

**Phasendiagramme von Systemen,
bestehend aus Aluminiumhalogeniden und
Pyridinium-hydrohalogeniden, II
Das Phasendiagramm des Systems
Aluminiumbromid–Pyridiniumbromid**

Phase Diagrams of Aluminium
Halide–Pyridinium Halide Systems, II
Determination of the Phase Diagram
Aluminiumbromide–Pyridiniumbromide

Gerd Seemann** und Karl Hensen*

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

Z. Naturforsch. **42b**, 1052–1053 (1987);
eingegangen am 23. März 1987

Aluminiumbromide, Pyridiniumbromide,
Phase Diagram

A phase equilibrium study of the system aluminiumbromide and pyridiniumbromide has been carried out. The phase diagram of the system indicates the existence of three congruently melting compounds of the molar ratio $\text{AlBr}_3/\text{PyHBr}$ 1:1, 1:3, 2:3 and one incongruently melting compound of the molar ratio 1:2 and is therefore similar to the $\text{AlCl}_3\text{–PyHCl}$ system [1].

Einleitung

Salzschmelzen finden seit langem breite industrielle Anwendung. Mit ihnen assoziiert man den Einsatz hoher Temperaturen. In jüngerer Zeit hat die Erforschung von Salzschmelzen, die sich bereits bei Raumtemperatur verflüssigen, die Hoffnung auf zahlreiche neue Anwendungen geweckt. Es seien hier nur der Einsatz als Elektrolyt in Batterien und Brennstoffzellen [2, 3], der Einsatz zur Speicherung oder zur Abführung von Wärme, die Verwendung in photoelektrochemischen Zellen [4–8] sowie die Verwendung zur Extraktion von Metallen aus ihren Erzen genannt [9]. Im wesentlichen hat sich das Interesse drei Typen von Schmelzen zugewandt: den Chlorocupraten, den Tetraalkylboraten und den Halogenoaluminaten. Es wurde bereits in einigen Übersichtsartikeln über die Fortschritte auf diesen Gebieten berichtet [9–12]. Auf dem Gebiet der Halogenoaluminat sind die Systeme bestehend aus Aluminiumhalogeniden im Gemisch mit Pyridinium-

halogeniden Gegenstand unseres Interesses. So konnte bereits an dieser Stelle [1] über die Verbindungsbildungen im System $\text{AlCl}_3\text{–PyHCl}$ berichtet werden. In einer weiteren Veröffentlichung wird die Struktur des 2:3-Addukts als Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse vorgestellt [13]. Die Gleichgewichtsdiagramme der hier besprochenen Systeme sind zumeist nicht bekannt oder mit größter Vorsicht zu bewerten, wie etwa das Phasendiagramm des Systems Aluminiumchlorid–1-Methyl-2-ethylimidazoliumchlorid [12], in dem Landers, Stech und Wilkes eine bislang unbekannt Verbindungslinie von Schmelz- und Glasumwandlungspunkten vorstellen, eventuell gemessene Eutektika jedoch nicht angeben. Auch Analogieschlüsse, wie sie von Angell und Shuppert [14] im Falle des Systems $\text{AlCl}_3\text{–PyHCl}$ in Anlehnung an das bekannte System $\text{AlCl}_3\text{–1-MePyHCl}$ [15] gezogen wurden (es existieren hier nur eine 1:1- und eine 1:2-Verbindung), sind für das Verständnis der Chemie dieser Systeme nur beschränkt hilfreich. Aus diesem Grunde haben wir begonnen, eine Auswahl dieser Systeme mit Hilfe der Thermoanalyse zu untersuchen und werden die Ergebnisse in Kürze mitteilen.

Experimenteller Teil

Aluminiumbromid der Fa. Janssen (wasserfrei, >98%) wurde durch Destillation unter Argon in einer geschlossenen Glasapparatur gereinigt. Das Pyridiniumbromid wurde analog der Methode von Audrieth, Long und Edwards [16] dargestellt, aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum über Phosphor(V)-oxid getrocknet. Die Stoffe wurden in einem trockenen Handschuhkasten in einer Argonatmosphäre gehandhabt und für die Messungen vorbereitet. Die Messungen erfolgten in einer speziell entwickelten Druck-Apparatur, die in ihrer Bauweise eine Sublimation bzw. Verdampfung weitestgehend verhindert [17].

