

# Die Verbindungen $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ und $\text{HAIBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$

Zur Kenntnis von Halogenosäuren  $\text{HMeX}_4$  der dritten Hauptgruppe des Periodensystems, I

Von Prof. Dr. EGON WIBERG, Dr. MAX SCHMIDT  
und Dipl.-Chem. ANDREAS G. GALINOS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Salze der allgemeinen Formel  $\text{Me}[\text{MeIII} \text{X}]$  ( $\text{X}$  = Halogen) sind in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems schon lange bekannt, vgl. *H. L. Friedman* und *H. Taube*<sup>1</sup>). Versuche, die diesen Salzen zugrundeliegenden freien Halogenosäuren  $\text{HMeIII} \text{X}_4$  darzustellen, blieben ergebnislos. Andererseits werden bei verschiedenen Reaktionen, z. B. bei der Ionenkettenpolymerisation<sup>2</sup>), Verbindungen wie  $\text{HAICl}_4$  als katalysierende Zwischenstufe angenommen. Demgegenüber konnten *H. C. Brown* und *H. Pearson*<sup>3</sup>) endgültig zeigen, daß eine Verbindung dieser Zusammensetzung nicht existiert. Das geht auch aus einem Vergleich der Elektronegativitäten der beiden Komponenten  $\text{HX}$  und  $\text{MeX}_3$  von Halogenosäuren  $\text{HX} \cdot \text{MeX}_3$  hervor<sup>4</sup>).  $\text{MeX}_3$  als Elektronen-acceptor müßte eine stärkere Elektronegativität besitzen als der Elektronendonator  $\text{HX}$ . Der Vergleich des Wertes für  $\text{AlCl}_3$  („stability ratio“ = 3,91) mit dem Wert für  $\text{HCl}$  (4,19) zeigt, daß die Verbindung  $\text{HAICl}_4$  nicht stabil sein kann.

Unsere Untersuchungen ergaben nun, daß die Halogenosäuren  $\text{HMeX}_4$  in Form von Äther-Additionsverbindungen  $\text{HMeX}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ , die wohl als Monoätherate sek. Oxoniumsalze  $[\text{R}_2\text{OH}] [\text{MeX}_4]$  aufzufassen sind, dargestellt und isoliert werden können. Zu der Verbindungsklasse dieser „Di-Ätherate“ ist wohl auch das von *J. Houben* und *W. Fischer*<sup>5</sup>) beschriebene  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  zu rechnen.

Darstellung: Löst man Aluminiumspäne in ätherischer Salzsäure oder behandelt man eine ätherische Aluminiumchlorid-Lösung mit gasförmigem  $\text{HCl}$  oder ätherischer Salzsäure bei Zimmertemperatur, so fällt sofort eine farblose bis schwach gelbliche ölige Flüssigkeit aus. Abgetrennt erstarrt dieses Öl bei etwa 0 °C, reagiert sauer, riecht stark nach Chlorwasserstoff, brennt mit grüner Flamme und reagiert äußerst heftig mit Wasser. Beim Abpumpen an der Wasserstrahlpumpe erstarrt es unter Abgabe von überschüssigem Äther und Chlorwasserstoff nach wenigen Minuten zu farblosen Kristallen der Zusammensetzung  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}^6$ ). Die Verbindung kann bequem mit etwa 90 proz. Ausbeute rein gewonnen werden: Man löst wasserfreies Aluminiumchlorid in etwas mehr als der stöchiometrisch notwendigen Menge konz. ätherischer Salzsäure unter Umschütteln und Wasserkühlung, wobei sofort das wasserklare Öl entsteht und sich unter der ätherischen Schicht absetzt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -20 °C unter Röhren bilden sich weiße Kristalle, die, rasch abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen, unter Feuchtigkeitsausschluß haltbar sind<sup>7</sup>).

Zur Analyse wird eine abgewogene Menge im verschlossenen Gefäß mit Wasser zersetzt, die entstandene freie Säure mit  $\text{n}/10 \text{ NaOH}$  gegen Dimethylgelb titriert, das Aluminium mit Oxychinolin bestimmt, das Chlorid nach *Volhard* titriert und der Äthergehalt aus der Differenz berechnet. Gefunden:  $\text{H:Al:Cl:R}_2\text{O} = 1,01:1:3,98:2,01$ , entsprechend der Zusammensetzung  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ .

