Herstellung von Aluminiumalkylen und Dialkylaluminiumhydriden (Zuschrift 1)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. H. G. GELLERT, Dr. K. ZOSEL, Dr. W. LEHMKUHL und cand. chem. W. PFOHL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die Entdeckung der Addition von Äthylen und dessen mono- bzw. 1,1-disubstituierten Homologen an Aluminiumhydrid unter glatter Bildung von Aluminiumtriäthyl bzw. dessen höheren Homologen mit ausschließlich primär gebundenem Aluminium[1]) ist für die Herstellung von Aluminiumalkylen ohne praktische Bedeutung, da Aluminiumhydrid nicht direkt, sondern nur auf einem kostspieligen Umweg zugänglich ist. Es wurde jetzt gefunden, daß man unter bestimmten, leicht einzuhaltenden Bedingungen Olefine, Wasserstoff und Aluminium unmittelbar zu Aluminiumalkylen zusammenlagern kann.

Beispiele:

1.) $Al + 3\,C_2H_4 + 1^1/_2\,H_2 \rightarrow Al(C_2H_5)_3$

2.) $Al + 3\,H_2C{=}CH{-}CH_3 + 1^1/_2\,H_2 \rightarrow Al(CH_2{-}CH_2{-}CH_3)_3$

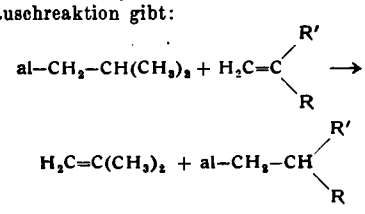
3.) $Al + 3\,H_2C{=}C(CH_3)_2 + 1^1/_2\,H_2 \rightarrow Al(CH_2{-}CH(CH_3)_2)_3$

Die Reaktion erfordert Temperaturen (~120 °C), bei denen in den Fällen 1) und 2) die eingesetzten Olefine mit den Reaktionsprodukten weiterreagieren können, so daß nur 3) ohne weiteres geht. Es lassen sich aber auch die Vorgänge 1) und 2) glatt verwirklichen, wenn man folgende Beobachtung ausnutzt: Aluminium, Aluminiumtrialkyle und Wasserstoff vermögen miteinander bei über 100 °C wie folgt unter Bildung von Dialkylaluminiumhydriden zu reagieren:

$$2\,AlR_3 + Al + 1^1/_2\,H_2 = 3\,AlR_2H.$$

Da Dialkylhydride bei weit unter 100 °C rasch Olefine zu Aluminiumtrialkylen addieren, lassen sich Wasserstoff und Aluminium einerseits, Olefin andererseits in getrennten Reaktionsstufen bei verschiedenen Temperaturen einführen und die angegebenen Komplikationen sind nicht möglich. Man kann auch in einer Stufe arbeiten, wenn man durch geeignete Maßnahmen dafür sorgt, daß in der Reaktionsmischung stets freies Aluminiumdialkylhydrid vorhanden ist. Setzt man das Olefin nicht schneller zu, als sich das Dialkylhydrid nachbildet, so verschwindet das Olefin sehr rasch aus der Reaktionsmischung und wiederum sind Sekundärreaktionen nicht möglich. (Zum Schluß kann man sinngemäß entweder Dialkylhydride oder Aluminiumtrialkyle erzeugen)[2]).

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Aluminiumalkylen nutzt die Tatsache aus, daß das nach 3) spielend leicht herstellbare Aluminiumtriisobutyl beim Erwärmen mit Olefinen die folgende Austauschreaktion gibt:



(al = $^1/_3$ Al, R = Kohlenwasserstoff-Rest, R′ = H oder Kohlenwasserstoff-Rest).

Aluminiumtrialkyle und -dialkylhydride sind durch diese Reaktionen die am leichtesten zugänglichen metallorganischen Verbindungen geworden.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 215]

Elektrolytische Abscheidung von Aluminium (Zuschrift 2)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. LEHMKUHL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die bereits kurz beschriebene[3]) flüssige Komplexverbindung $NaF{\cdot}2Al(C_2H_5)_3$ bzw. $Na[Al(C_2H_5)_3F]{\cdot}Al(C_2H_5)_3$ ist ein vorzüglicher Leiter des elektrischen Stroms und liefert an der Kathode auch bei Anoden aus unreinem Aluminium ein hochreines 99,999-proz. Aluminium. Man kann so Aluminiumüberzüge auf Fremdmetallen herstellen, die sich durch weitgehende Porenfreiheit bei hoher chemischer Resistenz auszeichnen, also eine sehr gute Schutzwirkung besitzen[4]). Man kann weiter Aluminium raffinieren[4]) in einem Verfahren, das technologisch der elektrolytischen Kupferraffination analog ist. Der Energiebedarf Pro kg Aluminium ist mit 2 bis 3 kW/h etwa $^1/_7$ von dem des „Dreischichtenverfahrens". Der Elektrolyt ist mittels des Verfahrens der vorangehenden Notiz sehr leicht zugänglich. Ein Nachteil ist die Luftempfindlichkeit des Elektrolyten, der in geeigneter Weise (Abdecken mit Paraffinöl, Schutzgas) Rechnung getragen werden muß. Verbrauch an Elektrolyt tritt praktisch nicht ein.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 216]

