

KARL HEINRICH LIESER und CLARENCE E. PFLUGER

## Die Phasenbildung im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Toluol}$

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Techn. Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 31. August 1959)

Das System wurde durch schrittweise Zugabe von HCl oder Toluol in einer geschlossenen Hochvakuumapparatur aufgebaut. Nach jeder Zugabe wurde der Gleichgewichtsdruck über dem System gemessen. In diesem ternären System bildet sich eine neue Phase mit einem größeren Homogenitätsbereich. Dieser Homogenitätsbereich wird durch die Verbindungslien der Punkte mit dem Mol.-Verhältnis  $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Toluol} = 2:1:6, 2:1:4, 1:1:2$  und  $1:1:3$  begrenzt. Der HCl-Gleichgewichtsdruck über dem System ist beim Mol.-Verhältnis  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 1:2$  am geringsten; er steigt sehr stark an, wenn man zum Mol.-Verhältnis  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 1:1$  übergeht. Die Verbindungsbildung in diesem ternären System wird diskutiert.

Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet Aluminiumchlorid in Gegenwart von Chlorwasserstoff feste oder flüssige Verbindungen<sup>1-3)</sup>, die als  $\sigma$ -Komplexe beschrieben werden<sup>3-4)</sup>. Im System  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Toluol}$  fanden BROWN und PEARSALL<sup>3)</sup> bei  $-80^\circ$  eine grüne Verbindung mit dem Mol.-Verhältnis  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 1:1$  und bei  $-45^\circ$  eine orangefarbene Verbindung mit dem Mol.-Verhältnis  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 1:2$ <sup>4)</sup>. LUTHER und POCKELS untersuchten das IR-Spektrum bei Raumtemperatur; nur die grüne Verbindung, die sich bei Belichtung aus der orangefarbenen Verbindung bildete, zeigte Ähnlichkeiten im Spektrum mit anderen ternären Verbindungen dieser Art. P. H. HOLT und N. MENSHEW<sup>5)</sup> stellten fest, daß pro  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  bis zu 6 Toluol gebunden werden, und beschrieben auf dieser Grundlage ein Verfahren zur Extraktion von Toluol.

*Versuchsausführung:* Die Untersuchungsmethode war der von D. D. ELEY und P. J. KING<sup>6)</sup> benutzten ähnlich. Eine gewogene Menge  $\text{AlCl}_3$  wurde vorgegeben; dieses war i. Hochvak. sublimiert und befand sich in einem zerbrechlichen Kölbchen. Dazu wurden in einer Hochvakuumapparatur abgemessene Mengen Toluol und HCl zudestilliert bzw. mit Hilfe von flüssiger Luft eingefroren. Eine dieser beiden Komponenten (Toluol oder HCl) wurde jeweils schrittweise zugefügt. Nach jeder Zugabe wurde der Gleichgewichtsdruck über dem System gemessen. Das Reaktionsgefäß wurde auf  $20^\circ$  temperaturkonstant gehalten.

### Schrittweise Zugabe von HCl

In Abbild. 1 ist der gemessene Gleichgewichtsdruck über dem System als Funktion des Mol.-Verhältnisses  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$  aufgezeichnet. (Dieses Mol.-Verhältnis ergibt sich aus der Differenz der zugegebenen Menge HCl und der im Gasraum befindlichen

1) J. F. NORRIS und D. RUBINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1163 [1939].

2) J. F. NORRIS und J. N. INGRAHAM, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1298 [1940].

3) H. C. BROWN und H. W. PEARSALL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 191 [1952].

4) H. LUTHER und G. POCKELS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 159 [1955].

5) Amer. Pat. 2481843; C. A. **46**, 3563 [1952].

6) J. chem. Soc. [London] **1952**, 2517.

Menge HCl, bezogen auf die Menge des eingesetzten  $\text{AlCl}_3$ .) Das Mol.-Verhältnis Toluol: $\text{AlCl}_3$  betrug in diesem Falle 2:1.

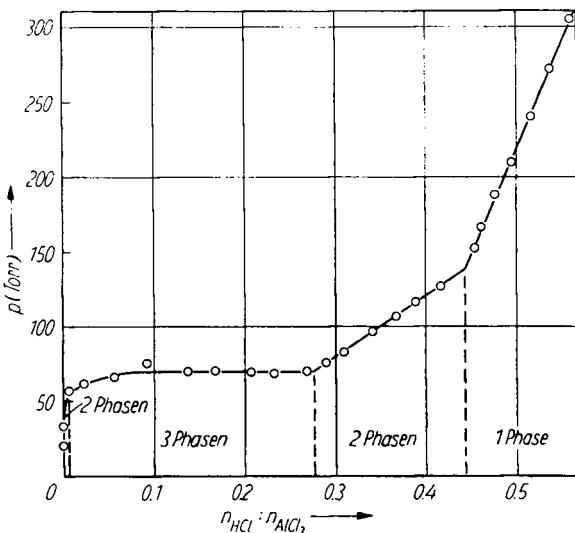


Abbildung 1. Gleichgewichtsdruck über dem System  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Toluol}$ .  
Vorgelegt: Toluol: $\text{AlCl}_3 = 2:1$ ; schrittweise Zugabe von HCl