Die Kristalle schmelzen im geschlossenen Rohr bei 46 °C, brennen mit grüner Flamme, rauchen und zerfließen an der Luftröhre und reagieren heftig mit Wasser. Im Vakuum geben sie Chlorwasserstoff und Äther ab, wobei  $\text{AlCl}_3$ -Ätherat hinterbleibt. Der Zersetzungsdruk beträgt:

°C	-78	-50	0	30	60
mm Hg	2	8	42	67	185

Die in Benzol und Äther praktisch unlösliche Verbindung ist sehr gut löslich in Nitrobenzol, Chloroform und flüssigem Schwefelkohlenstoff. In letzterem Lösungsmittel scheint sie sich nach kurzer Zeit zu zersetzen. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom gut. Kryoskopische Mol-Gewichtsbestimmungen in Nitrobenzol ergaben die Werte 163, 153 und 162 (Mittel: 159), was der Hälfte

<sup>1</sup>) *J. Amer. chem. Soc.* 72, 2236 [1950].

<sup>2</sup>) Vgl. *K. Hamann*, diese *Ztschr.* 63, 231 [1951].

<sup>3</sup>) *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4681 [1951].

<sup>4</sup>) *R. T. Sanderson*, *J. Chem. Education* 31, 238 [1954].

<sup>5</sup>) *J. prakt. Chem.* 123, 99 [1929].

<sup>6</sup>) In einer Mitteilung über die Darstellung von reinem  $\text{AlCl}_3$ -Ätherat aus Al und ätherischem  $\text{HCl}$  erwähnen *P. Urech* u. *R. Sulzberger* (*Helv. chim. Acta* 27, 1328 [1944]), auch eine als „Modifikation II“ bezeichnete Komplexverbindung aus  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{R}_2\text{O}$ , bei der es sich wohl um eine nicht ganz reine Form der obigen Verbindung handelte.

<sup>7</sup>) Während der Niederschrift dieser Mitteilung erfuhren wir, daß *F. Klages* u. *W. Steppich* (Diplomarbeit *W. Steppich*, München 1953) auf ähnlichem Wege ebenfalls eine Verbindung  $\text{R}_2\text{OH}[\text{AlCl}_4] \cdot \text{R}_2\text{O}$  hergestellt und mit Diazomethan zum tert. Oxoniumsalz  $\text{R}_2\text{O}[\text{AlCl}_4]$  umgesetzt haben.

des theoretischen Wertes (318) entspricht (ber.: 159). Die Verbindung lagert leicht weiteren Chlorwasserstoff bzw. Aluminiumchlorid an, wobei ölige Produkte entstehen.

Versuche, unter Verwendung von  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  an Stelle von  $\text{AlCl}_3$  aus Benzoylchlorid und Benzol unter den Reaktionsbedingungen der Friedel-Craftschen Reaktion Benzophenon zu gewinnen, verliefen negativ. Dagegen lassen sich einfach und in sehr guter Ausbeute Ester darstellen, indem man Alkohol, Säure und kleine Mengen  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur kurze Zeit zusammenstellen läßt. So wurde z. B. Benzylacetat in 68 proz. und Äthylacetat in 85-90 proz. Ausbeute erhalten. Die Polymerisation von Monostyrol wird von kleinsten Mengen  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ , sofort, u. U. explosionsartig hervorgerufen. Für die Veresterungen und Polymerisationen kann das bei der Einwirkung von ätherischem  $\text{HCl}$  auf  $\text{AlCl}_3$  entstehende Öl direkt verwendet werden.

Ganz analog der Darstellung von  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  erhält man durch Lösen von Aluminium oder wasserfreiem Aluminiumbromid in einem Überschuß von ätherischem Bromwasserstoff die Verbindung  $\text{HAIBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ . Es scheidet sich rasch ein hellgelbes Öl ab, das im Scheide-trichter abgetrennt und etwa 15 min an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt wird, um überschüssigen Äther und Bromwasserstoff zu entfernen. Die bei Zersetzung mit Wasser neben Aluminiumbromid entstehende Säure läßt sich jedoch nicht mehr glatt titrieren, da das Aluminiumbromid in der wässrigen Lösung zu sauer reagiert. Daher wurde Al und Br- wie beim  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  bestimmt,  $\text{H}^+$  aus den Al- und Br-Werten errechnet und der Äthergehalt aus der Gewichtsdifferenz ermittelt. Gefunden:  $\text{H:Al:Br:R}_2\text{O} = 1,01:1:4,01:2,30$ .

