

WALTER STROHMEIER und KARLHEINZ HÜMPFNER¹⁾

DIE LÖSLICHKEITEN VON TRIPHENYLTHALLIUM, -GALLIUM, -INDIUM, -ALUMINIUM UND -BOR SOWIE DIPHENYLQUECK-SILBER UND BIPHENYL IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 17. Juli 1957)

Es wurden die Löslichkeiten der Triphenylderivate von Thallium, Gallium, Indium, Aluminium und Bor sowie von Diphenylquecksilber und Biphenyl in Heptan, Benzol, Dioxan, Diäthyläther und Chloroform und von Triphenylaluminium in Xylol bei 20° bestimmt.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Elektronen-Donator-Acceptorwechselwirkung metallorganischer Verbindungen mit organischen Lösungsmitteln²⁻⁴⁾ wurden die Löslichkeiten fester metallorganischer Verbindungen in Heptan, Benzol, Dioxan, Diäthyläther und Chloroform bei 20° bestimmt. Da in der Literatur kaum quantitative Angaben über Löslichkeiten reiner metallorganischer Verbindungen vom Typ MePh_3 vorhanden sind, sollen diese hier kurz mitgeteilt werden.

Weiterhin ist eine Reinigung fester metallorganischer Verbindungen durch Umkristallisation erst sinnvoll, wenn die Löslichkeiten der Substanzen und ihrer etwaigen Verunreinigungen bekannt sind.

METHODIK

Die von uns verwandte Methode zur Bestimmung der Löslichkeit metallorganischer Verbindungen ist bereits beschrieben worden⁵⁾. Der Gehalt der gesättigten Lösungen wurde nach Zersetzung der metallorganischen Verbindungen durch quantitative Bestimmung des Metalls festgestellt, wobei Indium⁶⁾, Gallium⁷⁾ und Aluminium⁸⁾ mit Titriplex III titriert werden konnten, während Thallium⁹⁾ als Tl_2CrO_4 zur Wägung kam^{*)}. Triphenylbor wurde mit H_2O_2 und NaOH zersetzt¹⁰⁾ und Bor als Borsäure¹¹⁾ titriert. Die Genauigkeit der Bestimmung

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. K. HÜMPFNER, Univ. Würzburg 1957.

²⁾ W. STROHMEIER und K. NÜTZEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 538 [1955].

³⁾ W. STROHMEIER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 58 [1956].

⁴⁾ W. STROHMEIER und K. HÜMPFNER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 1111 [1956].

⁵⁾ W. STROHMEIER, Chem. Ber. **88**, 1218 [1955].

⁶⁾ H. FLASCHKA und A. M. AMIN, Z. analyt. Chem. **140**, 6 [1953].

⁷⁾ H. FLASCHKA und H. ABDINE, Z. analyt. Chem. **148**, 211 [1955].

⁸⁾ G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, Verlag F. Enke, Stuttgart 1956, S. 83.

⁹⁾ Handbuch der analytischen Chemie, III. Bd.: Quantitative Analyse, Springer-Verlag, Berlin 1942, S. 610.

^{*)} Triphenylthallium wird mit verd. Säure zum Diphenylthalliumsalz umgesetzt, dann mit konz. Salpeter- und konz. Schwefelsäure zur Trockene abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und mit schwefliger Säure das $\text{Tl}^{3\oplus}$ zum Tl^{\oplus} reduziert.

¹⁰⁾ H. R. SNYDER, J. A. KUCK und J. R. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **60**, 105 [1938].

¹¹⁾ R. SCHÄFER und E. SIEVERTS, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 149 [1941].

gen beträgt $\pm 1\%$. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Konzentrationen beziehen sich auf g Substanz in 1000 ccm gesättigter Lösung.

Die Löslichkeit des Triphenylaluminiums in Xylol beträgt 32.2 g/l bei $t = 20^\circ$.

