

## Die Reaktion von Aluminium(III)chlorid mit Triphenylchlormethan in Acetonitril

Kinetische Untersuchungen in nichtwäßrigen Systemen  
mit Hilfe des Temperatursprungverfahrens, 2. Mitt.

Von

R. Schmid und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. November 1970)

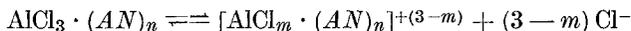
### *Reaction of $\text{AlCl}_3$ with Triphenylchloromethane in Acetonitrile*

The equilibria in solutions of aluminium(III) chloride in acetonitrile are deduced from relaxation measurements and other experimental results.

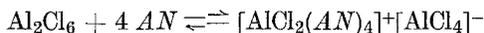
Auf Grund von Relaxationsmessungen wird unter Berücksichtigung früherer experimenteller Ergebnisse ein Schema der Gleichgewichte von  $\text{AlCl}_3$  in Acetonitril ( $AN$ ) angegeben.

### Einleitung

Das Phasendiagramm des Zweistoffsystems Aluminiumchlorid—Acetonitril zeigt, daß drei stabile Komplexe existieren. *Schmulbach*<sup>1</sup> schreibt ihnen die empirische Formel  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot nAN$  ( $n = 2, 3, 4$ ) zu. Leitfähigkeitsmessungen von  $\text{AlCl}_3$  in Gegenwart von Acetonitril ( $AN$ ) in Nitrobenzol lassen auf weitgehende Dissoziation schließen<sup>2</sup>. Es gibt aber keine einheitlichen Vorstellungen darüber, welche Ionen in  $AN$  vorliegen. *Popov* und *Stute*<sup>3</sup> schlagen auf Grund von Überführungszahlen und spektrophotometrischen Messungen die Ionisationsgleichgewichte



vor, während *Libus*<sup>4</sup> Autokomplexbildung vermutet:



<sup>1</sup> C. D. *Schmulbach*, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 745 (1964).

<sup>2</sup> E. Ya. *Gorenheim* und A. T. *Beznis*, Ukr. Khim. J. **33** (8), 782 (1967).

<sup>3</sup> A. J. *Popov* und F. B. *Stute*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5737 (1956).

<sup>4</sup> W. *Libus* und D. *Puchalska*, J. Physic. Chem. **71**, 3549 (1967).

Raman-Spektren und Molekulargewichtsbestimmungen in verdünnter Lösung lassen *Schulbach*<sup>1</sup> die Existenz des Kations  $[\text{Al}_2\text{Cl}_5 \cdot (\text{AN})_n]^+$  vermuten:



<sup>27</sup>Al- und <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren in diesem System wurden hingegen so gedeutet, daß das in Lösung vorliegende Kation keine Chlorid-Ionen enthält<sup>5</sup>:



### Experimenteller Teil

Die Durchführung der *T*-Sprungversuche und Auswertung der Relaxationskurven sowie die Herstellung von Triphenylchlormethan und Reinigung von *AN* erfolgten wie bereits beschrieben<sup>6</sup>.  $\text{AlCl}_3$  wurde nach Literaturangaben gereinigt<sup>7</sup>.

Tabelle 1. Meßergebnisse

a) $c_{\text{AlCl}_3} = c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}$		
$\text{AlCl}_3$ [Mol/l]		[ms] *
$5 \cdot 10^{-4}$		12.3
$10^{-3}$		25
$1.5 \cdot 10^{-3}$		28.8
$5 \cdot 10^{-3}$		665
$10^{-2}$		< 50 $\mu\text{s}$ **
b) $c_{\text{Ph}_3\text{CCl}} = \text{const.} (5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1})$		
$\text{AlCl}_3$ [Mol/l]		[ms] *
$5 \cdot 10^{-4}$		12.9
$10^{-3}$		19
$1.5 \cdot 10^{-3}$		34.4
$2 \cdot 10^{-3}$		53
$2.5 \cdot 10^{-3}$		79
$3 \cdot 10^{-3}$		115
$4 \cdot 10^{-3}$		172
$5 \cdot 10^{-3}$		191
$7 \cdot 10^{-3}$		204
$10^{-2}$		204

\* Mittelwert aus 4 Messungen.

