

MADELEINE PERRIER, ERNESTO GIESBRECHT,  
WILLIAM G. R. DE CAMARGO und GERALDO VICENTINI

## Additionsverbindungen zwischen Dioxan und Perchlorathydraten einiger dreiwertiger Metalle

Aus dem Departamento de Química und dem Departamento de Mineralogia e Petrografia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo (Brasilien)

(Eingegangen am 12. Juli 1961)

Additionsverbindungen von Dioxan mit Aluminium-, Scandium-, Chrom-, Eisen-, Gallium- und Indium-perchlorathydraten wurden hergestellt. Die Röntgendiagramme und Infrarot-Absorptionsspektren der erhaltenen Verbindungen wurden bestimmt.

In früheren Mitteilungen beschrieben wir die Reaktionen von Titanyl- und Uranyl-perchlorathydraten<sup>1)</sup> sowie einer Reihe von Übergangselementen und seltenen Erden mit Dioxan<sup>2)</sup>.

In dieser Arbeit untersuchten wir Perchlorate einiger dreiwertiger Elemente. Die Analysen der erhaltenen Verbindungen führten zu den Formeln  $M(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ( $M = \text{Al, Sc, Cr, Fe, Ga, In}$ ). Bemerkenswerterweise sind verschiedene Hydrate dieser Perchlorate bekannt, jedoch keine Heptahydrate.

Die bei der Reaktion von Wismutperchlorat-pentahydrat mit Dioxan erhaltenen Verbindungen wiesen nach der Analyse immer ein  $\text{Bi}/\text{ClO}_4$ -Verhältnis zwischen 1:3 und 1:1 auf, wohl infolge Hydrolyse des Wismutsalzes durch das Kristallwasser des Perchlorates während der Reaktion mit Dioxan.

Alle Verbindungen sind hygroskopisch. Bei trockenem Erhitzen zersetzen sich die dioxanhaltigen Salze explosiv.

*Infrarot-Absorptionsspektren:* Das Dioxan-Spektrum zeigt zwei starke Banden bei 875 und 1122/cm<sup>3)</sup>. Die Spektren der Verbindungen zeigen wohl infolge der nur sehr schwachen Bindung des Dioxans keine wesentliche Änderung.

*Röntgenographische Messungen:* Die bei der Pulveraufnahme erhaltenen Daten zeigen, daß alle Verbindungen isomorph sind (vgl.  $I$  und  $d(\text{Å})$  in Tab. 2).

Wir danken der ROCKEFELLER FOUNDATION und dem CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS (Rio de Janeiro) für materielle Unterstützung. Ferner danken wir bestens Herren J. V. VALARELLI und L. C. SANTOS für ihre wertvolle Hilfe.

<sup>1)</sup> G. VICENTINI, M. PERRIER, W. G. R. DE CAMARGO und J. M. V. COUTINHO, Chem. Ber. 94, 1063 [1961].

<sup>2)</sup> G. VICENTINI, M. PERRIER und E. GIESBRECHT, Chem. Ber. 94, 1153 [1961].

<sup>3)</sup> S. C. BURKET und R. M. BADGER, J. Amer. chem. Soc. 72, 4397 [1950].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## a) Aluminium- und Indium(III)-perchlorat-7-Wasser-4-Dioxan

Die Perchlorathydrate wurden durch Umsetzung der entsprechenden Chloride ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{InCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) mit einem Überschuß von 70-proz. Perchlorsäure hergestellt. Die erhaltene Lösung wurde vorsichtig erhitzt, bis sich Perchlorsäuredämpfe entwickelten, nach dem Erkalten abfiltriert und die gebildeten Kristalle gut abgepreßt. Die Kristalle wurden mit überschüss. Dioxan an der Luft innig verrieben. Die so erhaltene Masse kristallisierte langsam. Es wurde abgesaugt, mit Dioxan gewaschen, über Calciumchlorid i. Vak. getrocknet und analysiert.

b) Eisen(III)-perchlorat-9-Wasser wurde nach R. ROTH<sup>4)</sup> dargestellt.

c) Gallium(III)-perchlorat-6-Wasser wurde nach L. S. FOSTER<sup>5)</sup> dargestellt.

d) Chrom(III)-, Eisen(III)- und Gallium(III)-perchlorat-7-Wasser-4-Dioxan: Chrom(III)-perchlorat-x-Wasser [ $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , p. a., aus Amend Drug and Chemical Co., New York], und die oben erwähnten Eisen(III)- und Gallium(III)-perchlorat-hydrate wurden mit einem Überschuß von Dioxan innig verrieben; die anfangs entstandene dicke Masse kristallisierte langsam an der Luft. Die Kristalle wurden abfiltriert und wie bei a) aufgearbeitet.

e) Scandium(III)-perchlorat-7-Wasser-4-Dioxan: Das entspr. Perchlorat wurde durch Reaktion einer wäßr. Suspension des Oxyds (mit einigen Tropfen Perhydrol) mit einem kleinen Überschuß 70-proz. Perchlorsäure hergestellt. Die Lösung wurde konzentriert und der Rückstand wie bei a) aufgearbeitet.

f) Wismutperchlorat-5-Wasser wurde nach F. FICHTER und E. JENNY<sup>6)</sup> dargestellt.

**Löslichkeit:** Alle Substanzen sind auch in der Kälte leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton, Äthylacetat und Tetrahydrofuran. Sie sind schwerlöslich in Äther und praktisch unlöslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff. Die Scandiumverbindung kann aus Dioxan umkristallisiert werden, aber die anderen Verbindungen sind selbst in heißem Dioxan schwerlöslich.

