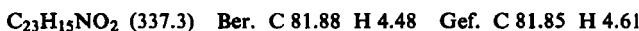


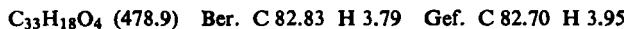
[Xanthen-(9)]-[indoxyl]-dimethinmerocyanin (XXXV): 0.22 g *VII* und 0.14 g *Indoxyl* werden in 3 ccm Pyridin mit 3 Tropfen Piperidin einige Minuten zum Sieden erhitzt. Aus der intensiv blaustichig roten Lösung wird das Merocyanin mit Wasser ausgefällt. Schwarzrote messingglänzende Kristalle (aus Ligroin), Schmp. 162°.



[Xanthen-(9)]-[indandion]-dimethinmerocyanin (XXXVI): Aus 0.22 g *VII* und 0.15 g *Indandion* analog XXVIII. Dunkelrote glänzende Kristalle, Schmp. 241–242°.



[Xanthen-(9)]-[bindon]-dimethinmerocyanin (XXXVII): Analog XXXIII aus 0.22 g *VII* und 0.27 g *Bindon*. Schwarze Kriställchen (aus Eisessig/Acetanhydrid, 1:1), Schmp. 227–228°.



KARL ZIEGLER, HERBERT LEHMKUHL
und EBERHARD LINDNER¹⁾

Elektrolyse einiger komplexer Organo-aluminium-Verbindungen an indifferenten Anoden

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr)

(Eingegangen am 3. Juni 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Diäthyl-aluminium-hydrid gibt mit Komplexen der allgemeinen Formel $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$, H oder F), ferner mit $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sowie mit NaH und NaF flüssige, mit dem Hydrid nicht mischbare Phasen, in denen auf 1 Grammatom Natrium insgesamt etwa 4 Mole Organo-aluminium Verbindung kommen. Dadurch ist es möglich, stark hydridhaltige komplexe Elektrolyte herzustellen. — An Anoden aus Kupfer und Silber scheiden derartige Elektrolyte bei genügend hohem Hydridgehalt bevorzugt Wasserstoff ab. Die Wasserstoffabscheidung wird mit steigender Temperatur und durch Bewegen der Anode noch erhöht. — An Platin, Nickel und Eisen entstehen Äthan, wenig Äthylen und Butan, dieses letzte besonders an Eisen. Andere Metalle nehmen eine Mittelstellung ein. — Das Prinzip eines Verfahrens zur Raffination von Aluminium wird beschrieben, bei dem Rohaluminium mit Wasserstoff und Aluminiumtriäthyl in hydridhaltige Aluminiumäthyl-Verbindungen übergeführt und aus diesen elektrolytisch reines Aluminium gewonnen wird, wobei an der Anode Wasserstoff und hydridarmes Aluminium-triäthyl entstehen, die zum Auflösen neuen Aluminiums dienen.

Vor einiger Zeit haben wir über die Elektrolyse gewisser komplexer Organo-aluminium-Verbindungen berichtet²⁾. Dabei wurde unter Verwendung von Anoden

¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der Dissertation von EBERHARD LINDNER, Techn. Hochschule Aachen 1957.

²⁾ K. ZIEGLER und H. LEHMKUHL, Z. anorg. allg. Chem. 283, 414 [1956].

aus Aluminium auf die kathodische Abscheidung eines hochreinen Aluminiums hingearbeitet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Beobachtungen gemacht, die es wünschenswert erscheinen ließen, auch solche Anodenvorgänge ausführlicher zu untersuchen, die nicht einfach in einer Auflösung von Aluminium durch abgeschiedene Radikale bestehen. So war in einem Falle einmal beobachtet worden, daß sich an einer Anode aus Kupfer bei der Elektrolyse der Verbindung $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Stromdichte etwa 1 Amp/qdm) fast ausschließlich Wasserstoff entwickelte. Zwar stellte es sich bald heraus, daß dieser Elektrolyt neben Aluminiumtriäthyl auch Diäthyl-aluminium-hydrid, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, enthalten hatte, doch war es von Interesse zu prüfen, ob Wasserstoff stets vor den Alkylen entladen oder ob die Abscheidungsreihenfolge durch äußere Faktoren, insbesondere das Anodenmaterial, beeinflußt werden würde. Dies war der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Es galt zunächst, stark hydridhaltige Elektrolyte herzustellen.

I. HYDRID ENTHALTENDE KOMPLEXE ORGANO-ALUMINIUMVERBINDUNGEN

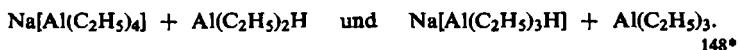
Natrium-aluminium-tetraäthyl, $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$, und Aluminiumtriäthyl sind miteinander praktisch nicht mischbar. Bringt man sie — zwecks Verflüssigung des sonst festen Komplexsalzes — bei 100—120° zusammen, so bilden sich zwei Schichten aus, die praktisch aus den zwei Komponenten bestehen. Ähnlich ist es mit der Mischung $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Ganz anders verhalten sich ähnliche Mischungen mit Diäthyl-aluminium-hydrid statt Aluminiumtriäthyl. Bringt man z. B. Natrium-aluminium-tetraäthyl mit Diäthyl-aluminium-hydrid zusammen, so verflüssigt es sich, und von den schließlich bei genügend Hydrid entstehenden zwei Schichten enthält die untere je nach der Temperatur 3—4 Mole Diäthyl-aluminium-hydrid pro Mol der eingesetzten Komplexverbindung, und nur die obere ist im wesentlichen dieses Hydrid selbst.

Der flüssige „1:2-Komplex“ $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nimmt 2—3 Mole Diäthyl-aluminium-hydrid auf und bildet erst mit mehr zwei Schichten.

