

Zur Kenntnis des Aluminiumtrifluorides und seiner Hydrate

Von

Alfred Schmidt

Aus der chemischen Forschungsabteilung der Österreichische Stickstoffwerke A. G., Linz, Österreich; Leiter: Prof. Dr. F. Weinrotter

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Dezember 1966)

Es wird die Herstellung konzentrierter Aluminiumfluoridlösungen durch Umsetzung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit H_2SiF_6 und die Abscheidung des Aluminiumfluorides in Form verschiedener Hydrate aus dieser Lösung beschrieben. Die Hydrate, die je Mol AlF_3 9 Mol H_2O und 3,5 Mol H_2O enthalten, sowie ein neu identifiziertes Hydrat mit 5,5 Molen H_2O bilden eine zusammenhängende Reihe von aquo-Komplexen. Ein Hydrat mit 3 H_2O entsteht durch eine innere, irreversible Umlagerung der anderen Hydrate. Bei der Entwässerung des $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ entsteht als Zwischenstufe eine Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei der Entwässerung des $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ die Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Sowohl das $\text{AlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ als auch das $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ haben dieselbe Struktur wie das wasserfreie AlF_3 , das Wasser ist hierbei in den Hohlräumen des AlF_3 -Gitters eingebaut.

The preparation of concentrated solutions of aluminum fluoride from $\text{Al}(\text{OH})_3$ with H_2SiF_6 is described. Aluminum fluoride precipitates from these solutions as a hydrate. The hydrates $\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, and $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ as well as the newly identified hydrate $\text{AlF}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ give a continuous series of aquo-complexes. The hydrate $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ is formed in an internal, irreversible rearrangement of the other hydrates. Dehydration of $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ yields intermediately $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, while $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gives $\text{AlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. $\text{AlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ as well as $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ have the same structure as anhydrous AlF_3 . The H_2O is built-in in the cavities of the AlF_3 lattice.

In der Literatur sind eine Reihe von Aluminiumfluorid-Hydraten beschrieben, die Ansichten über deren Zusammensetzung gehen aber oft weit auseinander. Dazu kommt noch, daß meist nur Teilanalysen gemacht

wurden, daß aber gerade dadurch, wie *Fischer* und *Bock*¹ gezeigt haben, leicht größere Fehler entstehen können.

Allgemein wird angenommen, daß das bei Zimmertemp. stabile Hydrat $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sei. Es wird erhalten, wenn man eine AlF_3 -Lösung bei 100° kristallisieren läßt. Die Röntgenbeugungsdaten wurden von *Ehret* und *Frere*² angegeben.

Ein anderes Hydrat scheidet sich beim Kristallisieren einer AlF_3 -Lösung bei Temp. unterhalb 25°C ab. Es wird als $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bezeichnet und unterscheidet sich von $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ durch seine höhere Löslichkeit in Wasser, die etwa 4,2 Gew. % im Gegensatz zu 0,41 Gew. % der β -Modifikation beträgt, und durch sein Röntgendiagramm, das ebenfalls von *Ehret* und *Frere* angegeben wird. Die α -Modifikation ist instabil und lagert sich innerhalb eines Jahres in die β -Modifikation um.

Neben diesen beiden Hydraten wurde von *Yatlov* und *Pinayevskaja*³ ein weiteres Hydrat, $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$, beschrieben, das auch in einer unlöslichen α - und in einer löslichen β -Modifikation auftreten soll. Die α -Modifikation wird durch spontane Kristallisation einer AlF_3 -Lösung bei Raumtemp., die β -Modifikation durch Zugabe von Alkohol zu einer AlF_3 -Lösung erhalten, eine Methode die schon *Baud*⁴ angegeben hat.

Yatlov und *Pinayevskaja* sind der Ansicht, daß das lösliche $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ und das lösliche $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ identisch sind, die unlöslichen Formen der beiden Hydrate sich jedoch durch den Brechungsindex unterscheiden.