Eine interessante Beobachtung wurde an einem Triphenylaluminium gemacht, das durch Erhitzen von Aluminiumschnitteln¹²⁾ mit Diphenylquecksilber, welches aus *Methanol* umkristallisiert war, im Zweischenkelfrittgefäß (Z. Sch. Fr.) dargestellt worden war. Das Reaktionsprodukt war in aufkondensiertem Benzol so gut löslich, daß das gebildete Triphenylaluminium daraus nicht umkristallisierbar war. Nach dem Abdestillieren des Benzols (alle Manipulationen im Z. Sch. Fr.) blieb es als rotbraunes Öl zurück, welches durch kräftiges Rühren mit heißem Heptan in ein fast weißes Pulver übergeführt werden konnte, das sich in Benzol spielend mit hellgelber Farbe löste. Die Analyse stimmte auf 0.5%, die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol mit der Bruttoformel $AlPh_3$ überein. Setzt man jedoch Aluminiumschnittel mit Diphenylquecksilber, das aus *Heptan* umkristallisiert war, nach der gleichen Methode um, so erhält man ein Triphenylaluminium, welches mit dem im Versuchs- teil beschriebenen identisch ist und sich nur mäßig (10.5 g/Mol) in Benzol löste.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE möchten wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Triphenylbor: Käufliches Triphenylbor wurde in einem Z. Sch. Fr.⁵⁾ mehrmals aus Diäthyläther umkristallisiert, i. Hochvak. vom Äther befreit und in Ampullen abgefüllt. Reinheitsprobe: Eingewogen: 1.2043 g; titriert: 1.19₅ g.

Triphenylaluminium: 6 g Aluminiumschnittel + 18 g Diphenylquecksilber (aus Heptan umkrist.) + 110 ccm wasserfreies Xylol¹³⁾ wurden im rechten Schenkel des Z. Sch. Fr. während 5 Stdn. auf 130° erwärmt (unter N_2). Die heiße Lösung filtrierte man in den linken Schenkel und ließ langsam abkühlen. $AlPh_3$ schied sich in groben Kristallen an der Wand aus. Die Mutterlauge wurde dann in den rechten Schenkel filtriert und $\frac{3}{4}$ des Xylols in den linken Schenkel zurückdestilliert, das $AlPh_3$ in diesem Xylol in der Hitze gelöst, langsam erkalten gelassen und die Mutterlauge in

¹²⁾ E. KRAUSE und P. DITTMAR, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2401 [1930].

¹³⁾ W. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. 52, 269 [1952].

Substanz	TlPh ₃		InPh ₃		GaPh ₃		AlPh ₃		BPh ₃		HgPh ₂		Ph-Ph	
	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l
Heptan	1.9 ₈	0.0045 ₅	4.1	0.0118	4.1 ₅	0.0138	0.1	0.1	0.1	0.1	4.68	0.0132	112	0.726
Benzol	63.7	0.146	49.0	0.142	60.2	0.20	10.5	0.0407	175	0.722	143	0.405	472	3.06
Dioxan	142	0.326	197	0.569	146	0.485	177	0.685	123	0.508	630	1.77	476	3.09
Äther	87.8	0.202	412	1.19	64	0.212	26	0.101	94	0.388	45.6	0.128	350	2.27
Chloroform	262	0.602	51.2	0.148	289	0.96	zersetzt sich	zersetzt sich	zersetzt sich	zersetzt sich	396	1.12	510	3.31

Löslichkeiten von TlPh₃, InPh₃, GaPh₃, AlPh₃, BPh₃, HgPh₂ und Biphenyl in Heptan, Benzol, Dioxan, Äther und Chloroform bei $t = 20^\circ$

den rechten Schenkel filtriert. Nach Wiederholung dieser Umkristallisation wurde das Xylol aus dem rechten Schenkel unter N_2 -Druck abgehebert, das Z. Sch. Fr. i. Hochvak. (linker Schenkel auf 80° erwärmt) vom Xylol befreit und das $AlPh_3$ in die Ampullen abgezogen. Reinheitsprobe: Eingewogen: 1.4751 g, titriert: 1.48₃ g. Mol.-Gew. 260 (in Dioxan); ber. 258.3.

