

KARL ZIEGLER und HEINZ HOBERG¹⁾Metallorganische Verbindungen, XLII²⁾

Reaktionshemmung von Aluminiumtrialkylen durch Assoziation

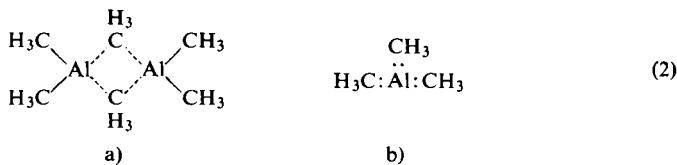
Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 11. Juli 1960)

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag am 3. 12. 1960 zugeeignet

Die Absorptionsgeschwindigkeit des (überwiegend zu Dimerem assoziierten) Aluminiumtriäthyls für Äthylen (bei 110°) und Acetylen (bei 25°) von je 1 at Druck nimmt, auf Mol Aluminiumtrialkyl umgerechnet, zwischen $v = \sim 1$ und ~ 100 streng mit der Quadratwurzel aus der Verdünnung (v) zu. Dagegen bleibt die molekulare Absorption für Acetylen (bei 25°) beim (überwiegend monomeren) Aluminiumtriisobutyl zwischen $v = \sim 5$ und $v = \sim 50$ konstant. Sie nimmt für $v < 5$ (bei beginnender Assoziation) leicht ab. Hiernach sind die Monomeren Träger der besonderen Reaktionen der Aluminiumtrialkyle.

Vor kurzem hat der eine von uns die Frage diskutiert³⁾, ob gewisse — vielleicht sogar alle? — Reaktionen der Aluminiumtrialkyle an deren monomeren Formen oder dimeren Assoziaten einsetzen. Der Zustand vieler Aluminiumtrialkyle wird durch die Gleichung (1) beschrieben:



Die monomeren Formen mit ihrer freien Elektronenlücke (2b) lassen sich zu den freien Radikalen in Parallele setzen. In den Assoziaten sind die vier Elektronen der vier „Halbbindungen“ (...) beiden Aluminiumatomen (und den zwei Brücken-C-Atomen) gemeinsam zuzuordnen (2a), was gegenüber (2b) einem höheren Grad von Absättigung entspricht. Die Verhältnisse erinnern so stark an das klassische System Hexaphenyläthan \rightleftharpoons 2 Triphenylmethyl, daß die angeschnittene Frage (in Anbetracht der

¹⁾ Bei der Ausführung der Versuche zur vorliegenden Publikation hat uns Herr cand. chem. FERDINAND RUPPENTHAL im Rahmen seiner Diplomarbeit wirkungsvoll unterstützt. Dieser begabte und hofnungsvolle junge Chemiker, Mitglied der Studienstiftung des Deutschen Volkes, ist leider am 12. 4. 1960 im 31. Lebensjahr an einer akuten Krankheit verstorben. Unsere Arbeit mußte daraufhin vorläufig abgebrochen werden.

²⁾ XLI. Mitteil.: K. ZIEGLER, F. KRUPP, K. WEYER und W. LARBIG, Liebigs Ann. Chem. **629**, 251 [1960].

³⁾ K. ZIEGLER, Angew. Chem. **71**, 623 [1959]. -- Vgl. auch R. ROBINSON, Chemical Age **74**, 997 [1956].

Selbstverständlichkeit der Antwort) einer ausführlichen experimentellen Überprüfung zunächst kaum wert schien.

Das Problem wurde dennoch von K. ZIEGLER und M. SÖLL⁴⁾ mittels reaktionskinetischer Messungen kurz bearbeitet. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Aufnahme von Äthylen durch Lösungen des (weitgehend dimolekularen) Aluminiumtriäthyls, auf 1 Mol der Organometallverbindung berechnet, mit der Verdünnung (v) größer wird und zwar „etwa“⁵⁾ im Verhältnis $1:\sqrt{v}$, wie man es erwarten muß, wenn in einem System nach (I) das Monomere reagiert, der Dissoziationsgrad α klein ist und das Gleichgewicht sich äußerst rasch einstellt.

Wir hatten dann Veranlassung, das Problem erneut und zwar mit größerer Präzision zu bearbeiten, und berichten jetzt hierüber. Aus unten näher zu erläuternden Gründen ist unsere Untersuchung auch auf Reaktionen des Acetylens ausgedehnt worden.

In allen Versuchen wurden Lösungen von Aluminiumtrialkylen mit Äthylen bzw. Acetylen unter konstantem Druck (1 at) geschüttelt und die Geschwindigkeiten der Gasaufnahme gemessen. Die Konzentration der gelösten Gase – in ihrer absoluten Höhe bisher noch unbekannt – wurde also konstant gehalten. Wir betrachten zunächst an den zwei Grenzfällen des sehr geringen – $[Al(C_2H_5)_3]_2$ – und des praktisch vollständigen Zerfalls – $Al(i-C_4H_9)_3$ –, welche Wirkung dann Änderungen der (Gesamt-)Konzentration C (bzw. der Verdünnung $v = 1/C$) auf das Tempo der Aufnahme der Gase haben. Wir definieren für einen bestimmten, konstant gedachten Flüssigkeitsinhalt der Apparatur von 100 ccm das Tempo der Aufnahme der Gase

$$dx/dt = A$$

und die molekulare Absorptionsgeschwindigkeit

$$A_{(m)} = 10 A/C$$

Darin sei x in mMolen, die Konzentration C dagegen in Mol/l ausgedrückt. $A_{(m)}$ bedeutet dann mMole absorbiertes Gas pro Mol AlR_3 und Zeiteinheit.

