

Jedoch auch diese Körper scheinen hier keine Rolle zu spielen, denn die Guajak-Tinctur allein mit einer Wasserstoffsperoxydlösung giebt in der Kälte nach einigen Minuten eine deutliche blaue Farbenerscheinung und beim Erwärmen sogleich. Eine schwache, frisch bereitete, lichte, alkoholische Lösung von Guajak-Harz giebt nach dem Versetzen mit einigen Tropfen von Wasserstoffsperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur momentan eine starke blaue Färbung; starke, dunkle Lösungen lassen diese Farbenreaction nach 3—5 Minuten erscheinen.

Die Guajak-Reaction kann man, meiner Ansicht nach, vorthellhaft zum Nachweise von N_2O_3 , NO_2H anwenden. Die von mir untersuchten Lösungen von Kalium- und Natrium-Nitrit, Amylnitrit, $HO \cdot SO_2$, ONO geben momentan starke dunkelblaue Färbungen, welche bei der Anwendung von 0.00005 g Natriumnitrit oder Amylnitrit noch sehr gut sichtbar sind.

Da andererseits oxydirende Körper wie: Ozon, Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium u. s. w. mit der Guajak-Tinctur ebenfalls blaue Färbungen geben, verliert die angeführte Reaction in der Anwendung auf Diastase an Werth.

Lemberg, 28. Mai 1897. Chem. techn. Laborat. d. K. K. Techn. Hochschule.

237. Richard Escales:

Ueber die Darstellung von Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Wenn man sich zur Ausführung von Synthesen organischer Verbindungen des Aluminiumchlorids bedient, so stellt man sich dieses Präparat gern selbst dar, nachdem man die Erfahrung gemacht hat, dass das käufliche, durch Erhitzen von Thonerde mit Kohle im Chlorstrom erhaltene Chlorid nicht genügend rein ist, bei seiner Verwendung in dem Reactionsgemisch lästige, durch unlösliche Thonerde hervorgerufene Emulsionen auftreten und ausserdem die gewünschten Reactionen ziemlich langsam und mit schlechter Ausbeute verlaufen.

Zur Darstellung eines reinen und wirksamen Aluminiumchlorids haben nun F. Stockhausen und L. Gattermann¹⁾ eine Methode ausgearbeitet, welche wohl in den Laboratorien allgemein angewandt wird.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3521.

Nach diesem Verfahren werden Aluminium-Schnitzel oder Gries in einem schwer schmelzbaren Glasrohr auf dem Verbrennungsofen erhitzt und über das andauernd erhitzte Metall wird ein Strom trockenen Salzsäuregases geleitet. Gattermann¹⁾ schreibt dabei ausdrücklich vor: »Man erhitzt die Röhre ihrer ganzen Länge nach zunächst mit einer kleinen Flamme, welche man allmählich vergrössert. Bei einer gewissen Flammengrösse bemerkt man dann, dass weisse Dämpfe von Aluminiumchlorid auftreten, welche sich in der Vorlage verdichten«.

Bei einer Darstellung des Präparates nach Gattermann musste ich in Folge eines Unfalles am Salzsäure-Entwickler eine Unterbrechung eintreten lassen, worauf ich sämtliche Flammen des Verbrennungsofens auslöschte; als ich nach einiger Zeit den in Ordnung gebrachten Salzsäure-Entwickler wieder mit dem Rohre verband, leitete ich zunächst Salzsäure über das Metall, ohne die Flammen anzuzünden. Denn da bei der Reaction selbst Wasserstoff gebildet wird, so ist zunächst die Luft sorgfältigst aus dem Apparat zu verdrängen.

Beim Durchleiten von Salzsäure über das noch warme Aluminium bemerkte ich nun, dass es des Anzündens der Flammen gar nicht bedurfte, um den Fortgang der unterbrochenen Reaction zu veranlassen. Vielmehr ging ohne jede äussere Wärmezufuhr die Bildung des Aluminiumchlorids weiter vor sich, wobei das Aluminium an einzelnen Stellen in Folge der auftretenden Reactionswärme zum Glühen kam.

Ich schloss daraus, dass die Bildung von Aluminiumchlorid aus Aluminium und Chlorwasserstoff eine Reaction mit stark positiver Wärmetönung sein müsse, und dass es nur nöthig sei, die Reaction einzuleiten, während für die Weiterführung derselben die auftretende Reactionswärme selbst genüge.

Theoretisch kann dies nicht überraschen, denn Aluminiumchlorid ist eine viel stärker exothermische Verbindung, als Chlorwasserstoff; die Wärmetönung verhält sich zu der der Salzsäure wie 53.9 : 22, ist also ungefähr $2\frac{1}{2}$ mal so gross²⁾.

Es ist auch von anderer Seite schon beobachtet worden, dass es nicht der hohen Temperatur des Verbrennungsofens zur Aluminiumchlorid-Darstellung bedarf.

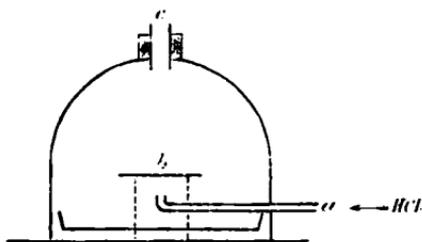
Askenasy³⁾ hat gefunden, dass die Temperatur des Schwefeldampfes genügt.

¹⁾ Die Praxis des organ. Chemikers. 2. Aufl. S. 309–311.

²⁾ Berthelot giebt für Al_2Cl_6 eine Wärmetönung von 323.6 oder 6×53.9 , für HCl eine solche von 22 an.

