

ÜBER ALUMINIUMORGANISCHE KATIONEN

H. Lehmkuhl und H. D. Kobs

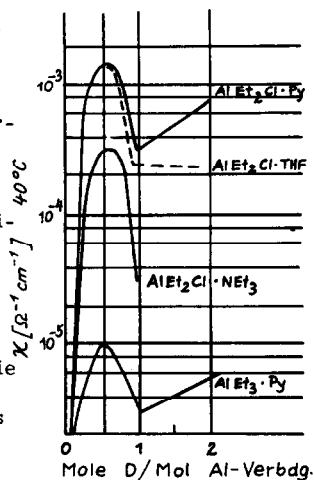
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Received 28 May 1965)

AlEt_3 , AlEt_2Cl und AlEtCl_2 zeigen bei Zugabe von Lewis-Basen (Et_2O , THF, NEt_3 und Pyridin) ein Leitfähigkeitsmaximum bei einem Molverhältnis von Aluminiumverbindung zu Donator von 1 : 0,5 (ABB. 1). Mit Pyridin als Base durchläuft die spezifische Leitfähigkeit beim Molverhältnis 1 : 1 ein Minimum und steigt dann mit weiterem Pyridin wieder an. Mit anderen Lewis-Basen (z. B. Et_2O ,

THF oder NEt_3) sinkt das Leitvermögen bei Zugabe von Donator über das 1 : 1 Verhältnis hinaus weiter ab, jedoch weniger steil als zwischen 0,5 und 1^x). Die spezifische Leitfähigkeit erreicht beim $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot 0,5 \text{ Py}$ und $\text{AlEtCl}_2 \cdot 0,5 \text{ Py}$ mit $1,5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (bei 40°) Werte, die in der Grössenordnung des Leitvermögens einiger Alkali-aluminium-alkylkomplexe

liegen: z. B. $\text{Na} [\text{AlEt}_3\text{F}] : 1,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (97°) oder $\text{Na} [\text{AlEt}_3\text{OEt}]$

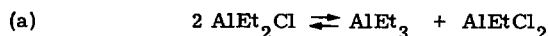


x) Ähnlich verhalten sich auch Systeme mit entsprechenden bororganischen Verbindungen, wie inzwischen Versuche von P. Binger, N. Das und R. Köster, Mülheim-Ruhr, ergaben.

: $1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (80°). Die Alkali-aluminium-tetraalkylkomplexe allerdings leiten um den Faktor 10 - 100 besser.

In Benzollösung sinkt die Leitfähigkeit im System $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Pyridin}$ stark ab, das Maximum wandert ausserdem mit zunehmender Verdünnung von 0,5 (ohne Benzol) über 0,6 (4 molar), 0,75 (3 molar) in Richtung auf das 1 : 1 Verhältnis zwischen Aluminiumalkyl und Pyridin. Aus diesem Grunde konnten D. F. Hoeg, S. Liebmann und L. Schubert (1) bei der Leitfähigkeitstitration von AlEt_3 mit Pyridin in 0,2 molarer Benzollösung nur ein Maximum beim Molverhältnis 1 : 1 finden, obwohl sie ausdrücklich nach einem solchen bei 1 : 0,5 suchten.

Eine mögliche Disproportionierung der Aluminium-alkylverbindungen, z. B. des AlEt_2Cl gemäss (a)



und Anlagerung des Donators an den stärksten Komplexbildner EtAlCl_2 , dessen Addukt mit dem Donator D gleichzeitig auch das am besten leitende sein sollte:



kann zumindest für $\text{AlEt}_3 \cdot 0,5 \text{D}$ und für $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot 0,5 \text{D}$ nicht der Grund für die Lage des Leitfähigkeitsmaximums bei 0,5 sein; denn

1. tritt der Effekt beim AlEt_3 ebenfalls auf, wo eine solche Möglichkeit der Disproportionierung nicht besteht und
2. spaltet $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot 0,5 \text{Pyridin}$ beim Erwärmen im

Vakuum von etwa 0, 2 Torr nicht das unter diesen Druckbedingungen etwa 10^0 tiefer siedende AlEt_3 , sondern AlEt_2Cl ab; bei 113^0 geht dann anschliessend $\text{AlEt}_2\text{Cl} \leftarrow \text{Py}$ über.

Anders verhält sich dagegen $\text{AlEtCl}_2 \cdot 0, 5 \text{ Py}$. Hier lässt sich die mögliche Disproportionierung durch Erhitzen im Vakuum (0, 3 Torr) im Sinne der Gleichung

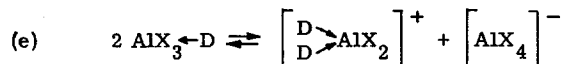


nachweisen. Im praktisch pyridinfreien Destillat (K_p 36-40 0) ist das 1 : 2 Verhältnis von Al : Cl auf 1 : 1, 5 abgesunken, im Destillationsrückstand entsprechend auf 1 : 2, 5 angestiegen.