Fall I: Sehr geringer Zerfallsgrad

- a) Das Monomere reagiert: $A \sim \sqrt{C}$ $A_{(m)} \sim \sqrt{v}$
- b) Das Dimere reagiert: $A \sim C$ $A_{(m)} = \text{const.}$

Fall II: Sehr hoher Zerfallsgrad, praktisch monomolekulares Aluminiumtrialkyl

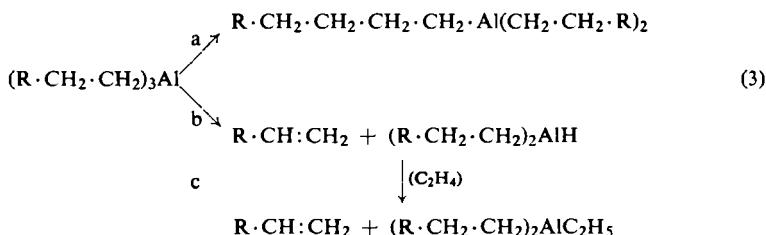
- a) Das Monomere reagiert: $A \sim C$ $A_{(m)} = \text{const.}$
- b) Das Dimere reagiert: $A \sim C^2$ $A_{(m)} \sim 1/v$

Hat man es mit Systemen mittleren Zerfallsgrads zu tun, für die die Gleichung $4\alpha^2/(1-\alpha)v = K$ in dieser ihrer ursprünglichen Form (und nicht in den Näherungen $\alpha^2 = v \cdot K/4$ des Falls I bzw. $(1-\alpha) = 4/Kv$ des Falls II) anzuwenden ist, so hat man die Möglichkeit, aus der Art der experimentell gefundenen Abhängigkeit von $A_{(m)}$ und v den Zerfallsgrad α zu ermitteln, sowie man sicher weiß, welche der beiden Formen reagiert. Mangels geeigneter Objekte ist etwas Derartiges bisher noch nicht ausgeführt worden. Die vorliegende Arbeit sollte die Lösung auch dieser Aufgabe vorbereiten.

⁴⁾ K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, K. ZOSEL, E. HOLZKAMP, J. SCHNEIDER, M. SÖLL und W. R. KROLL, Liebigs Ann. Chem. 629, 121, und zwar 130 f., 154 [1960].

⁵⁾ Dieses „etwa“ (vgl. Zitat³⁾, S. 624) sollte nur auf die zunächst noch beschränkte Genauigkeit der Messung hinweisen.

Behandelt man ein Aluminiumtrialkyl mit Äthylen, so laufen das sog. „Wachstum“ (3a) und die sog. „Verdrängung“ (3, b und c) nebeneinander ab⁴⁾.



Die „Verdrängung“ wird eingeleitet durch die (geschwindigkeitsbestimmende) spontane Abspaltung eines Mol. Olefin (3b), gefolgt von der (raschen) Anlagerung eines Mol. Äthylen (3c). Bei dem besonders bequemen Äthylendruck von 1 at verlaufen „Wachstum“ und „Verdrängung“ bei höheren Aluminiumtrialkylen etwa gleich schnell⁶⁾. Daher würde nur die Bruttoabsorption von Äthylen durch (3)a + (3)b + c gemessen. Diese Aluminiumtrialkyle würden sich nur bei hohem Äthylendruck (ca. 100 at) richtig ver messen lassen, was experimentell un bequem ist. Beim Aluminiumtriisobutyl würde auch dies versagen, weil hier die „Verdrängung“ in jedem Fall überwiegt. Überdies verdünnen in Versuchen unter Normaldruck beim Aluminiumtripropyl und -tributyl abgespaltenes Propylen bzw. α -Butylen das Äthylen und ersetzen es schließlich im Gasraum ganz⁶⁾. Daraus folgt, daß in einfachster Weise — durch Schütteln mit dem Gas von 1 at — nur Aluminiumtriäthyl vermessen werden kann und dies nur dann, wenn man sich auf geringe Umsätze beschränkt, so daß in der Reaktionsmischung der Anteil der an Aluminium gebundenen Butyle klein bleibt.

Es hat sich dann allerdings gezeigt, daß man in dieser Richtung nicht übermäßig vorsichtig zu sein braucht. Auch nach Umwandlung von 10—20% des Aluminiumtriäthyls in Diäthyl-aluminium-n-butyl unter Bildung von insgesamt soviel al-C₄H₉ wie — bei vollständiger Abspaltung von C₄H₈ — etwa 40 Nccm entsprochen hätte, betrug der Butylengehalt der etwa 100 ccm Äthylen im Gasraum unseres Meßgefäßes nur 0.7%. Nach den am Aluminiumtridecyl⁶⁾ gemachten Erfahrungen von ZIEGLER und SÖLL hatten wir in unseren jetzigen Versuchen eigentlich mit einer stärkeren Abspaltung von Butylen gerechnet. Entweder hat daher jenes Aluminiumtridecyl noch einen Spurenkatalysator der Verdrängung enthalten oder aber — was wir für wahrscheinlicher halten — die spontane Abspaltung von Butylen aus (C₂H₅)₂AlC₄H₉ erfolgt langsamer als mit 1/3 der Geschwindigkeit des Al(C₄H₉)₃. Abweichungen vom rein additiven Verhalten sind ja auf diesem Gebiet bekannt⁷⁾. Dem wird nachzugehen sein.

Für Acetylen als Reagenz bestehen alle diese Komplikationen nicht, weil man hier die „Verdrängungsreaktion“ nicht kennt und auch Aluminiumtriisobutyl normal, d. h. ausschließlich unter Addition reagiert⁸⁾. Mit Äthylen (von 1 at) kann

6) Vgl. Zitat⁴⁾, S. 129, 130.

7) Vgl. Zitat⁴⁾, S. 132.

8) G. WILKE und H. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 629, 222 und zwar 227 [1960].

man daher nur die Verhältnisse beim weitgehend dimeren (Grenzfall I) Aluminiumtriäthyl untersuchen. Der Reaktion mit Acetylen sind sämtliche Aluminiumtrialkyle zugänglich, einschließlich des Aluminiumtrisobutyls (Grenzfall II).

Aluminiumtriäthyl (insbesondere für die Versuche mit Äthylen) soll möglichst frei von Hydrid und von al-C₄H₉-Gruppen sein. Präparate aus der „direkten Synthese“ enthalten meist beides, dabei Butyle in Mengen von einigen Prozenten. Ein sehr reines Aluminiumtriäthyl lässt sich gewinnen durch a) Umwandlung in Natrium-aluminium-tetraäthyl, b) dessen Umkristallisieren aus Benzol und c) Elektrolyse des geschmolzenen Komplexsalzes mit einer Quecksilberkathode und einer Anode aus Aluminium⁹⁾. (Das Verfahren wird in einer späteren Arbeit ausführlich publiziert werden.) Aluminiumtrisobutyl ist leicht hinreichend rein herzustellen. Andere Aluminiumtrialkyle wurden vorläufig nicht untersucht.