³⁾ Dr. Paul Askenasy, D. R.-P. 76909.

Askenasy führte jedoch während des ganzen Verlaufes der Reaction äussere Wärme zu; nach meiner Beobachtung und den thermischen Daten schien mir dies überflüssig. — Ich wandte statt des Gattermann'schen Rohres eine gewöhnliche, zweifach tubulirte Glasglocke (Exsiccatorglocke) an, von etwa 22 cm Höhe und 16 cm unterem Durchmesser; die Glocke befindet sich luftdicht auf einer Glasplatte und auf letztere stellt man eine möglichst die ganze Fläche bedeckende Glasschale; darüber stellte ich einen Glasdreifuss und auf diesen brachte ich eine Asbestplatte von 8—10 cm Durchmesser, bedeckt mit einer Lage von etwa 20 g Aluminiumgries. — Man leitet nun durch den unteren Tubus (a) trockenes Salzsäuregas in den trockenen Apparat, bis die Luft ziemlich verdrängt ist: sodann wirft man unter fortwährendem Durchleiten der Salzsäure etwa $\frac{1}{2}$ —1 g erhitzten Aluminiumgries so durch die obere Oeffnung (c), dass das Aluminium möglichst heiss auf die Asbestplatte (b) fällt.



zum Erhitzen benützte ich einen kleinen Porzellantiegel und ein Gebläse, wobei ich mit dem Munde den Luftstrom zuführte; diese kleine Menge Aluminiumgries muss ziemlich stark, möglichst bis zum Schmelzen oder doch bis zu ziemlicher Rothgluth erhitzt und in diesem Zustand direct in die Glocke hineingeworfen werden.

Dadurch wird die Reaction eingeleitet, was man an der Entstehung der dicken Aluminiumchlorid-Dämpfe bemerkt.

Sollten diese Dämpfe sich nicht oder nur schwach bilden, dann muss das Einwerfen von erhitztem Aluminium wiederholt werden, bis die Reaction ordentlich eingeleitet ist. Ist dies der Fall, so geht der Process von selbst, ohne jede Wärmezufuhr, weiter; das Aluminium wird vollständig in Chlorid umgewandelt, sublimirt als solches von der Asbestplatte weg und es bleiben darauf nur die Verunreinigungen des Aluminiumgrieses als schwarzgraues Pulver zurück.

Die Glasglocke selbst wird durch das sich niederschlagende Chlorid bald undurchsichtig, allein man kann den Verlauf der Reaction an der ziemlich starken Erhitzung der Glocke verfolgen. — Nach ungefähr zwei Stunden ist der Umwandlungsprocess für 20 g Aluminium zu Ende; das Chlorid befindet sich theils als feines Pulver in der Bodenschale, theils als harte Kruste in der inneren Wandung der Glocke.

Aus ca. 20 g Aluminium gewann ich bei verschiedenen Darstellungen je ca. 70—75 g reines Chlorid, während die Theorie ca. 100 g verlangt.

Von den fehlenden 25–30 g ist ein Theil noch auf der Asbestplatte und kann durch Sublimation von den beigemengten Verunreinigungen getrennt werden; andererseits entweicht auch etwas Aluminiumchlorid dampfförmig, doch kann man, sobald die Reaction ordentlich im Gange ist, den Salzsäurestrom so langsam gehen lassen, dass nur wenig Aluminiumchlorid entweicht; auch kann man an der oberen Oeffnung der Glocke noch ein weites Glasrohr aufsetzen, um diese Dämpfe wenigstens theilweise zu condensiren. —

Das Wesentliche an dem von mir geschilderten Verfahren, — bei welchem die Anordnung des Apparates modificirt werden kann — besteht darin, dass man Salzsäuregas auf Aluminiumgries bei gewöhnlicher Temperatur, ohne äussere Wärmezufuhr, einwirken lässt, wobei eine vollständige Umwandlung in Chlorid vor sich geht, sobald man die Reaction durch eine geringe Menge erhitzten Aluminiumgries einleitet.

Das Einleiten des Processes könnte auch mit dem elektrischen Strom oder mit einer andern Energiequelle erfolgen, die nur kurz, aber intensiv in Wirksamkeit zu treten hat.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch auf eine ungenaue Literaturangabe in v. Richter-Klinger's Lehrbuch der anorganischen Chemie hinweisen. Auf Seite 311 ist angegeben:

»Zur Darstellung eines von Eisen und Oxychlorid freien Aluminiumchlorids erhitzt man am besten metallisches Aluminium in trockenem Chlorwasserstoff. (Seubert-Pollard, diese Berichte 24, 2575).« —

In der citirten Abhandlung von Karl Seubert und W. Pollard findet man jedoch über die Darstellung von Aluminiumchlorid nichts Neues gegenüber den früheren Arbeiten von Nilson und Petterson: Diese Berichte 17, 987, Journ. pract. Chem. 2 Folge 33, 13, Zeitschr. phys. Chem. 1, 459–462.

Nilson und Petterson haben zu physikalisch-chemischen Zwecken (Dampfdichtebestimmung) kleine Mengen Aluminiumchlorid durch Erhitzen von metallischem Aluminium im Salzsäurestrom dargestellt und Seubert und Pollard haben lediglich zu physikalisch-chemischen Zwecken das Nilson-Petterson'sche Verfahren wiederholt.

Erst Stockhausen und Gattermann haben 1892 eine practische Methode zur Darstellung von Aluminiumchlorid aus Aluminium und Salzsäure ausgearbeitet. —

Karlsruhe, den 20. Mai 1897. Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.