

KARL HEINRICH LIESER und CLARENCE E. PFLUGER

Die Phasenbildung im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Techn. Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 31. August 1959)

Das System wurde in einer geschlossenen Hochvakuumapparatur durch schrittweise Zugabe von HCl oder Mesitylen aufgebaut; der Gleichgewichtsdruck über dem System wurde gemessen. Außerdem wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die in diesem System entstehende orangefarbene Phase hat einen größeren Homogenitätsbereich; dieser Homogenitätsbereich wird durch die Punkte mit dem Mol.-Verhältnis $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 4:1:4$, $1:1:1$, $2:1:4$ und $1:>1:2$ abgesteckt. Während die Bildung von $\text{Al}_2\text{Cl}_7^{\ominus}$ -Ionen praktisch quantitativ verläuft, bilden sich bei HCl-Überschuß nur verhältnismäßig wenig AlCl_4^{\ominus} -Ionen in einer Gleichgewichtsreaktion. Bei dem Mol.-Verhältnis $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 1:1:2$ tritt ein Schmelzpunktsmaximum (47°) auf.

Nach J. F. NORRIS und J. N. INGRAHAM¹⁾ existiert im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$ eine ternäre Verbindung der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 2:1:2$; die Verbindung war unter Wasserausschluß hergestellt und analysiert worden. Über das System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{Mesitylen}$ liegen mehrere Arbeiten vor^{1,2)}. Die ternären Verbindungen, die in diesen Systemen gefunden wurden, werden als σ -Komplexe beschrieben.

Versuchsausführung: Die Untersuchung der Phasenbildung im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$ erfolgte in der gleichen Weise wie im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Toluol}$ ³⁾. Das Reaktionsgefäß wurde im allgemeinen auf 48° temperaturkonstant gehalten, da bei dieser Temperatur die orangefarbene Phase innerhalb ihres gesamten Homogenitätsbereiches in flüssigem Zustand vorlag.

Schrittweise Zugabe von HCl

AlCl_3 und Mesitylen wurden in verschiedenen Mol.-Verhältnissen vorgelegt.

a) In Abbild. 1 ist der Gleichgewichtsdruck als Funktion des Mol.-Verhältnisses $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$ in den kondensierten Phasen angegeben. Das Mol.-Verhältnis Mesitylen: AlCl_3 betrug in diesem Falle 1:1. Am Anfang ist der Gleichgewichtsdruck über dem System durch den Dampfdruck des Mesitylens gegeben. Werden kleine Mengen HCl zugefügt, so tritt sofort eine neue Phase auf. Diese Phase besitzt die charakteristische orangerote Farbe der aus Aluminiumhalogeniden, Halogenwasserstoffen und aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden ternären Verbindungen. Es liegen drei kondensierte Phasen vor⁴⁾: die orangefarbene Phase, Mesitylen und AlCl_3 . Wird mehr HCl zugegeben, so bleibt der Gleichgewichtsdruck zunächst konstant. Dies ist ein Zeichen dafür, daß eine Phase konstanter Zusammensetzung gebildet wird. Die Menge der AlCl_3 -Phase und die Menge der Mesitylen-Phase nehmen ab. Wenn das Mol.-Verhältnis $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 1:4$ erreicht ist, so ist nur noch eine Phase vorhanden, nämlich die aus den drei Komponenten AlCl_3 , HCl und Mesitylen be-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **62**, 1298 [1940].

²⁾ H. C. BROWN und W. J. WALLACE, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6268 [1953].

³⁾ Vgl. K. H. LIESER und C. E. PFLUGER, Chem. Ber. **93**, 176 [1960], vorstehend.

⁴⁾ Im folgenden werden jeweils nur die kondensierten Phasen gezählt; die Gasphase wird nicht mitgezählt.

stehende orangefarbene Phase. Die Kurve für den Gleichgewichtsdruck über dem System zeigt an dieser Stelle einen Knick. Aus der Abbildung entnimmt man, daß die gebildete Phase die Zusammensetzung $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 4:1:4$ besitzt; bei dieser Zusammensetzung ist die orangefarbene Phase flüssig.

