

409. Karl Seubert und W. Pollard: Ueber Schmelzpunkt und Krystallform des Aluminiumchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

Ueber den Schmelzpunkt des Aluminiumchlorids liegt bis jetzt nur eine Angabe von Friedel und Crafts¹⁾ vor. Dieselben fanden, dass das durch Umsublimiren über metallischem Aluminium gereinigte Chlorid im geschlossenen Rohre bei 190⁰ schmilzt, während der Siedepunkt bei etwa 183⁰ liegt, da bei dieser Temperatur die Tension des Dampfes eine Atmosphäre beträgt.

Die Halogenverbindungen des Aluminiums zeigen in ihren Schmelzpunkten nach den vorliegenden Bestimmungen eine Ausnahme von der Regel, nach welcher der Schmelzpunkt des Bromides zwischen jenem des Chlorids und Jodids liegt. Es werden nämlich angegeben für:

	Schmp.
Aluminiumchlorid	190 ⁰ (Friedel und Crafts)
Aluminiumbromid	{ 90 ⁰ (Weber)
Aluminiumjodid	{ 185 ⁰ (Weber)

Gelegentlich der Darstellung der vorgenannten Verbindungen als Demonstrationspräparate für die Vorlesung haben wir auch die Bestimmung der Schmelzpunkte unserer Präparate unternommen und theilen hier zunächst die Beobachtungen über das Chlorid mit.

Zur Darstellung eines reinen, namentlich von Eisen und Oxychlorid freien und völlig trockenen Präparates wählten wir die schon von Nilson und Pettersson²⁾ mit bestem Erfolge angewendete Methode der Darstellung aus Aluminiummetall und gasförmiger Salzsäure.

Es stand uns Aluminiumblech aus der Fabrik zu Neuhausen zu Gebote, das sich als recht rein erwies. Beim Auflösen in verdünnter Salzsäure hinterliess es einen geringen Rückstand in Form eines leichten, hellbräunlichen Pulvers, anscheinend Thon; die Lösung lieferte mit Ammoniak ein rein weisses, eisenfreies Aluminiumhydroxyd.

0.1507 g Metall ergaben 0.2838 g Aluminiumoxyd, entsprechend 0.15053 g oder 99.89 pCt. Aluminium.

Die Versuchsanordnung war in allem Wesentlichen die von Nilson und Pettersson angegebene. Der in einem Norblad'schen

¹⁾ Compt. rend. 106, 1764.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 459; vgl. auch diese Berichte XVII, 987.

Apparate aus Salmiak und concentrirter Schwefelsäure entwickelte Chlorwasserstoff wurde zunächst durch Schwefelsäure getrocknet und durchstrich sodann ein längeres, mit Phosphorsäureanhydrid und Porzellanstückchen gefülltes U-Rohr, ehe er in die das Aluminium enthaltende Röhre eintrat. Letztere war ein dünnwandiges, durch Ausziehen an einigen Stellen verjüngtes und so in Abschnitte getheiltes böhmisches Glasrohr, das von einem weiteren Verbrennungsrohre umgeben war. Die beiden Enden des äusseren Rohres waren mit Phosphorsäureanhydrid enthaltenden U-Röhren luftdicht verbunden, das innere Rohr lag lose in dem weiteren. An das zweite U-Rohr am Ende der Röhre schloss sich ein Chlorcalciumrohr und hieran zwei mit Wasser beschickte Absorptionsflaschen für Salzsäure. Das Metall war in schmale Streifen zerschnitten und befand sich im vorderen Theile des inneren Rohres.

Die Einwirkung der Salzsäure beginnt, wie schon Nilson und Pettersson hervorheben, bei mässiger Hitze, so dass kurzes Erwärmen mit der Flamme eines einfachen Bunsenbrenners schon hinreicht, um sie einzuleiten. Hat sie einmal begonnen, so steigert sich die Temperatur ohne stärkere Wärmezufuhr erheblich, das Metall schmilzt zu einer Kugel zusammen, die allmählich unter Erglühen verbrennt mit Zurücklassung einer kleinen Menge Asche. Das gebildete Aluminiumchlorid war fast rein weiss, nur an den dem Metall zunächst liegenden Stellen mit einem Stich ins Gelbliche; durch Weitersublimiren im Salzsäurestrom konnte es rein weiss erhalten werden. Nach beendeter Einwirkung wurden die offenen Enden der inneren Röhre rasch mit Wachsstopfen verschlossen und der das Chlorid enthaltende Theil der Röhre durch Abschmelzen verschlossen.

Diese Röhre mit Aluminiumchlorid wurde ihrer ganzen Länge nach in ein mit flüssigem Paraffin gefülltes und mit Rührvorrichtung versehenes Gefäss eingetaucht und das Bad allmählich durch einen kräftigen Brenner erhitzt, bis das Chlorid zu einer wasserhellen, klaren Flüssigkeit geschmolzen war, was bei 203—205^o erfolgte. Beim langsamen Abkühlen trat zunächst keine Veränderung ein, als aber die Temperatur auf etwa 180^o gesunken war, gerieth die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden, während sich zugleich der nicht von dem flüssigen Chlorid eingenommene Theil der Rohrwandungen mit ansehnlichen sechsseitigen, wasserhellen Tafeln bedeckte.

