

Die Verbindungen $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ und $\text{HAlBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$

Zur Kenntnis von Halogenosäuren HMeX_3 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 $\text{MeI}[\text{MeIIIX}_3]$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) sind in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems schon lange bekannt, vgl. H. L. Friedman und H. Taube¹⁾. Versuche, die diesen Salzen zugrundeliegenden freien Halogenosäuren HMeIIIX_3 darzustellen, blieben ergebnislos. Andererseits werden bei verschiedenen Reaktionen, z. B. bei der Ionenkettenpolymerisation²⁾, Verbindungen wie HAlCl_4 als katalysierende Zwischenstufe angenommen. Demgegenüber konnten H. C. Brown und H. Pearson³⁾ endgültig zeigen, daß eine Verbindung dieser Zusammensetzung nicht existiert. Das geht auch aus einem Vergleich der Elektronegativitäten der beiden Komponenten HX und MeX_3 von Halogenosäuren $\text{HX} \cdot \text{MeX}_3$ hervor⁴⁾. MeX_3 als Elektronen-acceptor müßte eine stärkere Elektronegativität besitzen als der Elektronendonator HX . Der Vergleich des Wertes für AlCl_3 („stability ratio“ = 3.91) mit dem Wert für HCl (4.19) zeigt, daß die Verbindung HAlCl_4 nicht stabil sein kann.

Unsere Untersuchungen ergaben nun, daß die Halogenosäuren HMeX_3 in Form von Äther-Additionsverbindungen $\text{HMeX}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$, die wohl als Monoätherate sek. Oxoniumsalze $[\text{R}_2\text{OH}][\text{MeX}_3]$ aufzufassen sind, dargestellt und isoliert werden können. Zu der Verbindungsclassen dieser „Di-Ätherate“ ist wohl auch das von J. Houben und W. Fischer⁵⁾ 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 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 $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ ⁶⁾. Die Verbindung kann bequem mit etwa 90proz. 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 Rühren bilden sich weiße Kristalle, die, rasch abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen, unter Feuchtigkeitsausschluß haltbar sind⁷⁾.

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

Die Kristalle schmelzen im geschlossenen Rohr bei 46°C , brennen mit grüner Flamme, rauchen und zerfließen an der Luft und reagieren heftig mit Wasser. Im Vakuum geben sie Chlorwasserstoff und Äther ab, wobei AlCl_3 -Ätherat hinterbleibt. Der Zersetzungsdruck beträgt:

$^\circ\text{C}$	-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 Schwefeldioxyd. 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

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

Versuche, unter Verwendung von $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ an Stelle von AlCl_3 aus Benzoylchlorid und Benzol unter den Reaktionsbedingungen der Friedel-Crafts'schen Reaktion Benzophenon zu gewinnen, verliefen negativ. Dagegen lassen sich einfach und in sehr guter Ausbeute Ester darstellen, indem man Alkohol, Säure und kleine Mengen $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur kurze Zeit zusammenstehen läßt. So wurde z. B. Benzylacetat in 66proz. und Äthylacetat in 85–90proz. Ausbeute erhalten. Die Polymerisation von Monostyrol wird von kleinsten Mengen $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$, sofort, u. U. explosionsartig hervorgerufen. Für die Veresterungen und Polymerisationen kann das bei der Einwirkung von ätherischer HCl auf AlCl_3 entstehende Öl direkt verwendet werden.

Ganz analog der Darstellung von $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ erhält man durch Lösen von Aluminium oder wasserfreiem Aluminiumbromid in einem Überschuß von ätherischem Bromwasserstoff die Verbindung $\text{HAlBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$. Es scheidet sich rasch ein hellgelbes Öl ab, das im Scheidetrichter 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 $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ bestimmt, H^+ aus den Al - und Br -Werten errechnet und der Äthergehalt aus der Gewichts Differenz ermittelt. Gefunden: $\text{H}:\text{Al}:\text{Br}:\text{R}_2\text{O} = 1,01:1:4,01:2,30$.

Die ölige Verbindung $\text{HAlBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ ist mit grüner Flamme brennbar, reagiert heftig mit Wasser und hat einen niedrigeren Zersetzungsdruck als die entspr. Chlor-Verbindung. Bei $\sim -30^\circ\text{C}$ erstarrt das Öl zu einem klar durchsichtigen, glasigen Festkörper. Es ist unlöslich in Äther und Benzol, sehr gut löslich in Nitrobenzol und Chloroform. $\text{HAlBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ eignet sich wie $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ 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 HMeX_3 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 Scheidetrichter ab und schließt es zur Entfernung überschüssigen Äthers und Chlorwasserstoffs kurze Zeit an die Wasserstrahlpumpe an, so erstarrt es zu weißen Kristallen, die bei $\sim 25^\circ\text{C}$ schmelzen. Die Analyse ergab ein Verhältnis $\text{H}:\text{Ga}:\text{Cl}:\text{R}_2\text{O} = 0,99:1:3,99:1,97$ (H^+ konnte nicht genau titriert werden – vgl. Mitteilung I –, sondern wurde aus dem Ga - und Cl -Wert berechnet). Die Verbindung hat einen geringeren Zersetzungsdruck als $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$, ist brennbar und raucht an der Luft. Sie reagiert heftig mit Wasser, doch verläuft die Reaktion gemäßiger als bei der entspr. Al -Verbindung¹⁾. $\text{HGaCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ löst leicht HCl , 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 GaCl_3 -Ätherat zurückbleibt. $\text{HGaCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ kann wie $\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ 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 $\text{H}:\text{Ga}:\text{Br}:\text{R}_2\text{O} = 1,02:1:4,02:2,17$. Bei Verwendung verd. ätherischer Lösungen von Bromwasserstoff fällt das Öl aus und kann im Scheidetrichter abgetrennt werden. Die Verbindung erstarrt bei $\sim -70^\circ\text{C}$ 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]

¹⁾ s. voranstehende Mitteilung I.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 2236 [1950].

²⁾ Vgl. K. Hamann, diese Ztschr. 63, 231 [1951].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 4681 [1951].

⁴⁾ R. T. Sanderson, J. Chem. Education 31, 238 [1954].

⁵⁾ J. prakt. Chem. 123, 99 [1929].

⁶⁾ In einer Mitteilung über die Darstellung von reinem AlCl_3 -Ätherat aus Al und ätherischem HCl erwähnen P. Urech u. R. Sulzberger (Helv. chim. Acta 27, 1328 [1944]), auch eine „Modifikation II“ bezeichnete Komplexverbindung aus AlCl_3 , HCl und R_2O , bei der es sich wohl um eine nicht ganz reine Form der obigen Verbindung handelte.

⁷⁾ Während der Niederschrift dieser Mitteilung erfuhren wir, daß F. Klages u. W. Steppich (Diplomarbeit W. Steppich, München 1953) auf ähnlichem Wege ebenfalls eine Verbindung $\text{R}_2\text{OH}[\text{AlCl}_3] \cdot \text{R}_2\text{O}$ hergestellt und mit Diazomethan zum tert. Oxoniumsalz $\text{R}_2\text{O}[\text{AlCl}_3]$ umgesetzt haben.