

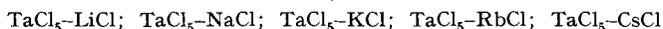
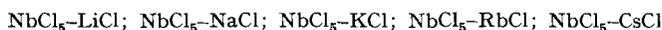
254. Die p-T-x-Phasendiagramme der binären Systeme von Niobpentachlorid bzw. Tantalpentachlorid mit Alkalichloriden

von K. Huber¹⁾ und E. Jost²⁾,

unter Mitarbeit von E. Neuenschwander³⁾, M. Studer⁴⁾ und B. Roth⁵⁾

(13. X. 58)

Die Arbeiten, über die hier berichtet werden soll, hatten die Untersuchung der Systeme



zum Ziele. Von besonderem Interesse waren dabei die Fragen, ob neue Verbindungen auftreten und wie sich der Pentachloriddampfdruck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur ändere.

Von dem, was zu erwarten war, konnte man ein Bild gewinnen auf Grund von analogen, d. h. aus einem unpolaren und einem polaren Halogenid bestehenden Systemen. Erwähnt seien z. B. die T-x-Diagramme der binären Systeme aus AlCl_3 bzw. AlBr_3 bzw. SbCl_3 mit mehr oder weniger polaren Halogeniden, die KENDALL und Mitarbeiter⁶⁾ beschrieben haben. Untersuchungen, bei denen auch die dritte Variable, der Druck, gemessen wurde, liegen vor bei den Systemen $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ ⁷⁾ sowie $\text{ZrCl}_4\text{-NaCl}$ und $\text{ZrCl}_4\text{-KCl}$ ⁸⁾.

Über die in dieser Arbeit zur Diskussion stehenden Systeme war in der Literatur sozusagen nichts bekannt. GUTMANN und Mitarbeiter⁹⁾ schlossen aus Ergebnissen der konduktometrischen und potentiometrischen Titration in nicht wässrigen Lösungsmitteln, wie Jodmonochlorid und Benzoylchlorid, auf die Existenz von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_6$, ohne sie jedoch zu isolieren.

¹⁾ K. HUBER & E. JOST, Vortrag am XVI^e Congrès international de chimie pure et appliquée, Paris 1957.

²⁾ E. JOST, Diss. Bern 1957 (Systeme mit LiCl, NaCl, KCl).

³⁾ E. NEUENSCHWANDER, Liz.-Arb. Bern 1957 (Dreiphasengleichgewicht $\text{KCl}/\text{Schmelze}/\text{NbCl}_5\text{ Dampf}$ bzw. $\text{TaCl}_5\text{ Dampf}$. Druckmessung nach der Mitführungsmethode).

⁴⁾ M. Studer, Liz.-Arb. Bern 1957 (T-x-Diagramme der Systeme NbCl_5 bzw. TaCl_5 mit RbCl und CsCl).

⁵⁾ B. ROTH, Liz.-Arb. Bern 1957 (Systeme $\text{NbCl}_5\text{-RbCl}$ und $\text{TaCl}_5\text{-RbCl}$. Dampfdruckmessungen).

⁶⁾ J. KENDALL, E. D. CRITTENDEN & H. K. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **45**, 963 (1923).

⁷⁾ E. W. DEWING, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2639 (1955).

⁸⁾ L. J. HOWELL, R. C. SOMMER & H. H. KELLOG, Journ. Metals **9**, AIME Trans. **209**, 193 (1957).

⁹⁾ V. GUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 151 (1951); V. GUTMANN & H. TANNENBERGER, Mh. Chem. **88**, 216, 292 (1957).

Bei der gegebenen Lage der Dinge war ein schrittweises Vorgehen angezeigt. Zuerst wurde für jedes einzelne System das T-x-Diagramm aufgenommen, wobei der über den kondensierten Phasen herrschende Gleichgewichtsdruck nicht berücksichtigt wurde. In einer zweiten Stufe wurde für die Dreiphasengleichgewichte, an denen eine Gasphase beteiligt ist, der Dampfdruck als Funktion der Temperatur gemessen. Damit ist auch die Möglichkeit geschaffen, dreidimensionale Zustandsdiagramme zu errichten, wenigstens soweit eine Gasphase an den Gleichgewichten beteiligt ist.

Die T-x-Diagramme

Experimentelles. – *Pentachloride*: Die zur Verfügung stehenden Pentachloride NbCl_5 und TaCl_5 wurden vor der Verwendung meist im Vakuum bei ca. 160° umsublimiert. Trotzdem waren sie vermutlich nicht völlig rein. Eine erste Portion (verwendet für die Systeme mit LiCl , NaCl , KCl) wies als Smp. auf: NbCl_5 : 213° ; TaCl_5 : 219° ; eine spätere (verwendet für die Systeme mit RbCl und CsCl): NbCl_5 : $202\text{--}206^\circ$; TaCl_5 : $208\text{--}217^\circ$.

