

Stephan Pawlenko

Zur Thermochemie der metallorganischen Verbindungen, II¹⁾

Thermochemische Werte der Alkylaluminiumchloride

Aus der Chemisch-Technischen Forschung der Schering AG, Zweigniederlassung Bergkamen
(Eingegangen am 2. Dezember 1968)

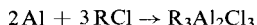
■

Für R_2AlCl , $R_3Al_2Cl_3$ und $AlCl_2$ ($R = \text{Äthyl, } n\text{-Propyl, } n\text{-Butyl, Isobutyl, } n\text{-Hexyl, 2-Methyl-pentyl und } n\text{-Octyl}$) werden die Verbrennungswärmen bestimmt und daraus die Verbrennungs- und Bildungsenthalpien berechnet.

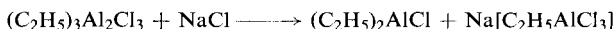
■

Im Anschluß an unsere frühere Veröffentlichung¹⁾, in der thermochemische Werte der Aluminiumtrialkyle und Dialkylaluminiumhydride beschrieben worden sind, befaßt sich diese Mitteilung mit den Verbrennungs- und Bildungsenthalpien von Alkylaluminium-mono-, -di- und -sesquichloriden mit den Alkylgruppen Äthyl, n -Propyl, n -Butyl, Isobutyl, n -Hexyl, 2-Methyl-pentyl und n -Octyl. Alle diese Verbindungen sind farblos und mit Ausnahme von $C_2H_5AlCl_2$ (Schmp. 32°) bei Raumtemperatur flüssig. Mit Luft, Wasser und niederen Alkoholen reagieren sie ähnlich heftig wie die entsprechenden Aluminiumtrialkyle.

Als erstes Alkylaluminiumchlorid wurde im Jahre 1908 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ von *Spencer* und *Wallace*²⁾ aus Aluminium und Äthylchlorid dargestellt.



Die Methode blieb bis in die fünfziger Jahre praktisch die einzige Quelle für Methyl- und Äthylaluminiumsesquichloride. Es fehlte nicht an Versuchen, aus diesen Sesquichloriden Mono- und Dichloride zu gewinnen. Das gelang bei $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ durch destillative Zerlegung³⁾. Im Falle von $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, bei dem die Destillation nicht zum Erfolg führte, konnte man das Monochlorid auf dem Wege der Komplexbildung isolieren:



Eine universelle Methode zur Darstellung der Alkylaluminiumhalogenide wurde 1940 von *Grosse* und *Mavity*³⁾ beschrieben. Sie besteht in der gegenseitigen Komproportionierung zweier nichtbenachbarter Verbindungen der Reihe AlR_3 , R_2AlX , AlX_2 und AlX_3 ($X = \text{Halogen}$).

Seit der Entdeckung neuer Synthesemethoden durch *Ziegler*⁴⁾ sind nun die verschiedensten Aluminiumtrialkyle leicht zugängliche chemische Produkte geworden. Dadurch haben fol-

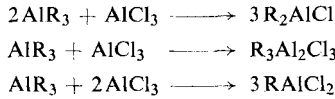
¹⁾ I. Mittel.: *S. Pawlenko*, Chem. Ber. **100**, 3591 (1967).

²⁾ *J. F. Spencer* und *M. L. Wallace*, J. chem. Soc. [London] **93**, 1827 (1908).

³⁾ *A. V. Grosse* und *J. M. Mavity*, J. org. Chemistry **5**, 106 (1940).

⁴⁾ *K. Ziegler* in *Advances in organometallic Chemistry* by *F. G. A. Stone* und *R. West*, Bd. 6, S. 1, Academic Press, New York und London 1968.

gende Komproportionierungsreaktionen besondere Bedeutung für die Gewinnung von Alkylaluminiumchloriden erlangt:

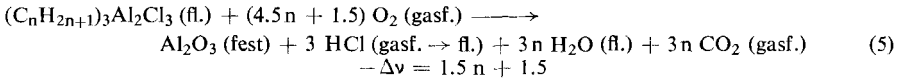
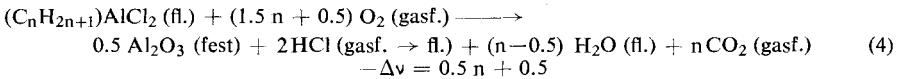
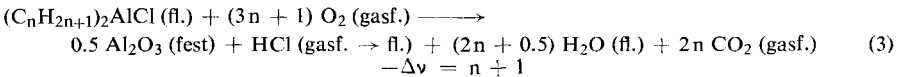