Die Lage der Leitfähigkeitsmaxima lässt sich zwanglos deuten, wenn man eine Erhöhung der Eigendissoziation (2) der Aluminium-alkylverbindung durch Stabilisierung des $[\text{AlEt}_2]^+$ -Kations durch den Donator annimmt (3):



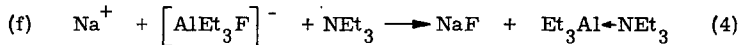
Durch Zugabe von weiterem Donator



kann dann die geringe Abnahme der Leitfähigkeit - um den Faktor ~ 4 im System $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Pyridin}$ - entweder durch die Vergrösserung des

x) X soll entgegen der sonstigen Gepflogenheit sowohl Halogen als auch Alkyl bedeuten.

Kations und die damit verbundene geringere Beweglichkeit oder u. U. auch durch Zurückdrängung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichtes infolge Spaltung des komplexen Anions - analog zur Reaktion (f) einiger Alkali-aluminium-alkyle z. B.



verursacht werden. Bei Reaktion (f) wird das Dissoziationsgleichgewicht völlig nach "rechts" verschoben, da das feste NaF aus der Reaktionsmischung ausfällt. Das Gleichgewicht (g) wird offenbar nur wenig in Richtung auf die undissoziierte Komponente verlagert.

In diesen relativ gut leitenden Systemen sollte es möglich sein, durch Verfolgung der Ionenwanderung während einer Elektrolyse und der damit verbundenen Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten die Art der den Strom transportierenden Ionen bestimmen zu können, wenn man in einer Zelle elektrolysiert, in der Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind. Wir haben unsere quantitativen Untersuchungen über die Ionenwanderung vorläufig auf das System $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Pyridin}$ beschränkt, da sich hier die Konzentrationsänderungen an den einzelnen Bestandteilen ($\text{Al}/\text{Cl}/\text{Pyridin}$) besonders einfach analytisch verfolgen lassen.

In einem U-förmigen Elektrolysegefäß waren Anoden- und Kathodenraum durch eine engporige, in das Gefäß eingeschmolzene Glasfilterplatte von-

einander getrennt. Elektrolyt- und Strommenge wurden so aufeinander abgestimmt, dass die Konzentrationsänderungen der einzelnen Bestandteile etwa 20 - 30 % ihrer Absolutmenge betragen. Die Elektroden waren aus Reinstaluminium. Unter Berücksichtigung der Elektrodenreaktion (Auflösung von Al an der Anode und u. U. Abscheidung von Al an der Kathode) ergaben sich pro Stromäquivalent (1 m Faraday) folgende Konzentrationsänderungen im Elektrolyten:

TAB. 1

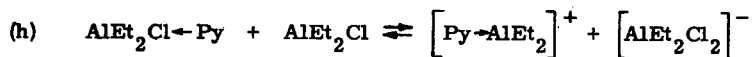
Konzentrationsänderung pro 1 m Faraday.

Elektrolyt	Katholyt			Anolyt		
	Al mAt	Cl mAt	Py mMol	Al mAt	Cl mAt	Py mMol
$\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{Py}$	0	-0,85	+1,0	0	+0,9	-0,96
$\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{Py}$ in ^2THF (1:1) gelöst	0	-0,84	+0,95	0	+0,87	-0,95
$\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot 0,5 \text{ Py}$ in ^2THF (2:1) gelöst	0	-1,1	+0,5	0	+1,1	-0,47

Aus den durch Ionenwanderung verursachten Konzentrationsverschiebungen ergeben sich folgende Konsequenzen:

Cl muss im Anion, Pyridin im Kation gebunden sein. Anion und Kation müssen annähernd gleiche Beweglichkeit besitzen, wobei im System $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot 0,5 \text{ Py}$ in THF mit hoher Wahrscheinlichkeit das THF die 4. Koordinationstelle am $[\text{AlX}_2]^+$ -Kation besetzen wird. Weiter muss Al sowohl im Kation wie auch im Anion, und zwar im gleichen stöchiometri-

schen Verhältnis gebunden sein. Im System $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{Py}$ sind folglich im Anion pro Al : 2 Cl und im Kation pro Al : 2 Py enthalten, beim $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot 0,5 \text{ Py}$ hat bei gleichem Anion das Kation nur ein gebundenes Pyridinmolekül pro Al:



und



Literatur

- (1) D. F. Hoeg, S. Liebmann u. L. Schubert, J. org. Chem. **28**, 1554 (1963).
- (2) E. Bonitz, Chem. Ber. **88**, 742 (1955), Angew. Chem. **67**, 525 (1955).
- (3) W. P. Neumann, Habilitationschrift, Universität Gießen 1959, 50.
- (4) H. Lehmkuhl, Angew. Chem. **75**, 1090 (1963).