

Die Phasenverhältnisse im System Toluol—AlBr₃—HBr

Von

János Lázár* und Ákos Simon

Forschungsgruppe für Petrochemie,
Ungarische Akademie der Wissenschaften, Veszprém, Ungarn

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. August 1976)

The Phase Relation of the System Toluene—AlBr₃—HBr

The phase relation of the system toluene—AlBr₃—HBr was investigated at 23°. The three components form a homogeneous liquid phase in the following concentration range (in mole fractions): Toluene: 0.33–0.70 mole/mole, AlBr₃: 0.15 to 0.50 mole/mole, HBr: 0.05–0.34 mole/mole.

Unter der Einwirkung von AlBr₃ und HBr auf Toluol bildet sich ein rot gefärbtes Öl, das sich als ein hervorragender Katalysator für die Alkylierung von Aromaten und für die Disproportionierung und Isomerisierung der Alkylbenzole erwies¹. Die Zusammensetzung des Öls wurde mehrmals untersucht und mit den Formeln Al₂Br₆ · HBr · 6 C₆H₅CH₃²⁻⁴ oder AlBr₃ · HBr · 3 C₆H₅CH₃⁵ beschrieben. Es wurde weiterhin angenommen, daß in dem Öl der Komplex Al₂Br₆ · HBr · C₆H₅CH₃ existiert, der weitere 6 Mol Toluol aufnehmen kann³.

Wir untersuchten das System Toluol—AlBr₃—HBr, um die Konzentrationsbereiche zu bestimmen, in denen die Komponenten eine homogene Lösung bilden, um so darüber entscheiden zu können, ob zwischen diesen Konzentrationsvarianten kinetische Untersuchungen der Toluol-Disproportionierung durchführbar sind.

Experimenteller Teil

Für die Versuche verwendeten wir über K—Na-Legierung getrocknetes Toluol, käufliches HBr-Gas (mindestens 99%) und sublim. AlBr₃, das in kleinen, abgeschmolzenen Ampullen aufbewahrt wurde. Alle Operationen wurden in Argon-Atmosphäre durchgeführt.

AlBr₃ wurde in einem auf 23° temperierten Glasgefäß, das an eine temperierte Gasbürette angeschlossen war, in Toluol gelöst. Unter stän-

* Süd-West-Ungarische Wasserwerke, Siófok, Ungarn.

digem Rühren wurde das Gefäß auf 340 Torr evakuiert und mit Hilfe der Gasbürette HBr-Gas in kleinen Portionen bis zum Erreichen des atmosphärischen Druckes zugeführt. Das „Totvolumen“ des Apparates wurde gleicherweise, ohne Lösung, ermittelt und in Korrektur genommen.

Ergebnisse und Diskussion

AlBr_3 und Toluol bilden bis zu einer Konzentration von 0,22 Mol AlBr_3 /Mol Toluol eine homogene Lösung; darüber blieb ein Teil des

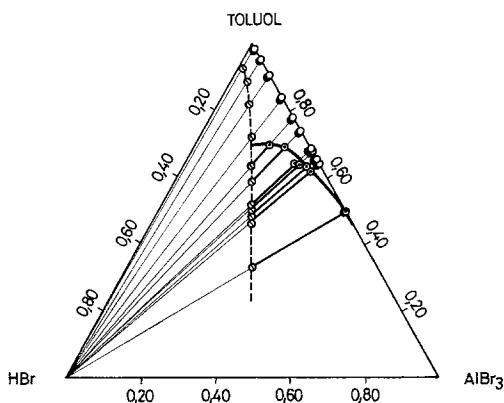


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Toluol— AlBr_3 —HBr bei 23 °C.
○ Anfangskonzentrationen; ● Zweiphasenbildung; ⊙ Einphasenbildung;
∅ Sättigung mit HBr

AlBr_3 ungelöst. Nach der Absorption von kleinen Mengen HBr — 0,05—0,08 Mol HBr/Mol Toluol — bildeten sich meistens zwei flüssige Phasen; das rot-braune katalytisch aktive Öl schied sich ab und ungelöstes AlBr_3 löste sich sofort auf. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht war die Lösung mit den Anfangskonzentrationen von 0,5 Mol Toluol und 0,5 Mol AlBr_3 . In diesem Falle konnten wir die Zweiphasenbildung nicht beobachten; infolge der HBr-Absorption bildete sich gleich eine homogene, rotgefärbte Lösung.

Die HBr-Absorption wurde bis zur Sättigung verfolgt.

Abb. 1 gibt auf Grund der Meßergebnisse die Phasenverhältnisse graphisch wieder.

Der Einphasenbereich wird durch die durchgehende Linie, durch die Sättigungskonzentration des HBr (gestrichelte Linie) und durch die Löslichkeit von AlBr_3 begrenzt, die aber nicht ermittelt wurde. Es sollte

erwähnt werden, daß sich die HBr-Absorption dem folgenden Grenzwert nähert:

$$\text{HBr (Mol)} = \text{AlBr}_3 \text{ (Mol)} + \text{HBr}_{\text{Toluol}} \text{ (Mol)}$$

wo $\text{HBr}_{\text{Toluol}}$ die in reinem Toluol lösliche Menge von HBr bedeutet.

Nach Abb. 1 ist also der Konzentrationsbereich der Einphasenbildung wie folgt (in Molenbrüchen):

Toluol: 0,33—0,70

AlBr₃: 0,15—0,50

HBr: 0,05—0,34

Wie ersichtlich, kann nach unseren Ergebnissen das homogene Toluol—AlBr₃—HBr-System recht unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Die zu den früher angegebenen Formeln²⁻⁵ gehörigen Molenbrüche liegen aber innerhalb dieses Konzentrationsbereiches, wodurch sich diese älteren, unterschiedlichen Zusammensetzungen zwanglos erklären lassen.

Literatur

- ¹ M. Strohmeyer, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie **22**, 519 (1969).
- ² J. F. Norris und D. Rubinstein, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1163 (1939).
- ³ H. C. Brown und W. J. Wallace, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6268 (1953).
- ⁴ H. Steinberg und F. L. J. Sima, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **81**, 185 (1962); V. A. Koptjug und I. S. Isaev, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. **149**, 100 (1963).
- ⁵ G. Baddeley, G. Holt und D. Voss, J. Chem. Soc. **1952**, 100.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Á. Simon
 Forschungsgruppe für Petrolchemie
 Ungarische Akademie
 der Wissenschaften
 Schönherz 10
 H-8201 Veszprém
 Ungarn