Nach diesen Reaktionen, d. h. ausschließlich aus Aluminiumtrialkylen und Aluminiumtrichlorid, wurden auch unsere Versuchssubstanzen dargestellt. Von diesen Substanzen bestimmen wir die Verbrennungswärmen ($-\Delta U$). Daraus errechnet man die Verbrennungsenthalpien ($-\Delta H_V^0$) und die auf den flüssigen Zustand bezogenen Bildungsenthalpien ($\Delta H_B^0(\text{fl.})$) wie folgt:

$$-\Delta H_V^0 = \frac{-\Delta U}{1000} M + (-\Delta v RT) \quad (1)$$

$$\Delta H_B^0(\text{fl.}) = \Sigma \Delta H_B^0(\text{für Verbrennungsprodukte}) + (-\Delta H_V^0) \quad (2)$$

Die Verminderung der Molzahl von gasförmigen Stoffen $-\Delta v$ während der Verbrennung resultiert aus den Gleichungen:



Die summarische Bildungsenthalpie der durch die Gleichungen (3), (4) oder (5) wiedergegebenen Verbrennungsprodukte kann aus ihren ΔH_B^0 -Werten ermittelt werden. ΔH_B^0 -Werte für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{fest})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{fl.})$ und $\text{CO}_2(\text{gasf.})$ wurden bereits¹⁾ mitgeteilt. ΔH_B^0 für $\text{HCl}(\text{fl.})$ beträgt nach l. c.⁵⁾ -40.02 kcal/Mol.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse unserer Versuche. Innerhalb jeder Homologengruppe (Monochloride, Sesquichloride, Dichloride) steigen die Verbrennungsenthalpien erwartungsgemäß mit der zunehmenden C-Zahl der Alkylgruppen. Während z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ $-\Delta H_V^0$ Wert 855.5 kcal/Mol bzw. den Heizwert 7079 cal/g aufweist, betragen diese Werte für $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ bereits 2866.7 kcal/Mol bzw. 9919 cal/g.

In den iso-Reihen (Isobutylaluminiumchloride und 2-Methyl-pentyl-chloride) ist die Verbrennungsenthalpie des Sesquichlorids praktisch gleich der Summe von Verbrennungsenthalpien für Monochlorid und Dichlorid. Die Differenz (-1.7 kcal/Mol bzw. $+1.0$ kcal/Mol) ist nicht größer als der jeweilige Meßfehler. Dagegen weisen die n-Reihen keine solche Additivität auf. Bei den Äthyl-, n-Propyl- und n-Octylverbindungen ist die gefundene Verbrennungsenthalpie des Sesquichlorids kleiner und bei den n-Butyl- und n-Hexylverbindungen größer als die Summe der Verbrennungsenthalpien von Monochlorid und Dichlorid.

⁵⁾ R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 48th Edition, S. D-41, The Chemical Rubber Co., Cleveland 1967-1968.