Noch stärker hydridhaltig sind ähnliche flüssige Phasen, die man aus dem „1:1-Komplex“ $\text{NaF} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder aus Natriumfluorid oder Natriumhydrid jeweils mit Diäthyl-aluminium-hydrid (bis zu 4 Molen) erhalten kann, doch neigen diese Systeme zur Zersetzung unter Abscheidung von Aluminium, weswegen sich unsere weiteren Versuche auf die Mischungen $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ und $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ beschränken.

In der Herausbildung selbständiger flüssiger Phasen sehen wir ein Anzeichen dafür, daß eine, wenn auch z. T. nur lockere, gegenseitige Addition der Komponenten eingetreten ist. Dafür gibt es auch noch andere Anzeichen.

Im System $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ ist die 1:1-Mischung, die auch $\text{NaH} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ geschrieben werden kann, als selbständiges Individuum durch ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit herausgehoben. Man kommt zu ihr in identischer Weise auf den zwei verschiedenen Wegen



In Abbild. 1 sind die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für die beiden verschiedenen Herstellungsarten wiedergegeben. Die Kurven sind — abgesehen vom Einfluß einer geringen Verschiedenheit der Leitfähigkeiten der zwei Ausgangskomplexe — praktisch die gleichen.

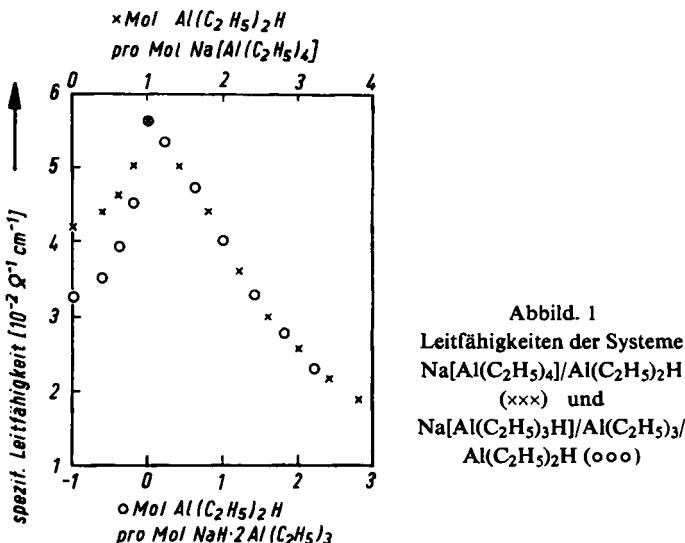


Abbildung. 1
Leitfähigkeiten der Systeme
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$
(xxx) und
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ (ooo)

Wäscht man die flüssige Phase $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] \cdot 3\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ (bzw. $\text{NaH} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$) wiederholt mit Pentan aus, so bleibt der Gehalt an Aluminiumtriäthyl praktisch unverändert, es geht aber rasch ein Mol Diäthyl-aluminium-hydrid heraus, ein zweites folgt wesentlich langsamer. Dies deutet auf die Existenz einer weiteren Verbindung $\text{NaH} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ hin.

Im Hochvakuum kann man bei 130° aus allen diesen Produkten Aluminiumäthyl-Verbindungen abdestillieren, doch tritt dabei eine Anreicherung von Hydrid im Rückstand ein. Gibt man erneut Diäthyl-aluminium-hydrid zu und destilliert, so kann man (nach viermaliger Wiederholung) die Zusammensetzung des Rückstands schließlich auf $\text{NaH} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ bringen. Weiter kommt man nicht, da jetzt Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Aluminium eintreten.

Die flüssige Phase $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ tauscht in Berührung mit weiterem Diäthyl-aluminium-hydrid einen Teil ihres Aluminiumtriäthyls gegen dieses Hydrid aus. Bei insgesamt 3 Mol des Hydrids nimmt die untere Phase schließlich die Zusammensetzung $\text{NaF} \cdot 1.6\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2.4\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ an. Wäscht man jetzt mit Pentan aus, so geht wieder etwa 1 Mol Diäthyl-aluminium-hydrid rasch heraus, doch ändert sich der Gehalt an Aluminiumtriäthyl fast nicht, und insgesamt bleiben weit mehr als 2 Mol Organo-aluminium-Verbindung mit dem Natriumfluorid verbunden. Auch hierdurch wird die Existenz eines hydridhaltigen „1:3-Komplexes“ wahrscheinlich gemacht.

**II. EINFLUSS DES ANODENMATERIALS AUF DEN VERLAUF DER ELEKTROLYSE
HYDRIDHALTIGER KOMPLEXER ORGANO-ALUMINIUMVERBINDUNGEN**

Für die weiteren Versuche wurde, weil besonders bequem herstellbar, ein hydridhaltiger Elektrolyt auf Basis $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ verwandt. Um die Wasserstoffabscheidung nicht zu sehr zu begünstigen, stellten wir ihn zunächst nur auf einen Gehalt von 24.6 Mol-% $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ ein statt maximal möglicher 50–60 Mol-%. Als dann elektrolysierten wir mit Anoden aus verschiedenen (indifferenten) Metallen. Es zeigte sich dabei ein sehr starker Einfluß des Anodenmaterials auf die Zusammensetzung der anodisch entwickelten Gase (Tab. 1).

Tab. 1. Elektrolyse von $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ (24.6 Mol-% an Al-diäthylhydrid). Einfluß der verschiedenen Anodenmetalle auf die Zusammensetzung der Anodengase. Badtemperatur: 80°, Stromdichte: 10 Amp/qdm

Anodenmetall	Anodisch abgeschiedenes Gas			
	H ₂ Mol-%	C ₂ H ₆ Mol-%	C ₄ H ₁₀ Mol-%	C ₂ H ₄ Mol-%
Ag	91.2	8.0	0.8	—
Cu	93.5	6.2	0.3	—
Messing	79.0	17.6	3.4	—
Au	44.0	40.2	13.6	2.2
Pd	17.3	68.7	1.0	13.0
Pt	2.8	51.9	29.2	16.1
Ni	4.7	55.2	17.7	21.4
Fe	3.8	39.4	39.5	17.3
C	18.0	55.2	9.0	17.8
Nichrotherm*)	2.1	51.6	32.8	12.2

*) 25% Cr, 20% Ni, 55% Fe

Mit einer Anode aus Nichrotherm wurde ein weiterer Versuch mit 60% Diäthylaluminium-hydrid im Elektrolyten angestellt. Der Wasserstoffgehalt des Anoden-gases stieg dabei nur (von 2.1%) auf 2.3%.

