

Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff.¹

Von

W. PLOTNIKOW.

Von den zahlreichen zusammengesetzten Verbindungen der Aluminiumsalze sind besonders die Körper interessant, welche zum erstenmal M. KONOWALOW dargestellt und beschrieben hat. Diese Körper werden durch Vereinigung von drei Komponenten: AlBr_3 , C_2S und organischen Bromüren gebildet. Die Untersuchungen von M. KONOWALOW² haben gezeigt, daß diesen zusammengesetzten Verbindungen folgende Formeln zukommen:

$(\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_2 \cdot \text{CS}_2$ (Verbindung mit Äthylbromid)

$\text{AlBr}_3 \cdot \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br} \cdot \text{CS}_2$ (Verbindung mit Äthylenbromid)

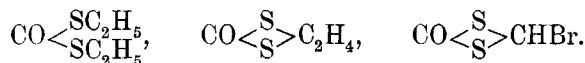
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Br} \cdot \text{CS}_2$ (Verbindung mit Tribrompropan).

Auf Veranlassung von Herrn Prof. M. KONOWALOW habe ich einige ähnliche Verbindungen dargestellt:³

$\text{AlBr}_3 \cdot \text{CHBr}_3 \cdot \text{CS}_2$ (mit Bromoform)

$\text{AlBr}_3 \cdot \text{CH}_3 - \text{CHBr}_2 \cdot \text{CS}_2$ (mit Äthylidenbromid).

Alle diese Verbindungen werden sehr leicht durch Wasser zerlegt; als Zersetzungsprodukte erhält man Dithiokohlensäurederivate:



¹ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33** (1901), Nr. 2 u. 6, S. 91 u. 429.

² Ebendas. **30** (1898), 12.

³ Ebendas. **21** (1899), 1020.

Auf diese Weise führen diese Verbindungen zu interessanten organischen Synthesen, welche andererseits wertvolles Material zur Beurteilung der Konstitution dieser Verbindungen geben können. Hier werde ich zwei analog zusammengesetzte Verbindungen von AlBr_3 beschreiben; von den oben angeführten unterscheiden sie sich dadurch, daß sie statt organischen Bromürs Brom enthalten.

1.

Gießt man tropfenweise und unter Abkühlung in eine ziemlich konzentrierte Lösung von Aluminiumbromid in trockenem Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff oder reines Brom, so erhält man sogleich ein dunkelrotes, schweres Öl. Hat man eine solche Menge von Brom hinzugefügt, daß einem Gramm-molekül Al_2Br_6 ein Gramm-molekül Br_2 entspricht, so erhält man bei weiterem Zugeben von Brom einen gelbroten Niederschlag; zuletzt wird alles Öl in einen festen gelbroten Körper verwandelt. Die maximale Menge von Brom, welche in die Reaktion eintreten kann, entspricht der Formel: $\text{AlBr}_3 + 2\text{Br}_2$. Arbeitet man ohne Abkühlung, so erhält man bei Zugeben der ersten Tropfen von Brom auch ein wenig Öl, aber bald wird die Flüssigkeit sehr stark erwärmt und es scheidet sich ein Niederschlag aus. Giebt man auf einmal eine große Menge von Brom zu, so entsteht nur der feste Körper ohne Beimischung von Öl; im letzten Falle geht die Reaktion sehr stürmisch vor sich, unter starker Erwärmung; noch heftiger wird die Reaktion, wenn man Schwefelkohlenstoff in eine Lösung von AlBr_3 in Brom eingießt.

Diese Versuche zeigen, daß bei Einwirkung von Brom auf eine Lösung von AlBr_3 in CS_2 zwei verschiedene Verbindungen entstehen. Je langsamer man die Reaktion führt und je besser die Abkühlung ist, desto reiner wird der ölförmige Stoff erhalten; je mehr man sich der oben angeführten Menge von Brom nähert, desto schwerer ist die Bildung des Niederschlags zu vermeiden.

