

UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCHEN ZERSETZUNG VON ALUMINIUMCHLORIDHEXAHYDRAT UNTER DYNAMISCHEN UND QUASIISSOTHERMEN BEDINGUNGEN

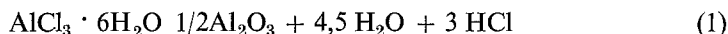
NAUMANN R., PETZOLD D., PAULIK F.* und PAULIK J.*

Bergakademie Freiberg, Section Chemie, Freiberg, DDR; Institut für allgemeine und analytische Chemie, Technische Universität, Budapest, Ungarn

(Eingegangen am 25. September, 1977.)

The decomposition of aluminium chloride hexahydrate was examined by differential thermal analysis and thermogravimetry in combination with evolved gas analysis. The examinations were carried out by means of a Q-Derivatograph. It was found that in the course of the decomposition reaction the compound transformed into aluminium oxide through the formation of basic aluminium chloride as intermediate. Comparison of the curves obtained under dynamic and quasi-isothermal heating conditions showed that the formation of the above intermediate could be observed only under quasi-isothermal heating conditions.

Die thermische Zersetzung des Aluminiumchloridhexahydrats nach der Bruttogleichung:



wurde in der Literatur unter Anwendung verschiedener Methoden, wie Differentialthermoanalyse, Thermogravimetrie, Thermoröntgen und IR-Spektroskopie untersucht. Drobot und Khazanov [1] und Drobot und Mitarb. [2] fanden, daß die Zersetzung im Temperaturbereich von 80° bis 500° unter gleichzeitiger Abgabe von Chlorwasserstoff und Wasser abläuft, wobei amorphes Aluminiumoxid gebildet wird. Die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit liegt bei 160°. Nach Sato und Mitarb. [3] wird ein endothermer DTA-Peak bei 240° und eine breite Schulter mit der mittleren Temperatur von 275° beobachtet, die auf die Dehydratation des $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und die Entfernung von Chlor zurückgeführt werden. Die bereits bekannten Ergebnisse wurden erhalten, indem das Aluminiumchloridhexahydrat stufenweise [1, 2] oder kontinuierlich [1–3] erwärmt wurde.

Ziel vorliegender Arbeit ist der Vergleich des thermischen Abbaus von Aluminiumchloridhexahydrat unter konventionell dynamischen und quasiisothermen Aufheizbedingungen [4].

Experimentelles

Der Zersetzungsverlauf wurde thermogravimetrisch (TG) bei Variation der Tiegeform und simultaner Analyse der freigesetzten gasförmigen Zersetzungsprodukte durch Thermogastitration (TGT), eine EGA-Arbeitsmethode, unter

Einsatz eines Thermoanalysators Typ Derivatograph-Q in Kombination mit einem Gasitrimeter [5, 6] verfolgt.

Gegenüber den Verhältnissen unter dynamischen Aufheizbedingungen erfolgt bei quasiisothermer Heizregelung [5] im Reaktionsgebiet die Masseabgabe mit konstanter, um etwa zwei Größenordnungen niedrigerer Geschwindigkeit. Bei Einsatz eines Labyrinthtiegels reagiert die Substanz unter einer »selbst erzeugten« Atmosphäre, in der die Partialdrücke der gasförmigen Zersetzungsprodukte im Reaktionsschritt konstant bleiben (quasiisobar), wodurch eine Annäherung an Gleichgewichtsbedingungen erreicht wird [5].

Zur thermogastitrimetrischen Bestimmung (TGT) wird der während der Zersetzung freigesetzte Chlorwasserstoff ständig mittels N_2 -Trärgas in ein Absorptionsgefäß überführt und kontinuierlich unter potentiometrischer Endpunktkontrolle mit 0.1 *m* NaOH automatisch neutralisiert, wobei gleichzeitig eine Registrierung des Verbrauchs an Maßlösung in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Zeit erfolgt (vgl. Abb. 3 und 4 Kurven 5–8). Die während der Zersetzung abgespaltene Menge an Wasser ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtmasseabgabe (TG) und Abgabe an Chlorwasserstoff (TGT).