Besondere Probleme erwachsen aus der extremen Empfindlichkeit der Aluminiumtrialkyle gegen Luft und Feuchtigkeit. Es ist zwar einfach, in relativ konzentrierten Lösungen zu messen — ZIEGLER und SÖLL⁴⁾ hatten zwischen etwa $v = \sim 0.25$ und ~ 5 gearbeitet ($4\text{ m} - 0.2\text{ m}$ Lösungen). Aber schon die sichere Beherrschung der $1/100\text{ m}$ Lösungen (mit $1.14\text{ g Al(C}_2\text{H}_5)_3$ im Liter) machte erhebliche Schwierigkeiten. Ein Übergang bis ins Gebiet $v = 1000$ gelang uns vorläufig nicht, doch dürfte er bei weiterer Steigerung des experimentellen Aufwands möglich sein. Schon bei den $1/100\text{ m}$ Lösungen genügte die Reinigung des Lösungsmittels (Decalin) durch stundenlange Umlaufdestillation¹⁰⁾ über Kalium-Natrium-Legierung nicht. Ersatz der Alkalimetalle durch gekörntes Natrium-aluminium-tetraäthyl verringerte den Restgehalt des Lösungsmittels an Verunreinigungen um eine Größenordnung (auf schließlich $1.78\text{ }\gamma/\text{ccm}$, als „H₂O“ angenommen) und führte auch mit 0.01 m Lösungen von Al(C₂H₅)₃ zu einwandfreien Ergebnissen.

Als höchste Konzentration wählten wir etwa 1 molar. Solche Lösungen enthalten bereits 10–12% Aluminiumtriäthyl. Wesentlich höher zu gehen hat u. E. wenig Wert, da man selbstverständlich das Gebiet der „verdünnten Lösungen“ nicht verlassen darf. Geht man höher, so ändert sich mit dem Ersatz erheblicher Teile des Lösungsmittels durch Aluminiumtrialkyl der Charakter des Reaktionsmediums. Schon die Löslichkeit für die reagierenden Gase — von anderen Einflüssen ganz abgesehen — wird eine andere sein als in Decalin. Beobachtungen von ZIEGLER und SÖLL⁴⁾, nach denen ein geringfügiger Zusatz von Decalin zu reinem Aluminiumtriäthyl zunächst noch keinen Einfluss auf $A_{(m)}$ hat, mögen damit zusammenhängen.

ABSORPTION VON ÄTHYLEN DURCH ALUMINIUMTRIÄTHYL

In unseren Versuchen gaben wir zu einer bestimmten Menge des hochgereinigten Lösungsmittels successive abgewogene Mengen Aluminiumtriäthyl zu und bestimmten jedes Mal die Geschwindigkeit der Äthylenaufnahme. Nach einer kleinen Vorperiode wurde die Geschwindigkeit konstant. Abbild. 1 beschreibt eine Serie solcher Messungen.

⁹⁾ K. ZIEGLER, Vortrag auf der Tagung der Ges. Dtsch. Chemiker in Stuttgart am 28. 4. 1960; vgl. Angew. Chem. **72**, 565 [1960].

¹⁰⁾ R. L. SCHUPP und R. MECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **52**, 54 [1948].

Man erkennt, daß es keinerlei Schwierigkeiten macht, die Geschwindigkeit der Äthylenaufnahme in jedem einzelnen Fall zu ermitteln. Selbst bis zu dem vergleichsweise hohen Umsatz von z. T. 20% bleiben die Kurven exakt gerade, weil die Anzahl der

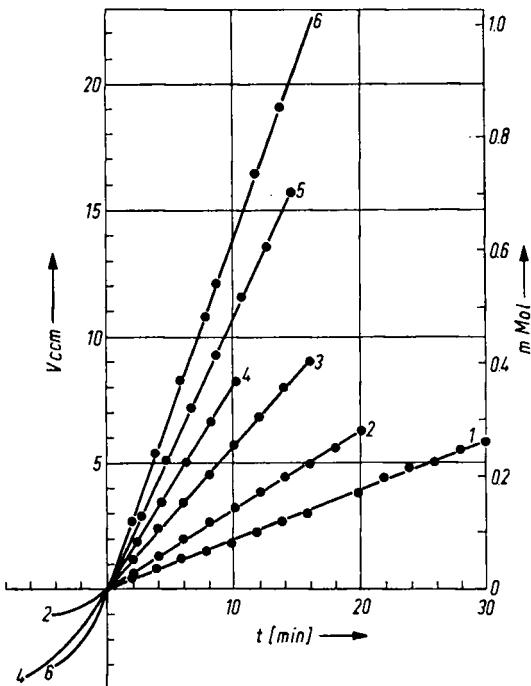


Abbildung 1. Absorption von Äthylen (1 at) durch Aluminiumtriäthyl in Decalin bei 110°
64.3 g Decalin ($d_4^{110} = 0.805 \text{ g/ccm}$)

in Versuch	1	2	3	4	5	6
Al(C ₂ H ₅) ₃ g	0.213	0.631	1.80	3.22	5.61	8.16
mMole	1.87	5.53	15.81	28.2	49.3	71.5

Die Kurven sind auf den Beginn des geraden Teils als Nullpunkt bezogen. Die Vorperioden sind, der besseren Übersichtlichkeit wegen, nur für 3 Kurven eingezeichnet, die übrigen waren ähnlich

reaktionsfähigen Al-C-Bindungen sich nicht ändert. (Nullte Reaktionsordnung mit Bezug auf das Aluminiumtrialkyl.) Die vielleicht gegenüber der des al-C₂H₅ etwas erhöhte Reaktivität des al-C₄H₉¹¹⁾ kann bei kleinen Umsätzen sicher noch nicht in Erscheinung treten.