Die Metalle lassen sich hiernach in drei Gruppen einteilen. In
 a) solche, an denen bevorzugt Wasserstoff entladen wird: Kupfer und Silber;
 b) solche, an denen bevorzugt Äthyle entladen werden, worauf sich dann sekundär stabile Kohlenwasserstoffe bilden: Eisen, Nickel, Platin, Nichrotherm;
 c) solche, an denen beide Prozesse in ähnlichen Größenordnungen möglich sind: Messing, Gold, Palladium, Graphit.

Auf die bevorzugte Wasserstoffabscheidung gehen wir im Abschnitt III gesondert ein. Hier mögen zunächst die Folgeprodukte der Äthyle interessieren.

- Die primär abgeschiedenen Äthyle können
 1. sich zu Äthan + Äthylen disproportionieren, oder
 2. sich zu Butan vereinigen, oder sie können schließlich
 3. mit Wasserstoff Äthan liefern.

Für die Bildung von Äthan gibt es außerdem noch
 4. den anderen Weg über die Hydrierung von Äthylen.

Die Tabelle lehrt, daß eine glatte Disproportionierung in keinem Falle beobachtet wird. Dabei ist, wie wir gelegentlich fanden, in völlig wasserstoff-freien Elektrolyten dieser Reaktionsverlauf ohne weiteres möglich.

Soweit nicht Wasserstoff Hauptprodukt ist, bildet sich stets Äthan in erheblicher Menge und wesentlich weniger Äthylen. Dabei ist, wie nicht anders zu erwarten, bei viel Wasserstoff im Anodengas dessen Gehalt an Äthylen sehr klein.

Bemerkenswert ist, daß auch das Ausmaß der Butanbildung vom Metall abhängt. Eisen und Platin erleichtern den Zusammentritt zweier Äthyle, Palladium erschwert ihn. Im übrigen gibt die Tabelle ein falsches Bild vom wirklichen Ausmaß der Butanbildung, bezogen auf die ursprünglich entwickelten Äthyle. Besser zeigt dies Tab. 2.

Tab. 2. Elektrolyse von $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$.
Ausbeute an Kohlenwasserstoffen, auf primär gebildete Äthyle berechnet

Anodenmaterial	Butan %	Äthan %	Äthylen %
Au	39.1	57.8	3.1
Pt	46.2	41.0	12.8
Ni	31.5	49.2	19.3
Fe	58.2	29.0	12.8

Im Anschluß an diese Versuche haben wir auch die Elektrolyse hydridfreier komplexer metallorganischer Elektrolyte an indifferenten Anoden in unser Programm einzbezogen, worüber später berichtet werden soll.

III. EINFLUSS ANDERER FAKTOREN AUF DEN VERLAUF DER ELEKTROLYSE

Wenn man aus einem Elektrolyten der vorbeschriebenen Art an der Kathode Aluminium, an der Anode Wasserstoff abscheidet, so läuft dies auf eine Elektrolyse von Aluminiumhydrid hinaus. Das Aluminiumhydrid liegt dabei ursprünglich als Diäthyl-aluminium-hydrid vor, das man sich gemäß



gebildet denken kann. In dem Maße, in dem der Elektrolyt an Aluminiumhydrid verarmt, muß Aluminiumtriäthyl frei werden. Von ihm ist bekannt, daß es sich in den Elektrolyten auf Basis der Verbindung $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nicht löst. (Ebensowenig in solchen auf Basis $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$, die aber in dieser Arbeit nicht weiter benutzt worden sind.) Es mußte daher grundsätzlich möglich sein, bei der Elektrolyse Aluminium, Wasserstoff und Aluminiumtriäthyl zu gewinnen und außerdem einen an Hydrid verarmten Elektrolyten zurückzuerhalten. Aluminiumtriäthyl und Wasserstoff würden dabei gerade ausreichen, um nach der ersten Stufe der sog. „unmittelbaren Synthese“^{3,4)} der Aluminiumtrialkyle gemäß



den Verlust an Aluminiumhydrid im Elektrolyten zu ergänzen und den Ausgangszustand wiederherzustellen. Der Sinn eines solchen Verfahrens könnte in der Möglichkeit der Gewinnung eines hochreinen Aluminiums aus einem Rohaluminium liegen.

Wir hatten nicht die Absicht, diese neue Art der „Raffination“ von Aluminium wirklich in größerem Maßstab zu betreiben, doch schien uns die Überlegung interes-

3) K. ZIEGLER, Experientia, [Basel] Supl. II, 275 [1955].

4) K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, K. ZOSEL, H. LEHMKUHL und W. PFOHL, Angew. Chem. 67, 424 [1955].

sant genug, um wenigstens die Grundlagen eines solchen Verfahrens laboratoriumsmäßig zu überprüfen.

Ein sehr reines Aluminium kann man auch — davon war bereits die Rede²⁾ — aus $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$ unter Verwendung einer Aluminumanode gewinnen. Hierbei läßt sich die Stromdichte nicht wesentlich über 1 Amp/qdm steigern, andernfalls bekommt man kein kompaktes Aluminium. Eine mechanische Bearbeitung der Kathodenoberfläche, etwa durch Walzen zur Verbesserung der Abscheidung auch bei höheren Stromdichten, verbietet sich, da die nur mäßige Leitfähigkeit der Elektrolyten nur einen geringen Elektrodenabstand zuläßt und für die notwendigen Vorrichtungen kein Platz ist. Das Fernhalten des Anodenschlamms von der Kathode erfordert zusätzlich besondere Maßnahmen.

