Über die Flüchtigkeit des Aluminiumchlorids und des Eisen(III)-chlorids

WALTER HÜCKEL

Chemisches Institut der Universität Lund, Schweden

Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid bilden bekanntlich bei nicht zu hoch über dem Siedepunkt liegenden Temperaturen Doppelmoleküle, deren Struktur auf Grund von Elektronenbeugungsversuchen¹ und des Raman-spektrums² feststeht; es sind zwei mit einer Kante zusammenstossende MeCl_4 -Tetraeder:

Im Gitter sind solche Moleküle nicht vorgebildet³; dem Gittertypus nach gehören beide Verbindungen zum CrCl_3 -Schichtgittertyp, FeCl_3 mit einer anderen Aufeinanderfolge der Schichten als CrCl_3 , AlCl_3 ist überdies monoklin deformiert. In den Schichten sind die Metallatome oktaëdrisch von 6 Chloratomen umgeben, die sich in dichtester oder nahezu dichtester Kugelpackung befinden. Bis vor kurzem war das Gitter des AlCl_3 als Molekülgitter mit Molekülen Al_2Cl_6 beschrieben, wodurch es in Parallele zum Al_2Br_6 und Al_2J_6 zu stehen schien; die Leichtflüchtigkeit der 3 Aluminium-halogenide — AlCl_3 Schmp. unter Druck 193° , Subl.pkt 183° ; AlBr_3 Schmp. 93° , Sdp. 260° ; AlJ_3 Schmp. 125° , Sdp. 350° — war danach in denselben einfachen Zusammenhang mit ihrer Molekülgitterstruktur zu bringen. Nun hat aber Ketelaar³ seine ältere Strukturbestimmung⁴ berichtigt, so dass nunmehr das Gitter des AlCl_3 ganz anders gebaut erscheint als das Gitter von Al_2Br_6 und Al_2J_6 , und damit entfällt die Möglichkeit, die Leichtflüchtigkeit des AlCl_3 ohne weiteres durch seine Gitterstruktur zu erklären, wie das bisher geschehen ist⁵.

Dieser neuerdings festgestellte Gittertyp des AlCl_3 , der bereits vor längerer Zeit von Nowacki⁶ vermutet worden war, macht aber Beobachtungen von Biltz verständlich, welche auf Unterschiede beim kristallisierten AlCl_3 einerseits, AlBr_3 und AlJ_3 andererseits hinweisen. Das Aluminiumchlorid vergrössert beim Schmelzen unter Druck sein Volumen ungewöhnlich stark, fast auf das Doppelte, während Bromid und Jodid dies nicht tun; weiter leitet das kristalline Chlorid den elektrischen Strom elektrolytisch, wenn auch nicht gut, im Gegensatz zu seiner Schmelze, die ein Nichtleiter ist, und zu dem kristallisierten wie geschmolzenen Bromid und Jodid. Biltz schloss daraus, dass das Gitter des Aluminiumchlorids ein Ionengitter sei. Nun ist aber die elektrolytische Leitfähigkeit kristalliner Stoffe an Lockerstellen oder Störstellen im Gitter gebunden, und Ionengitter, die solche nicht enthalten, sind Nichtleiter; überdies gibt es Gitter mit einseitiger elektrolytischer Leitung, die nicht mehr annähernd als Ionengitter angesprochen werden können, wie z. B. das Silberjodidgitter. Der Schluss von Biltz ist also nicht bindend; es ist dazu zu bemerken, das kristallisierte FeCl_3 den elektrischen Strom nicht leitet. Doch darf man aus seiner Beobachtung über die Leitfähigkeit so viel entnehmen, dass das Gitter des AlCl_3 Störstellen oder Lockerstellen besitzt, an denen relativ leicht Ionen gebildet werden können. Das weist, ebenso wie der niedrige Schmelz- bzw. Sublimationspunkt, auf eine Instabilität des Gitters, die auch Ketelaar⁸ hervorhebt. Da das Eisen(III)-chlorid nicht elektrisch leitet, auch sein Sublimationspunkt mit 317° wesentlich höher liegt, muss man auf eine grössere Stabilität seines Gitters schliessen, obwohl auch aus diesem Gitter beim Verdampfen Doppelmoleküle entstehen. Vollends ganz stabil sind die Gitter der um 1200° sublimierenden Chloride CrCl_3 und VCl_3 .

Die unterschiedliche Stabilität der Gitter muss, da der Gittertypus sehr ähnlich ist, auf die verschiedenen Bindungsstärken der Atome im Gitter zurückgeführt werden. Um die Bindungsverhältnisse zu beschreiben, kann man von den beiden Grenzfällen ausgehen, von dem aus Ionen aufgebauten Gitter oder von einem homöopolaren Chloridmolekül, das man dann ins Gitter eintreten lässt.