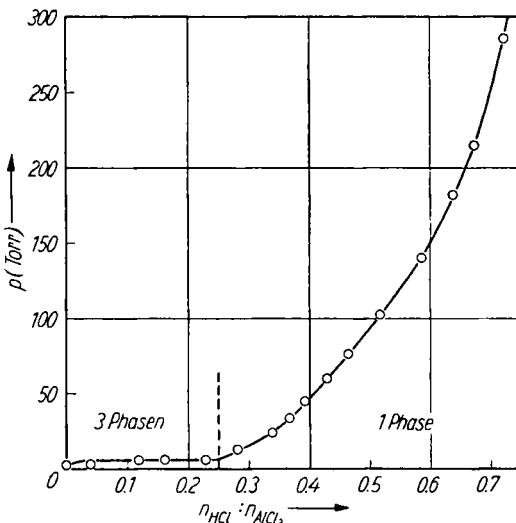


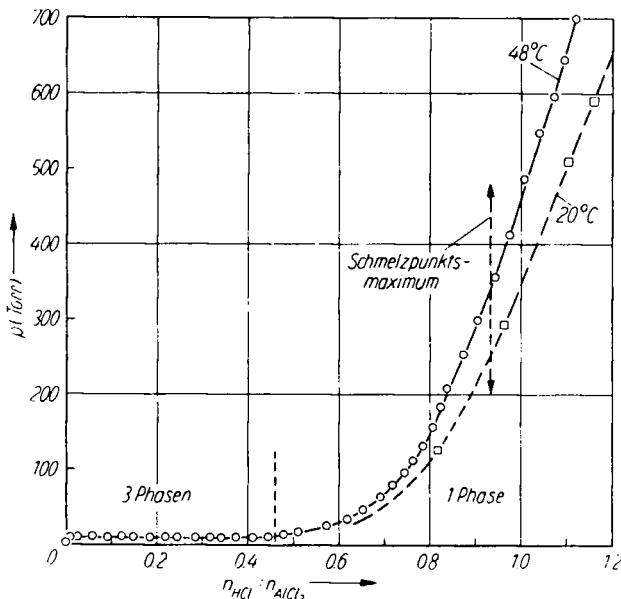
Abbildung 1. Gleichgewichtsdruck über dem System $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen}$ bei 48° .
Vorgelegt: Mesitylen: $\text{AlCl}_3 = 1:1$; schrittweise Zugabe von HCl (1. Meßreihe)

setzung ist die orangefarbene Phase bei Raumtemperatur flüssig. Sie nimmt weiteren Chlorwasserstoff auf, wobei der Gleichgewichtsdruck kontinuierlich ansteigt. Extrapoliert man die Kurve für den Gleichgewichtsdruck, Abbild. 1, so darf man erwarten, daß das Mol.-Verhältnis $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$ in der orangefarbenen Phase bei höherem HCl-Druck etwa bis zu dem Wert 1:1 ansteigt.

b) Bei einer weiteren Meßreihe (Abbildung 2) betrug das vorgegebene Mol.-Verhältnis Mesitylen: $\text{AlCl}_3 = 2:1$. Auch in diesem Falle wird bei Zugabe von HCl sofort eine neue orangefarbene Phase beobachtet. Der Gleichgewichtsdruck über dem System ist etwas höher als im Falle der ersten Meßreihe (Abbildung. 1): er beträgt hier 9 Torr, bei der ersten Meßreihe 6 Torr. Bringt man den Dampfdruck des Mesitylens (3 Torr) in Abzug, so folgt für den Gleichgewichtsdruck über der orangefarbenen Phase hier 6 Torr und bei der ersten Meßreihe 3 Torr. Daraus ist zu schließen, daß die zunächst gebildete orangefarbene Phase bei der zweiten Meßreihe eine andere Zusammensetzung hat als bei der ersten Meßreihe. In Übereinstimmung damit wird bei der zweiten Meßreihe (Abbildung. 2) sehr viel mehr HCl aufgenommen, bevor ein Knickpunkt in der Kurve beobachtet wird. Der Knickpunkt tritt hier erst bei einem Mol.-Verhältnis $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 0.92:2$ oder rund 1:2 auf. An dieser Stelle ist das System einphasig; das Mol.-Verhältnis $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen}$ beträgt rund 2:1:4. Bei weiterer Zugabe von HCl steigt der Gleichgewichtsdruck über dem System stetig an. Die orangefarbene Phase ist bei Raumtemperatur zunächst noch flüssig; der Schmelzpunkt steigt jedoch mit dem HCl-Gehalt der orangefarbenen Phase an und erreicht etwa bei dem Mol.-Verhältnis $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 0.93:1$ oder rund 1:1 ein Maximum. An dieser Stelle beträgt der Schmelzpunkt 47° . Wenn die orangefarbene Phase bei steigendem HCl-Druck noch mehr HCl aufnimmt, sinkt der Schmelzpunkt allmählich wieder unter Raumtemperatur ab. In diesem Bereich wird noch etwa die Hälfte des zugegebenen Chlorwasserstoffs von der orange-