Dieser vorläufigen Bestimmung haftete jedoch eine Unsicherheit insofern an, als die Wandung des Rohres immerhin noch verhältnissmässig dick war und die Temperatenausgleichung mit dem Bade daher eine erhebliche Zeit beanspruchen musste, so dass die Temperaturablesung vermuthlich zu hoch ausgefallen war. Der Versuch wurde daher unter Verwendung eines Schmelzröhrchens wiederholt. Zu diesem Zwecke wurde die innere Röhre des Apparates an einem Ende

zu der Weite eines Schmelzröhrchens ausgezogen, etwa 0.2 g Aluminium wie vorher in Chlorid übergeführt und dieses allmählich nach dem verjüngten Theil der Röhre hingetrieben. Sodann wurden beide Enden zugeschmolzen und nun durch vorsichtiges Erwärmen und Aufklopfen eine genügende Menge des Chlorids in das stark verengte Rohrende übergeführt und letzteres nun auch oben zugeschmolzen.

Das so erhaltene Schmelzröhrchen mit völlig weissem und trockenem Aluminiumchlorid wurde in üblicher Weise an ein Thermometer befestigt und vollständig in ein Bad von flüssigem Paraffin eingetaucht. Die Schmelzung erfolgte zwischen 193 und 194°; auch hier zeigte sich und zwar bei etwa 175—179° die Erscheinung des Siedens und Sublimirens. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 194° wieder von der Wand ab, so dass letztere Zahl als der Schmelzpunkt angenommen werden kann. Es liegt derselbe etwas höher als der von Friedel und Crafts beobachtete Werth 190°. Dagegen ist nach unseren Beobachtungen der Siedepunkt etwas niedriger als 183°, da selbst im geschlossenen Rohre, also bei erhöhtem Drucke, schon bei 179° Sieden stattfand.

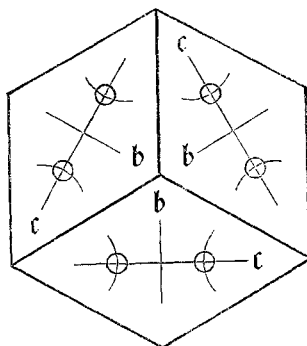
Nach dieser Methode der Darstellung aus dem Metall und gasförmiger Salzsäure lässt sich sehr leicht ein hübsches Sammlungspräparat erhalten. Wir verwendeten zu diesem Zwecke ein weites, schwer schmelzbares Glasrohr, das in passenden Abständen mehrfach verengert war. In die erste der so entstandenen Abtheilungen wurden einige Gramm Aluminiumblech gebracht und zwar, um die Röhre zu schonen, in Porzellanschiffchen, da andernfalls die entstehende glühende Metallkugel leicht ein Erweichen und Durchbiegen der Röhre an dieser Stelle herbeiführt. Der Salzsäurestrom wurde diesmal aus Steinsalz und Schwefelsäure entwickelt, da für andauernde und zugleich sehr starke Gasströme der Entwicklungsraum des Norbladischen Apparates etwas klein ist. Nach Austreiben der Luft aus dem Apparate wurde auch hier die Einwirkung durch Erwärmen des Metalls mit dem einfachen Bunsenbrenner eingeleitet. Die Blechstreifen überzogen sich zunächst mit einem kohlenstoffhaltigen schwarzen Körper, wurden sodann vollständig blank und schmolzen schliesslich, worauf sich die ganze Metallmasse in jedem Schiffchen zu einer grossen Kugel zusammenzog, die unter Erglügen verbrannte. Das entstandene Aluminiumchlorid wurde im Salzsäurestrom weiter sublimirt, bis es sich schliesslich in der zur Aufbewahrung bestimmten Röhrenabtheilung zum grössten Theile angesammelt hatte. Nach dem Erkalten wurden die Enden des betreffenden Röhrenstückes zugeschmolzen.

Erhitzt man nun die Röhre mit dem Aluminiumchlorid in horizontaler Lage einige Zeit im Bombenofen auf etwas über 200°, so

findet man nach dem Erkalten einen Theil des Aluminiumchlorids als deutlich krystallinische Masse am Boden abgelagert, während der Rest die Wände der Röhre in Form ansehnlicher, glasheller und stark glänzender sechsseitiger Tafeln bedeckt.

Herr Privatdozent Dr. Wülfing an hiesiger Hochschule hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Untersuchung derselben zu übernehmen, soweit eine solche sich ausführen liess (die Krystalle durften nicht aus der Röhre genommen werden), und theilt uns darüber Folgendes mit:

»Hexagonale Tafeln bis zu beinahe 1 cm Durchmesser und 1 mm Dicke. Die randliche Begrenzung wird von vielen Pyramiden derselben Ordnung gebildet, welche so zahlreich auftreten, wie etwa die Rhomboëderflächen an vielen Zinnoberkrystallen. Die hemimorphe Ausbildung dieser hexagonalen Pyramiden ist besonders deutlich an kleineren, etwas schärfer begrenzten Individuen zu beobachten; einige der



letzteren zeigen auch noch das optische Verhalten einachsiger Krystalle mit negativem Charakter der Doppelbrechung, die meisten Krystalle aber und besonders die grösseren Individuen haben eine moleculare Umlagerung erfahren und setzen sich aus drei Individuen mit rhombischer Symmetrie zusammen, deren Verwachsung und optische Orientirung aus obenstehender Skizze zu ersehen ist; die Auslöschung der drei Individuen weicht 120° von einander ab. Der Winkel der optischen Achsen beträgt in Luft ca. 12° , die grösste Elasticität a ist spitze Bisectrix, die Einzelindividuen sind also auch optisch negativ.

Bei einem anderen Präparate war die Drillingsbildung schon mit blossem Auge zu erkennen, indem die Tafeln einen dreistrahligen Stern in der Mitte zeigten, dessen Strahlen auf die alternirenden Ecken ausliefen, sich also unter 120° schnitten.«

Tübingen, im Juli 1891.