Gemäß der neuen Möglichkeit bleiben die Verunreinigungen schon beim Auflösen des Rohaluminiums mit Wasserstoff in Aluminiumtriäthyl zurück. Bei der Wiederabscheidung kann man mit der Anode bis auf wenige Millimeter an die Kathode herangehen, und es sind — wie weiter unten gezeigt werden wird — ohne Schwierigkeiten Anordnungen verwendbar, die kompaktes Aluminium auch bei Stromdichten wesentlich über 1 Amp/qdm liefern.

Für eine Verwirklichung eines solchen Verfahrens reichten die im Abschnitt II beschriebenen ersten Erfahrungen über die Wirkung verschiedener Anodenmetalle noch nicht aus. Es mußten jetzt die Möglichkeiten zur bevorzugten Wasserstoffabscheidung ausführlicher studiert werden. Wir haben uns hierbei auf die Verwendung von Kupferanoden beschränkt.

Einfluß der Stromdichte:

Es ergab sich, daß die Wasserstoffabscheidung mit steigender Stromdichte etwas zurückgeht, von etwa 10 Amp/qdm an bleibt sie aber konstant (Tab. 3).

Tab. 3. Elektrolyse von $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al(C}_2\text{H}_5)_3/\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ (21 Mol-% $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$) an einer Kupferanode.

Zusammensetzung der Anodengase in Abhängigkeit von der Stromdichte. Temp. 80°

Stromdichte (Amp/qdm)	1	5	10	15	20
Wasserstoff %	88	82	75	75	75
Äthan %	10	14	18	18	18
Äthylen %	1	2	3	3	3

Diese etwas sonderbare Form der Abhängigkeit von der Stromdichte kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß bei höherer Stromdichte die vermehrte Gasabscheidung an der Anode ein intensiveres Rühren des Elektrolyten bewirkt. Im Bereich niederer Stromdichten macht sich die Verarmung des Elektrolyten an Aluminium-diäthyl-hydrid in unmittelbarer Umgebung der Anode bemerkbar. Bei Steigerung der Stromdichte wird diese Verarmung zunächst größer, bis schließlich das stärkere Rühren durch die Gasentwicklung diesen Effekt wieder ausgleicht.

Einfluß der Temperatur: Erhöhung der Elektrolysentemperatur verstärkt die Wasserstoffabscheidung (Tab. 4).

Tab. 4. Einfluß der Temperatur auf die Wasserstoffabscheidung an einer Kupferanode.
Elektrolyt: $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ mit 21 Mol-% $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$. — 10 Amp/qdm

Temperatur	80	100	120°
Wasserstoff%	75	88	98
Äthan%	20	10	2
Äthylen%	5	2	—

Diese Temperaturabhängigkeit liegt außerordentlich glücklich, weil die absolute Höhe der Leitfähigkeit der in Frage kommenden Elektrolyte nicht sehr groß ist und man daher gern bei möglichst hohen Temperaturen arbeiten wird, bei denen die Leitfähigkeit stark steigt. Es wird sich allerdings zeigen, daß man den Vorteil einer hohen Versuchstemperatur aus anderen Gründen nicht voll ausnutzen kann.

Die Wasserstoffentwicklung nimmt mit der Temperatur auch an solchen Anoden zu, an denen die Wasserstoffbildung nicht so begünstigt ist wie an Kupfer. So stieg der Gehalt des Anodengases bei Steigerung der Temperatur von 80° auf 120° an Gold von 56 auf 71% und an Palladium von 17 auf 35% Wasserstoff.

Einfluß des Bewegungszustandes der Anode: Die Ursache des Temperatureffekts ist möglicherweise ein Einfluß der verringerten Viskosität des Elektrolyten, wodurch ein besserer Stoffaustausch vermittelt und der Ausbildung einer an Hydrid verarmten Zone in unmittelbarer Nähe der Anode entgegengewirkt wird. Ist diese Erklärung richtig, so muß auch der Bewegungszustand der Anode Einfluß auf die Wasserstoffabscheidung haben. Das wurde in der Tat festgestellt. Wir erhielten

	H ₂ %	C ₂ H ₆ %	C ₂ H ₄ %
an einem ruhenden Kupferzylinder (70 mm lang, 10 mm Ø)	65.4	30	4.6
bei 500 Touren/Min.	71	26	3
bei 2500 Touren/Min.	85	13	2

Einfluß des Hydridgehaltes des Elektrolyten: Der unzweifelhaft wichtigste Einfluß auf die Wasserstoffabscheidung war der Hydridgehalt des Elektrolyten. Dieser Einfluß ist tatsächlich sehr stark, wie Tab. 5 zeigt.

Tab. 5. Zusammensetzung der Anodengase in Abhängigkeit vom Gehalt des Elektrolyten an Aluminium-diäthyl-hydrid. Anode: Kupfer; Stromdichte: 10 Amp/qdm

Temp. °C	Gehalt an $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ (Mol-%)	Anodengas (Mol-%)				
		H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈
80	21.0	72.6	21.7	4.1	1.4	0.2
80	24.6	93.5	6.2	—	0.3	—
80	33.0	98.0	2.0	—	—	—
80	44.1	99.6	0.4	—	—	—
100	12.0	33.8	53.4	12.2	0.3	0.3
100	19.8	61.7	32.1	5.7	0.3	0.2
100	21.0	88.9	8.9	1.0	1.2	—
100	24.6	96.2	3.2	0.4	0.9	0.3
100	28.8	98.5	1.5	—	—	—
120	12.0	74.2	18.7	5.0	1.5	0.6
120	15.6	93.8	4.5	1.5	0.1	0.1
120	20.7	98.0	1.6	0.2	0.1	0.1

Man erkennt, daß bei 80° stets praktisch reiner Wasserstoff entwickelt wird, solange man mit dem Hydidgehalt über 33% liegt. Die nach unseren Angaben im Abschnitt II mögliche obere Grenze ist 60%, so daß man hiernach rund die Hälfte des Aluminiumhydrids ohne Regenerierung des Elektrolyten würde ausnutzen können. Bei 100° liegt die entsprechende untere Grenzkonzentration des Elektrolyten bei rund 29% Hydrid, bei 120° liegt sie bei 21%.

