

La cinétique de la réaction inverse, entre l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium, a été étudiée. L'ordre de la réaction est très voisin de deux. L'énergie d'activation est égal à 18 900 calories et la vitesse de la réaction telle que la théorie cinétique le laisse prévoir. On a donc affaire à une véritable réaction bimoléculaire.

La réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde de sodium, étudiée précédemment, s'effectue 10³ fois plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. On peut conclure qu'on n'a pas affaire à une simple réaction bimoléculaire et à l'existence d'un composé intermédiaire endothermique. Cette manière de voir est confirmée par les variations anormales de la constante d'équilibre et par les propriétés chimiques de la chlorhydrine.

Laboratoires de la Société pour l'Industrie
Chimique à Bâle,
Usine de Montheys.

158. Beitrag zur Kenntnis der Aluminiumchlorid-Äther-Komplexverbindungen

von P. Urech und R. Sulzberger.

(16. VIII. 44.)

Beim Auflösen von Aluminium in Äther-Salzsäure nach der Vorschrift von *Treadwell* und *Obrist*¹⁾ bildet sich eine ölige Flüssigkeit die schwerer ist als Äther und sich am Boden des Reaktionsgefäßes ansammelt.

Dieses Reaktionsprodukt wurde von den genannten Autoren nicht näher untersucht. Es schien uns von Interesse, die Zusammensetzung dieser organischen Aluminium-Komplexverbindung zu ermitteln und sie auf chemische und physikalische Eigenschaften zu prüfen.

Über das Ergebnis dieser Untersuchung soll nachstehend berichtet werden.

Die Existenz von Aluminiumchlorid-Äther-Komplexverbindungen ist schon lange bekannt. So haben *Walker* und *Spencer*²⁾ eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ beschrieben. Später haben *Frankforter* und *Daniels*³⁾ diese Untersuchung erweitert. Von *H. Ulich*⁴⁾ ist eine Verbindung ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) für ebullio-

¹⁾ Helv. **26**, 1816 (1943). ²⁾ Soc. **85**, 1106 (1904).

³⁾ Am. Soc. **37**, 2563 (1915).

⁴⁾ Z. physikal. Ch., *Bodenstein-Festband*, 423 (1931).

skopische Messungen verwendet worden. *G. Kränzlein*¹⁾ erwähnt nur, dass 50 g Äther 10 g AlCl₃ auflösen und dass die Lösung für Keton-synthesen Verwendung finde.

Ähnlich wie wasserfreies Aluminiumchlorid geben auch andere wasserfreie Metallchloride Äther-Komplexverbindungen. So hat der eine von uns²⁾ eine Zinntetrachlorid-Äther-Komplexverbindung als wasserabspaltendes Mittel für die Kondensation von m-Oxybenzoësäure mit Benzhydrol verwendet, da alle andern üblichen Kondensationsmittel versagt hatten.

Bildung der AlCl₃-Äther-Komplexverbindung.

Beim Lösen von Aluminiummetall in Äther-Salzsäure bildet sich wohl primär AlCl₃, das sich aber sofort mit Äther und HCl zu einer Komplexverbindung umsetzt. Diese scheidet sich am Boden des Reaktionsgefäßes als ölige Flüssigkeit ab. Dieses Produkt, das wir Modifikation I nennen, erstarrt zwischen +4 und -2°.

Wird dieses Öl bei +10° unter Vakuum gesetzt, so bildet sich eine Modifikation II, die bei 40/50° schmilzt. Diese Modifikation II kann man bis 60° erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Wird diese Modifikation unter Vakuum auf 20° erhitzt, so geht sie in einen halbfesten Zustand über. Bei 30° wandelt sie sich unter Aufschäumen in ein Öl um, das wir als Modifikation III bezeichnen. Dieses Öl kann auch direkt erhalten werden, wenn man Modifikation I bei 30—40° evakuiert. Dabei werden HCl und Äther abgespalten. Modifikation III ist bei -15° noch eine so bewegliche Flüssigkeit wie bei Zimmertemperatur.