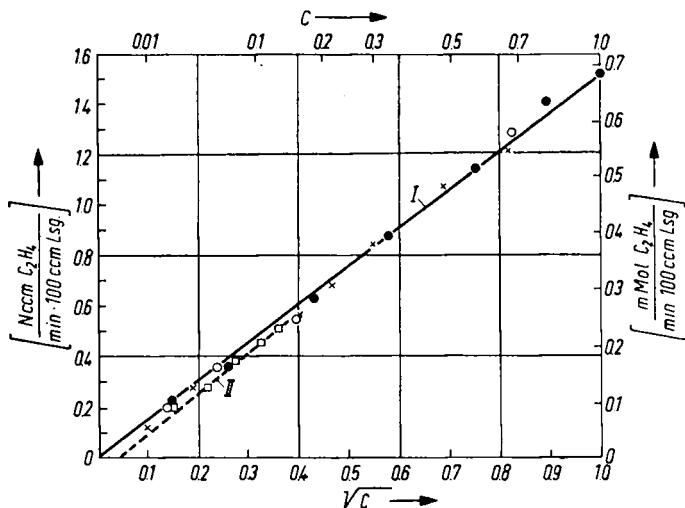
Trägt man die beobachteten Werte von drei unabhängigen Konzentrationsreihen gegen \sqrt{C} auf, so liegen sämtliche Punkte sehr nahe bei oder auf der eingezeichneten Geraden I der Abbild. 2. Die Resultate sind somit gut reproduzierbar, und die Kurve I ist als eine befriedigende Mittelung zu betrachten. Die Streuungen sind nicht größer als in der Regel bei anderen Messungen ähnlicher Art. Sie zeigen keinen systematischen Gang. Allerdings liegt der Meßpunkt für die kleinste Konzentration etwas zu tief. Die

¹¹⁾ Vgl. Zitat ⁴⁾, S. 127.

Abweichung ist aber nicht größer als auch an anderen Stellen des Diagramms. Es besteht also tatsächlich zwischen ca. $C = 1$ und $C = 0.01$ Proportionalität zwischen Äthylenaufnahme pro Minute und \sqrt{C} . Die gesamten durch Abbild. 2 beschriebenen Resultate lassen sich durch die Formel

$$A = 1.52 \sqrt{C} \left[\frac{\text{Nccm C}_2\text{H}_4}{\text{Min. 100 ccm Lösg.}} \right] \quad \text{bzw. } 0.068 \sqrt{C} \left[\frac{\text{mMol C}_2\text{H}_4}{\text{Min. 100 ccm Lösg.}} \right]$$

wiedergeben, d.h., 1 Mol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ absorbiert, als 1 l 1 m Lösung eingesetzt, 0.68% und, als 100 / 0.01 m Lösung eingesetzt, 0.68% von 1 Mol C_2H_4 pro Min. Es darf hier nach in Bestätigung der vorläufigen Messungen von ZIEGLER und SÖLL als gesichert gelten, daß beim Aluminiumtriäthyl der oben diskutierte Fall Ia) vorliegt.



Abbild. 2. Absorptionsgeschwindigkeit (ccm bzw. mMol/Min.) von Äthylen (1 at) durch 100 ccm einer Lösung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Decalin bei 110° in Abhängigkeit von \sqrt{C} (C – nicht linear – nur zum Vergleich)

Kurve I. Drei verschiedene Meßreihen (●●●●, ○○○○, ××××)
in über $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ hochgereinigtem Decalin

Kurve II. □□□ Vorläufige Meßreihe in über K-Na gereinigtem Decalin

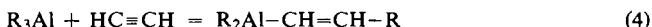
Die rückwärtige Verlängerung von Kurve I der Abbild. 2 geht durch den Nullpunkt. Streng genommen können sich allerdings diese Kurven, wären sie bis zu kleinsten Konzentrationen hin zu verfolgen, nicht *geradlinig* bis zum Nullpunkt fortsetzen, sondern die Null wird (bei schließlich vollständigem Zerfall) über ein Gebiet der Proportionalität zu C erreicht, d.h., bei \sqrt{C} als Abszisse biegen die Kurven nach unten ab und nähern sich asymptotisch der Null. Die beobachtete Geradlinigkeit der Kurve über einen so großen Bereich hinweg und ihre Ausrichtung auf den Nullpunkt hin sind ein Beweis auch dafür, daß die Messungen selbst bei sehr kleinen Konzentrationen einwandfrei gelungen sind. Als wir – in vorläufigen Versuchsserien – das Lösungsmittel nur über K-Na-Legierung gereinigt hatten, schnitt die Kurve II in Abbild. 2 die Abszisse bei etwa $C = 0.0016$ ($\sqrt{C} = 0.04$), d.h., ein ent-

sprechender Teil des Aluminiumtriäthyls war durch Verunreinigungen des Lösungsmittels zerstört worden.

Der Zerfallsgrad α ist offensichtlich zum mindesten über den größten Teil des Konzentrationsbereichs von 1 molar bis 0.01 molar so klein, daß es noch nicht zu merklichen Abweichungen von der Näherung $\alpha^2 = v \cdot K/4$ bzw. $\alpha^2 = K/4C$ kommt. Man kann abschätzen, wie groß α in der 1 molaren Lösung maximal allenfalls etwa sein könnte. Der einzige für die niedrigste Konzentration (0.01 *m*) vermessene Wert ist um ca. 20% zu klein. Sieht man diese 20% als reell an, d.h. dadurch bedingt, daß das $\alpha_{v=100}$ ja stets um einen gewissen (mit wachsendem α größer werdenden) Betrag hinter $\alpha_{v=1} \cdot \sqrt{100}$ zurückbleiben muß, so errechnet sich $\alpha_{v=1}$ zu maximal 0.04. (Ein $\alpha = 0.04$ muß beim Verdünnen der Lösung aufs 100fache auf $\alpha = 0.33$ – statt 0.4, Differenz 0.07 = ~20% – steigen.) Es wären somit bei 110° in der 1 molaren Lösung in Decalin höchstens ca. 4% des Aluminiumtriäthyls in monomerer Form vorhanden. Wahrscheinlich sind es weit weniger, denn die Messungen in 0.01 molaren Lösungen sind sehr subtil, und gerade hier ist die Gefahr einer Verfälschung nach unten durch einen kleinen Verlust sehr groß. Zur Vermessung der wahren Zerfallsgleichgewichte wird man die Präzision dieser kinetischen Messungen um mindestens eine Größenordnung steigern und auf die 0.001 molaren Lösungen ausdehnen müssen. Mit der Messung der Absorption von Gasen wird dies allerdings kaum möglich sein, sondern eher mit der Beobachtung der Zunahme der Butyle am Aluminium auf Grund reiner Relativmessungen von Butan:Äthan in den Hydrolysengasen der Aluminiumtrialkyle oder von C₄H₉OH:C₂H₅OH nach Oxydation und Hydrolyse. Damit würden hochempfindliche gaschromatographische oder massenspektroskopische Mikromethoden anwendbar werden.