Tab. 1. Thermochemische Werte der Alkylaluminiumchloride in kcal/Mol

Verbindung	$-\Delta U$	$-\Delta \nu RT$	$-\Delta H_{\nu}^{\ddagger}$	$\Sigma \Delta H_{\text{B}}^{\ddagger}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{HCl})$		unkorr.	$\Delta H_{\text{B}}^{\ddagger}(\text{fl.})$	korrr.
				unkorr.	korrr.			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	853.7 ± 0.7	1.8	855.5 ± 0.7	-923.9	-912.4	-68.4 ± 0.7	-56.9 ± 0.7	
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$	494.5 ± 0.9	0.9	495.4 ± 0.9	-570.8	-570.7	-75.4 ± 0.9	-75.4 ± 0.9	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	1330.3 ± 1.0	2.7	1333.0 ± 1.0	-1494.7	-1472.6	-161.7 ± 1.0	-139.6 ± 1.0	
$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{AlCl}$	1151.5 ± 0.4	2.4	1153.9 ± 0.4	-1248.6	-1253.7	-94.7 ± 0.4	-99.8 ± 0.4	
$(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{AlCl}_2$	591.4 ± 0.4	1.2	592.3 ± 0.4	-733.2	-711.2	-140.9 ± 0.4	-118.9 ± 0.4	
$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	1731.5 ± 0.4	3.6	1735.1 ± 0.4	-1981.8	-1961.2	-246.7 ± 0.4	-226.1 ± 0.4	
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	1422.6 ± 0.5	3.0	1425.6 ± 0.5	-1573.3	-1553.0	-147.7 ± 0.5	-127.4 ± 0.5	
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2$	820.6 ± 0.3	1.5	822.4 ± 0.3	-895.6	-895.6	-73.2 ± 0.3	-73.2 ± 0.3	
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	2250.6 ± 0.6	4.5	2255.1 ± 0.6	-2468.9	-2441.8	-213.8 ± 0.6	-186.7 ± 0.6	
$(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	1438.1 ± 1.6	3.0	1441.1 ± 1.6	-1573.3	-1559.8	-132.2 ± 1.6	-118.7 ± 1.6	
$(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2$	829.3 ± 0.5	1.5	830.8 ± 0.5	-895.6	-902.3	-64.8 ± 0.5	-71.5 ± 0.5	
$(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	2269.1 ± 1.4	4.5	2273.6 ± 1.4	-2468.9	-2468.9	-195.3 ± 1.4	-195.3 ± 1.4	
$(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2\text{AlCl}$	2135.5 ± 0.5	4.2	2139.7 ± 0.5	-2222.8	-2218.8	-83.1 ± 0.5	-73.1 ± 0.5	
$(\text{n-C}_6\text{H}_{13})\text{AlCl}_2$	1159.3 ± 0.5	2.1	1161.4 ± 0.5	-1220.3	-1230.3	-58.9 ± 0.5	-68.9 ± 0.5	
$(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	3309.2 ± 0.6	6.3	3316.2 ± 0.6	-3443.1	-3443.1	-126.9 ± 0.6	-126.9 ± 0.6	
$(\text{i-C}_6\text{H}_{13})_2\text{AlCl}$	2106.4 ± 1.0	4.2	2110.6 ± 1.0	-2222.8	-2202.8	-112.2 ± 1.0	-92.2 ± 1.0	
$(\text{i-C}_6\text{H}_{13})\text{AlCl}_2$	1128.4 ± 0.5	2.1	1130.5 ± 0.5	-1220.3	-1220.3	-89.8 ± 0.5	-89.8 ± 0.5	
$(\text{i-C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	3233.8 ± 0.7	6.3	3240.1 ± 0.7	-3443.1	-3423.1	-203.0 ± 0.7	-183.0 ± 0.7	
$(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$	2861.3 ± 1.3	5.4	2866.7 ± 1.3	-2872.0	-2885.1	-6.0 ± 1.3	-18.8 ± 1.3	
$(\text{n-C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$	1532.7 ± 0.3	2.7	1535.4 ± 0.3	-1545.0	-1545.0	-9.6 ± 0.3	-9.6 ± 0.3	
$(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	4358.1 ± 1.6	8.1	4366.2 ± 1.6	-4417.0	-4390.5	-50.8 ± 1.6	-24.3 ± 1.6	

Sowohl für die Bildungsenthalpien der Verbrennungsprodukte als auch für die auf den flüssigen Zustand bezogenen Bildungsenthalpien der Alkylaluminiumchloride werden in Tab. 1 jeweils zwei Spalten angeführt. Die erste davon berücksichtigt nicht die Abweichung des analytisch ermittelten Cl/Al-Atomverhältnisses von dem theoretischen Wert. In der zweiten werden die Enthalpien dementsprechend korrigiert. Sämtliche unkorrigierten und korrigierten $\Delta H_B^0(\text{fl.})$ -Werte sind erwartungsgemäß negativ.

Mit den hier ermittelten thermochemischen Daten läßt sich manche für die industrielle Praxis nützliche Berechnung ausführen. Wir berechnen z. B. die Wärmetönung des Syntheseprozesses



Die Wärmetönung einer Reaktion ist gleich der Differenz zwischen den Verbrennungsenthalpien ihrer Ausgangs- und Endprodukte:

$$-\Delta W = 2[-\Delta H_V^0]\text{Al} + 3[-\Delta H_V^0]\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} - [-\Delta H_V^0](\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$$

Nach l. c.⁵⁾ beträgt $[-\Delta H_V^0]$ für $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 316.7 kcal/Mol. Daraus folgt

$$-\Delta W = (400.4 + 950.1 - 1333.0) \text{ kcal/Mol} = 17.5 \text{ kcal/Mol}$$

d. h. bei der Herstellung des Äthylaluminiumsesquichlorids auf diesem Wege werden 17.5 kcal je Mol $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ frei.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der *Geschäftsleitung der Schering AG* für die Förderung dieser Arbeit und für die Genehmigung zur Veröffentlichung bestens zu danken.