IV. DIE ABSCHIEDUNG VON ALUMINIUMTRIÄTHYL WÄHREND DER ELEKTROLYSE

Um die weitere wichtige Frage der Abtrennung des während der Elektrolyse gebildeten Aluminiumtriäthyls zu klären, wurde das Verhalten eines stark hydridhaltigen Elektrolyten während der Elektrolyse im einzelnen studiert.

Elektrolysiert man unter Verwendung einer Kupferanode einen solchen Elektrolyten von der ungefähreren Zusammensetzung



wie er gemäß unseren Angaben unter I durch Schütteln von $\text{NaF} \cdot 2 \text{ Al(C}_2\text{H}_5)_3$ mit überschüssigem Aluminium-diäthyl-hydrid als untere Schicht entsteht, so beginnt der Elektrolyt alsbald, eine zweite flüssige Phase abzuscheiden. Diese wurde nach jeweils kurzer Elektrolysendauer möglichst vollständig abgenommen und analysiert. Zur Erleichterung dieses Versuchs nahmen wir hierbei ein hohes, schmales, zylindrisches Elektrolysgefäß mit zwei dicht nebeneinanderstehenden, langen, streifenförmigen Elektroden aus Kupfer. (Beseitigung des dabei kathodisch locker abgeschiedenen Aluminiums s. Versuchsteil.) Es zeigte sich, daß die ersten Anteile der oberen Schicht zu Beginn der Elektrolyse zu etwa zwei Dritteln aus Diäthyl-aluminium-hydrid bestehen, was offenbar damit zusammenhängt, daß in diesem Stadium des Versuchs

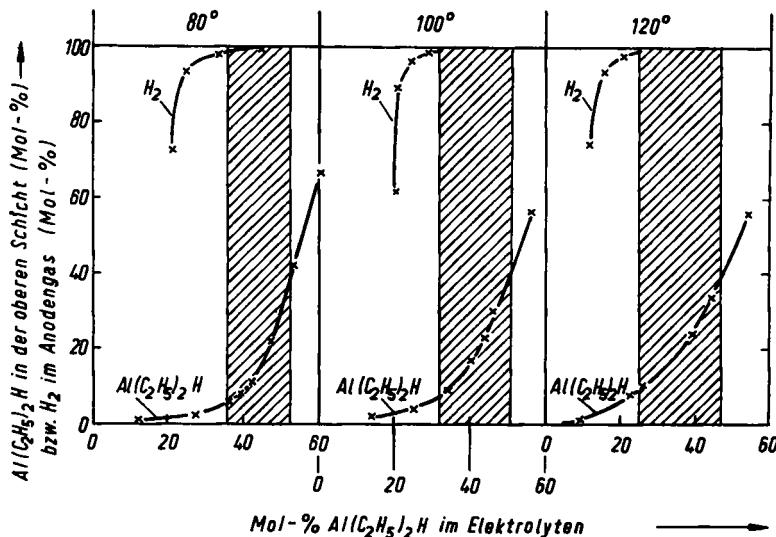


Abbildung 2. Zusammensetzung des abgeschiedenen Aluminiumalkyls und Wasserstoffgehalt des Anodengases in Abhängigkeit vom Gehalt des Elektrolyten an $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$

das bei der Elektrolyse gebildete Aluminiumtriäthyl einen Teil des Aluminium-diäthyl-hydrids aus der komplexen Bindung verdrängt. Diese spontane Abscheidung von überwiegend Diäthylaluminium-hydrid ist natürlich keineswegs im Sinne der Gesamtkonzeption des Verfahrens, nach der es wünschenswert ist, daß sich das Aluminiumtriäthyl möglichst einfach und bevorzugt vom Elektrolyten absondert.

Glücklicherweise kehren sich nun die Verhältnisse mit dem Fortgang der Elektrolyse sehr bald um, d. h., die späteren Portionen der abgenommenen oberen Schichten verarmen nach kurzem an Aluminium-diäthyl-hydrid und bestehen schließlich überwiegend aus Aluminiumtriäthyl. Ein solches Verhalten des Elektrolyten bei der Elektrolyse ist sehr günstig, denn damit ist ein Verfahren denkbar, bei dem man einfach die abgeschiedene obere Schicht wegnimmt und den Elektrolyten durch neu hinzugefügtes Diäthyl-aluminium-hydrid ergänzt.

In den Teilbildern der Abbild. 2 sind für die Temperaturen 80°, 100° und 120° drei Kurven gezeichnet, die die Zusammensetzung der abgeschiedenen oberen Schicht in Abhängigkeit vom Hydridgehalt des Elektrolyten beschreiben. Gleichzeitig ist der zugehörige Wasserstoffgehalt des Anodengases eingetragen, wie er sich aus Tab. 5 ergibt.

Stellt man aus praktischen Gründen die Bedingung, daß der erhaltene Wasserstoff mindestens 99-proz. sein und das abgeschiedene Aluminiumalkyl auch zu Beginn der Elektrolyse nie mehr als 40 Mol-% Diäthyl-aluminium-hydrid enthalten soll, so ergeben sich für die Anwendbarkeit des Verfahrens die drei schraffierten Bereiche, d. h., man kann arbeiten bei 80° und Hydridgehalten im Elektrolyten zwischen etwa 35 und 53, bei 100° zwischen 31 und 51 und bei 120° zwischen 25 und 41 Mol-%, Diäthyl-aluminium-hydrid im Elektrolyten.

