

# Über das Verhalten des Aluminiumtriäthyls am Nickelkatalysator bei höherer Temperatur

Von

Adolf Müller und Anton Sauerwald

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1927)

Nach Versuchen von Jolibois<sup>1</sup> zerfällt Äthylmagnesiumjodid, welches nach diesem Forscher als  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{MgJ}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  aufzufassen ist, beim Erhitzen im Vakuum auf  $175^\circ$  in Äthylen, Magnesiumwasserstoff  $\text{MgH}_2$  und Magnesiumjodid. Auch Magnesiumdiäthyl  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , nach Löhr<sup>2</sup> dargestellt, zerfällt in Äthylen und Magnesiumwasserstoff in gleicher Weise, wie dort nachgewiesen wird.

Da nach der Stellung des Aluminiums im periodischen System der Elemente die Existenz einer Verbindung von Aluminium mit Wasserstoff wahrscheinlich ist,<sup>3</sup> konnte es als möglich gelten, vom Aluminiumtriäthyl ausgehend zu einer solchen Verbindung zu gelangen. Zunächst schien es von Interesse, das Verhalten des Aluminiumtriäthyls am Nickelkatalysator bei höherer Temperatur zu prüfen. Denn nach Versuchen von Roux und Louise<sup>4</sup> beginnt Aluminiumtriäthyl von zirka  $250^\circ$  an sich zu zersetzen und gibt bei  $380^\circ$  durch eine Röhre geleitet eine Abscheidung von metallischem Aluminium. Es schien nun möglich, daß durch die Anwesenheit des Nickelkatalysators die Zersetzungstemperatur des Aluminiumtriäthyls herabgesetzt wird und das dabei in feist verteiltem Zustande frei werdende Aluminium sich mit dem aktivierten Wasserstoff verbindet.

Die unten beschriebenen Versuche zeigen, daß Aluminiumtriäthyl beim Leiten über Nickelasbest in einer Wasserstoffatmosphäre

---

<sup>1</sup> Compt. rend. Acad. Sciences, 155. 353; C. 1912, II, 1342.

<sup>2</sup> Liebig's Ann. 261, 79 (1890).

<sup>3</sup> Es besteht einige Wahrscheinlichkeit dafür, wie aus einer Betrachtung über die Siedepunkte der Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod- und Alkylverbindungen der Elemente B, Al, Si, P, S, Cl hervorgeht [vgl. dazu Paneth und Rabinowitsch, Ber. 58, 1149, Fig. 5, 1160, Fig. 8 (1925); Hantzsch, Ibid. 639, Grosse, Ibid. 1343, Ber. 59, 2647 (1926)], daß Aluminiumwasserstoff ( $\text{AlH}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{H}_6$ ) eine an der Luft selbstentzündliche, bei zirka  $50^\circ$  siedende Flüssigkeit vorstellt. Doch soll diese Betrachtung mit Rücksicht auf die Unsicherheit solcher Schlüsse hier nicht näher ausgeführt werden.

<sup>4</sup> Compt. rend. Acad. Sciences, 106, 74, 604 (1888).

bei Temperaturen bis etwa  $200^{\circ}$  und Atmosphärendruck nicht verändert wird.

## Experimenteller Teil.

Für Versuche in dieser Richtung war es in erster Linie notwendig, über ganz reinen Wasserstoff in größeren Mengen zu verfügen.<sup>1</sup> Dies erreichten wir durch Leiten von aus 30 $\frac{0}{0}$ iger Natronlauge mit Nickelelektroden abgeschiedenem Wasserstoff über glühendes Kupfer, durch 50 $\frac{0}{0}$ ige Kalilauge, über Chlorkalzium, festes Kali und endlich über metallisches Natrium.

Aluminiumtriäthyl wurde nach den Angaben von Buckton und Odling<sup>2</sup> durch Erhitzen von Quecksilberdiäthyl mit Aluminiumspänen dargestellt. Das Quecksilberdiäthyl seinerseits wurde im wesentlichen nach Frankland und Duppa<sup>3</sup> gewonnen. Da dieses für die Darstellung größerer Mengen Quecksilberdiäthyl mühsame und wegen der Giftigkeit des letzteren nicht ungefährliche Verfahren bis in die neueste Zeit keine Verbesserung erfahren hat, wurde eine Modifikation desselben ausgearbeitet, die die Darstellung größerer Mengen Quecksilberdiäthyl leichter ermöglicht. Man verwendet auf ein Mol Bromäthyl  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Atome Natrium und so viel Quecksilber, als zur Bereitung eines 0·5 $\frac{0}{0}$ igen Amalgams notwendig ist. Man kann aber auch für die so berechnete Menge Quecksilber mehr Natrium nehmen, im höchsten Falle so viel, daß ein eben noch flüssiges Amalgam (zirka 2 $\frac{0}{0}$ ig) entsteht. Dieses wirkt fast ebenso gut wie das 0·5 $\frac{0}{0}$ ige. Man bereitet erst das Amalgam, kühlt es ab, füllt es in eine starkwandige 5 l-Flasche (bei zirka 5 kg Quecksilber), übergießt mit einem Gemisch von einem Gewichtsteil Äthylacetat und zehn Gewichtsteilen Bromäthyl, verbindet die Flasche mit einem langen Steigrohr und schüttelt auf der Schüttelmaschine stark mindestens acht Stunden lang. (Die anfangs dabei auftretende Reaktionswärme ist unbedeutend.) Danach ist in der Flasche neben Natriumamalgam ein braunes Pulver, das leicht verstäubt, enthalten. Man durchfeuchtet den Flascheninhalt mit wenig Wasser, gießt in einen Scheidetrichter, spült mit Wasser nach, läßt das Quecksilber ab, trocknet mit Filtrierpapier und amalgamiert von neuem für den zweiten Versuch. (Findet man nach einigen Versuchen nach dem Aufnehmen mit Wasser neben flüssigem festes Amalgam, so macht man einen oder zwei Versuche ohne zu amalgamieren.) Die vom Wasser getrennten schweren Öle aus mehreren Operationen samt dem darin enthaltenen grauen Niederschlag vereinigt man, trennt den grauen Niederschlag vom Öl im Scheidetrichter und unterwirft ersteren einer Wasserdampfdestillation, vereinigt das ölige Destillat mit dem Öl, wäscht mit Natronlauge, trocknet mit Chlorkalzium und rektifiziert. Das Quecksilberdiäthyl siedet bei  $157$  bis  $159^{\circ}$  (unkorr.) mit wenig Vorlauf und Rückstand. Aus 413 g Bromäthyl wurden 215 g reines Quecksilberdiäthyl = 43·8 $\frac{0}{0}$  der Theorie erhalten. Die Beobachtung von Frankland und Duppa,<sup>4</sup> daß 0·2 $\frac{0}{0}$ iges Amalgam am besten wirken soll, wurde bei diesen Versuchen nicht bestätigt, vielmehr scheint es, daß die Anwendung der durch diese Verdünnung nötigen großen Menge Quecksilber eher hinderlich ist.