Die Ultrarotuntersuchungen wurden mit dem Spektrometer von Typ UR 20, die Röntgenaufnahmen mit dem Horizontalgoniometer Typ HZG 3 durchgeführt.

Formelreines Aluminiumchloridhexahydrat wurde durch doppeltes Umkristallisieren von analysenreiner Substanz aus bidestilliertem Wasser und Fällen mit gasförmigem HCl erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 ist die derivatographische Aufnahme des $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ unter dynamischen Heizbedingungen dargestellt. Es ist ersichtlich, daß bei Anwendung dieser Methode nur eine Zersetzungsstufe auftritt. Bei 500° sind 95% der Theorie unter Bildung von röntgenamorphem Al_2O_3 umgesetzt.

Abb. 2 zeigt den Temperaturbereich zwischen 500° und 1200° eines bei 500° vorzersetzten Materials. Im Bereich von 800° erfolgt die exotherme Umwandlung des amorphen Al_2O_3 zu $\gamma-Al_2O_3$, wobei die Restzersetzung des Ausgangsproduktes stattfindet und bei ca. 1130° die des γ - bzw. $\kappa \cdot Al_2O_3$ zu $\alpha-Al_2O_3$.

Abb. 3 zeigt die thermogravimetrischen Kurven bei Variation der Tiegelform. Es wird deutlich, daß bei Variation der Tiegel von Tellertiegel, offener Tiegel, bedeckter Tiegel, Labyrinthtiegel der Zersetzungsablauf nach höheren Temperaturen verschoben wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in der Umgebung der Probe in gleicher Reihenfolge der Partialdruck der gasförmigen Produkte HCl und H_2O erhöht wird. Für den Labyrinthtiegel ist er dem unter Meßbedingungen herrschenden Außendruck von ca. 1 at identisch. Der qualitativ gefundene Einfluß des Zersetzungsdruckes auf die Temperatur steht nach Gleichung 1 in Überein-

stimmung mit dem nach der van't Hoff'schen Reaktionsisobare erwarteten Verlauf. Die Kurven 5–8 zeigen die Abspaltung des HCl.

Abb. 4 zeigt die unter quasi-isothermen Heizbedingungen erhaltenen Ergebnisse. Unter diesen Bedingungen werden zwei Zersetzungsschritte bei Abbau des Alumi-

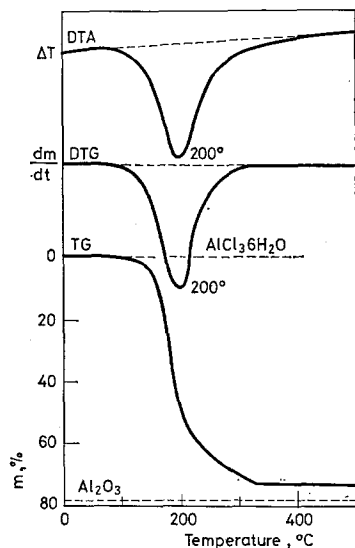


Abb. 1. TG, DTG und DTA-Kurven von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (offener Tiegel, Heizprogramm $5^{\circ}/\text{min}$, Probenmasse 241 mg, Stickstoffatmosphäre)

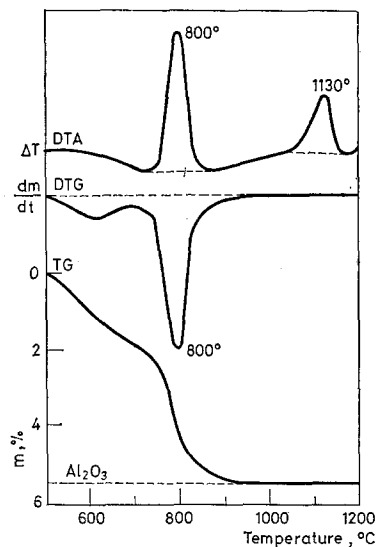


Abb. 2. TG, DTG und DTA-Kurven von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorzersetzt bei 500° (offener Tiegel, Heizprogramm $7.5^{\circ}/\text{min}$, Probenmasse 197 mg, Stickstoffatmosphäre)

niumchloridhexahydrats deutlich. Die definiertesten Verhältnisse liegen im Labyrinthtiegel vor, wo neben den konstanten Wärmeverhältnissen die Bedingungen für die gasförmigen Zersetzungskomponenten $p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{HCl}} = 1 \text{ at.}$ gilt. Bei Verminderung dieser Partialdrücke infolge Variation der Tiegelart wird die Zerset-