Zunächst befinden sich nur  $\text{AlCl}_3$  und Toluol im Reaktionsgefäß (zwei kondensierte Phasen). Der Gleichgewichtsdruck über dem System ist durch den Dampfdruck des reinen Toluols gegeben. Werden kleine Mengen HCl zugegeben, so wird noch keine neue Phase beobachtet. Das Toluol färbt sich gelb. Diese Gelbfärbung ist ein Anzeichen dafür, daß sich eine ternäre Verbindung gebildet hat; denn die ternären Verbindungen aus Aluminiumhalogeniden, Halogenwasserstoffen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zeichnen sich durch eine intensive Farbe aus („red oils“)<sup>7-8)</sup>. Die entstehende ternäre Verbindung ist im Toluol gelöst; daraus erklärt sich der allmähliche Anstieg des Drucks. Wird mehr HCl zugegeben, so tritt bald eine neue Phase auf (etwa von dem Mol.-Verhältnis  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 = 0.006$  an). Diese neue Phase ist intensiv orange gefärbt. Der Gleichgewichtsdruck bleibt bei weiterer Zugabe von HCl konstant; die Menge der neu gebildeten Phase nimmt zu. Die Konstanz des Druckes zeigt an, daß eine Phase konstanter Zusammensetzung gebildet wird. Nachdem etwa 0.28 Mol HCl pro Mol  $\text{AlCl}_3$  zugegeben sind, tritt ein Knickpunkt in der Kurve auf. An dieser Stelle ist die Toluol-Phase aufgebraucht; das  $\text{AlCl}_3$  ist jedoch noch nicht vollständig umgesetzt. Es liegen zwei kondensierte Phasen vor<sup>9)</sup>:  $\text{AlCl}_3$  und die orangefarbene Phase. Bei weiterer Zugabe von HCl steigt der Gleichgewichtsdruck gleichmäßig an; gleichzeitig nimmt die Menge des  $\text{AlCl}_3$  ab. Offensichtlich reagiert das  $\text{AlCl}_3$  mit HCl und löst sich in der orangefarbenen Phase auf; dadurch kommt der

<sup>7)</sup> G. G. GUSTAVSON, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1841 [1878]; 11, 2151 [1878].

<sup>8)</sup> G. G. GUSTAVSON, J. prakt. Chem. [2] 42, 250 [1890]; 68, 209 [1903]; 72, 57 [1905].

<sup>9)</sup> Es werden jeweils nur die kondensierten Phasen gezählt; die Gasphase wird nicht mitgezählt.

Anstieg des Gleichgewichtsdrucks zustande. Nachdem etwa 0.45 Mol HCl pro Mol AlCl<sub>3</sub> zugegeben wurden, tritt ein weiterer Knickpunkt in der Kurve auf. An dieser Stelle liegt nur noch die orangefarbene Phase vor; das Mol.-Verhältnis der Komponenten beträgt rund AlCl<sub>3</sub>:HCl:Toluol = 2:1:4. Wird noch mehr HCl zugegeben, so steigt der Gleichgewichtsdruck steil an; jetzt wird noch weiterer Chlorwasserstoff in der orangefarbenen Phase gelöst.

Wenn man annimmt, daß während der Bildung der orangefarbenen Phase bis zum zweiten Knickpunkt der Kurve AlCl<sub>3</sub> und HCl immer in dem gleichen Mol.-Verhältnis miteinander reagieren, so beträgt das Mol.-Verhältnis AlCl<sub>3</sub>:HCl:Toluol in der orangefarbenen Phase am ersten Knickpunkt der Kurve 2:0.85:6.1 oder rund 2:1:6. (Bei einer anderen Meßreihe wurden für dieses Mol.-Verhältnis die Werte 2:0.90:6.0 gefunden.)

In einem weiteren Versuch wurde von dem Mol.-Verhältnis Toluol:AlCl<sub>3</sub> = 3:1 ausgegangen. Unter diesen Bedingungen verschwindet der zweite Abschnitt der Kurve; die beiden Knickpunkte fallen zu einem einzigen zusammen. In diesem Knickpunkt liegt nur eine Phase vor, nämlich die orangefarbene Phase mit der Zusammensetzung AlCl<sub>3</sub>:HCl:Toluol = 2:1:6. Damit ist die obige Annahme bestätigt, daß AlCl<sub>3</sub> und HCl in dem gleichen Mol.-Verhältnis 2:1 miteinander reagieren.