Welche Werte dem reineren Produkt entsprechen, ist noch unklar. Auch die Literaturwerte zeigen eine beträchtliche Streuung, z. B. ALEXANDER & FAIRBROTHER¹⁰), NbCl_5 : 210° ; TaCl_5 : 220° ; SCHÄFER¹¹), NbCl_5 : 205° ; TaCl_5 : 217° ; AINSCOUGH, HOLT & TROWSE¹²), NbCl_5 : 203° ; TaCl_5 : 215° .

Alkalichloride: LiCl *puriss.* wurde nach Umfällen mit Ammoniumcarbonat unter HCl -Gas entwässert und zum Schmelzen erhitzt. Die übrigen Alkalichloride, die in *p.a.*-Qualität zur Verfügung standen, wurden auf 600° erhitzt und im Exsikkator über P_2O_5 abgekühlt. Alle Alkalichloride reagierten in wässriger Lösung neutral.

Die Präparate: Starkwandige Pyrexröhrchen von 3–5 mm innerem Durchmesser wurden mit Pentachlorid und Alkalichlorid, zusammen 0,5–1 g, wie folgt beschickt:

An der Luft: Wägung des Pyrexröhrchens (g_1).

Im Trockenkasten: Einfüllen von Pentachlorid, Einfüllen von Alkalichlorid aus Wägeröhrchen, das zurückgewogen wird (Gewichtsdifferenz = g_2), Aufsetzen eines Phosphor-pentoxydröhrchens.

An der Luft: Zuschmelzen, Wägen des gefüllten Pyrexröhrchens (g_3).

Alle Wägungen auf der Analysenwaage. Das Röhrchen enthält dann g_2 Alkalichlorid und $g_3 - g_2 - g_1$ Pentachlorid.

Teilweise erfolgte die Einwaage auch im Trockenkasten selbst auf einer Torsionswaage. Der Wägefehler betrug dabei etwa 1 mg, was aber auch in ungünstigen Fällen erst einen Fehler von 0,5% im Molenbruch ausmachte und noch zu verantworten erschien.

Mit dem erwähnten Verfahren kam das Alkalichlorid beim Einfüllen näher an die Abschmelzstelle zu liegen, was bezweckte, den Gasraum beim Zuschmelzen möglichst klein zu halten. Bei kleineren Dampfdrücken konnte dann ohne ins Gewicht fallende Fehler angenommen werden, die Gesamtzusammensetzung der kondensierten Phasen entspreche der Einwaage, bei höhern Drücken fiel ein Fehler in der Abschätzung der Dampfdruckkorrektur (der Abschätzung der als Dampf vorliegenden Menge Pentachlorid auf Grund der im folgenden Abschnitt beschriebenen Druckmessungen und des Gasvolumens im Röhrchen) geringer aus.

Beobachtung des Schmelzverhaltens: Je nach der erforderlichen Temperatur diente zur Beheizung der Präparate ein Siliconölbad, eine Salzschnmelze (40% NaNO_3 , 53% KNO_3 , 7% NaNO_2) oder ein elektrisch geheizter und mit Beobachtungs- und Beleuchtungsschlitz versehener Kupfer- oder Aluminium-Block. Die Präparate wurden mit einer Mikroskopierlampe beleuchtet, ihr Schmelzverhalten mit einer Lupe oder einem schwach

¹⁰) K. M. ALEXANDER & F. FAIRBROTHER, J. chem. Soc. **1949**, Suppl. 223.

¹¹) H. SCHÄFER & C. PIETRUCK, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 174 (1951).

¹²) J. B. AINSCOUGH, R. J. W. HOLT & F. W. TROWSE, J. chem. Soc. **1957**, 1034.

vergrößernden Fernrohr (14fach) beobachtet. Als sehr wesentlich erwies sich die gründliche Durchmischung der Präparate. Die Röhrchen wurden daher mittels eines angeschmolzenen Glasstabes an einem Vibromischer montiert und vor jeder Beobachtung ausgiebig in Richtung ihrer Längsachse geschüttelt. Ungenügende Durchmischung gibt leicht Fehler von 10° bis 20°. Hartnäckige Unterkühlungserscheinungen treten namentlich in Präparaten mit 30–50 Mol-% Alkalichlorid auf.

Diskussion der Methode: Gegenüber der thermischen Analyse hat die visuelle Methode den Vorteil, wesentlich geringere Substanzmengen zu benötigen. Ausserdem ist das Pentachlorid vor dem Abdampfen bewahrt und gegen Luft geschützt. Pyrexglas scheint bis 600° nicht merklich angegriffen zu werden.

Die Liquiduskurven können meist ebenso genau aufgenommen werden wie bei der thermischen Analyse. Störend wirkt sich gelegentlich, bei Pentachloridgehalten um 50 Mol-% und bei höherer Temperatur, die Färbung der Schmelzen aus (orange bis dunkelbraunrot bei NbCl₅-haltigen Schmelzen, gelb bis gelbgrün bei TaCl₅-haltigen).

Etwas unsicherer bleibt die Bestimmung der durch das Verschwinden bzw. Wiederscheinen der flüssigen Phase gekennzeichneten, eutektischen Geraden.