Triphenylindium: Dargestellt durch Umsetzen von 6 g Indium + 20 g Diphenylquecksilber¹⁴⁾ unter Stickstoff im geschlossenen 150-ccm-Kolben, der einen zu einer Spitze ausgezogenen NS-14.5-Kern hatte. Der Kolben befand sich 50 Stdn. in einem Ölbad von 130° , der Kolbeninhalt wurde magnetisch gerührt. Nach der Umsetzung wurde die Spitze des NS-14.5-Kernes direkt am Schliff abgesprengt und der Kolben auf die 14.5-Hülse des Z. Sch. Fr. (Schliff b der Abbild. 1⁵⁾) aufgesetzt, das Z. Sch. Fr. sofort evakuiert, Benzol einkondensiert und unter Stickstoff das Reaktionsprodukt mit heißem Benzol in den rechten Schenkel des Z. Sch. Fr. gespült und anschließend bei 60° in den linken Schenkel filtriert. Nach dem isothermen Abdestillieren des Benzols geschah die Reinigung des $InPh_3$ durch mehrfaches Umkristallisieren aus heißem Chloroform im linken Schenkel. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurden die Kristalle i. Hochvak. von anhaftendem $CHCl_3$ befreit und in Ampullen abgefüllt. Reinheitsprobe: Eingewogen: 3.449 g; titriert: 3.440 g.

Triphenylgallium: Dargestellt aus 1.92 g Gallium + 14.5 g Diphenylquecksilber¹⁵⁾ analog Triphenylindium, nur in einem Z. Sch. Fr. kleinerer Dimension. Reinigung durch Umkristallisation aus Chloroform. Reinheitsprobe: Eingewogen: 1.307 g; titriert: 1.302 g.

Triphenylthallium: Dargestellt aus $TlPh_2Cl + LiPh$ ¹⁶⁾. Eine Suspension von 6.7 g (0.015 Mol) feinst gepulvertem $TlPh_2Cl$ und 70 ccm absolutem trockenem Äther wurde im rechten Schenkel des Z. Sch. Fr. unter Stickstoff durch Zutropfen (über Schliff b, Abbild. 1⁵⁾) von 14 ccm einer frisch bereiteten 1 m LiPh-Lösung unter magnetischer Rührung umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion (1 Stde.) destillierte man den Äther isotherm ab und kondensierte 120 ccm Benzol darauf, füllte das Z. Sch. Fr. über die Hochvakuumapparatur mit einem N_2 -Druck von 200 Torr, erwärmte das Benzol auf 40° und löste das $TlPh_3$ dadurch aus dem Reaktionsprodukt heraus. Bei dieser und den folgenden Operationen muß peinlichst vermieden werden, benzolische Lösungen von $TlPh_3$ über 50° zu erwärmen, da sonst Zersetzung unter Ausscheidung von metallischem Thallium eintritt. Nach dem Absitzen konnte die klare Lösung in den linken Schenkel filtriert und anschließend 60 ccm Benzol isotherm in die Hochvakuumapparatur destilliert werden. Anschließend kondensierte man 60 ccm Pentan in den rechten Schenkel des Z. Sch. Fr. Durch Kippen des Pentans in den linken Schenkel konnte (unter Rühren) das $TlPh_3$ ausgefällt werden, welches nach Abpumpen der Lösungsmittel i. Hochvak. bei 20° getrocknet und in Ampullen abgefüllt wurde. Reinheitsprobe: Eingewogen: 1.21 g; gefunden: 1.19 g (Tl als Tl_2CrO_4 bestimmt).

¹⁴⁾ H. GILMAN und R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2353 [1940]; W. C. SCHUMB und H. I. CRANE, ebenda **60**, 306 [1938].

¹⁵⁾ H. GILMAN und R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **62**, 980 [1940].

¹⁶⁾ H. GILMAN und R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2357 [1940].