#### Schrittweise Zugabe von Toluol

In Abbild. 2 ist der gemessene Gleichgewichtsdruck über dem System als Funktion des Mol.-Verhältnisses Toluol:AlCl<sub>3</sub> in den kondensierten Phasen aufgezeichnet. In

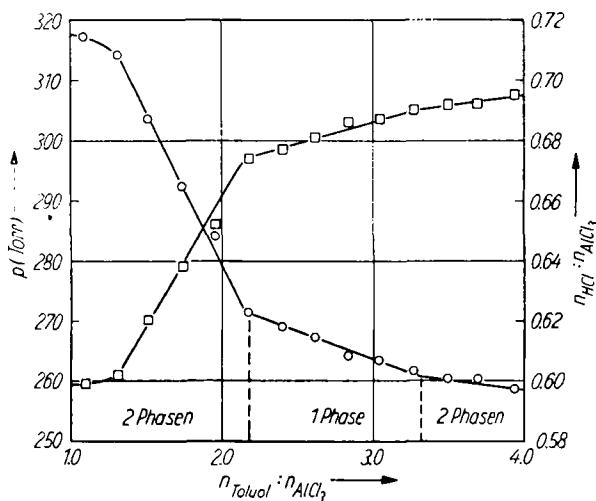


Abbildung 2. Gleichgewichtsdruck über dem System AlCl<sub>3</sub>/HCl/Toluol (○—○—○, linke Ordinate) und Mol.-Verhältnis HCl:AlCl<sub>3</sub> in den kondensierten Phasen (□—□—□, rechte Ordinate). Vorgelegt: AlCl<sub>3</sub>:HCl:Toluol = 1:1.1:1.1; schrittweise Zugabe von Toluol

diesem Falle wurden alle drei Komponenten vorgegeben; das Mol.-Verhältnis AlCl<sub>3</sub>:HCl:Toluol betrug am Anfang 1:1.1:1.1. Von dem insgesamt vorhandenen Chlorwasserstoff befanden sich am Anfang etwa 50% im Gasraum; mit der Zugabe von

Toluol wurde dieser Anteil geringer. Das Mol.-Verhältnis  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$  in den kondensierten Phasen ist in Abbild. 2 ebenfalls eingezeichnet.

Im einzelnen ergibt sich folgendes Bild: Am Anfang liegen zwei Phasen vor:  $\text{AlCl}_3$  und die orangefarbene Phase. Wird das Toluol schrittweise zugesetzt, so sinkt der Druck ziemlich gleichmäßig; gleichzeitig nimmt die Menge des  $\text{AlCl}_3$  ab und die Menge der ternären Verbindung nimmt zu. Sobald das Mol.-Verhältnis  $\text{Toluol}:\text{AlCl}_3 \approx 2:1$  erreicht ist, tritt ein Knickpunkt in der Kurve auf. An dieser Stelle ist das  $\text{AlCl}_3$  aufgebraucht; es liegt nur noch eine Phase vor; das Mol.-Verhältnis der Komponenten beträgt  $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Toluol} = 2:1.34:4.4$ . Bei weiterer Zugabe von Toluol sinkt der Gleichgewichtsdruck langsam weiter ab. Das System bleibt einphasig. Erst wenn das Mol.-Verhältnis  $\text{Toluol}:\text{AlCl}_3 = 3:1$  überschritten wird, tritt als neue Phase Toluol auf. An dieser Stelle beträgt das Mol.-Verhältnis der Komponenten  $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Toluol} = 2:1.36:6$ .

Die Kurve lehrt, daß das Mol.-Verhältnis  $\text{Toluol}:\text{AlCl}_3$  — auch bei einem Überschuß an HCl — mindestens 2:1 betragen muß, damit das  $\text{AlCl}_3$  vollständig in Lösung geht. Daraus berechnet man, daß am Anfang dieser Meßreihe das Mol.-Verhältnis  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3$  in der orangefarbenen Phase etwa 1:1 betrug. HCl löst sich also unter diesen Bedingungen nur bis zum Verhältnis  $\text{HCl}:\text{AlCl}_3 \approx 1:1$  auf, obwohl ein großer Überschuß an HCl vorhanden ist.

#### Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchungsergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: In dem ternären System  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Toluol}$  bildet sich eine orangefarbene Phase, die einen

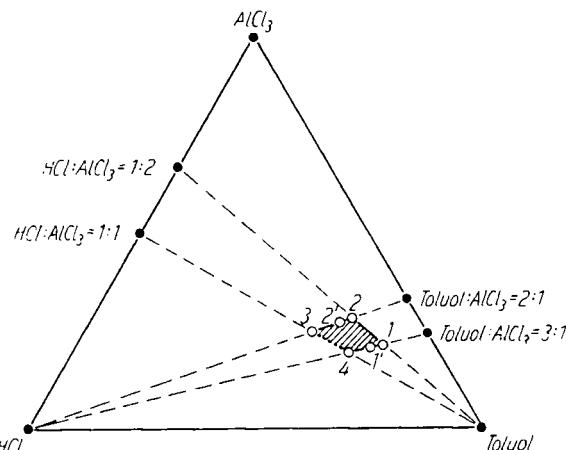


Abbildung 3. Phasenbildung im ternären System  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Toluol}$

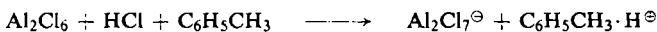
größeren Homogenitätsbereich besitzt. Das Mol.-Verhältnis  $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Toluol} = 2:1:6$  wird bevorzugt; dies kommt dadurch zum Ausdruck, daß auch in Gegenwart eines Überschusses von  $\text{AlCl}_3$  zunächst ausschließlich dieses Mol.-Verhältnis beobachtet wird und daß bei diesem Verhältnis der geringste HCl-Gleichgewichtsdruck vor-

liegt (vgl. Abbild. 1). Man darf deshalb vermuten, daß diesem Mol.-Verhältnis eine ternäre Verbindung entspricht.

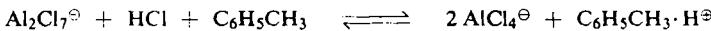
Geht man von dem Mol.-Verhältnis  $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Toluol} = 2:1:6$  aus, so wird noch mehr  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$  aufgenommen, maximal bis zu den Verhältnissen  $\text{AlCl}_3:\text{Toluol} \dots 1:2$  bzw.  $\text{AlCl}_3:\text{HCl} \approx 1:1$ . Diese Ergebnisse sind in Abbild. 3 veranschaulicht. Bei der Zugabe von  $\text{HCl}$  nach Abbild. 1 bewegt man sich von Punkt 1 über Punkt 2 nach Punkt 3. Bei der Zugabe von Toluol nach Abbild. 2 bewegt man sich von Punkt 3 über Punkt 2' nach Punkt 1'.

Auf Grund dieser Untersuchung läßt sich nicht sagen, ob in dem ternären System  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Toluol}$  mehrere ternäre Verbindungen auftreten. Wie bereits erwähnt, gibt es wahrscheinlich eine Verbindung mit dem Mol.-Verhältnis  $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Toluol} = 2:1:6$ . Es sind aber noch weitere ternäre Verbindungen möglich, z. B. solche mit dem Mol.-Verhältnis  $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:\text{Toluol} = 2:1:4$  oder  $1:1:2$  oder  $1:1:3$ .

Die Verbindungsbildung von  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{HCl}$  in Anwesenheit von Toluol ist deutlich erkennbar. Bevorzugt reagieren 2 Moll.  $\text{AlCl}_3$  mit 1 Mol.  $\text{HCl}$  nach der Gleichung



Die Bildung von  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^\ominus$ -Ionen erfolgt schon bei niedrigem  $\text{HCl}$ -Druck praktisch vollständig (vgl. Abbild. 1). Erst bei höherem  $\text{HCl}$ -Druck erfolgt eine weitere Reaktion nach der Gleichung



(vgl. Abbild. 1). Aus der kontinuierlichen Zunahme (bzw. Abnahme) des  $\text{HCl}$ -Druckes über dem System in Abbild. 1 (bzw. Abbild. 2) geht hervor, daß es sich bei dieser Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt; erst bei höherem  $\text{HCl}$ -Druck werden aus  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^\ominus$ -Ionen in steigendem Maße  $\text{AlCl}_4^\ominus$ -Ionen gebildet.

Die Verbindungsbildung des Aluminiumchlorids und des Chlorwasserstoffs mit Toluol ist etwas schwieriger zu verstehen. Aus der Phasenbildung geht eindeutig hervor, daß Toluol nicht als Lösungsmittel wirkt. Für die Bildung von  $\sigma$ -Komplexen<sup>3,4)</sup> wird nach den bisherigen Kenntnissen lediglich 1 Toluolmolekül pro  $\text{HCl}$ -Molekül benötigt. Da bei der Bildung der orangefarbenen Phase mehr Toluolmoleküle beteiligt sind, muß man annehmen, daß ein Teil der Toluolmoleküle als Solvathülle vorliegt.

Die Farbänderung der orangefarbenen Phase von Orange nach Grün, die im Sonnenlicht etwa innerhalb einer Stunde erfolgt, ist nicht mit einer Änderung des Gleichgewichtsdrucks über dem System verknüpft.