Phasenumwandlungen lassen sich, wenn eine feste Phase neben einer flüssigen vorliegt, leicht an der Änderung von Kristallform, Brechungsindex, Dichte usw. erkennen, wie die Systeme mit CsCl zeigten (B2-Typ \rightleftharpoons B1-Typ). Dagegen wäre wohl möglich, dass eine Phasenumwandlung sich der Beobachtung entzieht, wenn neben der Gasphase nur feste Phasen vorhanden sind.

Kaum zu bestimmen wären beim Auftreten von festen Lösungen die Soliduskurven, doch darf wohl angenommen werden, dass in den hier untersuchten Systemen keine Mischkristalle auftreten, indem die Bindungsverhältnisse bei den Pentachloriden und den auftretenden salzartigen Phasen und bei letzteren (M^ICl und M^IM^VCl₆) die Anionenradien zu verschieden sind.

Ergebnisse. In Fig. 1 sind die aufgenommenen T-x-Diagramme wiedergegeben. Wie daraus hervorgeht, tritt in allen Systemen, mit Ausnahme von NbCl₅-LiCl, eine Verbindung der Zusammensetzung M^IM^VCl₆ auf. In Fig. 2 sind der Übersicht halber nochmals die Smp. der Verbindungen in Abhängigkeit von der Art der Alkali-Ionen dargestellt.

Alkalichloridärmere und alkalichloridreichere Verbindungen, wie sie bei den Fluoriden auftreten (K₂TaF₇; Na₃TaF₈¹³), scheinen nicht zu existieren. Dagegen sprechen: a) das Durchlaufen der eutektischen Geraden, soweit diese verfolgt werden konnten. Eine Täuschung wäre nur möglich, wenn zufällig zwei eutektische Temperaturen gerade übereinstimmten. b) RÖNTGEN-Aufnahmen z. B. im System TaCl₅-NaCl lassen in Präparaten mit 24, 37, 45 und 60 Mol-% NaCl neben den Linien der Komponenten nur eine einzige neue Linienfolge erkennen. c) Schliesslich darf vermutet werden, dass man peritektische Umwandlungen ebenso hätte sehen können wie die Umwandlung des CsCl.

Aus Fig. 1 ist weiter ersichtlich, dass in allen Systemen mit Ausnahme der LiCl-haltigen auf der pentachloridreicheren Seite im flüssigen Zustand eine breite Mischungslücke auftritt. Die Abhängigkeit der tiefsten Temperatur der Mischungslücke von der Reihenfolge der Alkali-Ionen ist in Fig. 3 nochmals gesondert dargestellt. Eine gewisse Tendenz zur Entmischung deutet sich auch schon im Diagramm TaCl₅-LiCl an.

¹³) J. L. HOARD, W. J. MARTIN, M. E. SMITH & J. F. WHITNEY, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3820 (1954).