ABSORPTION VON ACETYLEN DURCH ALUMINIUMTRIÄTHYL UND -TRIISOBUTYL

Die Voraussetzungen für eine präzise Vermessung der Geschwindigkeit der Absorption durch Aluminiumtrialkyle liegen beim Acetylen günstiger als beim Äthylen. Die Reaktion verläuft schon bei +25° mit ausreichender Geschwindigkeit (gegen 110° beim Äthylen), was die Thermostatisierung sehr erleichtert. Man brauchte sich – zum mindesten grundsätzlich – nicht auf die Vermessung der Anfangsgeschwindigkeiten zu beschränken, sondern könnte den gesamten Reaktionsablauf verfolgen, weil die sich abspielenden Vorgänge einfach gemäß (4)



zu formulieren sind und Störungen von der Art der Vorgänge (3) b, c keine Rolle spielen. Anders als bei der Reaktion mit Äthylen verschwindet die Reaktivität der Al–C-Bindungen nach der Addition von 1 Mol. Acetylen vollständig. Geht man mit dem Umsatz sehr weit, so muß man sich mit der Frage beschäftigen, ob nicht der Assoziationszustand und damit die Reaktionsfähigkeit der eingesetzten Aluminiumtrialkyle durch das sich mehr und mehr anreichernde Reaktionsprodukt verändert werden. Es könnten Mischassoziate größerer Festigkeit entstehen (vgl. den Fall der Mischungen von Aluminiumtriäthyl und -trimethyl¹⁷!). Wir haben dies durch Versuche mit Zugabe des Diäthyl-aluminiumbutenyls schon zu Beginn überprüft und festgestellt, daß merkliche Effekte dieser Art nicht auftreten.

Bei der niedrigen Versuchstemperatur muß der Zerfallsgrad des dimeren Aluminiumtriäthyls noch wesentlich kleiner sein als bei 110°. Daher muß die Wurzelabhängigkeit der molaren Absorptionsgeschwindigkeit von der Verdünnung hier noch schärfer gelten als bei den Versuchen mit Äthylen. Allerdings wird es damit auch schwieriger, aus den Abweichungen von der Wurzelbeziehung diese kleinen Zerfallsgrade zu bestimmen.

Beim Aluminiumtriäthyl müßte der gesamte Reaktionsablauf — bei konstantem Acetylendruck — die Ordnung „ $1/2$ “ haben.

$$dx = K \cdot \sqrt{(a-x)} \cdot dt \text{ bzw. } K = \frac{2}{t} (\sqrt{a} - \sqrt{a-x})$$

Wir haben dies vorläufig noch nicht nachgeprüft, sondern stattdessen ähnlich wie bei den Versuchen mit Äthylen eine Konzentrationsreihe vermessen (Abbildung 3).

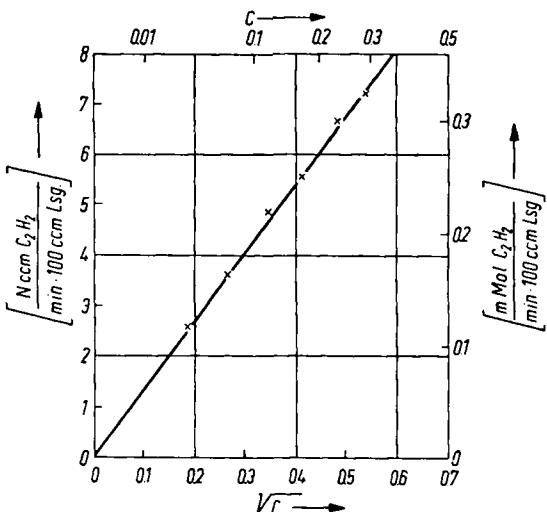
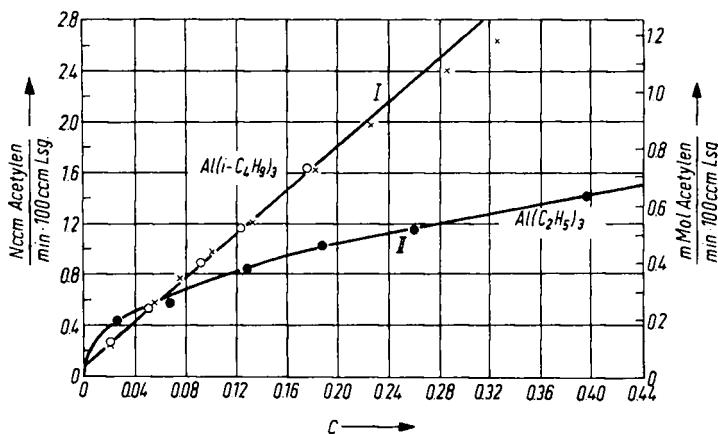


Abbildung 3. Absorptionsgeschwindigkeit (ccm bzw. mMole/Min.) von Acetylen (1 at) bei 25° durch 100 ccm einer Lösung von $Al(C_2H_5)_3$ in Decalin in Abhängigkeit von \sqrt{C}
(C — nicht linear — nur zum Vergleich)

Das Ergebnis ist wieder völlig klar: es liegt auch hier zwischen den Konzentrationen $\sim 0.3 \text{ m}$ bis $\sim 0.04 \text{ m}$ ein linearer Zusammenhang zwischen der Gasabsorption pro Zeiteinheit und \sqrt{C} vor. Sinngemäß muß man hier allerdings jede aus den Einwaagen berechnete Konzentration in die Rechnung um so viel niedriger einsetzen, wie es dem gesamten bis zur Zugabe der jeweiligen Probe absorbierten Acetylen entspricht, weil ja (vgl. oben) ebensoviel Aluminiumtrialkyl seine Reaktionsfähigkeit gegenüber weiterem Acetylen verloren hat.

Die analogen Messungen mit Lösungen von Aluminiumtriisobutyl waren zunächst nur als Gegenprobe gedacht. Bei diesem schon in mäßiger Verdünnung monomolekularen Aluminiumtrialkyl mußte ein linearer Zusammenhang zwischen der Gasabsorption pro Zeiteinheit und der Konzentration selbst gefunden werden (bzw. es

mußte $A_{(m)}$ unabhängig von der Verdünnung sein). Der Versuch bestätigt die Erwartung (Abbild. 4 Kurve I).



