Das System $\text{POBr}_3\text{-GaBr}_3$ ¹⁴⁰⁾, zeigt bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem System $\text{POCl}_3\text{-GaCl}_3$ ^{141, 142)}. Es ist zu vermuten, daß sich geschmolzenes Phosphoroxobromid und verflüssigtes Nitrosylbromid als ionisierende Lösungsmittel für Bromide erweisen werden. Wie auch bei den entsprechenden Chloriden wird eine Konkurrenz zwischen Bromidionen-Koordination und Sauerstoff-Koordination zu erwarten sein.

Eingegangen am 26. September 1958 [A 911]

¹²⁷⁾ V. Gutmann, Mh. Chem. 82, 156 [1951].

¹²⁸⁾ V. Gutmann u. K. Utvary, ebenda 89, 186 [1958].

¹²⁹⁾ V. Gutmann u. K. Utvary, unveröffentl.

¹⁴⁰⁾ N. N. Greenwood u. I. J. Worrall, J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 34 [1958].

¹⁴¹⁾ N. N. Greenwood u. K. Wade, J. chem. Soc. [London] 1957, 1516.

¹⁴²⁾ N. N. Greenwood u. P. G. Perkins, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 291 [1957].

Die Messung von Gleichgewichtskonstanten des Deuterium-Austausches zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser

Von Prof. Dr. R. HAUL, Dr. H. BEHNKE und Dipl.-Phys. H. DIETRICH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Eine statische Meßmethode wird beschrieben und als Beispiel die Gleichgewichtskonstante HDO (flüss.)/ H_2S (gasf.) bei $25,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$ zu $K_1 = 2,35 \pm 0,04$ bestimmt.

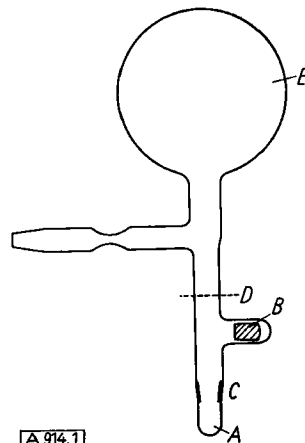
Im Zusammenhang mit Untersuchungen¹⁾ zur Schwerwasser-Gewinnung nach dem $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ -Zweitemperatur-Verfahren, hatten wir uns mit Messungen der Gleichgewichtskonstanten dieser Isotopenaustauschreaktion beschäftigt. Da bald nach Beginn der Arbeiten J. Bigeleisen²⁾ auf dem Symposium über Isotopentrennung in Amsterdam 1957 die im Rahmen des „Manhattan Projektes“ gemessenen und neuerdings aus spektroskopischen Daten berechneten Werte bekanntgab, wurde von weiteren Messungen abgesehen. Nunmehr haben E. Roth und Mitarbeiter³⁾ anlässlich der zweiten Atomkonferenz für die Gleichgewichtskonstanten Zahlenwerte bis auf drei Dezimalen angegeben, die deutlich von den US-Werten abweichen. Die möglichen Fehler bei der experimentellen Bestimmung sind abgesehen von der Isotopenanalyse vor allem durch nachträgliche Verschiebungen des Gleichgewichtes während der Phasentrennung bedingt. Wir halten es daher für angebracht, kurz über die von uns verwendete Versuchsmethodik zu berichten, zumal experimentelle Einzelheiten von den verschiedenen Autoren bisher kaum veröffentlicht worden sind.

Versuchsmethodik

Es wurde nach einer statischen Methode gemessen, bei der nach der Gleichgewichtseinstellung die Phasen bei der Meßtemperatur getrennt wurden. Hierzu diente der in Abb. 1 skizzierte Glaskolben, in welchem bekannte Mengen von Schwefelwasserstoff mit natürlicher Isotopenzusammensetzung und von Wasser mit etwa 2% Deuterium unter sauberen Hochvakuumbedingungen eingeschmolzen wurden. Das Reaktionsgefäß wurde unter gelegentlichem Drehen einige Stunden in einem Thermostaten bei der Meßtemperatur belassen. Da sich das Gleichgewicht bekanntlich sehr rasch einstellt, ist die Versuchsdauer unwesentlich. Anschließend wurde der Kolben im Thermo-

staten so gedreht, daß das Wasser sich im Glasrohr bei A sammelte und der im seitlichen Ansatzrohr B befindliche Schliffstopfen in den Schliff C fiel. Diese Arbeitsweise gewährleistete, daß bei der Trennung der Phasen keine Verschiebung des Isotopengleichgewichtes eintrat, wie dies bei einigen Versuchen von anderer Seite mit Rücksicht auf die große Geschwindigkeit der Austauschreaktion zu befürchten ist.

Nach dem Herausnehmen des Reaktionsgefäßes aus dem Thermostaten wurde das Ansatzrohr bei D abgeschnitten⁴⁾ und mit einer Gummikappe verschlossen. Dann wurde der Schliffstopfen durch Schütteln bzw. leichtes Erwärmen gelockert und das Wasser mit einer Injektionsspritze durch den Gummiverschluß aufgezo-



[A 914.1]

gen. Unter Zusatz von Abb. 1. Reaktionsgefäß. Volumen von E: 1 bis 4 l, Volumen von A: 1 bis 1,5 cm³. Näheres s. Text getrocknetem Quecksilberoxyd zur Bindung der geringen Mengen gelösten Schwefelwasserstoffs wurde die Wasserprobe im Hochvakuum destilliert und dann zur massenspektrometrischen Analyse in üblicher Weise an erhitztem Zink zu Wasserstoff zersetzt. Um „Memory“-Effekte möglichst zu vermeiden, wurden drei Wasserproben zersetzt bevor Proben zur Analyse entnommen wurden. Diese wurde mit einem Universal-Massenspektrometer Typ CH₃ der Firma Atlas, Bremen, das durch einige Änderungen speziell für die Analyse von Wasserstoff eingerichtet war, vorgenommen.

Der Schwefelwasserstoff wurde nach A. Kruis und K. Clusius⁵⁾ durch Zersetzung von Aluminiumsulfid mit Wasser hergestellt und durch Messung des Tripelpunktdruckes nach K. Clusius und A. Frank⁶⁾ auf Reinheit geprüft.

⁴⁾ Durch Anbringen eines Zerschlagventils kann der H_2S vorher aus dem Reaktionsgefäß zurückkondensiert werden.

⁵⁾ A. Kruis u. K. Clusius, Z. physik. Chem. 38, 156 [1938].

⁶⁾ K. Clusius u. A. Frank, ebenda 34, 420 [1936].

¹⁾ Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Pintsch-Bamag AG. ausgeführt. Vgl. G. Weiss, Chem.-Ing.-Technik 30, 433 [1958]. Frühere Messungen von K. H. Geib sowie Berechnungen von H. F. Suess, Fiat Rev. German Science 30, 19 [1939–1946].

²⁾ J. Bigeleisen, Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation held in Amsterdam, April 1957. North Holland Publ. Comp. 1958, S. 131.

³⁾ E. Roth, L. Stouls, G. Divian, B. Lazard u. G. Nief, 2. Internat. Konf. d. Vereinten Nationen über die friedliche Verwendung der Atomenergie, Genf Sept. 1958. P/1261.