

Diese Reaktionen stellen innerkomplexe Verdrängungsreaktionen dar, wobei eine Carboxylgruppe des Y^{4-} aus der Koordinations-sphäre des Eisen(III) verdrängt wird.

Experimentelles

Zur Papierelektrophorese diente eine Apparatur nach Jokl [7] mit dem Träger FN 13 des VEB Spezialpapierwerk Niederschlag/Erzgeb. Die Versuchsdauer betrug 1 h bei 300 V. Zur Sichtbarmachung der Tüpfel wurden diese mit KSCN/HCl entwickelt. Die Meßwerte stellen Mittelwerte aus mindestens drei Messungen dar, weitere experimentelle Einzelheiten siehe [4].

Literatur

- [1] Korsse, J.; Pronk, L. A.; Emden, C.; Leurs, G.; Louwrier, P. W.: *Talanta* [London] **30** (1983) 1
- [2] Koch, S.: *Z. Chem.* **22** (1982) 317
- [3] Koch, S.; Ackermann, G.; Kubán, V.: *Z. Chem.* **18** (1978) 191
- [4] Koch, S.; Ackermann, G.: *Z. Chem.* **16** (1976) 237
- [5] Koch, S.; Ackermann, G.: *Z. anorg. allg. Chem.*, in Vorbereitung
- [6] Schwarzenbach, G.; Heller, J.: *Helv. chim. Acta* **34** (1951) 576
- [7] Jokl, V.: *Českoslov. Farmac.* **6** (1956) 593

Siegfried Koch und Gerhard Ackermann, Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie

eingegangen am 19. Juli 1984

ZCM 8108

Zur Darstellung eines 2/3-basischen Aluminiumchlorids

Die kürzlich mitgeteilten Ergebnisse der Umsetzung von Übergangstonerden mit Salzsäure in offenen und geschlossenen Reaktionsgefäßen [1], [2] zeigten, daß auf diesem Wege offenbar nur die Synthese von relativ chloridarmen bzw. hochbasischen Produkten möglich ist. Auf Grund der physikalisch begrenzten HCl-Konzentration in der Salzsäure besteht ohne weiteres keine Möglichkeit, das Chloridangebot zur Reaktion mit dem Ziel, chloridreichere Produkte herzustellen, zu erhöhen.

Der zunächst einzige Weg wäre, den HCl-Gasdruck im geschlossenen Gefäß durch Einleiten von komprimiertem HCl-Gas zu vergrößern. Vorhersehbare erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, insbesondere die Materialfrage, schlossen die Realisierung auf diesem Wege aus.

Aufbauend auf dem allgemeinen Prinzip, Reaktionen von thermisch aktivierten Festkörpern (Übergangstonerde) mit Salzsäure, sollte versucht werden, teilzersetztes Hexaquoaluminiumchlorid neben der Salzsäure als chloridliefenden Reaktanten einzusetzen.

Bekannt war [3], daß sich $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ bei 165°C in einer relativ gut definierten Stufe zu einer amorphen basischen Verbindung der ungefähren Bruttozusammensetzung $Al_2(OH)_5Cl$ thermisch zersetzen läßt. Da diese amorphe Verbindung relativ reaktionsträge ist, wurde von uns für die Umsetzung mit Salzsäure partiell zersetztes $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ verwendet. Die thermische Zersetzung geschah in einem Wirbelstromreaktor mit sehr kurzer Verweilzeit. Die partielle Zersetzung drückt sich durch einen Restanteil an kristallinem $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ von ≈ 26 bis 30% aus.

Das Zersetzungsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure bei 110°C und Normaldruck umgesetzt. In bezug auf das eingesetzte Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis existiert ein Ausbeuteoptimum an kristallinem basischem Chlorid ($\approx 3:10$). Geringere Flüssigkeitsmengen verringern den Umsatz, höhere begünstigen die Bildung von $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$. Zeitabhängige Untersuchungen zeigten, daß die Umsetzung unter Bewegen des viskosen Reaktionsgemisches schon nach 3 h beendet ist. Diese Beobachtungen, die Abhängigkeit des Umsatzes von der eingesetzten Flüssigkeitsmenge und die bemerkenswert große Reaktionsgeschwindigkeit, lassen vermuten, daß die Reaktion in diesem Falle unter Vermittlung der Lösungsphase abläuft. Das noch im ausreagierten Gemisch enthaltene $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ kann durch Waschen mit Ethanol entfernt werden. Das so gereinigte kristalline basische Aluminiumchlorid wurde mittels chemischer und röntgenographischer Ana-

lyse untersucht. Aus der Chlorid-, Aluminium- und Glühverlust-Bestimmung ergab sich eine Zusammensetzung von $Al_2O_3 \cdot 2,1 HCl \cdot 5,8 H_2O$, d.h. etwa $Al_2(OH)_5Cl_2 \cdot 5H_2O$. Das Diffraktogramm zeigt scharfe und gut getrennte Interferenzen.

Sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die d -Werte der Röntgenuntersuchung stimmen mit dem in [4] als Cl_{2-4} bezeichneten Produkt überein, obwohl der Syntheseweg ein anderer war. Aus konz. basischer Aluminiumsalzlösung wurde bei höheren Temperaturen (100°C bis 120°C) das basische Salz hydrolytisch gefällt (Reaktionsdauer minimal 24 h).

In [5] wird eine monokline Kristallstruktur vorgeschlagen. Jedoch wie bei den höher basischen Al-Chloriden [1] ist eine tetragonale Indizierung mit den Gitterparametern

$$a_0 = (1,951 \pm 0,005) \text{ nm} \quad c_0 = (1,877 \pm 0,005) \text{ nm}$$

möglich.

Das von uns hergestellte basische Salz ist bei 25°C in Wasser auffallend leicht löslich. Gegenüber den in [1] beschriebenen basischen Al-Chloriden ist die erhöhte Löslichkeit eng mit dem höheren Chloridgehalt verbunden. Es lassen sich auf diesem Wege relativ einfach basische Salze und deren Lösungen herstellen und technisch nutzen [6]. Die Analyse des thermischen Abbaus mittels Derivatographie zeigt, daß die thermische Zersetzung in einem langgezogenen Temperaturintervall beginnend bei etwa 90°C ohne Auftreten markanter Stufen abläuft. Ein bemerkenswertes Verhalten gegenüber H_2O -Dampf, wie es in [2] für die hochbasischen Salze beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden. Die Festkörper-HNMR zeigte die in [2] beschriebenen Besonderheiten nicht, so daß kein Intercalationswasser vorliegt [7].

Literatur

- [1] Brand, P.; Seltmann, U.: *Z. anorg. allg. Chem.* **502** (1983) 123
- [2] Brand, P.; Seltmann, U.; Müller, D.; Büchner, U.: *Z. anorg. allg. Chem.* **502** (1983) 132
- [3] Petzold, D.; Naumann, R.: *Freiberger Forsch.-H., Reihe A* **616** (1979) 75
- [4] Breuil, H.: *Ann. Chim.* **10** (1965) 467
- [5] JCPDS 1977, File-Nr. 27-12
- [6] DD-WP: CO 1F/244 7088, Brand, P., u.a.
- [7] Müller, D.: persönliche Mitteilung

Paul Brand, Klaus Bohmhammel und Hannelore Friedrich, Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie, WB Analytische und Physikalische Chemie

eingegangen am 25. Juli 1984

ZCM 8111

Zur Methanolyse von Tetraamidophosphoniumchlorid und Triamidophosphazotriamidophosphoniumchlorid

Tetraamidophosphoniumchlorid, $[P(NH_2)_4]Cl$, löst sich in kaltem Methanol nur wenig. Wird es in Methanol aufgeschlämmt und bis auf etwa 60°C erwärmt, setzt sofort eine mitunter sehr stürmisch verlaufende exotherme Reaktion ein, und es entweichen, gaschromatographisch nachweisbar, Ammoniak und Methylamin. Dabei bildet sich eine klare Lösung, aus der beim Abdampfen des Methanols unter stark vermindertem Druck bei Raumtemperatur ein Gemisch von Ammoniumchlorid und Triamidophosphazotriamidophosphoniumchlorid kristallisiert. In der viskosen Mutterlauge werden neben Amidophosphorsäuredimethylester und Phosphorsäuretrimethylester als Hauptprodukte Diamidophosphorsäuremethylester, Triamidophosphorsäure und Phosphorsäuredimethylester ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Daraus geht hervor, daß beim Auflösen von Tetraamidophosphoniumchlorid in heißem Methanol gemäß