Die ölige Verbindung  $\text{HAIBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  ist mit grüner Flamme brennbar, reagiert heftig mit Wasser und hat einen niedrigeren Zersetzungsdruk als die entspr. Chlor-Verbindung. Bei ~ -30 °C erstarrt das Öl zu einem klar durchsichtigen, glasigen Festkörper. Es ist unlöslich in Äther und Benzol, sehr gut löslich in Nitrobenzol und Chloroform.  $\text{HAIBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  eignet sich wie  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  sehr gut zur Darstellung von Estern und zur Anregung von Ionenkettenpolymerisationen.

Eingeg. am 21. Juni 1954 [Z 112]

# Die Verbindungen $\text{HGaCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ und $\text{HGaBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$

Zur Kenntnis von Halogenosäuren  $\text{HMeX}_4$  der dritten Hauptgruppe des Periodensystems, II

Von Prof. Dr. EGON WIBERG, Dr. MAX SCHMIDT  
und Dipl.-Chem. ANDREAS G. GALINOS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Löst man metallisches Gallium oder wasserfreies Galliumchlorid in einem geringen Überschuß konz. ätherischer Salzsäure unter Umschütteln und Wasserkühlung, so scheidet sich in ~ 80 proz. Ausbeute ein farbloses Öl ab. Trennt man dieses Öl im Scheide-trichter ab und schließt es zur Entfernung überschüssigen Äthers und Chlorwasserstoffs kurze Zeit an die Wasserstrahlpumpe an, so erstarrt es zu weißen Kristallen, die bei ~ 25 °C schmelzen. Die Analyse ergab ein Verhältnis  $\text{H:Ga:Cl:R}_2\text{O} = 0,99:1:3,99:1,97$  ( $\text{H}^+$  konnte nicht genau titriert werden — vgl. Mitteilung I —, sondern wurde aus dem Ga- und Cl-Wert berechnet). Die Verbindung hat einen geringeren Zersetzungsdruk als  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ , ist brennbar und raucht an der Luft. Sie reagiert heftig mit Wasser, doch verläuft die Reaktion gemäßigter als bei der entspr. Al-Verbindung<sup>1</sup>).  $\text{HGaCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  löst leicht  $\text{HCl}$ ,  $\text{GaCl}_3$  und auch metallisches Ga auf. Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, mäßig löslich in Äther und sehr gut löslich in Nitrobenzol und Chloroform. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom gut. Im Hochvakuum verliert die Substanz Chlorwasserstoff und Äther, wobei  $\text{GaCl}_3$ -Ätherat zurückbleibt.  $\text{HGaCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  kann wie  $\text{HAICl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}^1$  als Katalysator für Ionenkettenpolymerisationen und Veresterungen verwendet werden.

Löst man metallisches Gallium oder wasserfreies Galliumbromid in einem Überschuß konz. ätherischer Bromwasserstoffsäure auf und saugt die Lösung an der Wasserstrahlpumpe ab, so hinterbleibt ein hellgelbes, klares Öl der Zusammensetzung  $\text{H:Ga:Br:R}_2\text{O} = 1,02:1:4,02:2,17$ . Bei Verwendung verd. ätherischer Lösungen von Bromwasserstoff fällt das Öl aus und kann im Scheide-trichter abgetrennt werden. Die Verbindung erstarrt bei ~ -70 °C zu einem klar durchsichtigen, glasigen Festkörper.  $\text{HGaBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$  ist brennbar und reagiert heftig mit Wasser. Es ist in Benzol, von dem es geringe Mengen aufnimmt, unlöslich und löst sich mäßig gut in Äther, sehr gut in Nitrobenzol und Chloroform. Die Substanz katalysiert Polymerisationen und Veresterungen bei Raumtemperatur.

Eingeg. am 21. Juni 1954 [Z 113]

<sup>1</sup>) s. voranstehende Mitteilung I.