\*\* Nicht auswertbar.

<sup>5</sup> *J. F. Hon*, *Mol. Physics* **1968**, 15 (1), 57.

<sup>6</sup> *V. Gutmann* und *R. Schmid*, *1. Mitt.: Mh. Chem.* **102**, 798 (1971).

<sup>7</sup> *G. Brauer*, „*Hb. der präp.-anorg. Chemie*“, Enke, Stuttgart 1960, S. 722.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

c)  $c_{\text{AlCl}_3} = \text{const. } (5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1})$ 

$\text{Ph}_3\text{CCl}$ [Mol/l]	$\tau_1$ [ms]*	$\tau_2$ [ms]*
$10^{-3}$	13.7	
$2 \cdot 10^{-3}$	13.2	$> 100 \text{ ms}^{**}$
$5 \cdot 10^{-3}$	13.9	122
$10^{-2}$	—	184
$2 \cdot 10^{-2}$	—	230
$3 \cdot 10^{-2}$	—	244

## Ergebnisse

Bei  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $\text{AlCl}_3 : \text{Ph}_3\text{CCl} = 1 : 1$ ) tritt ein Relaxationseffekt auf ( $\tau_1$ , 11,5 ms); ein zweiter, langsamerer, ist fast nicht

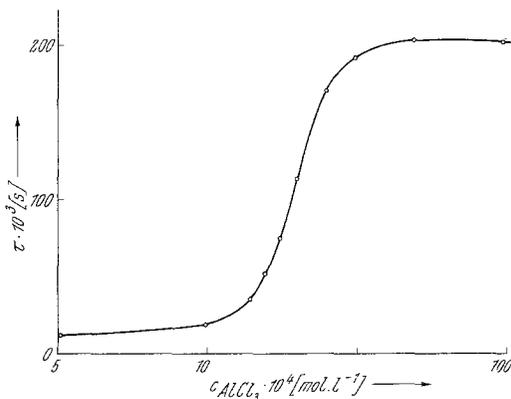


Abb. 1. Relaxationszeit  $\tau$  in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration an  $\text{AlCl}_3$ ;  $c_{\text{Ph}_3\text{CCl}} = \text{const.} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$

erkennbar und kann nicht ausgewertet werden ( $\tau_2$ ). Mit steigender Konzentration wird  $\tau$  zunächst wenig, ab  $10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  sprunghaft größer. Bei  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ist die Amplitude von  $\tau_2$  vorherrschend und  $\tau_1$  nicht mehr bestimmbar (Tab. 1). Bei  $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  sind die Relaxationszeiten im Millisekundenbereich nicht mehr exakt auswertbar, da ein zusätzlicher Effekt ( $\tau_3 < 50 \mu\text{s}$ , nicht meßbar) den Kurvenverlauf bestimmt.

Wird die Konzentration von  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  konstant gehalten und die des  $\text{AlCl}_3$  erhöht, bleibt  $\tau$  zunächst annähernd konstant, wird ab  $c = 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  sprunghaft größer und bleibt über  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  wiederum konstant. Die Abhängigkeit der  $\tau$ -Werte von der  $\text{AlCl}_3$ -Konzentration sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Wird die Konzentration von  $Ph_3CCl$  variiert, zeigen sich zwei Effekte ( $\tau_1$  einige Millisekunden,  $\tau_2$  einige hundert Millisekunden), die nebeneinander vorliegen, wobei  $\tau_2$  bei niederen,  $\tau_1$  bei höheren Konzentrationen nicht auswertbar ist (Tab. 1).