Die Reinigung dieser Verbindungen bietet sehr große Schwierigkeiten, weil sie sehr leicht auch durch Feuchtigkeit der Luft zerlegt werden. Nach vielen Versuchen habe ich gefunden, daß man die genauesten Resultate bekommen kann, wenn man die Reaktion in einem Saugkolben ausführt; nach Beendigung der Reaktion gießt man die Schwefelkohlenstoffschicht ab; schweren amorphen Niederschlag oder dickes Öl, welche auf dem Boden des Kolbens zurück-

bleiben, wäscht man einige Male, beim Ausschütteln, mit reinem, trockenem Schwefelkohlenstoff; jedesmal läßt man die Flüssigkeit absitzen und gießt den Schwefelkohlenstoff so schnell wie möglich von dem abgesetzten Öl oder Niederschlag ab; darauf verbindet man den Saugkolben mit dem Vakuumapparat, um den anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu verdunsten.

Beim sorgfältigen und mehrmaligen Ausschütteln mit frischem Schwefelkohlenstoff wird das auf eben beschriebene Weise erhaltene Öl dicker und verwandelt sich zuletzt in eine braune krystallische Masse. Nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs erhält man diesen Körper als trockenes krystallisches Pulver, welches im zugeschmolzenen Kapillarrohr bei ungefähr 80° schmilzt. Das langdauernde Stehen bei mäßigem Erwärmen befördert die Krystallisation auch; so wurde eine kleine Menge von Krystallen aus Öl, welches in einem Probierrohr während Sommerferien geblieben war, ausgeschieden.

Die Analysenresultate für trockene Krystalle sind die folgenden:

- I. 0.8079 g Substanz gaben, nach Methode von CARIUS, 0.4107 g BaSO_4 .
- II. 0.2604 g Substanz gaben, nach Methode von CARIUS, 0.7298 g AgBr .
- III. 0.5890 g Substanz wurde durch Wasser zersetzt: es wurde 0.0712 g Al_2O_3 erhalten.
- IV. Bei Verbrennung mit PbCrO_4 gaben 0.4787 g Substanz 0.0173 g CO_2 .

Oder auf 100 Teile umgerechnet:

	Gefunden:	Ber. nach Formel: $2\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_4 \cdot \text{CS}_2$:
Al	6.41	5.83
Br_2	86.17	85.98
S	6.98	6.90
C	0.99	1.29

Die Analysen beweisen, daß die Zusammensetzung des krystallisierten Körpers der Formel $2\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_4 \cdot \text{CS}_2$ entspricht. Zu derselben Formel haben die Resultate der Analyse des Öles und unreiner, mit Öl durchtränkter Krystalle geführt:

- I. 0.3991 g mit Öl durchtränkte Krystalle gaben, nach Cariusmethode, 0.2219 g BaSO_4 .
- II. 3.0531 g mit Öl durchtränkte Krystalle gaben 0.3499 g Al_2O_3 .
- III. 0.5084 g mit Öl durchtränkte Krystalle gaben, nach Methode von CARIUS, 1.0177 g AgBr .
- IV. 1.1881 g Öl gaben, nach CARIUS, 0.6813 g BaSO_4 .

V. 0.8556 g. Das Öl wurde durch Wasser zerlegt; die eine Hälfte von Flüssigkeit wurde für die Bestimmung von Al, ein Viertel für die Fällung von Brom angewendet; es wurde 0.0530 g Al_2O_3 und 0.3994 g AgBr erhalten; außerdem wurde 6.49 % freies Brom durch Titration gefunden.

Oder, in Prozenten ausgedrückt:

	Gefunden:		Berechnet für $2\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_4 \cdot \text{CS}_2$:
Al	5.87	6.56	5.83
Br	85.18	85.94	85.98
S	7.63	7.87	6.90

Nach aller Wahrscheinlichkeit wird die Krystallisation durch geringe Beimischungen, welche man durch CS_2 beim Ausschütteln extrahiert, verhindert.

Die Ausbeute ist fast theoretisch, wenn man die hinzugefügte Menge von Brom berechnet. Aluminiumbromid reagiert aber nicht ganz und bleibt nach Beendigung der Reaktion in CS_2 gelöst, weil man die Menge von AlBr_3 fast zweimal so groß nimmt, als nach der Formel sich berechnet. Man kann diese Lösung dann direkt für andere Reaktionen benutzen, oder, nach Auflösen einer neuen Menge von AlBr_3 , wieder mit Br reagieren lassen, um die Verbindung $2\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_4 \cdot \text{CS}_2$ zu erhalten.