farbenen Phase aufgenommen, deren HCl-Gehalt damit weit über das Mol.-Verhältnis $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 1:1$ ansteigt.

Die Gleichgewichtsdrucke wurden bei dieser Meßreihe für zwei verschiedene Temperaturen gemessen (Abbild. 2); die Temperatur von 48° wurde gewählt, damit die orangefarbene Phase im gesamten Bereich in flüssigem Zustand vorlag.



Abbild. 2. Gleichgewichtsdruck über dem System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$ bei 48° und 20° .
Vorgelegt: Mesitylen: $\text{AlCl}_3 = 2:1$; schrittweise Zugabe von HCl (2. Meßreihe)

Leitfähigkeitsmessungen

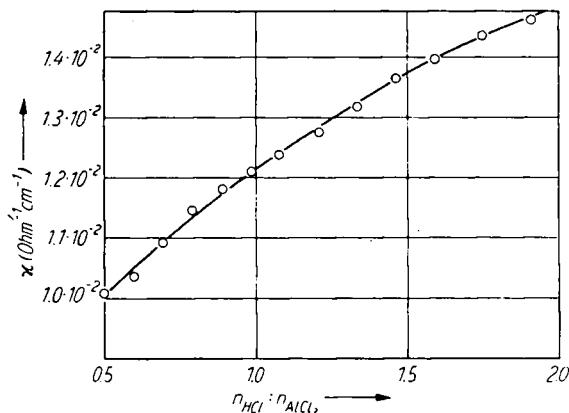
Im System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{Benzol}$ wurde festgestellt, daß die entstehende ternäre Verbindung eine verhältnismäßig hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt^{5,6)} (Leitfähigkeit der ternären Verbindung bei 15° : $1.0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; Leitfähigkeit des Benzols: $< 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$ sollte der Einfluß der HCl-Aufnahme auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht werden; aus diesem Grunde wurde die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt der orangefarbenen Phase gemessen. Das Verhältnis Mesitylen: AlCl_3 betrug ebenso wie bei der vorausgehenden Meßreihe (Abbild. 2) $2:1$. (Der Fehler in der Angabe der Zusammensetzung ist hier aus experimentellen Gründen etwas höher als bei den anderen Meßreihen.) Wie Abbild. 3 zeigt, ist die elektrische Leitfähigkeit auch im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$ verhältnismäßig hoch und von der gleichen Größenordnung wie im System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{Benzol}$. Überraschend ist der geringe Anstieg der Leitfähigkeit mit steigendem HCl-Gehalt.

Aus Abbild. 2 geht hervor, daß unter diesen Versuchsbedingungen zunächst eine Phase mit der konstanten Zusammensetzung $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 1:2$ aufgebaut wird. Das bedeutet formal hinsichtlich der Verbindungsbildung zwischen HCl und AlCl_3 , daß der vom System

⁵⁾ A. WOHL und E. WERTYPOROCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1357 [1931].

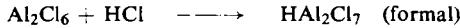
⁶⁾ D. D. ELEY und P. J. KING, J. chem. Soc. [London] 1952, 2517.



Abbild. 3. Elektrische Leitfähigkeit der orangefarbenen Phase in Abhängigkeit vom Mol.-Verhältnis HCl: AlCl₃ bei 48°.