In dem Ionengitter unterscheiden sich die Metallionen durch ihre Grösse und ihre Elektronenhülle. Die Unterschiede in den Radien sind nicht so gross, als dass man daraus die Reihenfolge der Stabilität herleiten könnte. Zwar hat Al^{+++} den kleinsten Radius und wäre danach am wenigsten geneigt, die Koordinationszahl 6 gegenüber dem Chlor im Gitter anzunehmen, aber Eisen und Chrom, zwischen denen der grosse Sprung in der Flüchtigkeit liegt, haben als dreiwertige Kationen praktisch den gleichen Radius, so dass also eine Erklärung durch die Radienverhältnisse versagt:

	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺
Radius nach Goldschmidt	0,57	0,67	0,65
» » Pauling	0,50	0,60	0,64
Radienverhältnis (G.)	0,315	0,37	0,36
» (P.)	0,277	0,33	0,355

Überhaupt wird beim Radienverhältnis der für oktaëdrische Konfiguration erforderliche Grenzwert 0,414 beim Aluminium nur dann erreicht, wenn man den von Zachariasen auf Einwertigkeit reduzierten Ionenradius 0,79 benutzt; bei Eisen und Chrom ist eine solche Reduktion nicht möglich, da diese das Vorhandensein einer Aussenschale von 8 Elektronen voraussetzt.

Die Betrachtung der verschiedenen Elektronenhüllen von Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ und Cr⁺⁺⁺ ist also wesentlich. Für diese ergibt sich nun aber genau die umgekehrte Reihenfolge wie bei der Stabilität der Gitter der Chloride:

Al⁺⁺⁺ hat die stabile Achterschale. Fe⁺⁺⁺ besitzt eine M-Schale, in der die d-Elektronen gerade zur Hälfte aufgefüllt sind, was wie beim Mn⁺⁺-Ion⁹ eine bevorzugte Stabilität bedeutet, die aber hinter der der Achterschale merklich zurücksteht. Cr⁺⁺⁺ besitzt nur 3, V⁺⁺⁺ nur 2 Elektronen in der unvollständigen d-Gruppe von Elektronen über einer Achterschale; beide heben sich also durch keine besonders Stabilität heraus.

Daraus muss man schliessen, dass die betrachteten Gitter keine reinen Iongitter sind. Auch mit der Annahme einer Ionendeformation durch Polarisierung kommt man nicht weiter, da auch hier das Al⁺⁺⁺-Ion als am wenigsten beeinflussbar erscheinen muss.

Da man auf diesem Wege nicht weiter kommt, muss man von dem andern Grenzfall eines homöopolaren Moleküls ausgehen, dessen an sich schon polare Bindungen dann durch Eintritt ins Gitter stärker polar werden, wie das auch sonst der Fall ist. Die Valenzelektronen werden bei einer solchen homöopolaren Bindung nicht von der unter ihr liegenden Schale abgehoben, sondern bilden zusammen mit je einem Elektron von jedem Liganden eine neue Schale. Bei den Trichloriden enthält diese also ein Sextett von Elektronen, ist also unvollständig. Deshalb ist sie bestrebt, sich zum Oktett aufzufüllen. Das kann entweder durch Hineinnehmen von 2 Elektronen, die von neuen Liganden stammen, geschehen, oder es können auch Elektronen aus der darunter liegenden Schale bei einer solcher Auffüllung mit hineinspielen. Hierbei müssen sich nun Aluminium, Eisen und Chrom wegen der unterschiedlichen Stabilität der untergelagerten Schale charakteristisch verschieden verhalten.

Beim Aluminium ist diese Schale eine Achterschale, die Neonschale, die festgefügt ist und nicht mehr angetastet werden kann; sie kann also nicht mitspielen. Bei der zur Hälfte aufgefüllten d-Elektronengruppe der M-Schale des

Eisens ist dies möglich, aber es besteht wegen ihrer verhältnismässigen Stabilität nur geringe Neigung der d-Elektronen, sich zu betätigen; beim Chrom und Vanadin schliesslich liegen keine durch Stabilität ausgezeichneten Schalen unter dem Elektronensextett.

Das AlCl_3 muss also die grösste Neigung haben, ein Doppelmolekül mit vollen Oktetten unter Verknüpfung durch Halogenobrücken zu bilden, beim FeCl_3 wird sie geringer und noch geringer beim CrCl_3 und VCl_3 sein.