Wenn man Modifikation III im Vakuum bis 100° erhitzt, gibt sie HCl ab und geht in eine neue Verbindung (Modifikation IV) über, welche farblose Krystalle bildet, die bei 36° scharf schmelzen. Modifikation IV destilliert bei 147° und 11 mm Hg unzersetzt.

Die Tatsache, dass diese Verbindung (Mod. IV) im Vakuum unzersetzt destilliert, eröffnet eine Möglichkeit, eine chemisch bzw. spektralreine Aluminiumverbindung herzustellen. Die im Handel erhältlichen reinsten Aluminiumsalze enthalten in der Regel noch so viel Verunreinigungen, dass sie sich für die Herstellung von photometrischen, spektrographischen oder polarographischen Eichkurven nicht eignen.

Alle erwähnten Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen reagieren äusserst heftig mit Wasser und lösen sich in diesem klar auf. Durch die Luftfeuchtigkeit werden sie zersetzt. Die Substanzen sind leicht brennbar und verbrennen mit stark russender Flamme.

Analyse und Formulierung.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der verschiedenen Modifikationen haben wir den Aluminium- und den Chlorgehalt derselben bestimmt. Von einer Bestimmung des organischen Restes wurde abgesehen, da es sich u. E. um Äthermoleküle handeln dürfte.

Analysengang: 1—2 g Substanz wurden in eine kleine dünnwandige Glaskugel eingeschmolzen und der Inhalt genau ausgewogen. Diese Kugel wurde in einen zur Hälfte

¹⁾ „Aluminiumchlorid in der Organischen Chemie“, 3. Aufl., 1939, Verlag Chemie, Berlin.

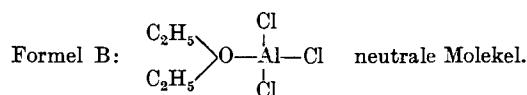
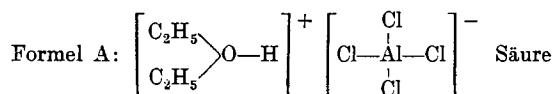
²⁾ Helv. 16, 102 (1933), P. Urech.

mit Wasser gefüllten *Erlenmeyer-Kolben* gebracht. Der Kolben wurde mit einem Gummistopfen, in welchem ein Glasstab befestigt war, verschlossen, und die Kugel mit dem Glasstab zerdrückt. Nach der lebhaften Reaktion wurde so lange geschüttelt, bis alles absorbiert war. Auf diese Weise konnten Salzsäureverluste vermieden werden. Der Inhalt des *Erlenmeyer-Kolbens* wurde in einen Messkolben von 500 cm³ Inhalt gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Das Chlorion wurde potentiometrisch mit Silbernitrat titriert. Das Aluminiumion wurde gravimetrisch mittelst 8-Oxychinolin nach *Berg*¹⁾ bestimmt. Aus den Werten von Chlor und Aluminium wurde der Gehalt an AlCl₃ und HCl berechnet. Die Differenz zu 100 ergab den Gehalt an Äther.

Formulierung: Aus den Werten für AlCl₃, HCl und (C₂H₅)₂O ergibt sich folgende Verhältnisformel:



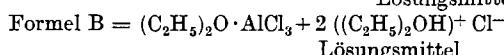
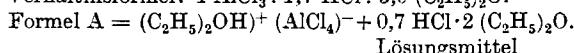
Nach dieser Verhältnisformel sind nach der Oktetttheorie (*H. Ulich*²⁾) zwei Formulierungen möglich:



Analysenresultate.

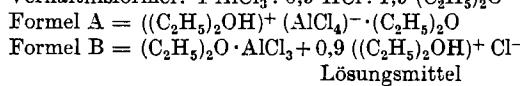
Modifikation I.