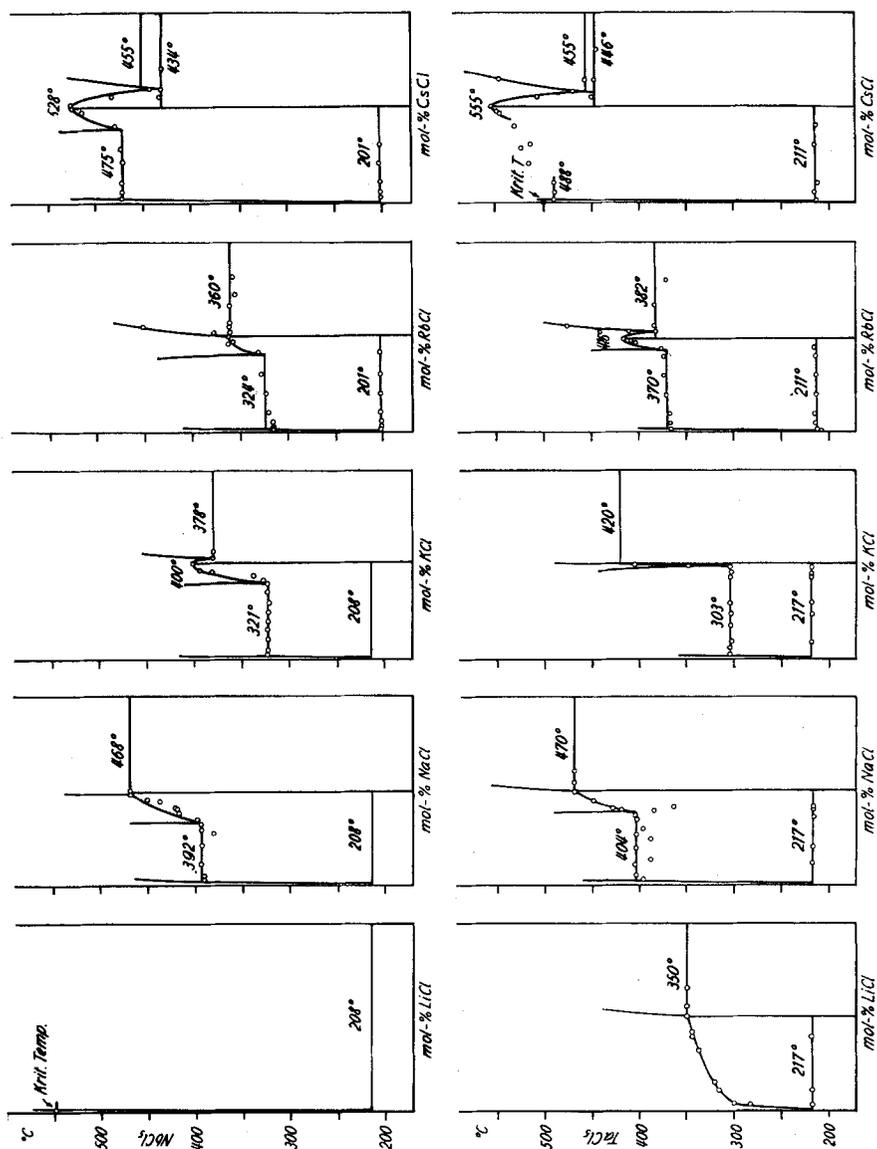


Fig. 1

T-x-Diagramme der untersuchten Systeme

Zur Deutung des Auftretens einer Mischungslücke könnte man, wie KENDALL und Mitarbeiter⁶⁾ bei den von ihnen untersuchten Systemen, auf die HILDEBRAND'sche Regel¹⁴⁾ zurückgreifen, die besagt, dass zwei Flüssig-

¹⁴⁾ J. H. HILDEBRAND & R. L. SCOTT, *The Solubility of Non-electrolytes*, New York 1955.

keiten eine Mischungslücke aufweisen, wenn die inneren Drucke hinreichend verschieden sind. Im vorliegenden Fall hätte man den inneren Druck des reinen Pentachlorids mit demjenigen der Verbindung zu vergleichen. Dafür fehlen aber die nötigen Daten.

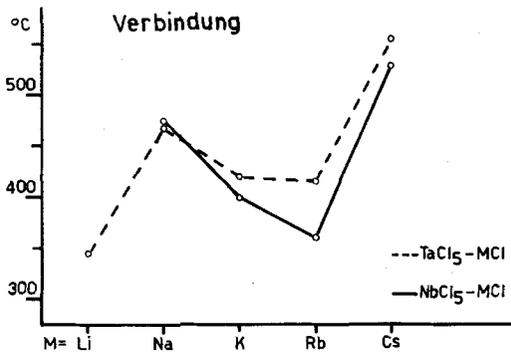


Fig. 2

Schmelzpunkte der Verbindungen $M^I M^V Cl_6$ in Abhängigkeit von der Art der Alkali-Ionen

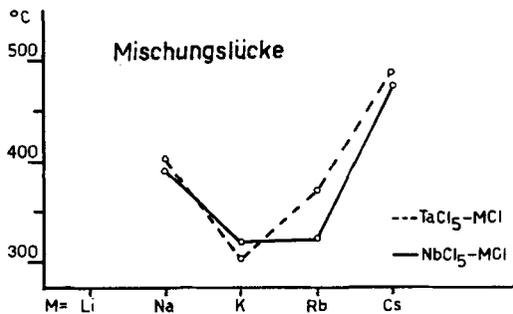


Fig. 3

Temperatur der untern Grenze der Mischungslücke in Abhängigkeit von der Art der Alkali-Ionen

Qualitativ kann das abweichende Verhalten der LiCl-haltigen Systeme wie folgt verstanden werden: In den Systemen mit schwereren Alkali-Ionen besteht die Schmelze auf der pentachloridreicheren Seite der Mischungslücke aus einer an M^I+ und $M^V Cl_6^-$ oder evtl. an $M^I M^V Cl_6$ gesättigten Pentachloridschmelze, auf der alkalichloridreicheren aus einer pentachloridgesättigten Salzschmelze mit den Ionen M^I+ und $M^V Cl_6^-$. Die Sättigungskonzentrationen bleiben klein, weil sich die beiden als Lösungsmittel dienenden Flüssigkeiten sehr «unähnlich» sind. Das kleine Li^+ -Ion dagegen vermöchte sich zu solvatisieren zu $(M^V Cl_6)_2 Li^+$ und würde damit dem Pentachlorid «ähnlicher». Dadurch würde die Verbindung $M^I M^V Cl_6$ im Pentachlorid und das Pentachlorid in der Schmelze der Verbindung löslicher, wodurch die Mischungslücke über-

brückt werden könnte. Dies ist jedoch nur im System $\text{TaCl}_5\text{-LiCl}$ möglich, nicht aber im System $\text{NbCl}_5\text{-LiCl}$, wo sich eine entsprechende Verbindung nicht bildet.

In einer Mischung von NbCl_5 und LiCl mit beispielsweise bloss 1,8 Mol-% LiCl , nimmt die Menge $\text{LiCl}_{\text{fest}}$ mit steigender Temperatur nicht merklich ab. Von etwa 500° an beginnt die flüssige Phase (NbCl_5 , gesättigt an LiCl) stark zu wachsen, und bei 548° verschwindet die Grenze zwischen flüssiger und Gasphase. Bei dieser Temperatur liegt also die kritische Temperatur des (an LiCl gesättigten) NbCl_5 . Nach der GULDBERG'schen Regel ergibt sich für die kritische Temperatur von NbCl_5 :

$$T_{\text{sied.}}/T_{\text{krit.}} = 0,64; T_{\text{krit.}} = 801^\circ \text{ K} = 528^\circ \text{ C},$$

also ein etwas niedrigerer Wert.