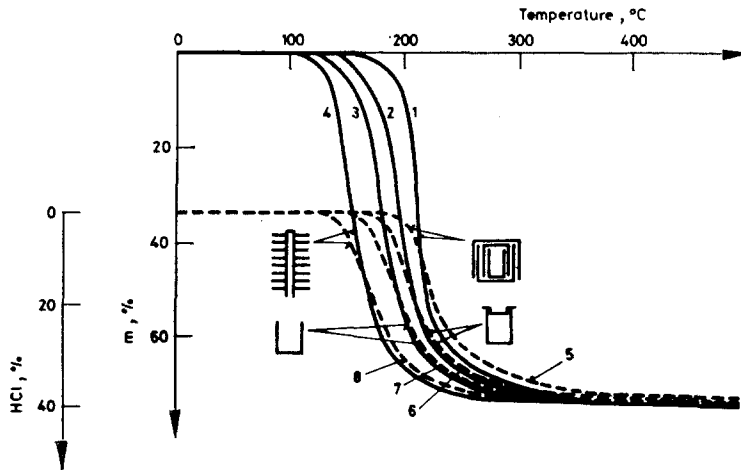


Abb. 3. TG-Kurven (1 bis 4) und EGA-Kurven (5 bis 8) erhalten mit dynamischem Heizprogramm bei Variation der Tiegel: Labyrinth (1, 5), Tiegel mit Deckel (2, 6), Tiegel ohne Deckel (3, 7), Tellertiegel (4, 8). Heizprogramm $5^\circ/\text{min}$, Probenmasse 85 mg, Stickstoffatmosphäre

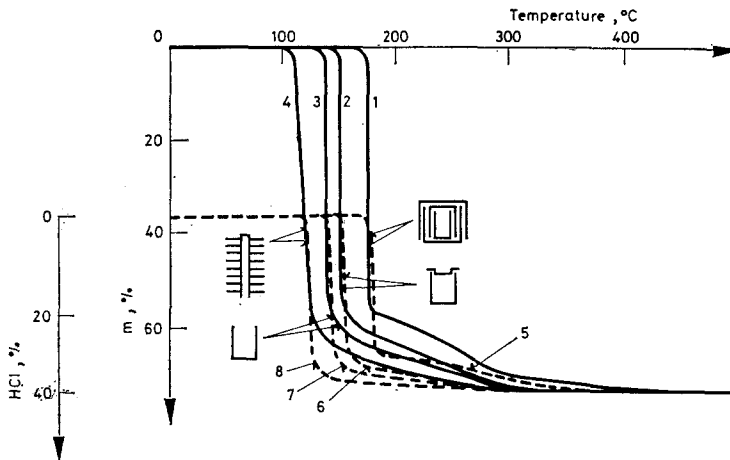


Abb. 4. TG-Kurven (1 bis 4) und EGA-Kurven (5 bis 8) erhalten mit quasiisothermem Heizprogramm bei Variation der Tiegel: Labyrinth (1, 5), Tiegel mit Deckel (2, 6), Tiegel ohne Deckel (3, 7), Tellertiegel (4, 8). Probenmasse 85 mg, Stickstoffatmosphäre

zungs-reaktion wie unter dynamischen Heizbedingungen mit abnehmendem Partialdruck zu niederen Temperaturen verschoben. Mit gleicher Tendenz läuft die Reaktion in zunehmendem Masse uneinheitlich ab.