Der andere oben besprochene Körper, welchen man als Niederschlag bei Einwirkung von Br auf Schwefelkohlenstofflösung von AlBr_3 erhält, wurde im Saugkolben einige Male mit CS_2 ausgeschüttelt und von überschüssigem CS_2 durch Verdunsten im Vakuum befreit. Nach dieser Reinigung erhält man ein trockenes, amorphes, grünlich-gelbes Pulver; bei Einwirkung von direkten Sonnenstrahlen rötet es sich bald; dieselbe Farbenänderung beobachtet man auch bei der geringsten Menge von Feuchtigkeit, z. B. wenn man den Körper im offenen Gefäße eine Minute lang stehen läßt. In einem zugeschmolzenen Probierröhre, im Dunkeln, kann man ihn sehr lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren; die Korkpfropfen werden sehr bald zerstört; die Gummipfropfen halten auch nicht zu lange zur Aufbewahrung. Bei Erwärmung in einer zugeschmolzenen Kapillare schmilzt das Pulver bei $86-90^\circ$ unter Zersetzung; beim Schmelzen entweichen rotbraune Dämpfe, welche sich in den oberen Teilen der Kapillare als dunkelrote Flüssigkeit kondensieren. Der Körper ist in Äther und CS_2 löslich. Aus Ätherlösung scheidet sich ein

dunkelrotes Öl nach Verdunsten des Äthers aus; vielleicht findet eine chemische Einwirkung beim Auflösen des Körpers in Äther statt. Beim Ausschütteln mit Bensol wird der Körper erst in ein Öl verwandelt und hierauf gelöst. In Ligroin löst er sich nicht.

Die Analysenresultate sind die folgenden:

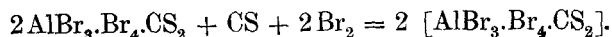
- I. 0.4425 g Substanz gaben, nach der Methode von ZULKOWSKY verbrennt, 0.8763 g AgBr.
- II. 0.7758 g Substanz gaben, nach der Cariusmethode 1.5489 g AgBr.
- III. 0.1240 g Substanz gaben, nach der Methode von ZULKOWSKY 0.2425 g AgBr.
- IV. Nach der Methode von BRÜGELMANN gaben 0.3838 g Substanz 0.2580 g BaSO₄.
- V. Bei Zersetzung durch Wasser gaben 2.6488 g Substanz 0.2328 g Al₂O₃.
- VI. Bei Zersetzung durch Wasser gaben 0.6908 g Substanz 0.0633 g Al₂O₃.
- VII. Bei Zersetzung durch Wasser gaben 0.6060 g Substanz 0.0554 g Al₂O₃.
- VIII. Bei Verbrennung mit Bleichromat gaben 0.6914 g Substanz 0.0434 g CO₂.

Oder, in Prozenten ausgedrückt:

	Gefunden:								Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	AlBr ₇ CS ₂ :
S				9.23					9.67
Br	84.26	84.92	83.22						84.43
Al				4.66	4.85	4.84			4.09
C							1.71		1.81

Diese Analysen beweisen, daß die Zusammensetzung des untersuchten Körpers der Formel AlBr₇CS₂ (= AlBr₇.Br₄.CS₂) entspricht.

Also erhält man bei Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung von AlBr₃: beim Zugeben von Brom zuerst die ölförmige Verbindung 2AlBr₃.Br₄.CS₂, welche nach Reinigung kristallisierbar ist, bei weiterem Zugeben von Brom wird aber ein Niederschlag AlBr₃.Br₄.CS₂ ausgeschieden. Die Verwandlung der ersten Verbindung in die zweite kann man durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Diese Gleichung zeigt, daß man für die Verwandlung der ersten Verbindung in die zweite außer einem Überfluß von Brom noch Schwefelkohlenstoff braucht. Wirklich löst sich die reine Verbindung 2AlBr₃.Br₄.CS₂ in Brom ganz ruhig auf, fügt man aber zu einer

Bromlösung ein wenig CS_2 , so beginnt sogleich eine heftige Reaktion und es scheidet der Körper $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_4 \cdot \text{CS}_2$ sich aus.