Weiter wird man annehmen dürfen, dass das bei hoher Temperatur existenzfähige AlCl_3 -Molekül wegen des Elektronensextetts ebenso wie andere Verbindungen mit Elektronensextett, z. B. BF_3 und BCl_3 , eben sein wird; ein FeCl_3 -Molekül dürfte wegen des zumal bei höherer Temperatur merklichen Hineinspielens von d-Elektronen in die Bindungsverhältnisse zwischen Fe und Cl schwach pyramidal gebaut sein und das CrCl_3 -Molekül eine ausgesprochene Pyramide bilden. Betrachtet man nun die Änderungen, die diese Moleküle beim Eintritt in ein Gitter vom CrCl_3 -Typ erleiden, abgesehen von der durch Polarisierung bedingten Erhöhung der Polarität der Me-Cl-Bindung, so muss das AlCl_3 seine Form am meisten, das CrCl_3 am wenigsten, vielleicht auch gar nicht ändern.

So wirken beim Zustandekommen des Gitters beim Aluminiumchlorid zwei Faktoren erniedrigend auf dessen Stabilität, nämlich die starke Deformation des Einzelmoleküls beim Eintritt in das Gitter und die grosse Neigung, Doppelmoleküle zu bilden. Dadurch wird also die grosse Flüchtigkeit des Aluminiumchlorids trotz Bildung eines im Typus den Ionengittern nahestehenden Gittertyps verständlich.

Es bleibt noch der Vergleich des Aluminiumchlorids mit den übrigen Halogeniden des Aluminiums. Dass Bromid und Jodid kein Gitter des CrCl_3 -Typus bilden, sondern Molekülgitter, ist einfach eine Raumfrage; die Koordinationszahl 6, die das Koordinationsgitter verlangt, ist hier aus räumlichen Gründen unmöglich.

Das festgefügte Gitter des erst bei 1260° sublimierenden Aluminiumfluorids¹⁰ ist wegen der grösseren Elektronenaffinität des Fluors zweifellos viel stärker polar als das des Aluminiumchlorids, entspricht auch einem ganz anderen Gittertyp. Aber auch in diesem hat das Aluminium die Koordinationszahl 6, freilich genauer $3 + 3$.

Das Koordinationsoktaeder ist hier ziemlich stark deformiert, so dass sich ein AlF_3 -Molekül mit kleineren Al-F-Abständen $1,71 \text{ \AA}$ (gegen $1,89 \text{ \AA}$) als sonst in AlF_6''' -Komplexen im Gitter abzuheben beginnt. Deshalb und weil die Fluoratome keine dichteste Kugelpackung bilden, dürfte auch hier nicht ein rein heteropolarer Bindungstypus vorliegen. Die Stabilität des AlF_6 -Komplexes ist aber im Vergleich mit den AlCl_6 -Komplexen einmal wegen

der günstigeren räumlichen Verhältnisse, dann wahrscheinlich auch wegen der stärkeren Durchdringung der Elektronenhüllen von Al''' und F' , die sich zumal in den 3 kleineren Al-F-Abständen von 1,71 Å abzeichnet, so gross, dass demgegenüber die Neigung zur Bildung von Al_2F_6 -Molekülen mit F-Brücken, wie sie auch sonst nirgends in Molekülen bekannt geworden sind, keine Rolle spielt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die unterschiedliche Flüchtigkeit von Aluminium-, Eisen- und Chromtrichlorid wird auf den verschiedenen Schalenbau der Atome bzw. der Ionen zurückgeführt. Durch diesen ist eine in der Reihenfolge Al-Fe-Cr abnehmende Neigung, Doppelmoleküle zu bilden, abnehmende Deformation des Einzelmoleküls beim Eintritt in das Gitter und zunehmende Stabilität des Koordinationsgitters bedingt.

LITERATUR

1. Palmer, K. J., und Elliot, N. *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 1852.
2. Gerding, H., und Smit, E. *Z. physik. Chem.* **B 50** (1941) 171.
Kohlrausch, K. W. F., und Wagner, J. *Ibid.* **B 52** (1942) 185.
3. Ketelaar, J. A. A. *Rec. trav. chim.* **66** (1947) 503.
4. Ketelaar, J. A. A. *Z. Krist.* **A 90** (1935) 237.
5. Hückel, W. *Anorganische Strukturchemie* Stuttgart (1948) S. 170 und 470.
6. Nowacki, W. *Z. Krist.* **82** (1932) 360.
7. Biltz, W., und Voigt, A. *Z. anorg. Chem.* **126** (1923) 39.
8. a. a. O. S. 512.
9. Biltz, W., und Klemm, W. *Z. Elektrochem.* **39** (1933) 597.
10. Siehe darüber auch: Hückel, W. *Anorganische Strukturchemie* Stuttgart (1948) S. 605—606.

Eingegangen am 11. Oktober 1948.