V. DIE ABSCHEIDUNG VON ALUMINIUM AN DER KATHODE

Nach der Klärlegung der für die Wasserstoffabscheidung und die Regenerierung des Elektrolyten (d. h. Abscheidung von Aluminiumtriäthyl) günstigsten Bedingungen mußte schließlich noch die Aluminium-Abscheidung an der Kathode näher untersucht werden. Wir bauten hierzu eine kleine Vorrichtung (s. Versuchsteil), bei der das auf einer waagerecht liegenden, ringförmigen Kathode gebildete Aluminium durch rotierende Walzen laufend festgedrückt werden konnte. Der Wasserstoff entwickelte sich an einer gleichfalls waagerechten Netzanode, die dicht über der Kathode angebracht und mit der Walzvorrichtung zu einem einheitlichen Aggregat verbunden war. Der Wasserstoff konnte nach oben entweichen. Die als optimal befundene Temperatur von etwa 120° (oder noch höher!) ließ sich nicht ausnutzen, da wir zur Isolierung von Metallteilen auf einen Einbrennlack angewiesen waren, den unser Elektrolyt oberhalb von 80° zerstörte. Natürlich ließe sich das ändern. Es gelang anstandslos, mit kathodischen Stromdichten bis 5 Amp/qdm kompakte, mehrere mm dicke Aluminiumschichten abzuscheiden. Man konnte mit der Stromdichte auch noch etwas höher gehen. Bei 10 Amp/qdm wird das abgeschiedene Aluminium schwarz durch beige-mengtes Natrium. Schaltet man den Strom ab, so verschwindet die Erscheinung rasch. Es ist wahrscheinlich, daß man bei höherer Temperatur mit der Stromdichte wesentlich höher würde gehen können.

Das erhaltene Aluminium muß von allen üblichen Verunreinigungen frei sein; in Anbetracht der eben beschriebenen Erscheinungen mußte jedoch mit einem gewissen Natriumgehalt gerechnet werden. Ein solcher wurde auch gefunden, doch ließ sich sehr scharf nachweisen, daß er nicht von mitabgeschiedenem Natrium, sondern von miteingewalztem Elektrolyten herrührte. Der Natriumgehalt wurde nämlich mit wachsendem Anpreßdruck der Walzen kleiner, und außerdem entsprach der Natriumgehalt recht genau einem kleinen, massenspektrometrisch ermittelten Äthangehalt des bei der Auflösung des Aluminiums in Säuren erhaltenen Wasserstoffs. Es erscheint plausibel, daß Spuren des flüssigen Elektrolyten umso leichter in Poren des Aluminiums eingeschlossen bleiben können, je geringer der Anpreßdruck der Walzen ist, mit denen man die Oberfläche des Aluminiums während der Elektrolyse bearbeitet. Tab. 6 gibt eine Übersicht dieser Versuche.

Tab. 6. Gehalt des elektrolytisch unter Bearbeitung der Oberfläche mit Walzen abgeschiedenen Aluminiums an Elektrolyt in Abhängigkeit vom Anpreßdruck der Walzen

Belastung (kg)	Natriumgehalt (Gew.-%) direkt gef. *)	Natriumgehalt (Gew.-%) indirekt **)
5	0.145	0.175
10	0.0144	0.0124
15	0.0064	0.0053

*) als Natrium-zink-uranylacetat.

**) aus dem Äthangehalt des Wasserstoffs beim Auflösen der Proben in Säure.

Bei den Versuchen mit 10 und 15 kg Anpreßdruck könnten allenfalls 0.0020 bzw. 0.0011 % Natriummetall im Aluminium vorgelegen haben. Dies liegt jedoch völlig innerhalb der Fehlergrenzen. Die im Aluminium eingeschlossenen Elektrolytmengen sind etwa 14 mal größer als die oben für Natrium allein angegebenen Zahlen.

Bei Korrosionsprüfungen verhielt sich das Aluminium ausgezeichnet und nicht anders als die früher von K. ZIEGLER und H. LEHMKUHL beschriebenen Proben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die meisten Versuche werden sich bei konsequenter Anwendung der für das Arbeiten mit luftempfindlichen Stoffen notwendigen besonderen Methodik ohne weiteres nach den im allgemeinen Teil gemachten Angaben reproduzieren lassen. Wir können uns daher hier auf einige Ergänzungen beschränken.

Analysen: Wir verweisen auf die früher⁵⁾ gemachten Angaben. Auf den Wasserstoffgehalt und die an Aluminium gebundenen Äthyle wurde aus den Massenspektrogrammen der Alkoholysengase⁶⁾ geschlossen. Auch für den Wasserstoff ist dies bei komplexen Organo-aluminiumverbindungen das beste Verfahren.

Natriumbestimmung: Soweit Natrium nicht einfach (wie in $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ oder $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$) nach der Alkoholyse und Hydrolyse direkt acidimetrisch titriert werden kann, wurde es gravimetrisch als Natrium-zink-uranylacetat bestimmt⁶⁾, dies insbesondere

⁵⁾ K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **589**, 113 [1954].

⁶⁾ H. GINSBERG, Analyse der Metalle II, 1, S. 95, Springer-Verlag 1953, bzw. R. FRESENIUS und G. JANDER, Handbuch der Analytischen Chemie III, Bd. Ia, S. 43, Springer-Verlag 1940.

bei Fluorid enthaltenden Proben. Die Fluorid-Komplexe wurden zunächst mit Äther und erst dann vorsichtig mit Wasser zersetzt. Wir übertrugen dann in eine Platschale, versetzten mit 20-proz. Salzsäure und dampften auf wenige ccm ein. Auf diese Weise vermeidet man Fehlwerte durch Herauslösen von Natrium aus Glas durch freie Flußsäure. Mit dem Rückstand verfahren wir nach I.c.⁶⁾.

Herstellung des Komplexes NaF·2Al(C₂H₅)₃: Das notwendige Natriumfluorid wird zunächst im Kolben unter Vak. auf 180–200° erhitzt, dann läßt man – noch heiß – Argon ein. Man erwärmt einen 20-proz. Überschuß an möglichst hydridfreiem Aluminiumtriäthyl unter Röhren auf 120°, bis sich das Fluorid gelöst hat. Die Flüssigkeit ist dann in der Regel dunkel gefärbt, doch gehen die – suspendierten – dunklen Verunreinigungen in die obere Aluminiumtriäthyl-Schicht und können mit ihr abgetrennt werden. Das Komplexsalz selbst ist hell und klar. Es wird dreimal mit dem gleichen Volumen luftfreien trockenen Pentans ausgeschüttelt und hat dann genau die richtige Zusammensetzung.