Aus den gleichzeitig erhaltenen EGA-Kurven in Abb. 3 und 4 lassen sich zu jedem Zeitpunkt der Reaktion die Zusammensetzung von Gas und Rückstand berechnen. Abb. 5 verdeutlicht, daß unter quasi-isothermen Bedingungen im

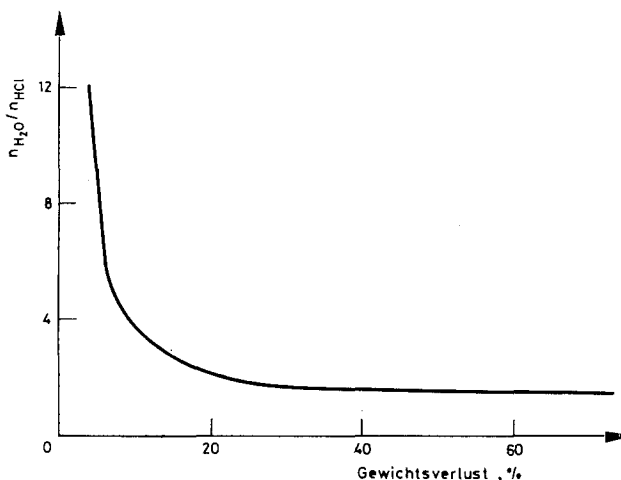
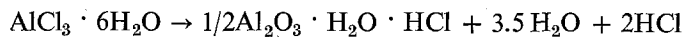


Abb. 5. Abhängigkeit des Molverhältnisses von Wasser und HCl im Zersetzungsgas von der Temperatur bei quasi-isothermem Heizprogramm im Labyrinthiegel

Labyrinthiegel das Molverhältnis von Wasser und HCl im Zersetzungsgas nicht entsprechend Gleichung (1) $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{HCl}} = 1.5$ beträgt, sondern, daß abhängig vom Ablauf der Reaktion bevorzugt Wasser abgespalten wird.

Abb. 6 zeigt die Zusammensetzung des Rückstandes unter Beachtung der möglichen Fehlerbreite. Im Gegensatz zu den unter dynamischen Bedingungen erhaltenen Ergebnissen wurde unter quasiisothermen Verhältnissen ein Zweistufenabbau des Ausgangsproduktes gefunden. Bei 175° erfolgt näherungsweise die Reaktion



und bei weiterer Temperatursteigerung bis ca. 800° die Zersetzung zu amorphem bzw. γ - Al_2O_3 . Die gefundene Zwischenstufe kann als basisches Aluminiumchlorid angesehen werden, welches auch näherungsweise als $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuliert werden könnte. Strukturelle Beweise existieren dafür bisher nicht. Die isolierte Substanz ist röntgenamorph und leicht löslich in verdünnten Säuren und Laugen. Die IR-Spektren, aufgenommen in Nujol und KBr zeigen gegenüber dem Spek-

trum des $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3] eine neue Bande bei 975 cm^{-1} . Die Bande bei 835 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden. Nach [3] soll es sich bei dieser Bande um eine Al–OH rocking-Schwingung handeln.

Unter quasi-isothermen Bedingungen (Abb. 4) erfolgt die thermische Zersetzung des $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bis zu einem Masseverlust von 55% mit konstanter Geschwindigkeit. Die Bildung der Zwischenverbindung läuft wärme kontrolliert ab, entsprechend einem Reaktionstyp nullter Ordnung. Dies wird verständlich, da die Reaktion bei einer konstanten Temperatur abläuft. Es ist interessant, daß bei dynami-