Die beiden oben beschriebenen Verbindungen lösen sich in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, CHBr_3 . Dabei treten die Bromüre in Reaktion ein und es scheiden sich aus der Lösung ganz andere ölförmige oder krystallinische Körper aus, welche im folgenden untersucht werden.

2. Zersetzung durch Wasser.

Die beiden oben beschriebenen Verbindungen sind äußerst hygroskopisch und schon die geringste Menge Feuchtigkeit bedingt eine Zersetzung derselben, indem sie Bromwasserstoff ausscheiden und sich mit einer weißen Schicht von Aluminiumhydroxyd bedecken. Für die Untersuchung der Produkte von der hydrolytischen Zersetzung wurden kleine Portionen dieser Verbindungen in einem Erlenmeyerkolben, welcher zur Hälfte mit Eiswasser gefüllt war, eingetragen; die Körper zerlegen sich unter Brausen, Br und HBr werden ausgestoßen; das Wasser färbt sich rot und dünstet Brom aus; nach Beendigung der Reaktion bleibt auf dem Boden des Kolbens ein schweres dunkelrotes Öl. Unterläßt man die Kühlung, so wird die Reaktion zu stürmisch, unter großer Gasentwicklung und heftigem Erwärmen. Verwendet man auf einmal eine große Menge von Krystallen oder Öl, so geht die Reaktion explosionsartig vor sich.

Das auf diese Weise erhaltene schwere dunkelrote Öl ist in Äther, Alkohol, Ligroin, besonders aber leicht in Schwefelkohlenstoff löslich; aus diesen Lösungen scheidet sich ein krystallischer weißer Körper ab; besonders reine farblose Krystalle erhält man aus der Lösung in Ligroin. Bei Ausschütteln mit Äther und Alkohohl wird das Öl in krystallische Masse verwandelt. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin und Trocknen auf einer Thonplatte bildet der Körper ein krystallisches Pulver mit einem sehr schwachen aromatischen Geruch. Die Krystalle schmelzen bei 126° unter Rotfärbung. Sie sind in Alkohol, Äther, Ligroin, besonders leicht aber in CS_2 löslich.

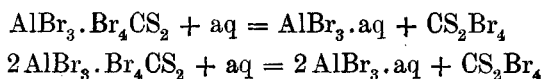
Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$, wie folgende Analysen beweisen:

Gefunden: 79.36 % Br, 16.69 % S und 3.98 % C;

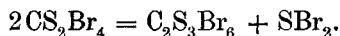
Berechnet für $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$: 80.00 % Br, 16.00 % S und 4 % C.

Nach aller Wahrscheinlichkeit ist der oben beschriebene Körper nichts anderes, als das Carbotrithiohexabromid von HELL und URECH.¹ Diese Forscher geben für ihre Krystalle den Schmelzpunkt 125°; ich fand 125—126°. In verschiedenen Lösungsmitteln verhält sich Carbotrithiohexabromid von HELL und URECH sehr ähnlich. Die Analysen des von mir erhaltenen Körpers führen zu derselben Formel $C_2S_3Br_6$. Nach der Darstellungsmethode von HELL und URECH läßt man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Brom einige Tage stehen, und unterwirft dasselbe einer langsamen Destillation auf einem schwach siedenden Wasserbade; dabei wurde ein öliges Rückstand erhalten, welchem diese Autoren die Formel CS_2Br_4 zuschreiben. Das äußere Aussehen und das Verhalten dieses Öls in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, daß dasselbe mit dem dunkelroten Öl identisch ist, welchen man bei der Zersetzung durch Wasser von den komplexen Verbindungen $AlBr_3 \cdot Br_4CS_2$ und $2AlBr_3 \cdot Br_4CS_2$ erhält. Nach HELL und URECH wird das Öl CS_2Br_4 beim Stehen in feuchter Luft oder beim Behandeln mit Äther und Alkohol in krystallisiertes Carbotrithiohexabromid verwandelt; unter denselben Bedingungen krystallisiert auch das von mir beschriebene dunkelrote Öl.

