Das Phasendiagramm des Systems Aluminiumchlorid-Pyridiniumchlorid

Determination of the Phase Diagram Aluminiumchloride-Pyridiniumchloride

Gerd Seemann und Karl Hensen*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Frankfurt am Main, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Z. Naturforsch. **41b,** 665–666 (1986); eingegangen am 21. Januar 1986

Aluminiumchloride, Pyridiniumchloride, Phase Diagram

A phase equilibrium study of the system aluminiumchloride and pyridiniumchloride has been carried out. The phase diagram of the system indicates the existence of four congruently melting compounds of the molar ratio $AlCl_3$/PyHCl 1:1, 1:2, 1:3, 2:3.

Einleitung

Schmelzen von Aluminiumhalogeniden in Kombination mit Pyridiniumsalzen sind seit geraumer Zeit Gegenstand von Untersuchungen unterschiedlichster Zielrichtung [1].

Neben der Bestimmung von Größen wie Dichte, elektrischer Leitfähigkeit und Viskosität [2, 3] sowie elektrochemischen Arbeiten in diesen Systemen [4–12] nehmen spektroskopische Untersuchungen und hier vor allem kernresonanzspektroskopische Arbeiten breiten Raum ein [3, 13–16].

Ergebnisse aus ^{1}H-NMR-Untersuchungen am System $AlCl_3$–PyHCl wurden bisher in Anlehnung an das Phasendiagramm des Systems $AlCl_3$-1-MePyHCl mit dem alleinigen Vorhandensein von Addukten in den Molverhältnissen 1:1 und 1:2 gedeutet [15].

In einer weiteren Arbeit über das System $AlCl_3$-Pyridin wurde neben den Addukten dieser Stoffe als Hydrolyseprodukt eine Mischverbindung aus Aluminiumchlorid und Pyridiniumchlorid im Molverhältnis 2:3 gefunden und röntgenstrukturanalytisch untersucht [17].

Eine Übersicht über alle Verbindungen im System $AlCl_3$–PyHCl sollte durch die Aufnahme eines Phasendiagramms dieses Systems gewonnen werden.