Mein Dank gebührt auch Herrn *P. Neumann*, der sich an der Versuchsausführung aktiv beteiligte.

Beschreibung der Versuche

1. Kalorimetrische Messungen

Arbeitsmethode und angewandte Apparate sind in der I. Mitteil.¹⁾ ausführlich beschrieben worden. Um $\text{HCl}(\text{aq})$ als Verbrennungsprodukt zu erhalten, wird Wasser in die kalorimetrische Bombe eingeführt. Der Wasserzusatz wird so dosiert, daß man stets eine etwa 25proz. Salzsäure zum Verbrennungsende in der Bombe hat. Man trägt die Einwaagen von Alkylaluminiumchlorid und Wasser in zugeschmolzenen Glasampullen in die Bombe ein. Bei der Zündung werden beide Ampullen gleichzeitig zertrümmert. Während der ganzen Versuchsserie bleiben einheitlich: das Aufpressen von 25 at Sauerstoff, die Anwendung von 10 cm ICA Reineisenzünddraht (Stärke 0.12 mm, $-\Delta U = 1.5 \text{ cal/cm}$) und die 2453 cal/Grad betragende Wärmekapazität der Apparatur. Solche Versuche, bei denen man weniger als 99% der theoretischen CO_2 -Menge erfassen kann, kommen nicht zur Auswertung. Tab. 2 gibt die experimentellen Ergebnisse wieder.

2. Eingesetzte Substanzen

Alle von uns untersuchten *Alkylaluminiumchloride* entstammen der Umsetzung des betreffenden *Aluminiumtrialkyls* mit *Aluminiumtrichlorid*. Mehrere davon waren bis jetzt nicht beschrieben. Man fügt das AlCl_3 unter Kühlung bei 30–40° dem AlR_3 zu, rührt 2–4 Std. bei 75–80° nach und destilliert das Reaktionsprodukt. Sämtliche Operationen werden ohne Lösungsmittel unter Luftabschluß in Stickstoff durchgeführt. Die Äthyl-, Propyl- und Butylverbindungen werden in üblicher Weise unter vermindertem Druck destilliert. Für die Verbindungen der C_6 - und C_8 -Alkyle benutzen wir eine Dünnschichtdestillation bei 0.1 Torr und

optimaler Heiztemperatur. Infolge dieser schonenden Behandlung zeigen unsere C_6 - und C_8 -Alkylaluminiumchloride ein wesentlich besseres Cl/Al-Verhältnis als die vergleichbaren, von *Reinheckel* und *Haage*⁶⁾ dargestellten $(n-C_6H_{13})_2AlCl$, $(n-C_6H_{13})AlCl_2$, $(n-C_8H_{17})_2AlCl$ und $(n-C_8H_{17})AlCl_2$. Die charakteristischen Kennzahlen unserer Präparate sind:

$(C_2H_5)_2AlCl$: Sdp.₃ 53–54°, Al 22.1% (ber. 22.4), Cl 29.9% (ber. 29.4), Atomverh. Cl/Al 1.03, Aktivität 94.6%, Zers. zu 355 Nml Gas/g (ber. 368), davon in Vol-% C_2H_6 98.6.

$(C_2H_5)AlCl_2$: Sdp._{0.3} 34–35°, Schmp. 32°, Al 21.2% (ber. 21.2), Cl 55.8% (ber. 55.9), Atomverh. Cl/Al 2.00, Aktivität 94.8%, Zers. zu 175 Nml Gas/g (ber. 175), davon in Vol-% C_2H_6 99.2.

$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$: Sdp._{0.2} 40–41°, Al 21.3% (ber. 21.8), Cl 42.9% (ber. 43.0), Atomverh. Cl/Al 1.53, Aktivität 95.3%, Zers. zu 257 Nml Gas/g (ber. 268), davon in Vol-% C_2H_6 98.5.