Außer diesen Hydraten ist noch ein $\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ von *Mazzucchelli*⁵ und von *Tosterud*⁵ beschrieben. Dieses Hydrat bildet sich durch Kristallisation einer AlF_3 -Lösung bei 0°C , ist bei Zimmertemp. instabil und geht dabei in das lösliche $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ über.

Weiters sind noch zwei wasserärmere Hydrate, das $\text{AlF}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und das $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, letzteres als Mineral Fluellit⁶, bekannt; für den Fluellit wird jedoch nach den neuesten Untersuchungen die Zusammensetzung $\text{AlF}_3 \cdot 1,33 \text{H}_2\text{O}$ angegeben⁷.

Die angegebenen Löslichkeiten der Hydrate betragen in Wasser maximal 1 bis 2 Gew. %; es ist aber allgemein bekannt, daß AlF_3 -Lösungen mit bis zu 30 Gew. % AlF_3 existenzfähig sind und bei Raumtemp. erst innerhalb von 1 bis 2 Wochen langsam kristallisieren. Von übersättigten Lösungen kann in diesem Falle kaum gesprochen werden.

1. Die Lösungen von Aluminiumfluorid

Fischer und *Bock* haben gezeigt, daß die Herstellung einer Aluminiumfluoridlösung aus Flußsäure und Aluminiumoxid und Aluminiumhydroxid

¹ *W. Fischer* und *E. Bock*, Z. anorg. Chem. **262**, 54 (1950).

² *W. F. Ehret* und *F. J. Frere*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 64 (1945).

³ *V. S. Yatlov* und *E. N. Pinayevskaja*, J. obschtsch. Chim. USSR **16**, 27 (1946); Chem. Abstr. **40**, 6958 (1946).

⁴ *E. Baud*, Ann. chim. phys. [8] **1**, 60 (1904).

⁵ *A. Mazzucchelli*, Atti Accad. Lincei [5] **16**, 775 (1907); *M. Tosterud*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1 (1926).

⁶ *Gmelins* Handbuch Anorg. Chem., 8. Aufl., Syst. Nr. 35, Al, Teil B, S. 157—162.

⁷ *M. H. Hey*, Index of Mineral Species and Var., London 1950, S. 60.

nicht zu neutralen Hydraten führt, die Verbindungen enthalten einen oft beträchtlichen Aluminiumüberschuß. Nur die Herstellung aus Aluminiummetall und Flußsäure führte zu neutralen Hydraten.

Es gibt auch noch einen weiteren Weg AlF_3 -Lösungen herzustellen: die Umsetzung von Kieselflußsäurelösungen mit Aluminiumhydroxid. Trägt man in 10—20 (Gew.)proz. H_2SiF_6 bei 70—75° C die ber. Menge $\text{Al}(\text{OH})_3$ ein, so beginnt nach kurzer Zeit die Temperatur zu steigen; nach 3 bis 5 Min. ist der Siedepunkt erreicht. Filtriert man nach weiteren 5 Min. die ausgefallene Kieselsäure ab, so erhält man eine AlF_3 -Lösung, die noch etwa 1 g/l Kieselsäure enthält. Wird sie rasch auf Raumtemp. abgekühlt, so ist sie einige Tage haltbar. Für die weiteren Versuche wurde die AlF_3 -Lösung jeweils frisch bereitet.

Über die in einer Aluminiumfluoridlösung vorhandenen Ionenarten liegen bisher keine Untersuchungen vor. Es ist zwar bekannt, daß Aluminium und Fluor eine Reihe von Anionen-Komplexen bilden, doch setzen diese die Anwesenheit eines Kations voraus. So sind z. B. die Verbindungen NaAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (Chiolith) und Na_3AlF_6 (Kryolith) beschrieben, die alle in Wasser schwer löslich sind.

