

**Phasendiagramme von Systemen,
bestehend aus Aluminiumhalogeniden
und Pyridiniumhalogeniden, III
Die Phasendiagramme der Systeme
Aluminiumbromid-Pyridiniumiodid und
Aluminiumchlorid-Pyridiniumbromid**

Phase Diagrams of Aluminium Halide-
Pyridinium Halide Systems, III

Determination of the Phase Diagrams
Aluminium Bromide-Pyridinium Iodide and
Aluminium Chloride-Pyridinium Bromide

Gerd Seemann** und Karl Hensen*

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

Z. Naturforsch. **44b**, 102–104 (1989);
eingegangen am 22. Juli 1988

Aluminium Bromide, Aluminium Chloride, Pyri-
dinium Bromide, Pyridinium Iodide, Phase Diagram

Phase equilibrium studies of the Lewis acid-base
systems $\text{AlCl}_3/\text{PyHBr}$ and $\text{AlBr}_3/\text{PyHI}$ indicate the
existence of congruently melting compounds of the
molar ratios 1:1 and 2:3.

These results are quite different from those of our
studies of the $\text{AlCl}_3/\text{PyHCl}$ and the $\text{AlBr}_3/\text{PyHBr}$
systems, in which four compounds in the molar
ratios 1:1, 1:2, 1:3, and 2:3 could be detected.

The melting point of pyridinium iodide observed
at 284,8 °C (decomp.) differs from the previously
reported one.

Einleitung

Bei der röntgenographischen Untersuchung des
Lewis-Säure/Base-Systems Aluminiumchlorid/Pyri-
dinium wurden Addukte in den stöchiometrischen Ver-
hältnissen 1:2 und 1:3 nachgewiesen [1]. Weiterhin
konnten die Strukturen der Hydrolyseprodukte Pyri-
diniumchlorid (in der Raumgruppe $P2_1/c$; von Rerat
gefunden: $P2_1/m$ [2]) sowie einer Verbindung aus
Aluminiumchlorid und Pyridiniumchlorid im Ver-
hältnis 2:3 gelöst werden [3].

Ergebnisse aus $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen an die-
sem System wurden bis dahin mit dem alleinigen
Vorhandensein von Addukten in den Molverhältnis-
sen 1:1 und 1:2 gedeutet [4]. Unsere Aufnahme des
Phasendiagramms $\text{AlCl}_3/\text{PyHCl}$ [5] zeigte jedoch,
daß hier Verbindungsbildung in den Molverhältnis-

sen 1:1, 1:2, 1:3 und 2:3 vorliegt. Ähnliche Verhält-
nisse (kongruent schmelzende 1:1-, 1:3- und 2:3-
Verbindungen, sowie eine inkongruent schmelzende
1:2-Verbindung) konnten von uns für das System
 $\text{AlBr}_3/\text{PyHBr}$ festgestellt werden [6]. Mittlerweile
wurde von Burger, Hensen und Pickel die Kristall-
struktur der 2:3-Verbindung vorgelegt [7].

Experimenteller Teil

Aluminiumchlorid der Fa. Fluka (puriss. >98%)
wurde durch Sublimation weiter gereinigt.

Das Aluminiumbromid der Fa. Janssen (wasser-
frei, >98%) wurde in einer geschlossenen Glasappa-
ratur im Ölpumpenvakuum dreifach destilliert und in
Ampullen abgeschmolzen.

Pyridiniumbromid und Pyridiniumiodid wurden
durch Zugabe der wäßrigen Säuren in eine eisge-
kühlte Lösung von Pyridin in Ethanol dargestellt
(5% Überschuß Pyridin!). Das Lösungsmittel wird
zusammen mit dem überschüssigen Pyridin abdestil-
liert. Der Rückstand wird aus etwas Ethanol umkri-
stallisiert und im Ölpumpenvakuum über Phos-
phor(V)-oxid getrocknet.

Die Handhabung und Probenvorbereitung erfolgte
in einem trockenen Handschuhkasten unter Argon-
atmosphäre. Für die Messungen wurde die bereits
beschriebene [5, 6] Apparatur verwandt.

Ergebnisse und Diskussion

Das Phasendiagramm des Systems $\text{AlCl}_3/\text{PyHBr}$
(Abb. 1) weist mit seinen Kurvenmaxima bei den
Molenbrüchen 0,4 bzw. 0,5 auf das Vorhandensein
zweier kongruent schmelzender Verbindungen in
den Molverhältnissen 2:3 bzw. 1:1 hin. Die Struktur
der Verbindung beim Molenbruch 0,4 konnte mitt-
lerweile von Hensen, Ewald und Pickel aufgeklärt
werden [8].