$(n-C_3H_7)_2AlCl$: Sdp._{0.4} 71–73°, Al 18.1% (ber. 18.2), Cl 23.5% (ber. 23.9), Atomverh. Cl/Al 0.99, Aktivität 94.5%, Zers. zu 295 Nml Gas/g (ber. 296), davon in Vol-% $n-C_3H_8$ 98.0.

$(n-C_3H_7)AlCl_2$: Sdp._{1.7} 68–70°, Schmp. –17°, Al 19.2% (ber. 19.2), Cl 51.2% (ber. 50.4), Atomverh. Cl/Al 2.03, Aktivität 93.7%, Zers. zu 142 Nml Gas/g (ber. 156), davon in Vol-% $n-C_3H_8$ 98.2.

$(n-C_3H_7)_3Al_2Cl_3$: Sdp._{1.7} 79–82°, Al 18.7% (ber. 18.6), Cl 37.2% (ber. 36.7), Atomverh. Cl/Al 1.52, Aktivität 93.1%, Zers. zu 225 Nml Gas/g (ber. 227), davon in Vol-% $n-C_3H_8$ 98.6.

$(n-C_4H_9)_2AlCl$: Sdp._{0.4} 118–120°, Al 15.3% (ber. 15.3), Cl 20.7% (ber. 20.1), Atomverh. Cl/Al 1.03, Aktivität 94.1%, Zers. zu 233 Nml Gas/g (ber. 249), davon in Vol-% $n-C_4H_{10}$ 94.8.

$(n-C_4H_9)AlCl_2$: Sdp._{0.1} 64–67°, Al 17.6% (ber. 17.4), Cl 46.3% (ber. 45.8), Atomverh. Cl/Al 2.00, Aktivität 94.3%, Zers. zu 123 Nml Gas/g (ber. 137), davon in Vol-% $n-C_4H_{10}$ 97.5.

$(n-C_4H_9)_3Al_2Cl_3$: Sdp._{0.3} 86–90°, Al 16.6% (ber. 16.3), Cl 33.2% (ber. 32.1), Atomverh. Cl/Al 1.52, Aktivität 93.4%, Zers. zu 176 Nml Gas/g (ber. 192), davon in Vol-% $n-C_4H_{10}$ 95.3.

$(i-C_4H_9)_2AlCl$: Sdp.₃ 133–135°, Al 15.3% (ber. 15.3), Cl 20.5% (ber. 20.1), Atomverh. Cl/Al 1.02, Aktivität 94.8%, Zers. zu 235 Nml Gas/g (ber. 247), davon in Vol-% $i-C_4H_{10}$ 95.8.

$(i-C_4H_9)AlCl_2$: Sdp.₁ 57°, Al 17.3% (ber. 17.4), Cl 45.2% (ber. 45.8), Atomverh. Cl/Al 1.99, Aktivität 95.9%, Zers. zu 133 Nml Gas/g (ber. 141), davon in Vol-% $i-C_4H_{10}$ 97.1.

$(i-C_4H_9)_3Al_2Cl_3$: Sdp._{0.3} 73–74°, Al 16.1% (ber. 16.3), Cl 31.7% (ber. 32.1), Atomverh. Cl/Al 1.50, Aktivität 94.4%, Zers. zu 187 Nml Gas/g (ber. 197), davon in Vol-% $i-C_4H_{10}$ 97.1.

$(n-C_6H_{13})_2AlCl$: MD_{0.1}* 160°, Al 11.5% (ber. 11.6), Cl 15.2% (ber. 15.3), Atomverh. Cl/Al 1.01, Aktivität 95.7%.

$(n-C_6H_{13})AlCl_2$: MD_{0.1} 110°, Al 14.2% (ber. 14.7), Cl 37.1% (ber. 38.8), Atomverh. Cl/Al 1.99, Aktivität 97.2%.

$(n-C_6H_{13})_3Al_2Cl_3$: MD_{0.1} 160°, Al 13.0% (ber. 13.0), Cl 25.6% (ber. 25.6), Atomverh. Cl/Al 1.50, Aktivität 95.3%.

$(i-C_6H_{13})_2AlCl$: MD_{0.1} 150°, Al 11.9% (ber. 11.6), Cl 15.9% (ber. 15.3), Atomverh. Cl/Al 1.02, Aktivität 95.0%.

$(i-C_6H_{13})AlCl_2$: MD_{0.1} 110°, Al 14.6% (ber. 14.7), Cl 38.6% (ber. 38.8), Atomverh. Cl/Al 2.01, Aktivität 97.3%.