Abbild. 4. Absorptionsgeschwindigkeit (ccm bzw. mMol/Min.) von Acetylen (1at) bei 25° durch Lösungen (100ccm) von Aluminiumalkylen in Decalin in Abhängigkeit von der Konzentration
 Kurve I. $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, zwei verschiedene Meßreihen ($\circ \circ \circ$ und $\times \times \times$).
 Abszisse Konzentration
 Kurve II. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nach Abbild. 3 als Vergleich

Wie anders sich das Aluminiumtriäthyl unter den gleichen Bedingungen verhält, ist an Kurve II zu erkennen, die der Kurve I der Abbild. 3 entspricht, jedoch jetzt aufgetragen gegen C statt \sqrt{C} . Eine kleine Unstimmigkeit in den Versuchen mit Aluminiumtriisobutyl zeigt sich darin, daß Kurve I, Abbild. 4, nicht genau durch den Nullpunkt geht. Der Konzentration 0 entspricht also noch eine kleine Restabsorption von Acetylen. Wir sind nicht mehr dazu gekommen¹⁾, diese kleine Störung aufzuklären, die wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß sich in den Reaktionsgefäßen neben den farblosen Additionsprodukten regelmäßig Spuren eines intensiv violett-rot gefärbten Stoffs (Cupren?) bilden. Wir werden dem weiter nachgehen. Interessant ist auch die Abweichung von der Geradlinigkeit bei den Konzentrationen $> 0.3 \text{ m}$, die wir für reell halten, da die Meßfehler bei hoher Konzentration an Aluminiumtrialkyl nur noch klein sein sollten. Das Absinken der Acetylenaufnahme wäre ein Zeichen für die hier merklich einsetzende Assoziation und ein erneuter Beweis für die Reaktionsträgheit der dimeren Formen. (P. W. NEUMANN¹²⁾ hat kryoskopisch in Cyclohexan bei 6.5° beginnende Assoziation des Aluminiumtriisobutyls in Konzentrationen $> 0.03 \text{ m}$ festgestellt, was zu unserem Wert 0.3 m bei 25° in Decalin leidlich gut paßt.)

Die Experimente haben hiernach wohl mit überzeugender Beweiskraft die Frage nach den reaktionsfähigen Formen der Aluminiumtrialkyle entschieden. Spekulationen^{13,14)}, die in Umkehrung des schon aus anderen allgemeinen Erfahrungen

12) W. P. NEUMANN, Mülheim-Ruhr, Habilitationsschrift, Univ. Gießen 1959.

13) F. PATAT und H. SINN, Angew. Chem. 70, 496 [1958].

14) M. JULIA, C. R. hebd. Séances Acad. Sci 245, 70 [1957].

heraus Evidenten³⁾ den Assoziaten eine größere Reaktionsfähigkeit zuweisen wollten als den echten monomeren Aluminiumtrialkylen, sind damit endgültig widerlegt.

Etwas auffällig ist die Beobachtung, daß die absoluten Geschwindigkeiten der Aufnahme von Acetylen für je ca. 0.25 m Lösungen von Aluminiumtriäthyl und -tri-isobutyl etwa übereinstimmen¹⁵⁾. Die Konzentration an Monomerem ist ja im zweiten Fall ein hohes Vielfaches von der im ersten. Man muß daraus schließen, daß das Aluminiumtriisobutyl sich sehr viel langsamer an Acetylen addiert als das echte monomolekulare Aluminiumtriäthyl, ein Unterschied, der in Anbetracht der starken strukturellen Verschiedenheit der Liganden verständlich erscheint. Wir haben vor, unsere Messungen auch auf das (monomolekulare) Aluminium-tri-neopentyl auszudehnen, das noch langsamer reagieren sollte.

Messungen nach Art der zuletzt beschriebenen werden es voraussichtlich auch gestatten, die kürzlich diskutierte Frage zu entscheiden, ob die Reaktivität der Aluminium-tri-n-alkyle mit wachsender Kettenlänge (wegen steigenden Zerfalls in Monomere) systematisch etwas größer wird¹¹⁾. Es ist dafür nur noch eine Reihe sauberer höherer Aluminium-tri-n-alkyle herzustellen, die dann bei gleichen (und noch nicht einmal sehr niedrigen) Konzentrationen vermessen werden müssen. Eine solche Untersuchung ist in Vorbereitung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Verwendete Stoffe

Natrium-aluminium-tetraäthyl: Ein Präparat, hergestellt in der Versuchsanlage des Instituts aus $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (roh) + NaH + Äthylen, gab bei der Alkoholyse ein Gas der Zusammensetzung 93% C_2H_6 6.2% C_4H_{10} 0.8% H_2 . Nach zweimaligem Umkristallisieren des Salzes aus Benzol bestand das Alkoholsengas aus 99.7% C_2H_6 , 0.25% C_4H_{10} < 0.1% H_2 (massenspektrometrisch). Schmp. 133.5°. Dieses Produkt diente auch als Reinigungsmittel (s. unten).

Aluminiumtriäthyl: Vor der Elektrolyse wurde der Schmp. des Komplexsalzes durch 8 stdg. Verrühren von 1150 g des Salzes mit 225 g (55% d. äquival. Menge) scharf getrockneten Kaliumchlorids bei 130–140° auf ca. 75° erniedrigt (Eutektikum von $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$). Die Schmelze läßt sich gut vom abgeschiedenen Kochsalz dekantieren. Man erreicht durch diesen Kunstgriff, daß sich die nachfolgende Elektrolyse bei etwa 90° betreiben läßt, einer Temperatur, bei der sich praktisch noch kein Äthylen (unter Bildung von AlH einerseits und AlC_4H_9 andererseits) aus Aluminiumtriäthyl abspaltet. In die Quecksilberkathode geht nur Natrium, wenn man nicht zu weitgehend elektrolysiert. Der Elektrolytverlust wird durch $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ergänzt. Das als obere Schicht abgeschiedene reine Aluminiumtriäthyl wird durch Destillation bei 10^{-3} – 10^{-4} Torr (Sdp. 56°) von Spuren des gelösten Elektrolyten befreit.

Abfüllen von Glasampullen: Aus äußeren Gründen konnten nicht sämtliche für die gesamte Untersuchung benötigten Proben auf einmal in Ampullen abgefüllt werden, wie es sich bei quantitativen Messungen mit hochluftempfindlichen Stoffen an sich empfiehlt. Es mußten jeweils kleinere Gruppen von Ampullen zu verschiedenen Zeiten abgefüllt werden. Die Unveränderlichkeit des Aluminiumtriäthyls war dadurch genügend gewährleistet, daß alle Proben

¹⁵⁾ Beim Übergang zu den reinen Aluminiumtrialkylen selbst (~7 m bei $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und ~4 m bei $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$) dagegen reagiert die Isobutylverbindung wesentlich schneller. Vgl. Zitat⁸⁾.

einem und demselben recht großen Vorrat von ca. 500 g entstammten. Große Mengen ändern selbst bei gelegentlichem -- im übrigen durch das Schutzgas möglichst ausgeschlossenem -- Zutritt von Sauerstoffspuren ihre Zusammensetzung nicht merklich.