### Diskussion

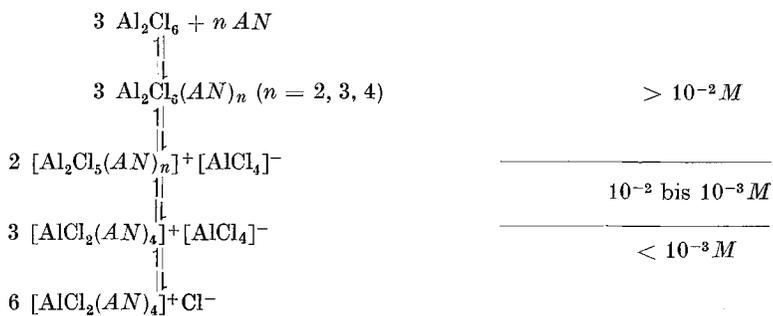
Bei niedrigen Konzentrationen werden Relaxationszeiten im Millisekundenbereich beobachtet ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ), ab  $10^{-2}$  Mol  $\cdot$  l $^{-1}$  zusätzlich ein rascher, unmeßbarer  $\tau_3 < 50$   $\mu$ s. Solche Effekte wurden in ähnlichen Systemen in *AN* beobachtet und interpretiert<sup>6</sup>. In verdünnter Lösung dürften zur Gänze Aluminiumchlorokationen vorliegen, die solvatisiert sind und langsamer reagieren als das neutrale Addukt, das bei  $c > 10^{-2}$  ebenfalls in der Lösung vorliegt und mit  $Ph_3CCl$  reagiert. Die Besonderheit dieses Systems liegt darin, daß mit Erhöhung der Einwaagekonzentration die  $\tau$ -Werte größer werden und zwei Gleichgewichte vorhanden sind, die sich im Millisekundenbereich einstellen ( $\tau_1 \sim 20$  ms,  $\tau_2 \sim 200$  ms). Mit steigender Konzentration wird das zweite Gleichgewicht stärker ausgeprägt, während das erste immer mehr zurücktritt, bis die Ergebnisse nicht mehr ausgewertet werden können. Eine Verlangsamung der Relaxationszeit mit steigender Konzentration bedeutet, daß die Teilchenzahl abnimmt, daß also höhermolekulare Einheiten gebildet werden.

Bei  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\cdot$  l $^{-1}$  liefert das *T*-Sprungexperiment denselben  $\tau$ -Wert wie für  $SbCl_5$ ,  $GaCl_3$ ,  $InCl_3$  und  $FeCl_3$ <sup>6</sup>. Man kann daraus schließen, daß  $AlCl_3$  bei dieser Konzentration in Form von  $[AlCl_2(AN)_4]^+$  vorliegt. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, bleibt bei Konzentrationserhöhung  $\tau$  zunächst konstant: es liegen also dieselben Verhältnisse vor wie bei anderen Metall(III)chloriden. Die  $[AlCl_2]^+$ -Konzentration wird durch Autokomplexbildung gepuffert:



Bei weiterer Erhöhung der Konzentration ändern sich die  $\tau$ -Werte sprunghaft von 30 auf 200 ms. Es bildet sich eine zweite Species; da ihre Relaxationszeit ebenfalls im Millisekundenbereich liegt, wird auf die Existenz eines höhermolekularen Kations geschlossen. Die von *Schmubach*<sup>1</sup> durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen und Raman-spektren legen es nahe, ein Kation der Form  $[Al_2Cl_5(AN)_n]^+$  anzunehmen. Dieses steht mit dem ungeladenen Addukt im Gleichgewicht: bei weiterer Konzentrationserhöhung tritt der Relaxationseffekt  $< 50$   $\mu$ s in Erscheinung.

Auf Grund dieser Überlegungen werden folgende Gleichgewichte von  $AlCl_3$  in *AN* vorgeschlagen.



Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die finanzielle Unterstützung (Projekt Nr. 524).