$(i-C_6H_{13})_3Al_2Cl_3$: MD_{0.1} 150°, Al 13.0% (ber. 13.0), Cl 25.9% (ber. 25.6), Atomverh. Cl/Al 1.51, Aktivität 96.2%.

*) MD = Dünnschichtdestillation.

6) *H. Reinheckel* und *K. Haage*, J. prakt. Chem. **33**, 70 (1966).

$(n-C_8H_{17})_2AlCl$: MD_{0.1} 250°, Al 8.9% (ber. 9.4), Cl 11.3% (ber. 12.3), Atomverh. Cl/Al 0.96, Aktivität 93.3%.

$(n-C_8H_{17})AlCl_2$: MD_{0.1} 210°, Al 12.7% (ber. 12.8), Cl 33.4% (ber. 33.6), Atomverh. Cl/Al 2.00, Aktivität 94.4%.

$(n-C_8H_{17})_3Al_2Cl_3$: MD_{0.1} 230°, Al 10.5% (ber. 10.8), Cl 20.9% (ber. 21.3), Atomverh. Cl/Al 1.51, Aktivität 94.3%.

Tab. 2. Experimentelle Ergebnisse der Verbrennung von Alkylaluminiumchloriden

Substanz	Vers.- Nr.	Einwaage (g)	ΔT (°C)	Korrektur (°C)	$\Delta T_{\text{Korr.}}$ (°C)	$-\Delta U$ (cal/g)	$-\Delta U$ Mittel (kcal/Mol)
$(C_2H_5)_2AlCl$	1	0.7599	2.189	0.0154	2.2044	7070.1	853.7 ± 0.7
	2	0.8290	2.389	0.0187	2.4077	7080.1	
	3	0.7752	2.237	0.0171	2.2541	7087.2	
$(C_2H_5)AlCl_2$	1	1.3717	2.170	0.0188	2.1888	3888.9	494.5 ± 0.9
	2	1.4546	2.310	0.0177	2.3277	3900.7	
	3	1.2531	1.981	0.0159	1.9969	3882.7	
	4	1.2715	2.106	0.0195	2.0355	3900.7	
$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	1	1.0310	2.245	0.0172	2.2622	5370.0	1330.3 ± 1.0
	2	0.9572	2.086	0.0186	2.1046	5379.9	
	3	1.0512	2.285	0.0233	2.3083	5374.4	
$(n-C_3H_7)_2AlCl$	1	0.7378	2.324	0.0132	2.3372	7750.3	1151.5 ± 0.4
	2	0.6461	2.035	0.0146	2.0496	7758.3	
	3	0.7306	2.299	0.0162	2.3152	7752.8	
	4	0.7444	2.342	0.0168	2.3588	7752.7	
$(n-C_3H_7)AlCl_2$	1	1.2230	2.082	0.0168	2.0988	4197.4	591.4 ± 0.4
	2	1.2991	2.207	0.0188	2.2258	4191.3	
	3	1.0522	1.795	0.0175	1.8125	4195.3	
	4	1.3506	2.299	0.0165	2.3155	4194.4	
$(n-C_3H_7)_3Al_2Cl_3$	1	1.2947	3.134	0.0293	3.1633	5981.7	1731.5 ± 0.4
	2	0.8297	2.012	0.0176	2.0296	5982.4	
	3	1.1112	2.691	0.0234	2.7144	5978.6	
$(n-C_4H_9)_2AlCl$	1	0.7251	2.373	0.0143	2.3873	8055.5	1422.6 ± 0.5
	2	0.8208	2.687	0.0174	2.7044	8063.9	
	3	0.7134	2.331	0.0184	2.3494	8057.3	
	4	0.7796	2.546	0.0222	2.5682	8061.6	
$(n-C_4H_9)AlCl_2$	1	1.2288	2.633	0.0240	2.6570	5291.8	820.6 ± 0.3
	2	1.0213	2.189	0.0226	2.2116	5297.2	
	3	1.4172	3.037	0.0270	3.0640	5292.8	
$(n-C_4H_9)_3Al_2Cl_3$	1	0.9774	2.688	0.0222	2.7102	6785.5	2250.6 ± 0.6
	2	0.7883	2.105	0.0223	2.1889	6790.4	
	3	0.8504	2.337	0.0226	2.3596	6788.7	
$(i-C_4H_9)_2AlCl$	1	0.6769	2.255	0.0111	2.2661	8159.7	1438.1 ± 1.6
	2	0.7931	2.636	0.0109	2.6469	8137.7	
	3	0.7311	2.426	0.0148	2.4408	8138.8	
	4	0.6769	2.245	0.0195	2.2645	8153.9	
$(i-C_4H_9)AlCl_2$	1	0.8132	1.780	0.0090	1.7890	5353.8	829.3 ± 0.5
	2	1.1070	2.412	0.0170	2.4290	5344.7	
	3	0.9551	2.082	0.0173	2.0993	5351.8	
	4	0.8048	1.756	0.0130	1.7690	5349.0	
$(i-C_4H_9)_3Al_2Cl_3$	1	0.7082	1.979	0.0122	1.9912	6850.4	2269.1 ± 1.4
	2	0.8931	2.491	0.0147	2.5057	6840.1	
	3	1.0808	3.019	0.0150	3.0340	6846.9	
$(n-C_6H_{13})_2AlCl$	1	0.6166	2.303	0.0125	2.3155	9187.4	2135.5 ± 0.5
	2	0.7254	2.704	0.0184	2.7224	9185.3	
	3	0.5734	2.137	0.0162	2.1532	9185.2	
	4	0.6876	2.563	0.0170	2.5800	9182.1	