Gibt man zu dem flüssigen Komplex 1 Mol Diäthyl-aluminium-hydrid, so steigt die Temperatur um 3.2°, und die Mischung wird homogen. Auch ein weiteres Mol löst sich glatt, jedoch beträgt die Temperaturerhöhung nur noch 0.6°.

Natrium-aluminium-tetraäthyl ist aus Aluminiumtriäthyl leicht nach den von F. HEIN⁷⁾ bzw. A. v. GROSSE und J. M. MAVITT⁸⁾ gemachten Angaben zugänglich.

Natrium-aluminium-triäthylhydrid: Man versetzt eine Suspension von Natriumhydrid in Heptan mit 1.01 Mol Aluminiumtriäthyl, dampft das Heptan ab, erwärmt noch 15–30 Min. auf 80° und zieht das überschüssige Aluminiumtriäthyl i. Vak. ab. (Ähnlich das nicht sehr beständige Natrium-aluminium-diäthyl-dihydrid aus (C₂H₅)₂AlH.)

Die *Leitfähigkeitsversuche* zu Abbild. 1 wurden wie folgt ausgeführt: In einem größeren, mit Rührer und (über einen Schliff) mit einem Tauchelektroden-Paar versehenen Gefäß befinden sich bei 120° 156 g (0.94 Mol) geschmolzenes NaAl(C₂H₅)₄. Man läßt dann portionsweise je 10 ccm (0.094 Mol) Diäthyl-aluminium-hydrid zufüßen und bestimmt jedesmal die Leitfähigkeit. Nach Zugabe von insgesamt 390 ccm löst sich kein weiteres Diäthyl-aluminium-hydrid im Elektrolyten mehr auf. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, hebt die obere Schicht ab und analysiert beide Schichten. Die untere Schicht zeigt ziemlich genau die Zusammensetzung NaAl(C₂H₅)₄·3Al(C₂H₅)₂H bzw. NaH·2Al(C₂H₅)₃·2Al(C₂H₅)₂H. Na ber. 5.43, gef. 5.43; Mole Gas pro Na-Atom ber. 13, gef. 12.6. H₂ im Alkoholysengas ber. 23%, gef. 23.6%.

Eine Probe der oberen Schicht gibt bei der Alkoholyse 96% der für Al(C₂H₅)₂H richtigen Menge eines Gemisches von 33% H₂, 65% C₂H₆ und 2% C₄H₁₀. (Ein kleiner Gehalt an Butylgruppen stammt von der Herstellung des Aluminiumtriäthyls her, bei der sich ein Aufbau von Äthyl- zu Butylgruppen nicht ganz ausschließen läßt.)

In ähnlicher Weise wird auch die zweite Leitfähigkeitstitration gemäß Abbild. 1, ausgehend von Na[Al(C₂H₅)₃H], ausgeführt, jedoch gibt man zunächst bis zur Äquivalenz Aluminiumtriäthyl und dann Diäthyl-aluminium-hydrid zu.

Thermische Spaltung der Phase NaH·2Al(C₂H₅)₃·2Al(C₂H₅)₂H: 135 g der im voranstehenden beschriebenen Phase werden bei ca. 0.01 Torr derart erhitzt, daß die Hauptmenge Destillat mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Tropfen in 3 Sek. übergeht. Dabei muß die Temperatur laufend erhöht werden. Man erhält so 64 g einer Fraktion I, übergegangen von 62–128°, und 30 g einer Fraktion II, übergegangen bei 129–188° (alle Temperaturen in der Flüssigkeit gemessen). Das Alkoholysengas von Fr. I enthält 22.6% H₂, das von Fr. II

⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. 141, 172 [1924].

⁸⁾ J. org. Chemistry 5, 111 [1940].

3.4 % H₂ (Rest C₂H₆ mit einer Spur C₄H₁₀). Fr. I: 68 Mol-% Al(C₂H₅)₂H und 32 Mol-% Al(C₂H₅)₃. Fr. II: 10 Mol-% Al(C₂H₅)₂H und 90 Mol-% Al(C₂H₅)₃. Der Rückstand (40.5 g) enthält 17.7 % Na. Er liefert bei der Alkoholyse 4.15 Mol Gas pro Na-Atom mit 33.4 % H₂, 61.8 % C₂H₆ und 4.8 % C₄H₈. Dies stimmt gut auf die Zusammensetzung Na[Al(C₂H₅)₂H]₂ + 2Na[Al(C₂H₅)₃H]. Die im allgemeinen Teil erwähnten Wiederholungen der Spaltung nach erneuter Zugabe von Diäthyl-aluminium-hydrid werden ähnlich ausgeführt.

Elektrolysen: Einfluß des Anodenmaterials. Die sehr einfache Apparatur besteht aus einem etwa 100 ccm fassenden zylindrischen großen „Saugröhren“ mit Schliffhahn am seitlichen Ansatz, das durch einen Gummistopfen verschlossen ist. Der Gummistopfen trägt in der Mitte die Anode und zu beiden Seiten davon zwei Kathoden (diese regelmäßig aus Kupfer). Außerdem ist der Stopfen mit einer Einfüllöffnung und einem Gasableitungsrohr versehen. Die Anoden bestehen aus etwa 70 mm langen, 30 mm breiten, 1–2 mm starken Metallplatten, deren scharfe Kanten allseitig mit einem Rahmen aus hochmolekularem Niederdrukpolyäthylen abgedeckt sind, um definierte Stromdichten sicherzustellen. Die Kathoden – in je etwa 1.5 cm Abstand – sind ein wenig kleiner. Der untere Teil des Rohrs ist bis zu einer Höhe von 3 cm frei von Elektroden.