Auch im System $\text{TaCl}_5\text{-CsCl}$ erreicht die Liquiduskurve auf der pentachloridreichen Seite das kritische Gebiet.

Die p-T-Diagramme

Experimentelles. – *Grundlage:* Die nachstehend beschriebenen Messungen beziehen sich ausschliesslich auf Dreiphasengleichgewichte, bei denen neben zwei kondensierten Phasen eine Gasphase auftritt. In binären Dreiphasensystemen ist der Druck durch die Temperatur bestimmt und unabhängig vom Mengenverhältnis der beteiligten Komponenten.

Im untersuchten Temperaturgebiet, d. h. zwischen 200 und 600° , beteiligt sich praktisch nur das Pentachlorid an der Gasphase, erreicht doch der Dampfdruck der Alkalichloride erst etwa bei 800° 1 Torr. Dass auch die auftretende Verbindung $\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ keinen messbaren Dampfdruck besitzt, wurde wenigstens in einem Falle gesondert festgestellt.

Gleichgewichtsmethode: Wie eben erwähnt, können zwei kondensierte Phasen neben der Gasphase nur existieren bei bestimmten p-T-Wertepaaren. Ändert man die eine Variable bei Konstanthaltung der zweiten, so muss eine der kondensierten Phasen verschwinden, was sich für die Paare flüssig/flüssig und flüssig/fest visuell leicht und sicher feststellen lässt. Durch Eingabeln können die Gleichgewichtsbedingungen (d. h. Druck und Temperatur) bestimmt werden¹⁵⁾.

Die Untersuchung lässt sich apparativ wie folgt realisieren: Als Messgefäss dient eine H-förmige Zelle mit Schenkeln von etwa 10 cm und einem Mittelstück von wenigen cm Länge, angefertigt aus starkwandigem Pyrexrohr mit einem Lumen von wenigen mm. Solche Zellen halten bei vorsichtiger Verschmelzung ohne weiteres Drucke von 25–40 Atm. aus.

In den einen Schenkel bringt man einige Zehntelgramm Alkalichlorid, in den andern einen Überschuss an Pentachlorid. Empfehlenswert ist es, das Pentachlorid vor dem Zerschmelzen des Gefässes bei aufgesetztem P_2O_5 -Röhrchen zum Sieden zu bringen, um Spuren von Hydrolyseprodukten auszutreiben. Noch besser destilliert man das Pentachlorid aus einem seitlichen Ansatz, der später abgeschmolzen wird, in die H-Zelle über. Empfehlenswert ist ferner, die Zelle vor dem Abschmelzen zu evakuieren, weil dann die Einstellung des Gleichgewichtes rascher erfolgt. Die Zelle wird mittels eines angeschmolzenen Glasstabes an einem Vibromischer montiert.

Der Alkalichloridschenkel taucht in einen geheizten Metallblock (vgl. vorigen Abschnitt) oder ein Salzbad, der Pentachloridschenkel in ein Siliconöl- oder Salz-Bad. Eine

¹⁵⁾ Eine analoge Methode haben neulich auch J. VAN DEN BOOMGAARD & K. SCHOL, Philips Research Rep. **12**, 127 (1957), auf die Systeme In-As, Ga-As und In-P angewendet.

elektrische Heizkappe hält den oberen Teil der H-Zelle auf einer Temperatur, die höher ist als diejenige des Pentachloridschenkels.

Nun wird entweder die Temperatur des Alkalichloridschenkels oder diejenige des Pentachloridschenkels (und damit der Pentachloriddruck im ganzen Gefäss) so lange variiert, bis das Dreiphasengleichgewicht erreicht ist, was bei höheren Drucken (eine Atm. und mehr) wenige Min. dauert, bei niedrigen aber Std. in Anspruch nehmen kann. Anstelle einer Druckmessung tritt also die Messung derjenigen Temperatur, bei welcher der Dampfdruck des reinen Pentachlorids dem Druck des bei einer höhern Temperatur sich einstellenden Dreiphasengleichgewichts gleich wird.

Die Methode setzt somit die Kenntnis der Dampfdruckkurve des reinen Pentachlorids voraus. Zugrundegelegt wurden die Ergebnisse von ALEXANDER & FAIRBROTHER¹⁰⁾, die für höhere Temperaturen extrapoliert wurden. Sollten sich die Ergebnisse von AINSCOUGH, HOLT & TROWSE¹²⁾ als richtiger erweisen, und sollten Dampfdrucke der reinen Pentachloride bei höherer Temperatur experimentell bestimmt werden, wäre es ein Leichtes, die hier mitgeteilten Werte umzurechnen.