Die gewogenen Ampullen wurden zunächst i. Vak. ausgeheizt und im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt. Dann brachten wir sie, vorher mit Argon gefüllt, in kleinen, an einem Faden aufgehängten Halterungen gruppenweise mit den Spitzen nach unten mittels eines geeigneten Schließaufsatzes in den Hals des Vorratsgefäßes. Es folgte fünfmaliges Evakuieren und Füllen mit Argon. Vor dem letzten Einlassen von Argon ließ man die Halterung mit den Ampullen mittels einer „Schliffwinde“¹⁶⁾ soweit herunter, daß die Spitzen gerade in die Flüssigkeit tauchten. Der Argondruck wurde dann ca. 20 mm unter den äußeren Druck eingestellt. Man zog die Ampullen hoch und glich erst jetzt den Druck ganz aus.

Aluminiumtriisobutyl: Die Herstellung eines reinen Präparates ist beschrieben¹⁷⁾.

Decalin: Ein gutes Handelsprodukt wurde 14 Stdn. lang unter Schutzgas kräftig bei 120–130° mit Kalium-Natrium-Legierung verrührt und dann i. Vak. abdestilliert. Weitere Behandlung s. unten.

Äthylen: Ein gutes technisches Äthylen von „Polyäthylenqualität“ wurde aus der Stahlflasche entnommen und passierte vor Eintritt in die Apparatur eine Frittenwaschflasche mit Aluminium-tri-n-octyl.

Acetylen: Das einer Stahlflasche entnommene Gas passierte der Reihe nach Waschflaschen mit Wasser, 50-proz. Kalilauge, Türme mit NaOH-Plätzchen und $CaCl_2$. Es folgte eine (umgekehrt geschaltete) leere Waschflasche sowie eine weitere, beiderseits durch Schwanzhähne absperrbare Waschflasche mit Aluminiumtriäthyl, schließlich eine auf ~80° gekühlte Falle.

Argon (Schutzgas): Das beste technisch erhältliche (sog. „Schweißargon“) passierte -- soweit es zum Hantieren von Aluminiumtriäthyl gebraucht wurde -- eine Frittenwaschflasche mit Aluminiumtriäthyl (das Gas ist ohnehin schon sehr rein). Argon für die eigentliche Meßapparatur mußte, wie sich herausstellte, bei 100° durch das oben angegebene Eutektikum von Natrium- und Kalium-aluminium-tetraäthyl geleitet werden.

Die Apparatur: Die -- über einige Vorstadien hinweg -- schließlich entwickelte Apparatur (Abbild. 5) besteht aus einem Reinigungs- und einem Meßteil, die durch das Stock-Ventil S miteinander verbunden sind. Der Reinigungsteil ist im wesentlichen eine im Vakuum arbeitende „Umlaufdestillierapparatur“¹⁶⁾ mit einem 2 l fassenden Kolben D für den Decalin-vorrat. Während des Destillierens muß die Siedekapillare, mit Argon beschickt, arbeiten. H_1 und H_2 sind elektrische Heizungen. Die Waschflasche W_2 enthält das geschmolzene Natrium-Kalium-aluminium-tetraäthyl. Ihr Einleitungsrohr ist (ebenso wie das von W_1) durch ein Rückschlagventil gesichert. Notwendige Leitungen für Gase bestehen aus Bleikapillaren. Der Kühler links oben an D wird mit einem umgepumpten Kohlenwasserstoff gespeist, der seinerseits durch eine wasser durchflossene Kupferschlange gekühlt ist.

Der Meßteil besteht aus Reaktionsgefäß R, Zertrümmerungsapparat Z für die Ampullen, den mit Quecksilber gefüllten Meßbüretten B_1 , B_2 , B_3 von 10, 25 und 100 ccm Inhalt, einem Druckregelsystem und der Vorrichtung für automatisches Anheben der Niveaugefäße (Anordnung nach G. O. SCHENCK, K. G. KINKEL und H. J. MERTENS¹⁸⁾). R ist ein Rippenkolben von ca. 200 ccm Inhalt, der im Betrieb etwa zur Hälfte gefüllt ist und dessen Inhalt durch das

¹⁶⁾ Waagrecht angeordneter Schließ mit verlängertem Stopfen, auf dem sich der Faden beim Drehen des Stopfens auf- bzw. abwindet.

¹⁷⁾ K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, H. LEHMKUHL, W. PFOHL und K. ZOSEL, Liebigs Ann. Chem. **629**, 1, 11 [1960].

¹⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. **584**, 125 [1953].

in Glas eingeschmolzene Eisenstäbchen T magnetisch sehr turbulent gerührt wird. R steht in einem mit Glycerin gefüllten und thermostatisierten Bad. Der nicht gezeichnete Magnetührer steht unterhalb des Bades. R hat 4 Ansätze für Thermometer, für die Zuführung von Decalin und Äthylen und für den Zertrümmerungsapparat Z. Die notwendigen Rillenschliffverbindungen liegen bis auf den Schliff für Z außerhalb der erhitzten Zone.

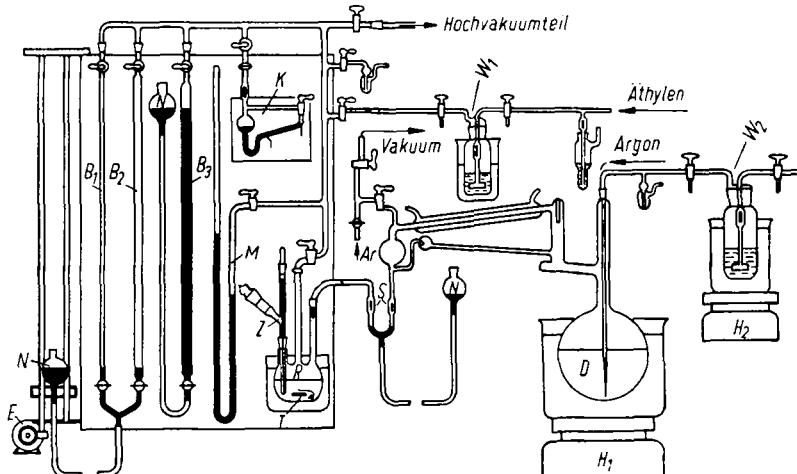


Abbildung. 5. Apparatur zur Messung von Gasabsorptionen durch Lösungen von Aluminium-trialkylen (Übersicht). Erläuterungen s. Text