Um festzustellen, ob derartige Komplexe auch in einer Aluminiumfluoridlösung vorliegen, wurde eine etwa 20proz. AlF_3 -Lösung zu einem gleichen Volumen gesätt. NaCl -Lösung zufließen gelassen und der gebildete Niederschlag nach kurzem Stehen abfiltriert. Sowohl die Lösung wie der Niederschlag wurden analysiert (Vers. 1, Tab. 1). Ein weiterer Teil der

Tabelle 1. Zusammensetzung der Aluminiumfluoridlösung
(Molares F/Al-Verhältnis)

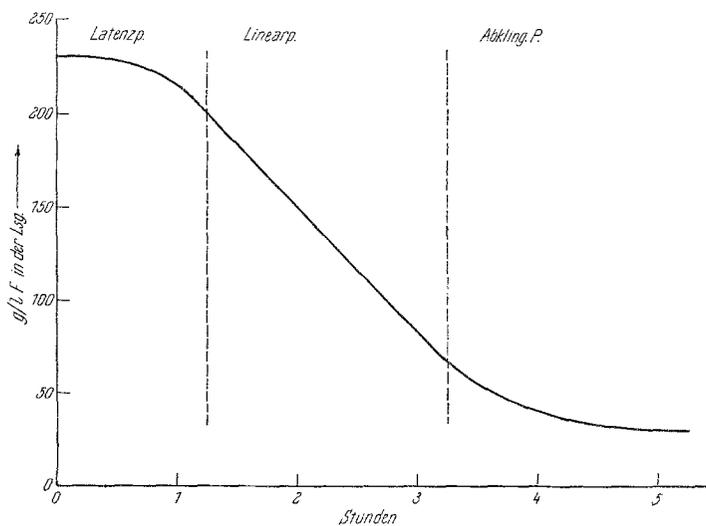
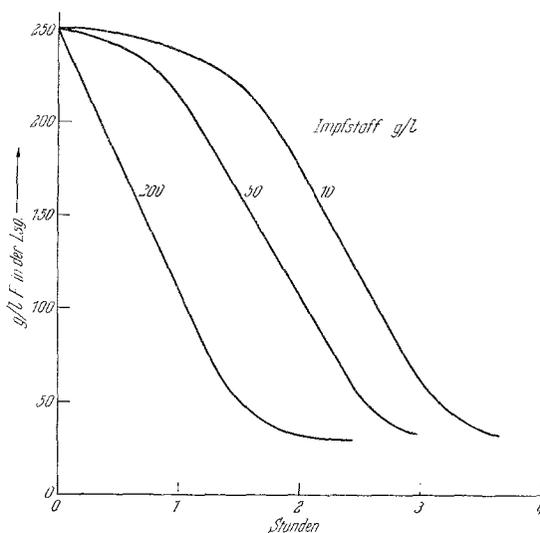
Versuch 1	Feststoff	3,88
	Flüssigkeit	1,97
Versuch 2	Flüssigkeit	4,09
	Absorbat	2,03

Aluminiumfluoridlösung wurde auf etwa 2% AlF_3 -Gehalt verdünnt, mit dem halben Volumen des Kationen-Austauscherharzes Amberlite 200 (Rohm & Haas) geschüttelt und nach 2 Min. abfiltriert. Die Lösung wurde auch hier analysiert und hieraus der absorbierte Anteil berechnet (Vers. 2, Tab. 1).

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß in der Aluminiumfluoridlösung AlF_4^- - und AlF_2^+ -Komplexe vorliegen, beide wahrscheinlich in hydratisierter Form, um die bevorzugte Koordinationszahl des Aluminiumions (6) zu erreichen. Genauere Angaben hierüber müssen jedoch einer gesonderten Untersuchung vorbehalten bleiben.