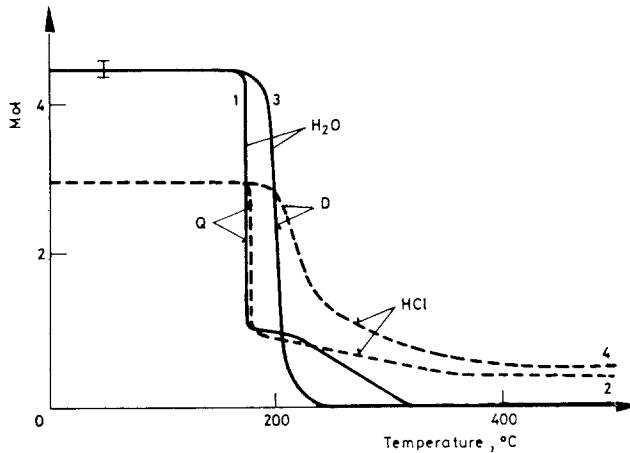


Abb. 6. Abhängigkeit des Gehaltes an HCl und Wasser im Rückstand (Start $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entspr. $1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ HCl} \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$ während der Zersetzung unter dynamischen und quasi-isothermen Bedingungen im Labyrinthiegel. (1 = $n_{\text{H}_2\text{O}}$, 2 = n_{HCl} Quasibedingungen), (3 = $n_{\text{H}_2\text{O}}$, 4 = n_{HCl} dyn. Bedingungen) I = Fehlerbreite

scher Aufheizung das $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ähnliche Abbaubedingungen herrschen, jedoch mit Fortschreiten der Reaktion infolge Inhomogenitäten von Temperatur und Zusammensetzung an den verschiedenen Bezirken, insgesamt nicht die Zwischenstufe erhalten wird.

Die Auftragung der TG-Messergebnisse nach Freeman und Caroll [7], der DTA-Daten nach Pilojan [8] und der DTG-Werte nach Krug [9] entsprechend für $n = 0$ in $v = -E/(RT + K)$ (v = Geschwindigkeit) ergeben lineare Abhängigkeiten bis zu Masseverlusten von ca. 50%. Für die hieraus errechneten Aktivierungsenergien werden in der oben genannten Reihenfolge Werte von 20.8 kcal/mol, 18.0 kcal/mol und 19.8 kcal/mol erhalten.

Literatur

1. N. M. DROBOT und E. I. KHAZANOV, *Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii, Khim i Khim. Tekhnol.*, 12 (1969) 379.
2. N. M. DROBOT, L. L. OKHAPKINA, und E. I. KASAKOVA, *Izv. Vysshikh Uchebn Zavedenii, Khim i Khim. Tekhnol.*, 14 (1971) 1453.
3. T. SATO, F. OZAWA, H. TERADA und S. IKOMA, *Proc. of 5th ICTA, Japan, 1977*, p. 269.
4. J. PAULIK und F. PAULIK, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 17.
5. F. PAULIK und J. PAULIK, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 253.
6. J. PAULIK und F. PAULIK, *Anal. Chim. Acta*, 67 (1973) 437.
7. E. S. FREEMAN und B. CAROLL, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
8. G. O. PILOJAN, J. D. RJABCIKOV und O. S. NOVIKOVA, *Nature, London*, 212 (1966) 1229.
9. D. KRUG, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 53.

RÉSUMÉ — La décomposition du chlorure d'aluminium hexahydraté a été étudiée par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie en association avec l'analyse des gaz, à l'aide d'un Derivatograph Q. La réaction de décomposition conduit à l'oxyde d'aluminium avec formation intermédiaire d'un chlorure basique d'aluminium. La comparaison des courbes obtenues en conditions dynamiques ou quasi-isothermes a montré que l'étape intermédiaire ne s'observe qu'en conditions quasi-isothermes.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Zersetzung des Aluminiumchloridhexahydrats wurde mit Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie in Kombination mit Thermogastitrimetrie unter Anwendung eines Q-Derivatographs untersucht. Es wurde gefunden, daß die Reaktion zu Aluminiumoxid über die Zwischenstufe eines basischen Aluminiumchlorids abläuft. Aus dem Vergleich der unter dynamischen und quasiisothermen Heizbedingungen erhaltenen Ergebnisse folgt, daß diese Zwischenstufe nur unter quasiisothermen Bedingungen beobachtbar ist.

Резюме — Авторы исследовали разложение гексагидрата хлористого алюминия с помощью термического анализа и термогравиметрии, комбинированных с термогазотитриметрией. Исследования были выполнены с помощью Q-derivатографа. Обнаружено, что во время реакции разложения соединение превращается в окись алюминия через образование промежуточного продукта основного хлорида алюминия. Сравнение кривых полученных соответственно при динамических и квази-изотермических нагревах, показало, что образование этого промежуточного соединения происходит только при квази-изотермических условиях нагрева.