Tab. 2. (Fortsetzung)

Substanz	Vers.- Nr.	Einwaage (g)	ΔT (°C)	Korrektur (°C)	$\Delta T_{\text{korrr.}}$ (°C)	$-\Delta U$ (cal/g)	$-\Delta U$ Mittel (kcal/Mol)
(n-C ₆ H ₁₃)AlCl ₂	1	0.8105	2.079	0.0196	2.0986	6333.0	1159.3 ± 0.5
	2	0.7814	2.003	0.0222	2.0252	6338.4	
	3	0.9325	2.401	0.0139	2.4149	6336.5	
	4	1.1895	3.064	0.0129	3.0769	6332.6	
(n-C ₆ H ₁₃) ₃ Al ₂ Cl ₃	1	0.7511	2.432	0.0132	2.4452	7965.8	3309.9 ± 0.6
	2	0.8293	2.681	0.0186	2.6996	7967.1	
	3	0.6746	2.181	0.0156	2.1966	7965.1	
	4	0.8462	2.733	0.0218	2.7548	7968.0	
(i-C ₆ H ₁₃) ₂ AlCl	1	0.7443	2.735	0.0211	2.7561	9063.2	2106.4 ± 1.0
	2	0.6645	2.450	0.0093	2.4593	9056.1	
	3	0.8432	3.089	0.0296	3.1186	9054.7	
	4	0.6708	2.470	0.0152	2.4852	9065.5	
(i-C ₆ H ₁₃)AlCl ₂	1	1.0030	2.508	0.0192	2.5272	6165.7	1128.4 ± 0.5
	2	0.8314	2.084	0.0132	2.0972	6169.6	
	3	1.0733	2.685	0.0177	2.7027	6163.0	
(i-C ₆ H ₁₃) ₃ Al ₂ Cl ₃	1	0.8583	2.708	0.0204	2.7284	7781.0	3233.8 ± 0.7
	2	0.7431	2.343	0.0213	2.3643	7784.5	
	3	0.9112	2.875	0.0219	2.8964	7782.2	
(n-C ₈ H ₁₇) ₂ AlCl	1	0.4905	1.975	0.0156	1.9906	9924.4	2861.3 ± 1.3
	2	0.7033	2.828	0.0201	2.8481	9912.4	
	3	0.6784	2.736	0.0144	2.7504	9923.0	
	4	0.5556	2.234	0.0174	2.2514	9913.0	
(n-C ₈ H ₁₇)AlCl ₂	1	0.7762	2.282	0.0228	2.3048	7264.5	1532.7 ± 0.3
	2	0.7468	2.204	0.0146	2.2186	7267.3	
	3	0.7255	2.137	0.0165	2.1535	7260.5	
	4	0.8058	2.375	0.0173	2.3923	7263.8	
(n-C ₈ H ₁₇) ₃ Al ₂ Cl ₃	1	0.6938	2.473	0.0210	2.4940	8720.8	4358.1 ± 1.6
	2	0.6372	2.259	0.0146	2.2736	8729.0	
	3	0.8078	2.856	0.0224	2.8784	8725.7	

[544/68]