Mitführungsmethode: Solange zwei kondensierte Phasen nebeneinander vorliegen, ist, wie bereits erwähnt, der Dampfdruck des Pentachlorids in der darüberstehenden Gasphase für eine gegebene Temperatur definiert. Gleichgewicht stellt sich rasch ein, wenn mindestens eine der kondensierten Phasen flüssig ist. Man wird also ein Trägergas durchleiten und darin den Pentachloridpartialdruck durch Auskondensieren des Pentachlorids bestimmen. Dieser darf nur ein Bruchteil des Gesamtdruckes (= 1 Atm.) betragen. Zu langsam stellt sich das Gleichgewicht ein, wenn beide kondensierten Phasen fest sind, also im Falle $M^I Cl_{fest} / M^I M^V Cl_{g\ fest} / M^V Cl_{g\ gas}$, wahrscheinlich deshalb, weil das entstehende $M^I Cl$ das $M^I M^V Cl_g$ überkrustet und damit die weitere Verdampfung behindert. Die Mitführungsmethode eignet sich daher namentlich für die Dreiphasengleichgewichte $M^I Cl_{fest} / Schmelze / Gas$.

Experimentelle Anordnung: Ein Quarzgefäss von 3 cm Durchmesser und 11 cm Höhe enthielt einen eingepassten Graphittiegel¹⁶⁾, in welchem sich einige Gramme einer vorge-schmolzenen und im Trockenkasten eingefüllten Mischung von Alkalichlorid und Pentachlorid befanden. Das Quarzgefäss war umgeben von einem passenden Tiegelofen. Der mittels Kugelschliff auf das Gefäss aufgesetzte Verschluss trug einen Ansatzstutzen, in welchen das bis zwischen Graphittiegel und Quarzgefäss hinunterreichende Pt-PtRh-Thermoelement eingekittet war, einen weiteren Ansatzstutzen, in welchen das Gaseinleitungsrohr, bestehend aus einem Graphitrohr¹⁶⁾ mit eingewindetem Kupferrohr eingekittet war, und schliesslich das Gasableitungsrohr. Alle aus dem Tiegelofen herausragenden Teile der Verdampfungszelle wurden, um Kondensation von Pentachlorid zu verhindern, elektrisch geheizt.

Der als Trägergas dienende Reinststickstoff passierte vor dem Eintritt in die Verdampfungszelle eine Kupfersäule nach MEYER & RONGE, ein langes P_2O_5 -Rohr, und schliesslich einen Heizzylinder zwecks Vorwärmung.

Nach Verlassen der Verdampfungszelle strömte der pentachloridbeladene Stickstoffstrom durch eine eisgekühlte Kondensations-Schlange, durch ein Trockenrohr zum Schutz gegen zurückdiffundierenden Wasserdampf und schliesslich in eine MARIOTTE'sche Flasche. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 2 bis 8 ml/Min., was Sättigung gewährleisten dürfte (vgl. z. B. neuerdings¹⁷⁾). Das durchgeströmte Trägergas, zwischen 100 und 2500 ml, wurde bestimmt durch Wägung der aus der MARIOTTE'schen Flasche ausfliessenden Wassermenge nach Anbringen entsprechender Korrekturen, das in der Kühlschlange kondensierte Pentachlorid (einge Hundertstel bis Zehntel Gramm) als Pentoxyd.

¹⁶⁾ Platin wird von einer pentachloridhaltigen Schmelze ziemlich stark angegriffen, bei Temperaturen über 600° auch Quarzglas. Dagegen scheint Pentachloriddampf das Quarzglas nicht anzugreifen.

¹⁷⁾ K. A. SENSE, M. J. SNYDER & J. W. CLEGG, Journ. physic. Chem. **58**, 223 (1954); H. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 300 (1955).

Im System $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ tritt nach DEWING⁷⁾ neben AlCl_3 auch NaAlCl_4 als flüchtige Verbindung auf. Das aus einer Mischung von KCl und TaCl_5 bei 650° übergehende Sublimat wurde daher auf Kalium geprüft, enthielt jedoch auch nicht Spuren davon. KTaCl_6 ist demnach nicht flüchtig.

Die Mitführungsmethode setzt die Kenntnis des Molekularzustandes im Dampfzustand voraus. Um diese Frage zu prüfen und zugleich die Apparatur zu erproben, wurde der Dampfdruck von reinem, festem NbCl_5 und TaCl_5 geprüft. Innerhalb der Fehlergrenze stimmte der von uns für monomolekularen Dampf berechnete Druck mit den Ergebnissen von ALEXANDER & FAIRBROTHER¹⁰⁾ überein. Vgl. Fig. 4¹⁸⁾.

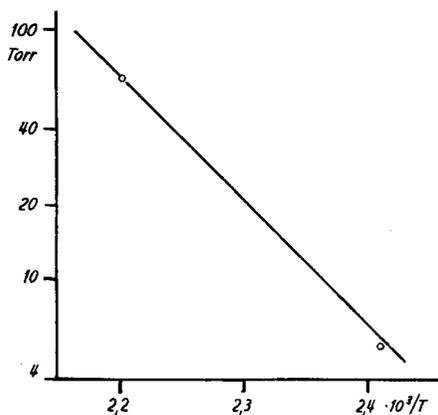


Fig. 4

Ausgezogene Kurve: *Dampfdruck von festem TaCl_5 nach ALEXANDER & FAIRBROTHER¹⁰⁾*

Messpunkte: *Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode*

Der Messfehler betrug bei der Mitführungsmethode wie auch bei der Gleichgewichtsmethode einige Prozente. Er hätte sich durch grösseren apparativen und zeitlichen Aufwand zweifellos noch herabsetzen lassen, doch glaubten wir darauf verzichten zu können, da sich die Druckmessungen über mehrere Zehnerpotenzen erstreckten und höhere Präzision, wenigstens im Prinzip, wohl nichts verändert hätte.

Ergebnisse. In Fig. 5 sind für die untersuchten Dreiphasengleichgewichte die Drucke als Funktion der Temperatur aufgetragen, in Fig. 6 für die Gleichgewichte $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}_{\text{fest}}/\text{Schmelze}/\text{Gas}$ $\log p$ gegen $1/T$, da die entsprechenden Kurven in Fig. 5 sich zum Teil nicht deutlich genug darstellen lassen. Fig. 5 und Fig. 6 gestatten zusammen mit Fig. 1 die Konstruktion der räumlichen p - T - x -Diagramme (vgl. 1)), indem sie für gegebene Wertepaare T , x den zugehörigen Druck p angeben.

In den Diagrammen fehlen die Kurven für die Gleichgewichte $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}/\text{M}^{\text{IV}}\text{VCl}_6/\text{Gas}$, weil die Messwerte aus den unter «Experimentelles» erwähnten Gründen zu unsicher erschienen.

¹⁸⁾ Über die Struktur der Molekeln im Dampf vgl. die elektronendiffraktogr. Untersuchung von H. A. SKINNER & L. E. SUTTON, *Trans. Farad. Soc.* **36**, 668 (1940).

Für die Gleichgewichte Schmelze₁/Schmelze₂/Gas liegen nur wenige Messpunkte vor. Hier lässt sich jedoch der Druck wenigstens näherungsweise nach dem Satz von RAOULT abschätzen. Die beiden koexistierenden Schmelzen müssen natürlich denselben Dampfdruck haben. Die pentachloridreichere enthält aber nur sehr wenig Alkalichlorid, so dass der Pentachloriddampfdruck annähernd dem Molenbruch des Pentachlorids proportional sein dürfte. Dabei ist der

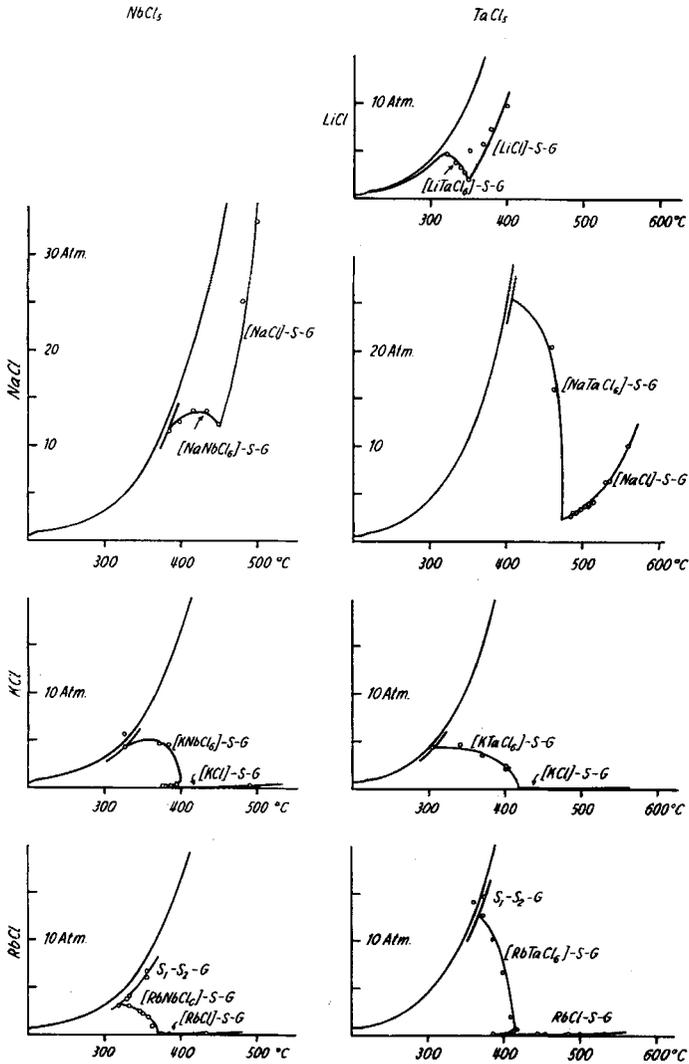


Fig. 5

p-T-Diagramme der untersuchten Systeme

[] = feste Phase, S = Schmelze, G = Gasphase

Molenbruch des Pentachlorids unter Berücksichtigung der Verbindungs-
bildung zu berechnen, also wenn die Verbindung dissoziiert ist:

$$X_{M^IVCl_5} = \frac{n_{M^IVCl_5}}{n_{M^IVCl_5} + n_{M^IVCl_6} + n_{M^{I+}}} = \frac{N_{M^IVCl_5} - N_{M^I Cl}}{N_{M^IVCl_5} + N_{M^I Cl}},$$

oder:

$$X_{M^IVCl_5} = \frac{n_{M^IVCl_5}}{n_{M^IVCl_5} + n_{M^I M^IVCl_6}} = \frac{N_{M^IVCl_5} - N_{M^I Cl}}{N_{M^IVCl_5}},$$

wenn sie nicht dissoziiert ist (N: stöchiometrische Molzahlen, n: wahre Mol-
zahlen).