Vorgelegt: Mesitylen: AlCl₃ = 2:1; schrittweise Zugabe von HCl (3. Meßreihe)

aufgenommene Chlorwasserstoff mit AlCl₃ und Mesitylen vollständig nach der Gleichung reagiert:

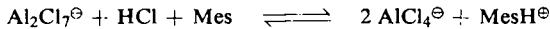


HAl₂Cl₇ liegt vor als C₆H₃(CH₃)₃·H[⊕]-Kation (σ -Komplex) und Al₂Cl₇[⊖]-Anion. Diese Ionen sind für die Leitfähigkeit verantwortlich. Das Dissoziationsgleichgewicht für die Phase mit der Zusammensetzung AlCl₃:HCl:Mesitylen = 2:1:4 lautet dann (Mes = Mesitylen):



Nur eines der vier Mesitylenmoleküle lässt sich auf Grund der bisherigen Kenntnisse als σ -Komplex lokalisieren.

Der verhältnismäßig geringe Anstieg der Leitfähigkeit mit wachsendem HCl-Gehalt oberhalb des Mol.-Verhältnisses HCl:AlCl₃ = 1:2 bedeutet, daß nur ein Teil des von der orangefarbenen Phase aufgenommenen Chlorwasserstoffs zur Bildung weiterer Ionen führt. Die Reaktion



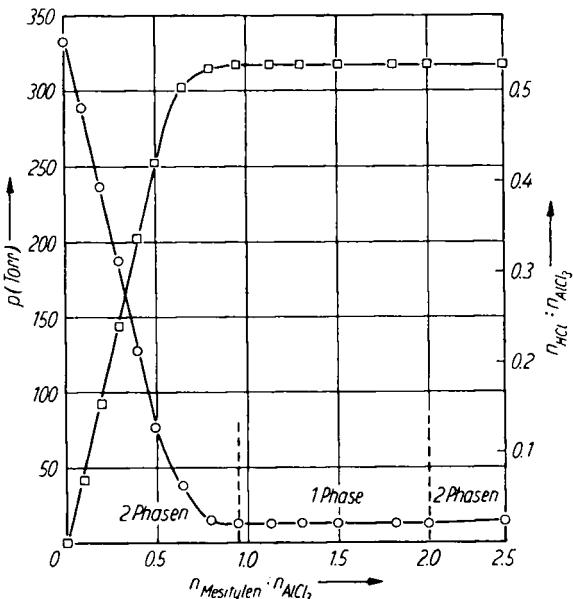
läuft also nur zum Teil ab; der größere Teil des Chlorwasserstoffs liegt oberhalb des Mol.-Verhältnisses HCl:AlCl₃ = 1:2 in der orangefarbenen Phase in Form von HCl-Molekülen vor. Dieser Befund stimmt mit dem Verlauf des Gleichgewichtsdrucks (Abbild. 2) und mit den Ergebnissen in dem System AlCl₃/HCl/Toluol überein.

Schrittweise Zugabe von Mesitylen

In einer weiteren Meßreihe wurden HCl und AlCl₃ im Mol.-Verhältnis 0.55:1 vorgelegt; Mesitylen wurde schrittweise zugesetzt. Die Ergebnisse dieser Meßreihe zeigt Abbild. 4, in welcher sowohl der Gleichgewichtsdruck über dem System als auch das Mol.-Verhältnis HCl:AlCl₃ in den kondensierten Phasen als Funktion des Verhältnisses Mesitylen:AlCl₃ angegeben sind.

Nach Zugabe von Mesitylen liegen zunächst zwei kondensierte Phasen vor⁴⁾: AlCl₃ und die orangefarbene Phase. Der Gleichgewichtsdruck über dem System fällt mit steigendem Zusatz von Mesitylen stark ab und erreicht bei dem Mol.-Verhältnis Mesitylen:AlCl₃ ≈ 1:1 einen niedrigen konstanten Endwert. Hier ist alles AlCl₃ umgesetzt; es liegt nur noch die

orangefarbene Phase vor. Das Mol.-Verhältnis $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$ in dieser Phase beträgt hier etwa 1:2; die orangefarbene Phase hat an dieser Stelle die Zusammensetzung $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 2:1:2$. Sie vermag noch weiteres Mesitylen aufzunehmen, wobei sich der Gleichgewichtsdruck über dem System nicht merklich ändert. Bis zum Mol.-Verhältnis $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 2:1:4$, bleibt das System einphasig. Wird noch mehr Mesitylen zugefügt, so tritt dieses als neue Phase auf.



