

Koordinationsverbindungen von organischen Oxosubstanzen, XXVII

Thermisches Verhalten der Aluminiumtartratverbindungen

Von V. FREI

Inhaltsübersicht

Das Studium mit Hilfe von Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse der in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ hergestellten Aluminiumtartratverbindungen bestätigte die chemische Individualität dieser Stoffe und bewies die Entstehung von weniger hydratisierten und wasserfreien Stoffen der folgenden Zusammensetzung: $\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Al}_2\text{HT}(\text{SO}_4)_{1,5}$, Al_2TSO_4 , Al_4T_3 , AlH_3TSO_4 , $\text{AlH}_2\text{T}(\text{SO}_4)_{0,5}$, AlHT , NaAlT , $\text{Na}_2\text{AlTO}_{0,5}$, Na_3AlTO , $\text{NaAlH}_4\text{T}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaAlH_4T_2 , $\text{Na}_2\text{AlH}_3\text{T}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{AlH}_3\text{T}_2$, $\text{Na}_3\text{AlH}_2\text{T}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{AlH}_2\text{T}_2$, $\text{Na}_4\text{AlH}_4\text{T}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_4AlHT_2 , Na_5AlT_2 (T^{4-} ist das vierbasische Anion der Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6^{4-}$).

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir auf thermogravimetrischem und differentialthermoanalytischem Wege die in der oben erwähnten Arbeit¹⁾ hergestellten Aluminiumtartraverbindungen folgender Zusammensetzung: $\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{HT}(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{TSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_4\text{T}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlH}_3\text{TSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlH}_2\text{T}(\text{SO}_4)_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlHT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAlT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{AlTOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{AlT}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAlH}_4\text{T}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{AlH}_3\text{T}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{AlH}_2\text{T}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{AlHT}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{AlT}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Chemikalien und Methoden

Zur Verwendung kamen p. a. — reine, resp. reinste Chemikalien der Firma Lachema.

Die Bestimmung des Tartrat-, Aluminium-, Natrium-, Sulfat-, Wasser- und Karbonat-Gehalts erfolgte auf die gleiche Art wie in der bereits zitierten Veröffentlichung¹⁾.

Zur Anfertigung der Thermogramme diente eine im ehemaligen Institut für Hüttenkunde der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften in Prag konstruierte Waage²⁻⁴⁾,

¹⁾ V. FREI, Monatsh. Chem., im Druck.

²⁾ A. BLAŽEK, Hutnické listy (ČSSR) **12**, 1096 (1957).

³⁾ A. BLAŽEK u. J. HALOUSEK, Hutnické listy (ČSSR) **13**, 505 (1958).

⁴⁾ A. BLAŽEK u. J. HALOUSEK, Silikáty (ČSSR) **6**, 100 (1962).

die neben der thermogravimetrischen auch gleichzeitig differentialthermoanalytische Kurven aufzeichnet. Die programmierte Temperaturzunahme betrug $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bei einer Substanzwaage von 0,5 g. Der durchschnittliche Fehler betrug $\pm 3^{\circ}$ bei der Temperaturmessung und $\pm 0,3\%$ bei der Bestimmung des Gewichts.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1 beschreibt das Verhalten der einzelnen Präparate. Wenn beide Darstellungsmethoden¹⁾ Präparate gleicher Zusammensetzung lieferten, war auch das Wärmeverhalten dieser Präparate konform. Die auf thermogravimetrischem Wege ermittelte Zusammensetzung der dehydratisierten Produkte wurde durch Analyse bestätigt (sie sind wasserlöslich).

Das Wärmeverhalten der Weinsäure und ihrer für Vergleichszwecke notwendigen Natriumsalze wurde bereits untersucht⁵⁾, dasjenige des Aluminiumsulfats ist in der Tabelle angegeben. Zur Information: Weinsäure beginnt bei 180° stark endotherm, Natriumhydrogentartrat bei 210° schwach endotherm und Natriumtartrat bei 230° exotherm zu zerfallen. Das Monohydrat des Natriumhydrogentartrats fängt unter den gegebenen Bedingungen an, bei 80° Wasser abzuspalten und ist bei 150° wasserfrei. Das Dihydrat des Natriumtartrats geht bei einer Temperatur von 50° bis 130° in das Monohydrat über, das schon bei 150° dehydratisiert. Die Dehydrationsvorgänge sind endotherm.