2. Die Kristallisation von $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Hält man die, wie oben beschrieben hergestellte, Aluminiumfluoridlösung unter Rühren auf 80—100° C, so kristallisiert innerhalb einiger

Abb. 1. Verlauf der Kristallisation von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Abb. 2. Verlauf der Kristallisation von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Impfstoffzusätzen

Stunden ein feinkörniges weißes Pulver aus. Den Verlauf einer derartigen Kristallisation zeigt Abb. 1. Man kann deutlich drei Abschnitte unterscheiden:

- a) eine Latenzperiode,
- b) eine Periode linearer Abnahme der AlF_3 -Konzentration,
- c) eine Auslaufperiode.

Es wurde nun näher untersucht, wodurch die einzelnen Abschnitte beeinflusst werden können.

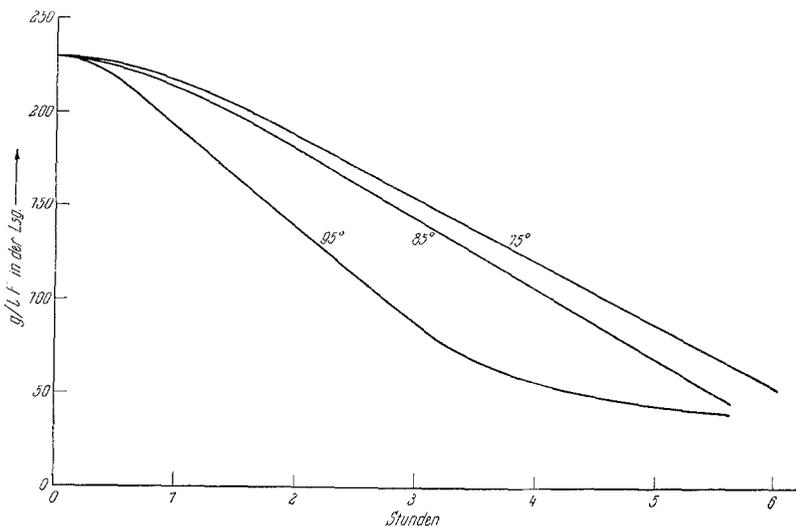


Abb. 3. Verlauf der Kristallisation von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen

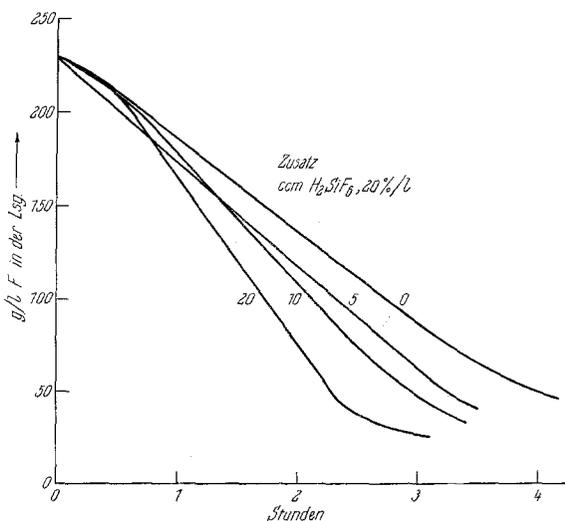


Abb. 4. Verlauf der Kristallisation von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen pH-Werten

Die Latenzperiode erwies sich durch die Rührgeschwindigkeit und den Gehalt an Impfstoff beeinflussbar, Abb. 2.

Die Periode linearer Abnahme ist durch die Temperatur und durch den Säuregrad der Lösung beeinflussbar. Höhere Temperatur und niedrigerer pH-Wert beschleunigen die Kristallisation, Abb. 3 und 4.

Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur stark zunimmt, sich also wie eine Reaktionsgeschwindigkeit verhält. Daraus folgt, daß die Kristallisation des Trihydrates mit einer vorangehenden inneren Umlagerung verbunden ist.

Reaktionskinetisch gesehen entspricht die Kristallisation dem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion nullter Ordnung, d. h. sie ist von der Aluminiumfluoridkonzentration unabhängig. Hier kann die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit vom pH-Wert der Lösung in Betracht gezogen werden. Die Wasserstoffionenkonzentration ist während des größeren Teils des Kristallisation wesentlich kleiner als die Aluminiumfluoridkonzentration und wird vor allem durch die Kristallisation nicht verändert. Erst wenn die Konzentration des Aluminiumfluorides in der Lösung in die Größenordnung der H^+ -Ionen-Konzentration kommt, geht auch erstere in die Kinetik ein und aus der Reaktion nullter Ordnung wird eine erster Ordnung.

3. Die Abscheidung von $AlF_3 \cdot 3,5 H_2O$

Wird eine, wie oben beschrieben hergestellte, Lösung von Aluminiumfluorid mit 2 Volumteilen 96proz. Äthylalkohol versetzt und durchgemischt, so trennen sich nach kurzem Stehen zwei Phasen: eine obere, leichte alkohol- und wasserhältige Phase und eine schwere öartige Aluminiumfluorid-hältige Phase. Diese letztere Phase erstarrt nach einigen Stunden zu einem Kristallbrei. Um zu prüfen, ob die Aluminiumfluorid-Phase noch Wasser enthält, wurde die frisch bereitete öartige Phase von der wäßrigen Phase abgetrennt und 2mal mit 96proz. Äthylalkohol ausgeschüttelt. Dabei trat keine Änderung des Volumens der Aluminiumfluoridphase ein.

In einem Teil dieser Aluminiumfluoridphase wurde nach *Karl Fischer* das Wasser bestimmt. Es ergab sich ein Gehalt von 20,5 Gew. % H_2O , der Endpunkt war bei der Titration relativ scharf.

Ein weiterer Teil wurde gewogen und offen in einer Kristallisierschale stehengelassen. Die Substanz erstarrte nach 3 Stunden zu einem durchscheinenden Feststoff von salbenartiger Konsistenz und trocknete nach weiteren drei Stunden zu einem krümeligen weißen Pulver. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 21%. Von der flüssigen und von der pulverförmigen Substanz wurden Aluminium- und Fluorbestimmungen gemacht, Al nach der Methode von *Tananayev*⁸, Fluor nach der Destillationsmethode von *Huckabay*⁹.

⁸ *I. Tananayev*, Ukrain. chem. J. 5, 87 (1930); Chem. Zbl. 1930, II, 1579.

⁹ *W. B. Huckabay*, *E. T. Welch* und *A. V. Metter*, Analyt. Chem. 32, 195 (1944).

	Al	F	H ₂ O (als Rest)
Flüssigkeit	14,6 Gew%	31,3 Gew%	54,1 Gew%
hierin nach <i>K. Fischer</i> titrierbares Wasser			20,5 Gew%
Pulver	18,3 Gew%	39,6 Gew%	42,1 Gew%

Bezieht man diese Werte auf ein Atom Aluminium, so erhält man:

	Al	F	H ₂ O (als Rest)
Flüssigkeit	1	3,05	5,57 Mol
hievon titrier- bares Wasser			2,11 „
Pulver	1	3,07	3,45 „

Man ersieht daraus, daß die Flüssigkeit um rund 2 Mol H₂O mehr als das Pulver enthalten hat und ferner, daß der festen Substanz etwa die Zusammensetzung $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Die röntgenographische Untersuchung zeigt, daß die Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ mit dem $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ von *Ehret* und *Frere* identisch ist. Das durch Kristallisation bei 100° erhaltene Aluminiumfluorid-Trihydrat ist davon völlig verschieden und mit dem $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ von *Ehret* und *Frere* identisch, Abb. 9 und 10.

Das $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ hat bei 20° C eine Löslichkeit in Wasser von 4,3 Gew.%, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Ehret* und *Frere* für das $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (4,28 Gew.% bei 25° C). Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur sehr stark zu, eine genaue Bestimmung ist jedoch wegen der bei höheren Temperaturen bald einsetzenden Kristallisation von $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ schwierig; sie beträgt jedoch über 20 Gew.% bei 100° C. Wird eine durch Auflösen des $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ bei 100° C hergestellte Lösung wieder abgekühlt, so fällt kein $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ aus, sie verhält sich vielmehr wie eine frisch (aus Kieselflußsäure und Aluminiumhydroxid) hergestellte Lösung. Beispielsweise kann daraus durch Zusatz von Alkohol wieder die flüssige, ölartige Verbindung hergestellt werden.

Aus den angegebenen Analysen ist ferner ersichtlich, daß die flüssige, ölartige Substanz offenbar eine Verbindung ist, die um 2 Mole Wasser je Mol AlF_3 locker gebunden mehr enthält als dem $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Die Kristallisation dieser Verbindung erfolgt unter Abspaltung dieser 2 Mole Wasser; der entstehende Feststoff ist $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$.

Aus diesen Befunden können die in der Literatur angegebenen verschiedenen Wassergehalte der Aluminiumfluoridhydrate leicht erklärt

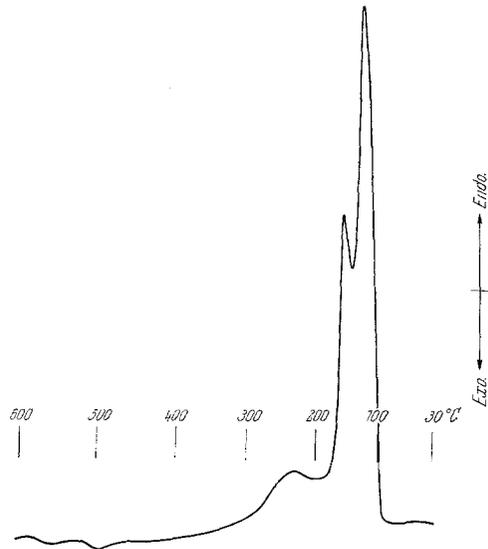


Abb. 5. Differentialthermische Analyse von $\text{AlF}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$

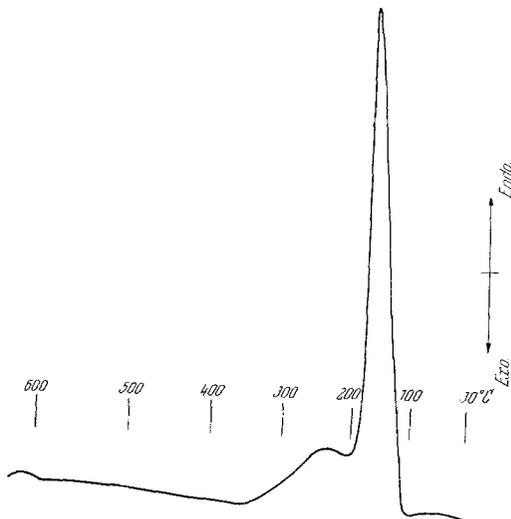


Abb. 6. Differentialthermische Analyse von $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$

werden. Je nach dem Alter der Präparate liegen verschiedene Mischungen der Verbindungen $\text{AlF}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 3,0 \text{H}_2\text{O}$ vor.

Nur die letzte Verbindung ist bei Raumtemperatur stabil. Die Verbindungen $\text{AlF}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ scheinen mit der bekannten Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ eine Reihe komplexer aquo-Salze des Aluminium-

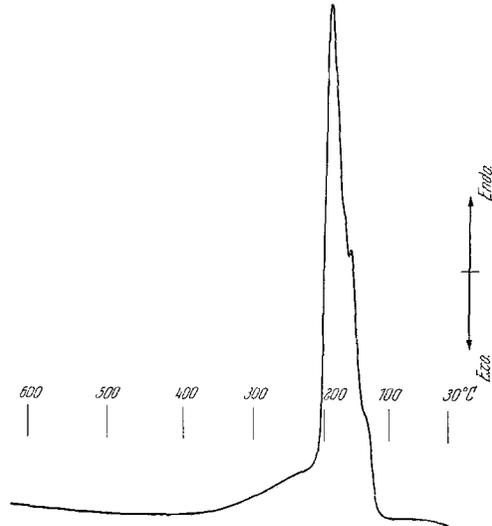


Abb. 7. Differentialthermische Analyse von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

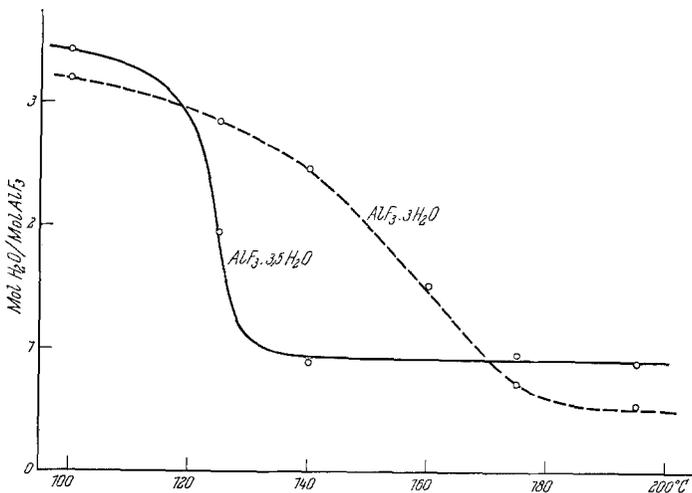


Abb. 8. Verlauf der Entwässerung von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$; 1 Stde. Erhitzungsdauer

fluorides darzustellen. Dafür spricht, daß das $\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ beim Stehen bei Raumtemperatur in das $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ übergeht³. Eine Strukturbestimmung dieser Verbindungen liegt nicht vor.

Die Kristallisation des $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aus den Lösungen wird damit ebenfalls erklärlich. Der Vorgang ist eine innere Umlagerung der aquo-Komplexe des Aluminiumfluorides, die durch die erhöhte Temperatur entsprechend beschleunigt wird. In der Lösung selbst scheint ein der Reihe $\text{AlF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ entsprechender

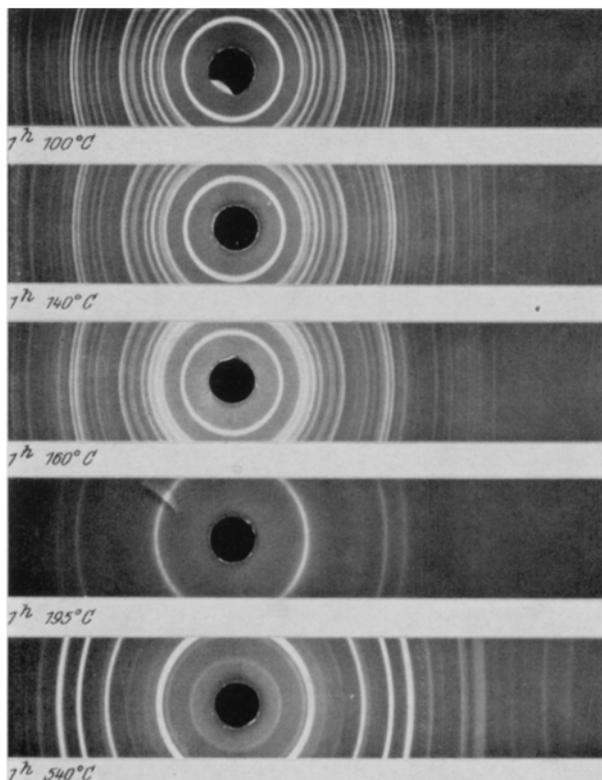


Abb. 9. Debye-Scherrer-Aufnahmen von teilentwässertem $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$

Komplex vorzuliegen, der sich bei der Kristallisation in einen dem $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entsprechenden umlagert.