Mit Schmelzpunktmaxima bei den Molenbrüchen
0,4 und 0,5 zeigt das System $\text{AlBr}_3/\text{PyHI}$ (Abb. 2)
ein dem System $\text{AlCl}_3/\text{PyHBr}$ analoges Verhalten.
Für das Teilsystem $\text{PyHI} - 2:3$ -Addukt (Molen-
bruch 0–0,4) konnte noch eine Festkörperumwand-
lung gemessen werden, ein Verhalten, das bereits für
die reinen Salze PyHCl , PyHBr sowie PyHI von Rip-
meester [9] beschrieben und für das System $\text{ZnCl}_2/
PyHCl$ von Eastal und Angell [10] in allen Molen-
bruchbereichen nachgewiesen werden konnte.

Der von uns ermittelte Schmelzpunkt des PyHI
von 284,8 °C (unter Zersetzung) liegt deutlich über
dem bisher mit 218 °C [11] angegebenen. Ähnliche
Differenzen gab es bereits bei dem Wert für den
Schmelzpunkt von PyHCl . So findet man in Tabel-
lenwerken [12] einen Wert von 82 °C, der einst von

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen.

** Vorveröffentlichung aus der Dissertation.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/0100–0102/\$ 01.00/0



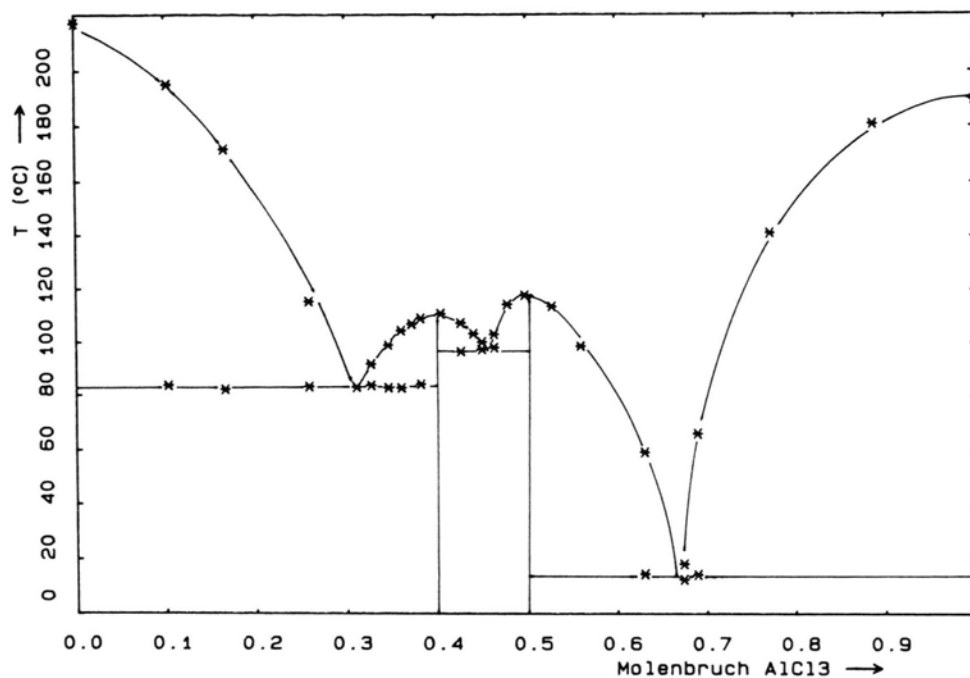


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems $\text{AlCl}_3/\text{PyHBr}$. Kurvenmaxima an den Molenbrüchen 0,4 und 0,5 weisen auf die Existenz zweier kongruent schmelzender Verbindungen in den Molverhältnissen 2:3 und 1:1 hin.