Die thermogravimetrischen Kurven wiesen größtenteils nicht ganz vollkommene Verzögerungen auf; aus diesem Grunde kann die entsprechende Zusammensetzung in der Regel nur mit einer Genauigkeit von 0,5 bzw. 1% abgelesen werden. Die Endprodukte der Zerfallsprozesse bestehen je nach der Zusammensetzung des Präparates entweder aus Aluminiumoxyd, Natriumaluminat oder dessen Gemisch mit Natriumkarbonat [vgl. ⁶⁾].

Präparate, die gleichzeitig eine Sulfat- und eine Tartratgruppe enthielten, erhöhten bei einer Temperatur von 460° bis 480° ihr Gewicht in der Größenordnung von einigen Prozenten. Durch Reduktion der organischen Komponente entstand offenbar Aluminiumsulfid, das sich bei Luftwirkung dann zum Sulfat zurückoxidieren ließ. Verkohlte, Sulfat enthaltende Aluminiumtartratpräparate setzen mit Chlorwasserstoffsäure merkliche Mengen Schwefelwasserstoff frei.

Das Verhalten der übrigen in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ studierten Präparate zeigte, daß es sich um ein Gemisch der bereits erwähnten¹⁾ Zusammensetzung handelte. Temperatur und Art der Effekte stimmten in beiden Thermogrammkurven mit dem Verhalten der aufgeführten einfacheren Stoffe überein; in welchem Maße die einzelnen von ihnen vertreten waren, ließ sich nicht mit genügender Genauigkeit feststellen; dies geht aus der analytischen Zusammensetzung der zur Diskussion stehenden Gemische hervor. — Aluminiumhydroxid, das Wasser in einer breiten undeutlichen thermogravimetrischen Welle freisetzte, konnte aus dem Wärmeverhalten in den Gemischen nicht eindeutig nachgewiesen werden. Seine Gegenwart ist jedoch aus dem chemischen Verhalten der betreffenden Präparate zu erkennen, da es der einzige unlösliche Stoff im ganzen untersuchten System ist.

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung zeigen die eindeutige Abhängigkeit der zunehmenden Zersetzungswärme der Tartratkomponente von der sinkenden positiven und steigenden negativen Ladung des Komplexeilchens auf. Gleichzeitig ändert sich auch die

⁵⁾ V. FREI u. V. ČASLAVSKÁ, Chemické zvesti **16**, 794 (1962).

⁶⁾ V. FREI u. V. ČASLAVSKÁ, Chemiker Ztg. **89**, 399 (1965).

Tabelle 1

Wärmeverhalten der studierten Präparate
(Thermogravimetrie GTA, Differentialthermoanalyse DTA)

Temperatur	Effekt auf der GTA, DTA Kurve	Abnahme %	Zusammensetzung
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
70°	Beginn des Endoeffektes		
200°	Anzeichen der Verzögerung	31,5%	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
200°	Ende des Endoeffektes		
Bei höheren Temperaturen schreitet der fast neutrale Verlust des Wasserrestes fort, schon mit dem Verlust eines Teiles der Oxyden des Schwefels (es mischen sich offenbar der Endoeffekt der Dehydratation und der Etxoeffekt des Zerfalls.			
400° bis 600°	Beginn der Verzögerung es tritt kein weiterer Zerfall ein	48,5%	$\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$
$\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
70°	Beginn des Endoeffektes		
145°	Anzeichen der Verzögerung	14%	$\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
145°	Ende des 1. Endoeffektes Beginn des 2. scharfen Endoeffektes		
185°	Anzeichen der Verzögerung	21%	$\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2$
185°	Ende des 2. Endoeffektes Beginn des 3. ausgeprägten regelmäßigen Exoeffektes		
$\text{Al}_2\text{HT}(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{Al}_2\text{HT}(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
70°	Beginn des Endoeffektes		
260°	Anzeichen der Verzögerung	24,5%	$\text{Al}_2\text{HT}(\text{SO}_4)_{1,5}$
260°	Ende des Endoeffektes Beginn des Exoeffektes		
$\text{Al}_2\text{TSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{Al}_2\text{TSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
70°	Beginn des Endoeffektes		
310°	Anzeichen der Verzögerung	26,5%	Al_2TSO_4
310°	Ende des Endoeffektes, Beginn des Exoeffektes		
$\text{Al}_4\text{T}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$			
40°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{Al}_4\text{T}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
40°	Beginn des Endoeffektes		
220°	Anzeichen der Verzögerung	28,2%	Al_4T_3
220°	Ende des Endoeffektes Beginn des mächtigen Exoeffektes		