Abbild. 4. Gleichgewichtsdruck über dem System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$ ($\circ - \circ - \circ$, linke Ordinate) und Mol.-Verhältnis $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$ in den kondensierten Phasen ($\square - \square - \square$, rechte Ordinate) bei 48° .

Vorgelegt: $\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 0.55:1$; schrittweise Zugabe von Mesitylen (4. Meßreihe)

Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen (vgl. Abbild. 5):

Im ternären System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$ bildet sich eine orangefarbene Phase, die im Bereich zwischen $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 4:1:4$ (Punkt 1, 1. Meßreihe) und etwa 1:1:1 (Punkt 2, 1. Meßreihe) und zwischen $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 2:1:4$ (Punkt 3, 2. Meßreihe) und 1:1:2 (Punkt 4, 2. Meßreihe, Schmelzpunktsmaximum) homogen ist. Der Homogenitätsbereich dieser Phase erstreckt sich sogar noch weit über den letztgenannten Punkt hinaus: $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 1: > 1:2$. Bei der 4. Meßreihe (Abschnitt 5) wird der Homogenitätsbereich der orangefarbenen Phase zwischen den Mol.-Verhältnissen $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 2:1:2$ (Punkt 5) und 2:1:4 (Punkt 3) durchschritten.

Auf Grund dieser Untersuchungen ist keine genaue Aussage darüber möglich, welche und wieviele ternäre Verbindungen innerhalb dieses Homogenitätsbereiches auftreten. Man könnte vermuten, daß am Schmelzpunktsmaximum (Punkt 4; Mol.-

Verhältnis $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 1:1:2$) eine Verbindung vorliegt. Es können aber auch weitere Verbindungen existieren, beispielsweise bei den Mol.-Verhältnissen $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Mesitylen} = 4:1:4$ (Punkt 1) oder $1:1:1$ (Punkt 2) oder $2:1:4$ (Punkt 3) oder $2:1:2$ (Punkt 5). Diese Frage der Verbindungsbildung muß auf röntgenographischem Wege entschieden werden.

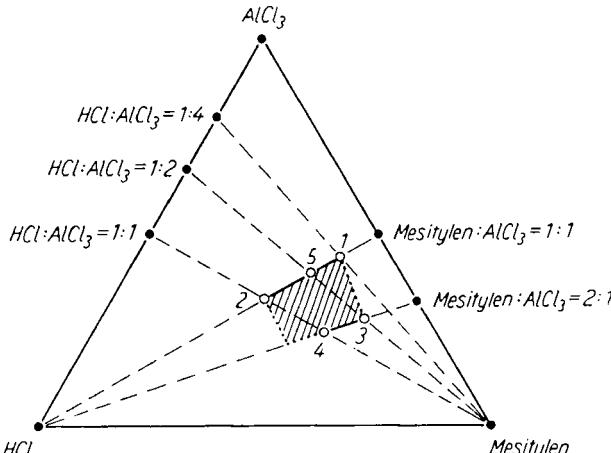
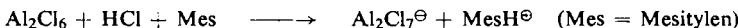
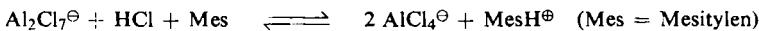


Abbildung. 5. Phasenbildung im ternären System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Mesitylen}$

Die orangefarbene Phase vermag relativ viel Chlorwasserstoff aufzunehmen. Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen jedoch, daß die zusätzliche Aufnahme von HCl über das Mol.-Verhältnis $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 1:2$ hinaus nur in beschränktem Umfang zur Bildung weiterer Ionen führt. Während man annehmen muß, daß die Reaktion



praktisch quantitativ verläuft, handelt es sich bei der Folgereaktion



um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der nur verhältnismäßig wenig AlCl_4^\ominus -Ionen gebildet werden.

Auch in diesem System tritt die Frage auf, welche Rolle die Mesitylenmoleküle bei der Verbindungsbildung spielen³⁾. Die orangefarbene Phase enthält im allgemeinen erheblich mehr Mesitylenmoleküle, als nach den bisherigen Vorstellungen zur Bildung von σ -Komplexen (MesH^\oplus) erforderlich sind. Man muß annehmen, daß auch in diesem System die aromatische Komponente zum Teil als Solvathülle vorliegt.