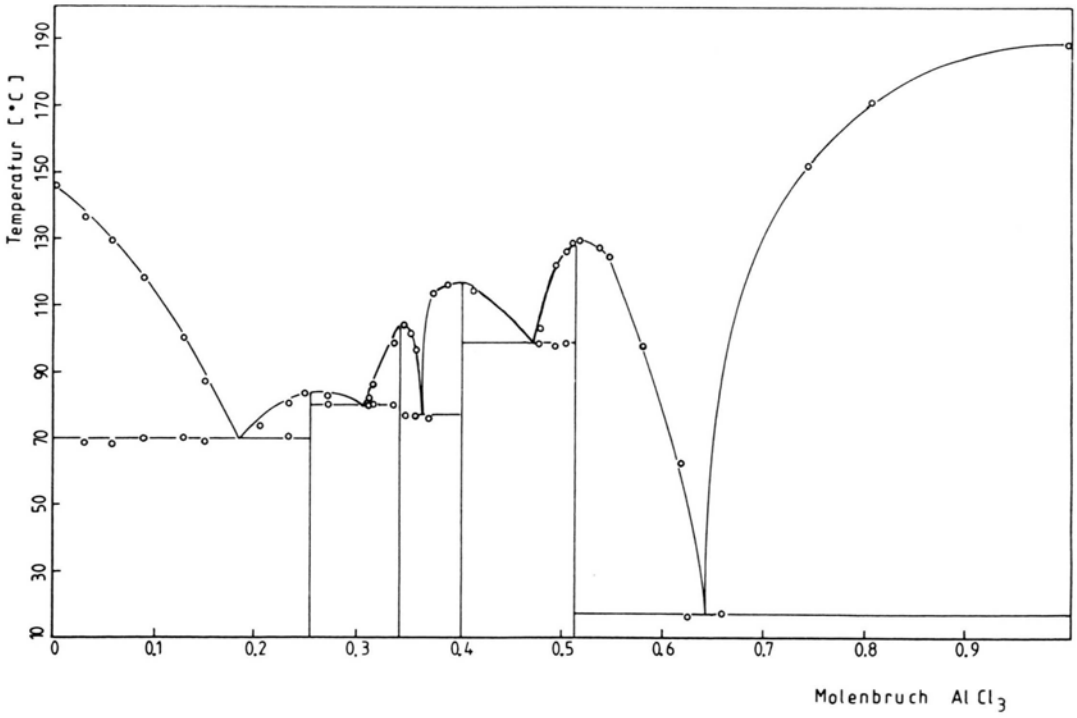

Abb. 1. Phasendiagramm des Systems $AlCl_3$+PyHCl. Den vier Maxima können kongruent schmelzende Verbindungen mit den Molverhältnissen 1:1, 1:2, 1:3 und 2:3 zugeordnet werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. K. Hensen.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0500–0665/$ 01.00/0

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Experimenteller Teil

Aluminiumchlorid der Reinheitsstufe p.a. wurde durch Sublimation weiter gereinigt. Die Herstellung des Pyridiniumchlorids erfolgte nach der Methode von Audrieth, Long und Edwards [18]. Die Substanzen wurden in einem trockenen Handschuhkasten unter Argonatmosphäre gehandhabt und für die Messungen vorbereitet. Aufgenommen wurden die Abkühlungskurven von Gemischen unterschiedlicher Molenbrüche. Die Messungen wurden in einer speziell entwickelten Druck-Apparatur [19] durchgeführt, die es gestattete, eine Sublimation bzw. Verdampfung weitgehend zu verhindern.

Ergebnisse und Diskussion

Aus den gemessenen Haltepunkten der Temperatur-Zeit-Kurven ergibt sich das in Abb. 1 dargestellte Phasendiagramm des Systems.

Es sind vier Maxima zu erkennen, denen kongruent schmelzende Verbindungen von $AlCl_3$ und PyHCl in den Molverhältnissen 1:1, 1:2, 1:3 und 2:3 zugeordnet werden können.

Neben den postulierten 1:1- und 1:2-Verbindungen und der erwarteten 2:3-Verbindung zeigt sich somit zusätzlich die Existenz eines weiteren Addukts im Molverhältnis 1:3.

[1] V. C. Reinsborough, Pure Appl. Chem. **18,** 281 (1968).
[2] R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi und C. L. Hussey, J. Electrochem. Soc. **126,** 1644 (1979).
[3] J. Robinson, R. C. Bugle, H. L. Chum, D. Koran und R. A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc. **101,** 3776 (1979).
[4] F. H. Hurley und T. P. Wier, J. Electrochem. Soc. **98,** 203 (1951).
[5] F. H. Hurley und T. P. Wier, J. Electrochem. Soc. **98,** 207 (1951).
[6] R. J. Gale, B. Gilbert und R. A. Osteryoung, Inorg. Chem. **18,** 2723 (1979).
[7] R. J. Gale und R. A. Osteryoung, Inorg. Chem. **18,** 1603 (1979).
[8] V. R. Koch, L. L. Miller und R. A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc. **98,** 5277 (1976).
[9] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller und R. A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc. **97,** 3264 (1975).
[10] H. L. Chum, D. Koran und R. A. Osteryoung, J. Organomet. Chem. **140,** 349 (1977).
[11] J. Robinson und R. A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc. **101,** 323 (1979).
[12] Z. J. Karpinski, C. Nanjundiah und R. A. Osteryoung, Inorg. Chem. **23,** 3358 (1984).
[13] R. J. Gale, B. Gilbert und R. A. Osteryoung, Inorg. Chem. **17,** 2728 (1978).
[14] H. H. Perkampus und U. Krüger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71,** 439 (1967).
[15] C. A. Angell und J. W. Shuppert, J. Phys. Chem. **84,** 538 (1980).
[16] J. L. Gray und G. E. Maciel, J. Am. Chem. Soc. **103,** 7147 (1981).
[17] P. Pullmann, Dissertation Universität Frankfurt/M. 1982.
[18] L. F. Audrieth, A. Long und R. E. Edwards, J. Am. Chem. Soc. **58,** 428 (1936).
[19] G. Seemann, Diplomarbeit Universität Frankfurt/M. 1984.

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet
Satz und Druck: Allgäuer Zeitungsverlag GmbH, Kempten