Zur Darstellung des Aluminiumtriäthyls wurden 5·12 g Aluminiumspäne (Kahlbaum) mit 49·0 g Quecksilberdiäthyl 48 Stunden auf 100 bis  $110^{\circ}$  im Bombenrohr erhitzt. Das gebildete Aluminiumtriäthyl wurde aus einem Fraktionierkolben mit seitlichem Ansatz, durch welchen es aus dem Bombenrohr eingesaugt werden konnte, über Aluminium im Wasserstoffstrom

<sup>1</sup> Über einen Versuch zur Anwendung einer Spülelektrode vgl. Müller und Sauerwald, Phys. Zeitschr., 27, 778 (1926).

<sup>2</sup> Liebig's Ann., Spl. 4, 110 (1866).

<sup>3</sup> Liebig's Ann., 130, 109 (1864).

<sup>4</sup> Liebig's Ann., 130, 117 (1864).

destilliert. Da es wegen eventuell möglicher Vergiftung des Nickelkatalysators erwünscht war, möglichst quecksilberfreies Aluminiumtriäthyl zu verwenden, wurde das letztere noch ein zweites Mal mit 2 g Aluminiumspänen in gleicher Weise erhitzt. In der Tat zeigten sich nach dem zweiten Erhitzen manches Mal winzige Tröpfchen von ausgeschiedenem Quecksilber. Nun wurde noch einmal in derselben Apparatur über frischem Aluminium destilliert. Das so gewonnene Aluminiumtriäthyl ging von zirka 184 bis 189° (unkorr.) über.

Die Prüfung des erhaltenen Aluminiumtriäthyls auf Quecksilber geschah im wesentlichen nach Ter Meulen.<sup>1</sup> Das Aluminiumtriäthyl wurde in ein auf Rotglut erhitztes, ein wenig schräg liegendes Verbrennungsrohr in einer Wasserstoffatmosphäre getropft. Dabei zersetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Aluminium, während etwa vorhandenes Quecksilber im vorderen, U-förmig gebogenen Teile des Rohres, welcher mit Goldfolie beschickt und gekühlt war, sich hätte abscheiden müssen. Darin konnte kein Quecksilber nachgewiesen werden.

Als Nickelkatalysator wurde ein nach Zelinsky<sup>2</sup> dargestellter Nickelasbest (Nickelschwarz I) verwendet.

Die Versuche über das Verhalten des Aluminiumtriäthyls am Nickelkatalysator wurden nach sorgsamster Verdrängung der Luft durch Wasserstoff ausgeführt. Hiezu sei bemerkt, daß die Gummistopfen und Schlauchverbindungen mittels Gummilösung so dicht schließend gemacht werden konnten, daß nirgends Nebelbildung infolge Zersetzung des Aluminiumtriäthyls durch Luftsauerstoff beobachtet wurde. Es wurden Versuche mit auf 100 bis 110° und auf zirka 200° erhitztem Nickelasbest vorgenommen. In beiden Fällen zeigte das übergangende Öl dieselben Eigenschaften in bezug auf Aussehen und Viskosität wie früher. Auch am Nickelkatalysator zeigte sich gar keine Veränderung. Das bei 100 bis 110° übergangene Öl siedet auch bei derselben Temperatur wie das ursprünglich verwendete Aluminiumtriäthyl.

Aus diesem Ergebnis darf geschlossen werden, daß sich Aluminiumtriäthyl beim Leiten über Nickelasbest mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck im Temperaturgebiet bis zirka 200° nicht oder kaum verändert.

Versuche bei höheren Temperaturen wurden als wenig aussichtsreich<sup>3</sup> nicht ausgeführt.

---

<sup>1</sup> C. 1926, I, 3497.

<sup>2</sup> Ber. 58, 1300 (1925).

<sup>3</sup> Die Wasserstoffverbindungen der Elemente der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems sind bei hohen Temperaturen leichter zersetzlich als die der ersten. Daher ist zu erwarten, daß Aluminiumwasserstoff gegen Hitze noch unbedingter sein wird als die Borwasserstoffe.