Folglich kann man die Zersetzung der Verbindungen von $AlBr_3$ durch Wasser auf folgende Weise ausdrücken:



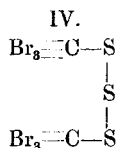
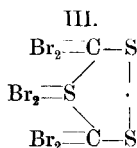
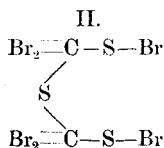
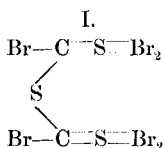
und weiter das Verwandeln in Carbotrithiohexabromid:



Nach HELL und URECH wird die Konstitution der Verbindung CS_2Br_4 durch Formel $Br_2 = S = C = S = Br_2$ oder $Br_2C \begin{smallmatrix} SBr \\ \diagup \quad \diagdown \\ SBr \end{smallmatrix}$ ausgedrückt. Es ist schon oben erwähnt, daß bei Zersetzung durch Wasser der Verbindungen von $AlBr_3$ mit CS_2 und organischen Bromüren die Dithiokohlensäurederivate gebildet werden. Weil die hier beschriebenen Verbindungen von $AlBr_3$ analog den oben angeführten zusammengesetzt sind, so kann man auch in diesem Falle die Bildung von Dithiokohlensäurederivaten erwarten und der zweiten Formel den Vorzug geben.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 15 (1882), 273 u. 987.

Als Ausdruck für die Gruppierung der Atome in dem Carbodithiohexabromid kommen nach HELL und URECH hauptsächlich folgende Formeln in Betracht:



Aus denselben Gründen läßt meine Darstellungsmethode der zweiten Formel den Vorzug geben.

3. Zersetzung bei der trockenen Destillation.

Beide oben beschriebene Verbindungen von AlBr_3 zersetzen sich beim Erwärmen. Um diese Zersetzung zu untersuchen, erwärmt man den Körper in dem einen Ende eines zugeschmolzenen gebogenen Rohres; das andere auch zugeschmolzene Ende wird durch kaltes Wasser abgekühlt. Es ist sehr interessant, daß beide Verbindungen sich ganz verschieden bei Erwärmen verhalten. Die Verbindung $\text{AlBr}_3\text{Br}_4\text{CS}_2$ wird schon beim Schmelzen zersetzt; in den abgekühlten Teilen des Rohres kondensiert sich eine dunkelrote Flüssigkeit, welche nach der Prüfung eine Lösung von Brom in CS_2 zu sein schien. Bei 150° (ungefähr) bleibt nur AlBr_3 im erwärmten Ende des Rohres. Vielleicht wird die rote Färbung, welche diese Verbindung unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen annimmt, durch dieselbe Zersetzung bewirkt.

Erwärmt man unter denselben Bedingungen die Verbindungen $2\text{AlBr}_3\cdot\text{Br}_4\text{CS}_2$, so beginnt die Zersetzung bei 100° ungefähr; bei 200° bleibt nur AlBr_3 im erwärmten Ende des Rohres zurück. In den abgekühlten Teilen des Rohres kondensiert sich ein dunkles Öl, welches durch eine Lösung von NaOH nicht entfärbt wird; beim Ausschütteln mit Alkohol und Äther verwandelt sich dasselbe in $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$. Folglich bildet die Verbindung $2\text{AlBr}_3\cdot\text{Br}_4\cdot\text{CS}_2$ bei Erwärmung Aluminiumbromid und CS_2Br_4 , während die andere Verbindung $\text{AlBr}_3\text{Br}_4\text{CS}_2$ in AlBr_3 , Brom und CS_2 zersetzt wird.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen also, daß die Vereinigung von Br mit CS_2 und AlBr_3 eine stürmische, fast augenblickliche Reaktion darstellt, während in Abwesenheit von AlBr_3 sich Brom mit CS_2 nur nach mehrtägigem Stehen verbindet.

Herrn Prof. M. KONOWALOW, welcher mich am Anfange dieser Arbeit aufs liebenswürdigste unterstützt hat, sage ich hier meinen besten Dank.

Kijew, Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1902.