Verhältnisformel: 1 AlCl₃ : 1,7 HCl : 3,0 (C₂H₅)₂O.



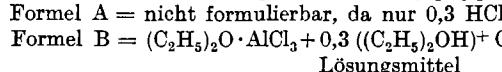
Modifikation II.

Verhältnisformel: 1 AlCl₃ : 0,9 HCl : 1,9 (C₂H₅)₂O



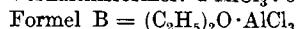
Modifikation III.

Verhältnisformel: 1 AlCl₃ : 0,3 HCl : 1,3 (C₂H₅)₂O



Modifikation IV.

Verhältnisformel: 1 AlCl₃ : 0,99 (C₂H₅)₂O



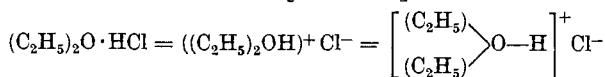
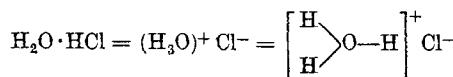
Analysenresultate und Konstitution.

1. Zwischen Äther und Wasser bestehen in ihrem Verhalten gegenüber Säure weitgehende Analogien. Man kann daher Äther-

¹⁾ Das o-Oxychinolin „Oxin“ von Dr. R. Berg (1935), S. 44, Verlag Ferd. Enke, Stuttgart.

²⁾ Z. angew. Ch. 44, 750 (1931).

Säure-Verbindungen ähnlich wie Wasser-Säure-Verbindungen formulieren.



2. Die Modifikation I wurde mehrmals hergestellt und immer wurde dieselbe Zusammensetzung gefunden.

3. Modifikation I muss nach Formel A konstituiert sein. Wäre sie nach Formel B aufgebaut, so dürfte sie nicht zwischen +4 und -2° erstarrten, denn Modifikation III mit viel weniger Lösungsmittel (0,3 statt 2 Mol.) erstarrt unterhalb -15°.

4. Aus demselben Grund wie Modifikation I ist Modifikation II nach Formel A konstituiert.

5. Modifikation III kann nur nach Formel B konstituiert sein, denn mit 0,3 HCl : 1 AlCl₃ kann Formel A nicht gebildet werden.

6. Die Konstitution von Modifikation IV nach Formel B ist eindeutig durch das Verhältnis 1 AlCl₃ : 1 (C₂H₅)₂O gegeben.

7. Die unscharfen Schmelzpunkte von Modifikation I und II lassen sich folgendermassen erklären: Wenn die Substanz erstarrt, ist der Äther als Krystalläther gebunden. Bei einer gewissen Temperatur wirkt der Krystalläther als Lösungsmittel und die Krystalle lösen sich allmählich darin auf. Analoge Verhältnisse treffen wir bei gewissen Krystallen, die sich beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser lösen.

8. Modifikation I besitzt nach *Treadwell*¹⁾ eine beträchtliche elektrolytische Leitfähigkeit im Verhältnis zu der darüber schwimmenden ätherischen Schicht.

Zusammenfassung.

1. Die beim Lösen von Aluminium in Äther-Salzsäure sich bildende ölige Flüssigkeit wurde näher untersucht und beschrieben.

2. Es wurde festgestellt, dass sich verschiedene Modifikationen von Aluminiumchlorid-Salzsäure-Äther-Komplexen bilden, deren wahrscheinliche Konstitution durch Analyse ermittelt wird.

3. Durch Destillation der Aluminiumchlorid-Äther-Komplexverbindungen im Vakuum besteht die Möglichkeit zur Herstellung von reinstem Aluminiumchlorid für photometrische, spektrographische und polarographische Zwecke.

Neuhausen, den 8. August 1944.

Aluminium-Industrie A. G.
Zentraallaboratorium der Aluminiumbetriebe.

¹⁾ Private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell.