

## 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  $\text{AlCl}_3/\text{PyHCl}$  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  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen am System  $\text{AlCl}_3$ - $\text{PyHCl}$  wurden bisher in Anlehnung an das Phasendiagramm des Systems  $\text{AlCl}_3$ -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  $\text{AlCl}_3$ -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  $\text{AlCl}_3$ - $\text{PyHCl}$  sollte durch die Aufnahme eines Phasendiagramms dieses Systems gewonnen werden.

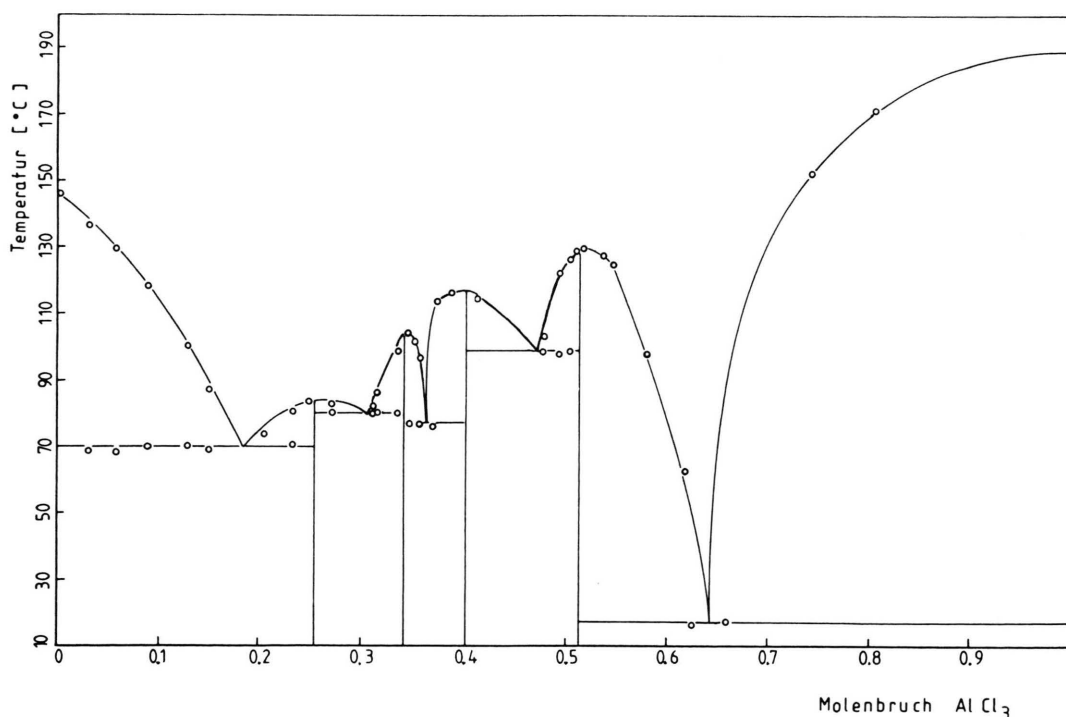


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems  $\text{AlCl}_3 + \text{PyHCl}$ . Den vier Maxima können kongruent schmelzende Verbindungen mit den Molverhältnissen 1:1, 1:2, 1:3 und 2:3 zugeordnet werden.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. K. Hensen.

### 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  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{PyHCl}$  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.
-