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Bleitetraäthyl (Zuschrift 3)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. LEHMKUHL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Verwendet man bei der voranstehend beschriebenen Elektrolyse Anoden aus Blei[5]), so bildet sich anodisch quantitativ Bleitetraäthyl. Es ist im Elektrolyten schwer löslich, läuft von der Anode herunter und sammelt sich unten als flüssige Schicht an, die leicht — auch kontinuierlich — abgezogen werden kann. Das kathodisch abgeschiedene Aluminium wird gemäß der 1. hier stehenden Zuschrift mit Äthylen und Wasserstoff wieder in Aluminiumtriäthyl zurückverwandelt, das im Kreislauf in den Elektrolyten zurückgeführt wird. Der Bruttoprozeß ist also

$$Pb + 4\,C_2H_4 + 2\,H_2 = Pb(C_2H_5)_4$$

d. h. die zunächst nur für Aluminiumalkyle mögliche direkte Herstellung aus Metall, Olefin und Wasserstoff ist über die zwischengeschaltete Elektrolyse auch auf das Blei[6]) auszudehnen (mit einer Reihe von anderen Metallen ist das Ergebnis analog)[6]).

Bei Beachtung besonderer Maßnahmen kann man auch Erzeugung von Bleitetraäthyl und Raffination von Aluminium miteinander kombinieren[6]), d. h. man geht mit Hüttenaluminium bei der Herstellung des Aluminiumtriäthyls in den Prozeß ein und geht laufend mit dem wesentlich wertvolleren „Raffinat" (99,99 % Aluminium) aus dem Prozeß heraus. Der Wertzuwachs des Raffinats deckt etwa die Kosten für Äthylen und Wasserstoff. Pro kg Bleitetraäthyl sind dann noch nötig: 665 g Blei neben einigen wenigen kW/h. Das bisherige Verfahren gemäß $PbNa_4 + 4\,ClC_2H_5 = Pb(C_2H_5)_4 + 4\,NaCl$ erfordert pro kg $Pb(C_2H_5)_4$ 665 g Blei, 800 g Chloräthyl und 330 g Natrium. (Die Ausbeute auf $Na + C_2H_5Cl$ bezogen beträgt etwa 90 %). Außerdem wird eine Pb-Na-Legierung mit nur 10 bis 20 % Natrium angewandt. Es bleibt daher Blei übrig, das jeweils wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt werden muß.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 217]

Eine Möglichkeit zur ausschließlich chemischen Raffination von Aluminium (Zuschrift 4)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. G. GELLERT

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Das nach Gleichung 3) der ersten hier publizierten Zuschriften leicht zugängliche Aluminiumtriisobutyl verliert beim Erhitzen auf 150 °C leicht 1 Mol Isobutylen und geht in Diisobutylaluminiumhydrid über

$$[(CH_3)_2CH{-}CH_2]_3Al = [(CH_3)_2CH{-}CH_2]_2AlH + (CH_3)_2C{=}CH_2$$

Das Diisobutylhydrid zerfällt bei ca. 250 °C glatt in Aluminium, Isobutylen und Wasserstoff. Die Gleichung 3) der ersten Zuschrift kann demnach als reversibler Vorgang gemäß

$$Al + 3\,CH_2{=}C(CH_3)_2 + 1^1/_2\,H_2 \rightleftarrows Al(CH_2{-}CH(CH_3)_2)_3$$

geschrieben werden. Bei tiefer Temperatur (~120 °C) und unter Druck löst sich das Aluminium auf, bei hoher und unter Abführung der Zersetzungsgase scheidet es sich wieder ab. Die Hilfsstoffe (Wasserstoff, Isobutylen) werden ohne Verlust wiedererhalten. Hierauf sollte sich ein Raffinationsverfahren für Aluminium grün-

[1]) Diese Ztschr. *64*, 323 [1952]; Liebigs Ann. Chem. *589*, 91 [1954].
[2]) Diese Verfahren sind Gegenstand einer Reihe in- und ausländischer Patentanmeldungen.
[3]) Diese Ztschr. *67*, 213 [1955]; DBP 925348; 931107.
[4]) DP-Anm. Z. 4338 VIa/40c.
[5]) Vgl. *F. Hein* u. a., Z. anorg. allg. Chem. *141*, 161, 188–89, 190, 224 [1924]; ebenda *158*, 153–64, 171–73 [1926]. *F. Hein*, diese Ztschr. *51*, 503 [1938].
[6]) Zum Patent angemeldet.