Tabelle 1 Fortsetzung

Temperatur	Effekt auf der GTA, DTA Kurve	Abnahme %	Zusammensetzung
$\text{AlH}_3\text{TSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{AlH}_3\text{TSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
70°	Beginn des Endoeffektes		
185°	Anzeichen der Verzögerung	16,5%	AlH_3TSO_4
185°	Ende des Endoeffektes Beginn des Exoeffektes		
$\text{AlH}_2\text{T}(\text{SO}_4)_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
90°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{AlH}_2\text{T}(\text{SO}_4)_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
90°	Beginn des Endoeffektes		
200°	Ende des 1. Endoeffektes Beginn des 2. Endoeffektes		
240°	Anzeichen der Verzögerung	19%	$\text{AlH}_2\text{T}(\text{SO}_4)_{0,5}$
240°	Ende des 2. Endoeffektes Beginn des Exoeffektes		
$\text{AlHT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{AlHT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
70°	Beginn des starken Endoeffektes		
240°	Anzeichen der Verzögerung	24%	AlHT
240°	Ende des Endoeffektes, Beginn des Exoeffektes		
$\text{NaAlT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{NaAlT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
70°	Beginn des starken Endoeffektes		
310°	Anzeichen der Verzögerung	21%	NaAlT
310°	Ende des Endoeffektes, Beginn des mächtigen Exoeffektes		
$\text{Na}_2\text{AlTOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
80°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{Na}_2\text{AlTOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
80°	Beginn des Endoeffektes		
335°	Anzeichen der Verzögerung	16%	$\text{Na}_2\text{AlTO}_{0,5}$
335°	Ende des Endoeffektes, Beginn des scharfen Exoeffektes		
$\text{Na}_3\text{AlT}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{Na}_3\text{AlT}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
70°	Beginn des Endoeffektes		
360°	Anzeichen der Verzögerung	17,5%	Na_3AlTO
360°	Ende des Endoeffektes Beginn des starken Exoeffektes		

Tabelle 1 Fortsetzung

Temperatur	Effekt auf der GTA, DTA Kurve	Abnahme %	Zusammensetzung
NaAlH₄T₂ · 3H₂O			
85°	Beginn der Dehydratation	0%	NaAlH ₄ T ₂ · 3H ₂ O
85°	Beginn des Endoeffektes		
210°	Anzeichen der Verzögerung	9%	NaAlH ₄ T ₂ · H ₂ O
210°	Ende des 1. Endoeffektes		
	Beginn des 2. Endoeffektes		
240°	Beschleunigung des Zerfalls	13,5%	NaAlH ₄ T ₂
240°	Ende des Endoeffektes, Beginn des Exoeffektes		
315°	Anzeichen der Verzögerung	cca 50%	NaAlT + C
315°	Ende der 1. Exoeffektes		
	Beginn des 2. wesentlich stärkeren Exoeffektes		
Na₂AlH₃T₂ · 4H₂O			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	Na ₂ AlH ₃ T ₂ · 4H ₂ O
70°	Beginn des Endoeffektes		
220°	Anzeichen der Verzögerung	12%	Na ₂ AlH ₃ T ₂ · H ₂ O
220°	Ende des 1. Endoeffektes		
	Beginn des 2. Endoeffektes		
270°	Anzeichen der Verzögerung	16,5%	Na ₂ AlH ₃ T ₂
270°	Ende des Endoeffektes, Beginn des Exoeffektes		
340°	Anzeichen der Verzögerung	cca 35%	Na ₂ AlT _{0,5} + C
340°	Ende des 1. Exoeffektes		
	Beginn des 2. bedeutend kräftigeren Exoeffektes		
Na₃AlH₂T₂ · 4H₂O			
80°	Beginn der Dehydratation	0%	Na ₃ AlH ₂ T ₂ · 4H ₂ O
80°	Beginn des Endoeffektes		
240°	Ende des 1. Endoeffektes	11,5%	Na ₃ AlH ₂ T ₂ · H ₂ O
	Beginn des 2. Endoeffektes		
240°	Anzeichen der Verzögerung		
310°	Anzeichen der Verzögerung	15,5%	Na ₃ AlH ₂ T ₂
310°	Ende des Endoeffektes, Beginn des Exoeffektes		
Na₄AlHT₂ · 5H₂O			
70°	Beginn der Dehydratation	0%	Na ₄ AlHT ₂ · 5H ₂ O
70°	Beginn des Endoeffektes		
250°	Anzeichen der Verzögerung	14,5%	Na ₄ AlHT ₂ · H ₂ O
250°	Ende des 1. Endoeffektes		
	Beginn des 2. Endoeffektes		
320°	Anzeichen der Verzögerung	18%	Na ₄ AlHT ₂
320°	Ende des Endoeffektes		
	Beginn des scharfen Exoeffektes		

