einer orthorhombischen Modifikation von AgO_x ($x = 0,5$ bis $0,6$). Nach Precession-Aufnahmen ist die Raumgruppe Pmmm oder Pmn 2_1 . Die Gitterkonstanten betragen $a = 6,502$ Å, $b = 9,917$ Å, $c = 12,21$ Å.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für ihre Unterstützung.

¹ R. W. G. WYCKOFF, Amer. J. Sci. **3**, 184 [1922].

² S. V. POPOVA, Fiz. Mat. Mekh. Tr. Mosk. 1st Konf.

Molodykh Uch., Moscow 1964 [1968], S. 58/69 nach C. A. 71 [1969] Nr. 85503.

³ S. S. KABALKINA, S. V. POPOVA, N. R. SEREBRYANAYA u. L. F. VERESHCHAGIN, Soviet Phys. - Dokl. **8**, 972 [1963/64].

⁴ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber Teil B 1, 8. Auflage, S. 77 [1971].

⁵ A. SEIDELL u. W. F. LINKE, Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, 4. Auflage, Bd. 1, S. 124, Toronto-New York-London 1958.

⁶ A. NOYES, D. DE VAULT, C. CORYELL u. T. DEAHL, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1326 [1937].

⁷ F. I. KREINGOLD, Inorg. Materials (USSR) **5**, 1388 [1969].

Darstellung und Eigenschaften von Bis(dimethylaluminium)sulfat

Preparation and Properties of Bis(dimethylaluminium)sulfate

H. OLAPINSKI¹ und J. WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **29b**, 114–115 (1974);

eingegangen am 5. September/10. Oktober 1973)

Durch Umsetzung der einfachen Trialkyle des Galliums, Indiums und Thalliums (R_3M mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit wasserfreier Schwefelsäure im Verhältnis 2:1 gelangt man, unter Abspaltung von Methan bzw. Äthan, zu Bis(dialkylmetall)sulfaten der genannten Elemente. Diese Verbindungen sind in Wasser unter Dissoziation in R_2M^+ und SO_4^{--} -Ionen mehr oder weniger gut löslich². Die analog durchgeführten Reaktionen mit Aluminiumtrialkylen lieferten nur wasserfreies $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (und CH_4 bzw. C_2H_6) neben unumgesetztem Trialkyl.

Bis(dialkylaluminium)sulfate sind nur aus Dialkylaluminiumhalogeniden (R_2AlHal mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) und Natriumsulfat (Ag_2SO_4 ist weniger geeignet) nach Gl. (1) zu erhalten^{1,3}:

Wir führten diese Reaktion u.a. in Cyclohexan als Lösungsmittel durch. Dabei wurde z.B. Dimethylaluminiumchlorid mit Cyclohexan verdünnt (1:5) und langsam mit einer Suspension von überschüssigem, wasserfreiem Na_2SO_4 unter heftigem Rühren zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung verläuft sehr langsam und ohne merkliche Erwärmung des Gemischs. Nach beendeter Zugabe rührt

man noch 1–2 Stdn. bei Raumtemperatur weiter und trennt anschließend die unlöslichen Feststoffe mittels einer sorgfältig getrockneten Glasfritte unter Luftausschluß ab. Die resultierende klare Lösung ist chloridfrei und enthält das entstandene Bis(dimethylaluminium)sulfat, welches nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert werden kann. $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}]_2\text{SO}_4$ ist ein weißer Feststoff, der an Luft selbstentzündlich ist und (im Gegensatz zu den Homologen des Ga, In oder Tl) mit Wasser explosionsartig reagiert. Die Analysenergebnisse entsprechen den Erwartungen, eine Reinigung durch Sublimation oder Umkristallisation ist nicht möglich. Der in unpolaren organischen Lösungsmitteln nur sehr wenig lösliche Feststoff schmilzt unter Zersetzung zwischen 160–166 °C.

Bis(dimethylaluminium)sulfat zeigt ebenso wie die entsprechenden Galliumderivate² „Alterungserscheinungen“: Das primär anfallende und in Cyclohexan (Benzol oder Pentan) lösliche Produkt besitzt einen Assoziationsgrad von 1–1,3. Die Lösung ist allerdings nur bei Temperaturen unter –10 °C längere Zeit haltbar. Wie durch fortlaufend durchgeführte Molekulargewichtsbestimmungen nachzuweisen ist, steigt der Assoziationsgrad bei Raumtemperatur langsam an, bis bei einem Molekulargewicht von etwa 2100 (10fach) die Abscheidung des schwerlöslichen Polymerisats beginnt. Zu dieser polymeren Form gelangt man auch, wenn man nach der Darstellung das Lösungsmittel im Vakuum rasch entfernt. Im ^1H -NMR-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung ist für die Al-CH_3 -Protonen nur ein scharfes Singulettsignal mit einer chemischen Verschiebung von +42 Hz (bei 60 MHz und TMS als externem Standard) zu beobachten.