Ergebnisse und Diskussion

Aus unseren Messungen ergibt sich das in Abb. 1 dargestellte Phasendiagramm des Systems $\text{AlBr}_3\text{–PyHBr}$. Den Kurvenmaxima bei den Molenbrüchen 0,25, 0,4 und 0,5 können Verbindungen von AlBr_3 mit PyHBr in den Molverhältnissen 1:3, 2:3 und 1:1 zugeordnet werden. Der Verlauf des Kurvenastes vom Molenbruch 0,31 bis 0,4 zeigt den Fall einer inkongruent schmelzenden Verbindung von AlBr_3 mit PyHBr im Molverhältnis 1:2. Wir finden also eine mit dem System $\text{AlCl}_3\text{–PyHCl}$ [1] vergleichbare Situation vor.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl Hensen.
** Vorveröffentlichung aus der Dissertation.

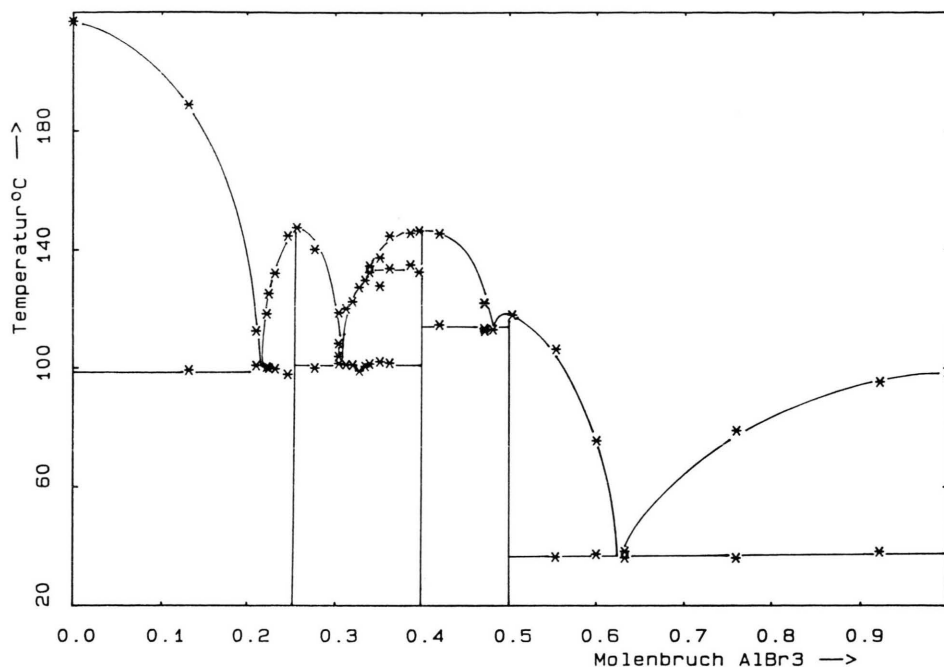


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems $\text{AlBr}_3 + \text{PyHBr}$. Den Maxima können drei kongruent schmelzende Verbindungen in den Molverhältnissen 1:3, 2:3 und 1:1 zugeordnet werden. Zusätzlich zeigt der Kurvenast vom Molenbruch 0,31 bis 0,4 die Existenz einer inkongruent schmelzenden Verbindung im Molverhältnis 1:2 an.

- [1] G. Seemann und K. Hensen, *Z. Naturforsch.* **41b**, 665 (1986).
- [2] L. A. King, A. D. Brown (Jr.) und F. H. Frayer, *Proc. Office of Aerospace Research (US Air Force) Applications Conf.*, Arlington, VA, Vol. 2, J1–J17, March 21, (1968), AD No. 666800.
- [3] R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi und C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1644 (1979).
- [4] P. Singh, K. Rajeshwar, J. DuBow und R. Job, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4676 (1980).
- [5] P. Singh, R. Singh, K. Rajeshwar und J. DuBow, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1145 (1981).
- [6] P. Singh und K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1724 (1981).
- [7] K. Rajeshwar, P. Singh und R. Thapar, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1750 (1981).
- [8] R. Thapar und K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 560 (1982).
- [9] H. L. Chum und R. A. Osteryoung, in D. Inman und D. G. Lovering (Herausg.): *Ionic Liquids*, Chapter 19, Plenum Publishing Co., New York, N. Y. (1981).
- [10] V. L. Reinsborough, *Rev. Pure Appl. Chem.* **18**, 281 (1968).
- [11] W. W. Porterfield und J. T. Yoke, *Advances in Chemistry Series*, No. 150, Chapter 10, American Chemical Society, Washington D. C. (1976).
- [12] C. L. Hussey, in G. Mamantov (Herausg.): *Molten Salt Chemistry*, Vol. 5, Plenum Press, New York, N. Y. (1983).
- [13] P. Pullmann und K. Hensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [14] C. A. Angell und J. W. Shuppert, *J. Phys. Chem.* **84**, 538 (1980).
- [15] 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).
- [16] L. F. Audrieth, A. Long und R. E. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 428 (1936).
- [17] G. Seemann, Diplomarbeit Universität Frankfurt/M. (1984).