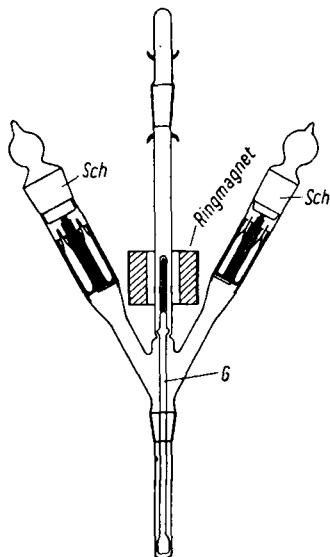


Abbildung. 6
Vorrichtung (Z) zur Aufnahme und Zertrümmerung der Ampullen mit Substanz
in der Apparatur gemäß Abbild. 5

Das Regelsystem für die automatische Nachführung der Niveaugefäße war so empfindlich wie möglich ausgebildet. Der entscheidende Teil ist das mit Quecksilber gefüllte Schrägrohrmanometer K, dessen Kontaktgabe praktisch stromlos über ein hochempfindliches, elektronisch gesteuertes Relais erfolgte.

Der Zertrümmerungsapparat Z ist in Abbild. 6 nochmals genauer abgebildet. Er gestattet die Zugabe einer Anzahl der mit Aluminiumtrialkyl gefüllten Ampullen nacheinander während einer Versuchsserie, ohne daß dabei das Meßsystem gegen die Atmosphäre geöffnet werden müßte. Er taucht unten in das Lösungsmittel ein und ist dort mit einem Lochkranz versehen. Die Ampullen fallen durch Drehen der Schlitte Sch einzeln nacheinander durch ein Loch der in jedem Hals von Z festsitzenden Blechscheibe und werden schließlich durch einen magnetisch anzuhebenden Glasstab (G) zertrümmt.

Versuchsausführung: Vor Beginn einer Meßreihe wurde die gesamte Apparatur im höchsten mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe aus Stahl mit 3 l/sec Saugleistung bei 10^{-3} Torr erreichbaren Vakuum 24 Stdn. lang von den Resten an Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit. Die Ampullen waren hierbei bereits in den Zertrümmerungsapparat eingesetzt. Der Reaktionskolben war während der gesamten Zeit durch eine kleine, in einem Abstand daruntergesetzte Flamme geheizt, jedoch war natürlich dafür gesorgt, daß die Ampullen nicht übermäßig warm wurden. Die übrigen Apparateile, insbesondere die Büretten, wurden von Zeit zu Zeit mit einer Fächelflamme abgeheizt. Nach 24 Stdn. ließ man Äthylen bzw. Acetylen einströmen und wiederholte das Evakuieren und Gaseinlassen noch zweimal.

Das für die Messung benötigte Decalin kochte während dieser ganzen Zeit im Kolben D über Natrium-aluminium-tetraäthyl bei etwa 10 Torr unter Umlauf. Der Siedepunkt lag etwa bei 80° , d. h. unter den Versuchsbedingungen blieb das Trockenmittel (Schmp. 130°) noch fest. Die erreichbare Reinheit (äquivalent $1.7 \gamma \text{ „H}_2\text{O“/ccm}$) des Lösungsmittels war durch Titration mit einer $n/100$ -Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium in Di-n-butyläther¹⁹⁾ ausgetestet. Es war weiterhin geprüft, wie weit etwa beim Destillieren aluminiumorganische Verbindungen mit überdestillierten. Zu diesem Zweck war der Aluminiumgehalt einer größeren destillierten Probe nach dem Ausschütteln mit Säure nach einer empfindlichen photometrischen Methode mit 8-Hydroxy-chinolin²⁰⁾ bestimmt worden. Er betrug maximal $1 \gamma \text{ Al}$ pro ccm, d. h. pro 100 ccm, wie sie etwa bei einer Messung verwendet wurden, 0,1 mg, also weniger als 1% der kleinsten später zu vermessenden Menge. Schließlich wurde das Decalin über das Stockventil S in den Kolben übergeführt, so daß dieser etwa zur Hälfte gefüllt war.

Die genaue Menge des Decalins ließ sich erst nach Abschluß einer Versuchsreihe durch Wägung des Kolbens R feststellen. Natürlich mußte hierzu auch das Gewicht des Glasanteils der Ampullen bekannt sein. Die Dichte des Decalins bei 110° war zu 0.805 g/ccm bestimmt worden. Pro Gramm Aluminiumtriäthyl wurde eine Volumzunahme von 1.22 ccm eingesetzt. Dies ist sicher nur ungefähr richtig, kleine Fehler an dieser Stelle können aber keinen merklichen Einfluß auf das Resultat haben.

Nach Thermostatisierung wurde die erste Ampulle in R eingeführt und zertrümmt und unter lebhaftem Rühren durch den Magnetrührer T der Gang der Gasabsorption zunächst an der kleinsten Bürette verfolgt. Die Absorption wird nach einer meist nur kleinen Vorperiode, in der insbesondere bei den Versuchen mit Äthylen noch ein Resthydridgehalt sich absättigt, konstant (vgl. Abbild. 1, vor allem den unteren Teil links.) Bei den Versuchen mit den kleinsten Mengen mußte insgesamt etwa $1/2$ Stde. beobachtet werden, später genügten 10–15 Min. Die Perioden zwischen Ende einer Messung und Beginn der Messung in der nächsten Konzentrationsstufe betrugen maximal etwa 5 Min. Jede Meßreihe erforderte von der Zugabe der ersten Substanzprobe bis zum Ende 3–4 Stdn.

Die Versuchsdaten wurden zur Konstruktion der im allgemeinen Teil angegebenen Kurven auf genau 100 ccm Flüssigkeitsinhalt des Reaktionsgefäßes R umgerechnet.

¹⁹⁾ K. ZIEGLER und H. DISLICH, Chem. Ber. **90**, 1107 [1957].

²⁰⁾ Chemical Analysis Vol. III: E. B. SANDELL, Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers Inc. New York 1950, S. 152 ff.