In Einklang mit den Protonenresonanzmessungen und den Molekulargewichtsbestimmungen schlagen wir für die primär entstehende monomere Form des Bis(dimethylaluminium)sulfats folgende Struktur der Symmetrie D_{2d} vor:

Sonderdruckanforderungen an Dr. JOHANN WEIDLEIN, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55.

Im Schwingungsspektrum sollte hier nach der Theorie sowohl die symmetrische als auch die asymmetrische Schwefel-Sauerstoff-Valenzbewegung des SO_4 -Molekülbausteins in Gleich- und Gegentaktbewegungen aufgespalten sein, wobei die symmetrische Gleichtaktbewegung nur im Raman, die übrigen Schwingungen sowohl im IR als auch im Raman zu beobachten sein sollten. Die thermische ‚Instabilität‘ der monomeren Form gestattete es uns allerdings nicht, einwandfreie Registrierkurven aufzunehmen. Dennoch ist in den Spektren frisch bereiteter Lösungen die geforderte Aufspaltung der S-O-Schwingungen zweifelsfrei zu erkennen. Die wichtigsten Frequenzwerte der Spektren sind nebst den Zuordnungsvorschlägen in Tab. I zusammengestellt.

In den Spektren des Festkörpers sind die S-O-

Schwingungen stark verbreitert, markante Frequenzverschiebungen treten aber im Vergleich zur Lösung nicht in Erscheinung. Es ist daher anzunehmen, daß die Koordinationsverhältnisse des Metallatoms erhalten bleiben und die R_2M -Bausteine als Brücken zwischen (evtl. verzerrten) SO_4 -Tetraedern angesehen werden können:

Mit zunehmenden Werten von x nimmt die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ab, doch sind, zumindest beim Äthylderivat, Oligomere mit einem Assoziationsgrad zwischen 6–8 in reiner Form zu isolieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanziellen Unterstützungen unserer Arbeiten.

Tab. I. Wichtige IR- und Ramandaten von Bis(dimethylaluminium)sulfat.

IR (Int)* Lösung	RE (Int)	Zuordnung	IR (Int) Festkörper	RE (Int)
1215 st	1213 m	p $\delta_s\text{CH}_3\text{-Al}$	} 1205 sst, br	1207 m, br
1204 sst		$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2\text{-Gegent.}$		
1144 sst	1155 s	dp $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2\text{-Gleicht.}$	1155 sst, br	1149 s, br
1098 s	1085 s-m	p } $\nu_s\text{SO}_2\text{ } \left\{ \begin{array}{l} \text{Gegent.} \\ \text{Gleicht.} \end{array} \right.$	} 1098 s	1096 m, br
727 } st	730 s-m	dp } $\nu\text{CH}_3\text{-Al} + \nu_{\text{as}}\text{AlC}_2$		724 s-m, br
713 }			} 713 sst, br	
680 st	640 ss, br	} δSO_2		630 s, Sch
580 m	596 st	p $\nu_s\text{-AlC}_2$	{ 675 st	618 sss
			{ 608 ss	594 sst
			581 st-m	581 Sch
490 s-m	502 s, br	$\delta\text{-SO}_2 (+ \nu\text{AlO})$	489 s-m	494 s, br
397 m		τAlO	397 m, br	
	350 s, br	$\nu\text{SO}_4 +$	} 330 st-m, br	340 s-m
330 st-m	315 s, br	$\delta_s\text{-AlC}_2 + \nu\text{AlO} (?)$		264 s
			277 s-m	

* Angaben in cm^{-1} , sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit.

¹ H. OLAPINSKI, Teil der Dissertation, Universität Stuttgart 1973.

² H. OLAPINSKI u. J. WEIDLEIN, J. organometal. Chem. **54**, 87 [1973].

³ K. MARSUMURA, Y. ATARASHI u. O. FUKUMOTO, J. organometal. Chem. **25**, 345 [1970].