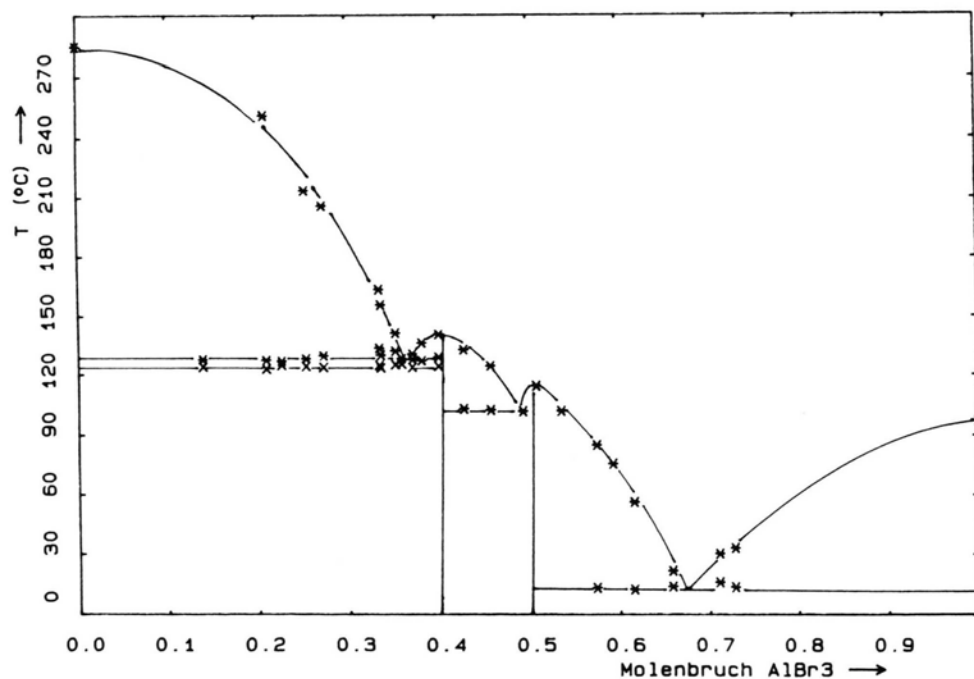


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems $\text{AlBr}_3/\text{PyHI}$. Den Schmelzpunktmaxima können Verbindungsbildungen zweier kongruent schmelzender Verbindungen in den stöchiometrischen Verhältnissen 2:3 und 1:1 zugeordnet werden. Weiterhin ist im Molenbruchbereich 0–0,4 eine Festkörperumwandlung zu beobachten (Kreuze).

Trowbridge und Diehl [13] publiziert und später von anderen Autoren zu 143,5–146,4 °C korrigiert wurde [14–17]. Erklärlich wird diese Differenz durch die von Kaufler und Kunz [18] sowie Ephraim [19]

beschriebene Verbindung $\text{Py}(\text{HCl})_2$ mit dem Schmelzpunkt 46,7 °C, die, je nach Darstellung, das PyHCl verunreinigte und so zu einer Schmelzpunktdepression führte.

-
- [1] P. Pullmann und K. Hensen, Z. Naturforsch. **37b**, 538 (1982).
[2] B. Rerat, C. R. Acad. Sci. **249**, 555 (1959).
[3] K. Hensen, P. Pullmann und J. W. Bats, Z. Anorg. Allg. Chem. **556**, 62 (1988).
[4] C. A. Angell und J. W. Shuppert, J. Phys. Chem. **84**, 538 (1980).
[5] G. Seemann und K. Hensen, Z. Naturforsch. **41b**, 665 (1986).
[6] G. Seemann und K. Hensen, Z. Naturforsch. **42b**, 1052 (1987).
[7] H. Burger, K. Hensen und P. Pickel, Z. Naturforsch. **43b**, 963 (1988).
[8] K. Hensen, G. Ewald und P. Pickel, Z. Anorg. Allg. Chem. **564**, 96 (1988).
[9] J. A. Ripmeester, Can. J. Chem. **54**, 3453 (1976).
[10] A. J. Eastal und C. A. Angell, J. Phys. Chem. **74**, 3992 (1970).
[11] D. Cook, Can. J. Chem. **39**, 2009 (1961).
[12] CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC-Press, Boca Raton – Florida, 69. Auflage (1988–1989).
[13] P. F. Trowbridge und O. C. Diehl, J. Am. Chem. Soc. **19**, 568 (1897).
[14] C. A. Angell, I. M. Hodge und P. A. Cheeseman, in J. P. Pemsler (Herausg.): International Symposium on Molten Salt, S. 138, Proceedings, Washington D. C. (1976).
[15] L. F. Audrieth, A. Long und R. E. Edwards, J. Am. Chem. Soc. **58**, 428 (1936).
[16] J. W. Shuppert und C. A. Angell, J. Chem. Phys. **67**, 3050 (1977).
[17] G. Seemann, Diplomarbeit Universität Frankfurt/M. (1984).
[18] F. Kaufler und E. Kunz, Ber. **42**, 385 (1909).
[19] F. Ephraim, Ber. **47**, 1841 (1914).