4. Das Verhalten von $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und von $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen

Von den Verbindungen $\text{AlF}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden differentialthermische Analysen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5—7 dargestellt.

Das $\text{AlF}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ zeigt drei endotherme Peaks: einen bei 125° , einen bei 155° und einen bei 230°C . Außerdem ist eine schwache, von dem Peak bei 230°C bis etwa 400°C laufende endotherme Reaktion erkennbar.

Das $\text{AlF}_3 \cdot 3,5$ zeigt das gleiche Verhalten wie das $\text{AlF}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, nur fehlt der Peak bei 125°C .

Das $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ hat nur einen einzigen Peak bei 195°C , jedoch ebenfalls die auslaufende Reaktion zwischen 220 und 400°C .

Den Verlauf der Entwässerung von $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ bei 1stdg. Erhitzen zeigt Abb. 8. Man erkennt deutlich, daß in Überein-

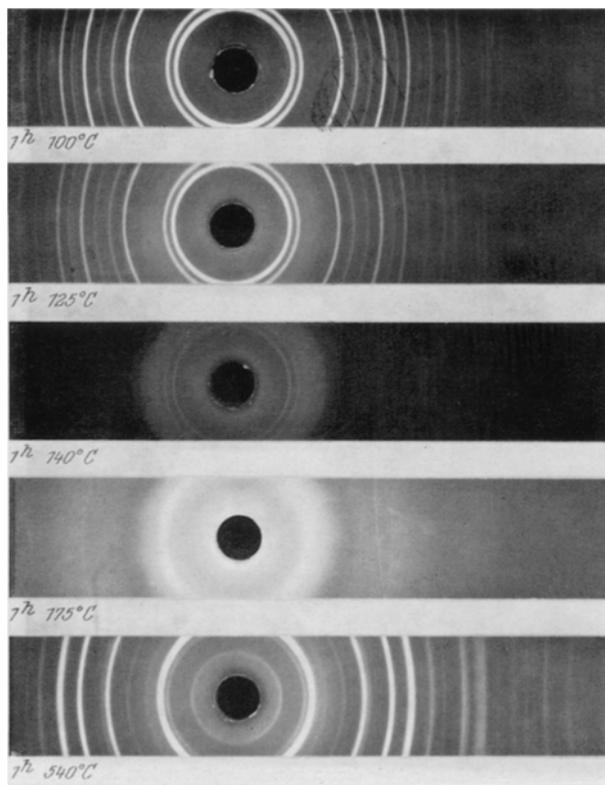


Abb. 10. Debye-Scherrer-Aufnahmen von teilentwässertem $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

stimmung mit den Ergebnissen der differentialthermischen Analyse das $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ bei tieferer Temperatur als das $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Wasser abspaltet. Interessant ist ferner, daß aus dem $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ zunächst eine etwa der Formel $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechende Verbindung entsteht, aus dem $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ jedoch eine solche der Zusammensetzung $\text{AlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Die verschiedenen Zwischenstufen der Entwässerung des $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ und des $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden röntgenographisch untersucht, um die Existenz der Verbindungen $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ nachzuweisen, Abb. 9 und 10. Es können in diesen Aufnahmen jedoch nur die

Substanzen $\text{AlF}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und AlF_3 erkannt werden. Andere kristallisierte Verbindungen treten nicht auf.

Eine Erklärung für diesen Umstand ergibt sich aus der schon von *Hückel*¹⁰ angeführten Tatsache, daß im Gitter des wasserfreien Aluminiumfluorides Hohlräume vorhanden sind, die Wassermolekülen Platz bieten. Die beiden Verbindungen $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ haben daher ein mit dem AlF_3 identisches Gitter. Dafür spricht auch, daß die Entfernung dieses letzten Wassers aus dem Aluminiumfluorid sehr langsam vor sich geht und erst bei 650°C abgeschlossen ist.

¹⁰ W. *Hückel*, Anorganische Strukturchemie, Stuttgart 1948, S. 606.