**Analysen:** Alle Metalle wurden nach gewöhnlichen gravimetrischen Methoden bestimmt. Die Perchloratanalysen wurden nach der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Methode ausgeführt<sup>1)</sup>. Die Wasserbestimmungen wurden mit dem Karl-Fischer-Reagenz ausgeführt<sup>7)</sup>. Die Ergebnisse der Analysen und die Farbe der dargestellten Verbindungen enthält Tab. 1.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Additionsverbindungen

Verbindung	Farbe der Kristalle	Formel-Gew.	Metall		Analysen $\text{ClO}_4$		$\text{H}_2\text{O}$	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	farblos	803.9	3.35	3.45	37.11	37.05	15.68	16.11
$\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	farblos	821.8	5.47	5.78	36.30	36.02	15.34	15.99
$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	hellviolett	828.9	6.27	6.22	35.99	35.51	15.21	15.37
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	blaßgelb	832.7	6.70	6.89	35.83	35.79	15.14	15.03
$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	farblos	846.6	8.23	8.02	35.24	35.26	14.89	15.05
$\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	farblos	891.7	12.87	12.96	33.46	33.50	14.14	14.41

<sup>4)</sup> R. ROTH, Dissertat. München 1910; vgl. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (System-Nummer 59), S. 321, Verlag Chemie GmbH., Berlin 1932.

<sup>5)</sup> L. S. FOSTER, Inorg. Syntheses II, S. 26, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York 1946.

<sup>6)</sup> F. FICHTER und E. JENNY, Helv. chim. Acta 6, 225 [1923].

<sup>7)</sup> A. I. VOGEL, Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, S. 698, 2nd ed., Longmans, Green and Co., London 1955.

Die *Infrarot-Spektren* wurden mit einem Gerät von Perkin-Elmer, Modell 137, aufgenommen (in Nujol, zwischen NaCl-Platten).

Die *röntgenographischen Bestimmungen* wurden nach Debye-Scherrer ausgeführt. Benutzt wurde ein „Norelco“-Apparat mit Kupfer-Antikathode, Nickelfilter, Staubkammer von 114.6 mm Durchmesser.  $K = \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 30 kV, 20 mA.

Die sehr hygroskopischen Substanzen wurden in Lindemann-Glaskapillaren von 0.5 mm Durchmesser eingeschlossen, in natürlichem Zustand ohne zusätzliches Verreiben, und 8–18 Stdn. exponiert.

Einige Filme zeigten infolge der Granulierung der natürlichen Kristalle eine leichte Punktierung der Linien.

Die Daten für  $d(\text{\AA})$  und  $I$  bringt Tab. 2. Die Werte für  $I$  gelten für jeden Film.

Tab. 2. Röntgenographische Untersuchungen

	Al	Sc	Cr	Fe	Ga	In
$I$	$d(\text{\AA})^*)$	$I$	$d(\text{\AA})^*)$	$I$	$d(\text{\AA})^*)$	$I$
—	—	2 10.70	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1/2 9.82
4	8.55	2 8.53	6 8.53	5 8.60	6 8.50	5 8.84
1/2	7.79	—	1 7.79	—	—	1/2 8.42
1/2	7.46	—	1 7.33	—	2 7.49	—
—	—	2 6.72	—	—	—	1 6.41
3	6.00	1 6.12	3 6.08	3 6.14	3 6.02	2 6.02
1/2	5.59	2 5.29	—	—	—	1 5.75
—	—	—	—	—	—	1/2 5.15
3	4.86	—	3 4.85	3 4.80	2 4.79	1 4.92
5	4.65	1 4.65	4 4.63	—	3 4.60	—
—	—	9 4.58	—	—	10 4.33	—
10	4.28**)	9 4.32**)	10 4.34**)	10 4.31**)	10 4.23**)	10 4.29**)
—	—	9 4.20	8 4.21	—	10 4.15	—
—	—	2 4.04	—	—	—	5 4.17
3	3.85	2 3.80	4 3.84	2 3.88	3 3.83	3 3.88
4	3.72	—	4 3.68	2 3.77	2 3.69	—
1	3.46	1 3.46	2 3.46	1 3.47	2 3.42	—
1	3.22	—	2 3.27	—	2 3.25	—
1	3.19	—	3 3.21	—	2 3.16	—
1/2	3.04	—	1 3.12	—	2 3.00	1/2 3.02
1/2	2.82	—	1 2.83	—	—	1 2.81
1	2.72	—	2 2.72	1 2.73	1 2.73	1 2.73
1	2.56	—	1 2.56	—	1/2 2.65	—
1	2.39	—	1/2 2.48	—	—	—
1/2	2.30	—	1 2.46	1 2.39	1 2.38	1/2 2.38
—	—	—	1 2.21	1 2.23	—	—
1/2	2.00	—	1 2.00	—	1 2.00	—
1/2	1.838	—	1 1.945	—	1/2 1.836	—
1/2	1.719	—	1/2 1.743	—	—	—
—	—	—	1/2 1.645	—	—	—

\*) Die Werte von  $d$  sind bezüglich systematischer und Zufallsfehler infolge von Einschrumpfung, Absorption und Exzentrizität nicht verbessert.

\*\*) Bei den Filmen für Scandium und Gallium war es möglich, drei Linien zu unterscheiden, in dem für Chrom zwei, während man in den anderen nur eine breite Linie beobachtete; der in der Tabelle angegebene Wert bezieht sich dann auf die Mitte der Linie.

Die Fehler der  $d$ -Werte sind ungefähr folgende:

$d(\text{\AA})$	18–9	9–3	3–1	1–0.5
Fehler( $\text{\AA}$ )	0.35	0.10	0.01	0.002