Tabelle 1 Fortsetzung

Temperatur	Effekt auf der GTA, DTA Kurve	Abnahme %	Zusammensetzung
$\text{Na}_5\text{AlT}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
80°	Beginn der Dehydratation	0%	$\text{Na}_5\text{AlT}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
80°	Beginn des Endoeffektes		
370°	Anzeichen der Verzögerung	14,0%	Na_5AlT_2
370°	Ende des Endoeffektes		
	Beginn des scharfen Exoeffektes		

Wärmetönung der Zerfalls von endotherm zu exotherm. Mit Ausnahme des ersten Gliedes der Reihe der Aluminiumditartrat- und der Aluminiumtartratverbindungen ist die Zerfallswärme merklich höher als bei dem beständigsten einfachen Tartrat (dem neutralen Natriumtartrat). Bei den letzten Gliedern der Aluminiumtartrat- und der Aluminiumditartratreihe erreicht sie 370°C [bei den analogen Borverbindungen⁷⁾ sogar 420°C].

Es wäre interessant zu ermitteln, ob eine derartige Wandlung der Temperaturbeständigkeit des Liganden in den acidobasischen Reihen der Komplexe eine allgemeine Erscheinung ist. Acidobasischen Komplexreihen wird aber einstweilen nur selten auf den Grund gegangen. Die Forschung beschäftigt sich zumeist nur mit konsekutiven Reihen, wo die Verhältniszahl der Zentralionen und Liganden variiert. Vorläufig fehlen quantitative Angaben über ihr Temperaturverhalten.

Eine sehr auffallende Erscheinung zeigt sich noch ausgeprägter beim Bor⁷⁾ sowie auch bei einigen Elementen, deren Tartratkomplexe wir studierten. In einem Fall ist der differenzierte thermische Zerfall der beiden Tartratreste in einigen Ditartratkomplexen gekennzeichnet. Wir konzentrierten uns auf den Nachweis, daß die vorübergehend entstehenden, mit Kohlenstoffresten aus dem Zerfall des zweiten Tartrats verunreinigten Produkte Monotartratkomplexe sind und vermuten, daß wir dies als nachgewiesen ansehen können. Analysen, Debyeogramme und infrarote Spektren dieser Produkte wie auch die Temperatur und die Wärmetönung ihres weiteren Zerfalls stimmen überein.

Diese Erscheinung ist also ein thermisches Analogon im festen Zustand zur BJERRUMschen⁸⁾ Regel von der Konsekutivität des Absinkens der Gleichgewichtsbeständigkeit von Komplexen in einer Lösung mit zunehmender Ligandenanzahl in der Reihe BA , BA_2 , ..., BA_n , das auch für die Lösungen der untersuchten Tartratkomplexe⁹⁻¹¹⁾ gilt. Ähnliche Reihen der sinkenden Beständigkeit sind bisher im festen Zustand nur bei reversiblen Zerfallsprozessen bekannt (z. B. bei Ammoniakaten und Hydraten wächst die Spannung des Liganden über die Verbindung mit der Anzahl der koordinierten Liganden). In unserem Falle geht es aber um einen irreversiblen Vorgang, verbunden mit dem gänzlichen Zerfall des Liganden. Der stabilisierende Einfluß der Koordinationsfestigkeit auf die Beständigkeit des

⁷⁾ A. USTYANOVICHOVÁ u. V. FREI, J. neorg. chimii (USSR) **9**, 251 (1964).

⁸⁾ J. BJERRUM, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Copenhagen 1941.

⁹⁾ V. FREI, Coll. Czech. Chem. Comm., im Druck.

¹⁰⁾ V. FREI u. J. LOUB, Z. physik. Chem. (Leipzig) **222**, 249 (1963).

¹¹⁾ V. FREI u. A. ŠOLCOVÁ, Coll. Czech. Chem. Comm. **30**, 961 (1965).

Liganden wurde (wie es scheint) bisher in der Literatur nicht untersucht, zum Unterschied zu dem bekannten Einfluß der Koordination auf einige Eigenschaften — hauptsächlich die Beständigkeit der extremsten Valenzstufen — der Zentralionen.

Frau V. ČÁSLAVSKÁ Csc. danke ich für die Herstellung eines Teiles der Thermogramme.

Prag, Institut für anorganische Chemie der Karls-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1966.