Der Elektrolyt wird unter Schutzgas bis dicht unter den Stopfen eingefüllt, dann der Schliffhahn am seitlichen Ansatz geschlossen und die Elektrolyse in Gang gesetzt. Die sich entwickelnden Gase passieren zunächst ein 5 mm weites Glasrohr von 20 cm Länge, das auf 15 cm Länge mit Quarzwolle (zuvor im Rohr unter Schutzgas ausgeglüht) gefüllt ist, darauf noch einen Blasenzähler von 5 ccm Inhalt mit etwas Paraffinöl. Dann wird es in einer Quecksilber-Bürette aufgefangen. Durch Quarzwolle und Blasenzähler werden zerstäubte Tröpfchen des Elektrolyten sicher zurückgehalten. Das Gas wird dann in Proben von je etwa 100 ccm dem Massenspektrometer zugeleitet.

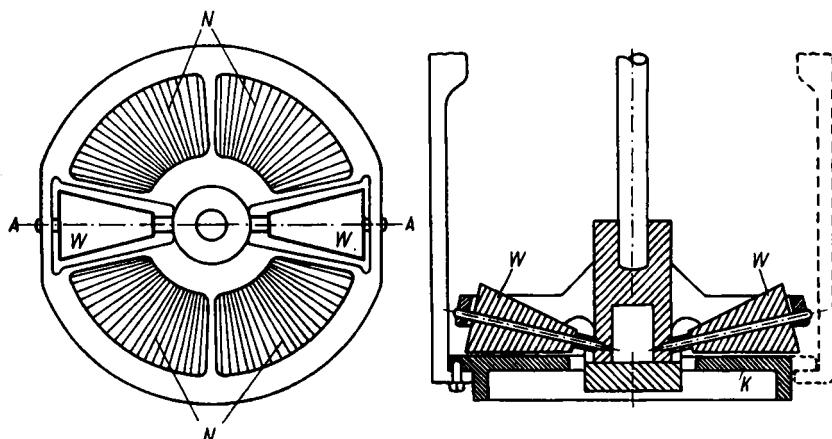
Bei Entwicklung von überwiegend Wasserstoff werden pro Bürettenfüllung etwa 0.8 bis 0.9 g Diäthyl-aluminium-hydrid verbraucht. Bei etwa 100 g Elektrolyt mit einem Gehalt an Diäthylhydrid von 25 % bewirkt das noch keine große Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten. Trotzdem wird der Elektrolyt nach jeder Elektrolyse ausgewechselt. Das Aluminium scheidet sich an den Kathoden – vor allem bei hoher Stromdichte – in Form lose haftender Büschel und Bäumchen ab. Es kann durch leichtes Klopfen oder auch mit einem kleinen Schaber entfernt und auf den freien Boden des Gefäßes gebracht werden.

Beim Arbeiten mit Anoden aus edlen Metallen werden die starken Kupferanoden mit Folien aus dem betreffenden Metall umkleidet, die durch Polyäthylenrahmen festgeklemmt werden können.

Abscheidung von Aluminium in kompakter Form aus hydridhaltigen Elektrolyten: Die gesamte Vorrichtung ist an einem starken Metaldeckel eines weiten 5-l.-„Weckglases“ aufgehängt, der Deckel ist für sich unterstützt, so daß das daranhängende Glas das notwendige Gewicht nicht zu tragen hat und unten frei in ein Heizbad eingetaucht werden kann.

Der entscheidende Teil ist ein radartiges Gebilde (Abbild. 3), das zwischen zwei Speichenpaaren zwei drehbare Kegelstumpf-Walzen aus Sinterkorund (W) trägt (Basis-Ø 10 mm, oberer Ø 26 mm, Höhe 33 mm), deren Kegelmantel während des Betriebs auf der darunterliegenden ringförmigen Kathode aus Aluminium von 110 mm äußerem und 50 mm innerem Ø abrollen. Die Zwischenräume der übrigen Speichen sind unten radial mit steifen, an der Oberfläche galvanisch gut verkupferten Nickeldrähten überspannt. Das Rad hängt unten fest an einer zentral aus dem Deckel herausgeführt Achse, die durch einen außerhalb des Deckels befindlichen Antrieb in Rotation versetzt werden kann. Das obere Ende der Achse

trägt einen Teller, auf den Gewichte aufgesetzt werden können. Während des Betriebs wird das Rad von der dicker werdenden Aluminiumschicht angehoben. Der auf der Kathode schließlich aufgewachsene Ring von Aluminium kann später leicht von der Unterlage abgehoben werden.



Abbild. 3. Vorrichtung zur Abscheidung von Aluminium in kompakter Form aus hydridhaltigen Elektrolyten: links in der Aufsicht, rechts im Schnitt längs A-A

Am Ende der Elektrolyse hebt man den Elektrolyten ab, wäscht die Apparatur mehrmals mit Benzol aus und kann sie dann auseinandernehmen. Vor der Analyse der Proben wird der erhaltene Aluminiumring oberflächlich mit Salzsäure abgeätzt und gut mit Wasser gewaschen.

Den Daten der Tab. 6 liegen folgende Zahlen zugrunde: Probe I (5 kg Belastung): 1.5000 g Al; Probe II (10 kg Belastung): 1.0380 g Al; Probe III (15 kg Belastung): 1.6400 g Al. Natrium-zink-uranylacetat: 0.1451 g; 0.0100 g; 0.007 g. Der Elektrolyt enthielt 7.3% Natrium, er gab pro mg 0.5 ccm Äthan. — Es gaben von den Proben I—III 0.1284 g; 0.1205 g; 0.1075 g Al bzw. 156 Nccm H₂ mit 1% C₂H₆; 148 Nccm mit 0.07% C₂H₆; 130 Nccm H₂ mit 0.03% C₂H₆. — Dabei ist die massenspektrometrische Bestimmung kleiner Mengen Äthan in viel Wasserstoff sehr genau möglich.