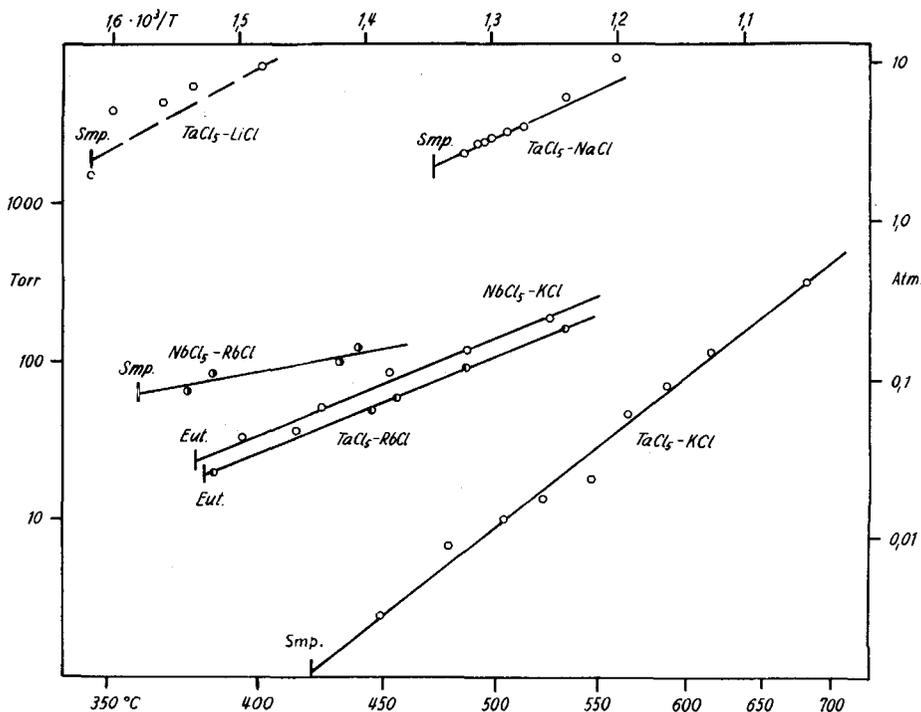


Fig. 6

log p gegen 1/T-Diagramme für die Gleichgewichte $M^I Cl$ /Schmelze/Gas
Smp. = Schmelzpunkt, Eut. = Eutektikum

Bemerkungen zu den einzelnen Systemen: Im System $NbCl_5$ - $LiCl$ wurden keine Messungen vorgenommen. Da bis über den kritischen Punkt des $NbCl_5$ hinaus nur sehr wenig $LiCl$ löslich ist, muss die Dampfdruckkurve des $LiCl$ -gesättigten flüssigen $NbCl_5$ dicht unterhalb derjenigen des reinen Pentachlorids liegen.

Im System $TaCl_5$ - $LiCl$ verläuft die Dreiphasenlinie für $LiTaCl_6$ /Schmelze/Gas stetig vom Eutektikum mit festem $TaCl_5$ bis zum Smp. von $LiTaCl_6$. Wie schon aus dem T-x-Diagramm ersichtlich, deutet ihr Verlauf auf die Nähe einer

Mischungslücke im flüssigen Zustand. Tatsächlich traten denn auch bei den Versuchen zur Dampfdruckbestimmung wiederholt zwei flüssige Phasen nebeneinander auf; da dieser metastabile Zustand oft nur langsam in den Gleichgewichtszustand überging, gestalteten sich die Messungen längs dieser Kurve langwierig und weniger sicher.

Die Systeme NbCl_5 bzw. TaCl_5 mit NaCl bzw. KCl bzw. RbCl sind sich im Prinzip alle ähnlich, doch bestehen hinsichtlich der Absolutwerte der Drucke längs entsprechender Dreiphasenlinien beträchtliche Unterschiede.

Bei den Systemen NbCl_5 - CsCl und TaCl_5 - CsCl wurde auf Druckmessungen verzichtet, da die Temperaturen bis ins kritische Gebiet oder nahe daran heranreichen.

Diskussion

Aus den experimentell ermittelten Daten lässt sich zunächst der Druck am Smp. der Verbindung ablesen. (Bei Systemen, deren T-x-Diagramm ein Maximum aufweist, ist der Druck allerdings nicht sehr genau bestimmbar, da er sich aus dem Berührungspunkt einer zur Druckachse parallelen Tangente an die p-T-Projektion der Dreiphasenlinie $\text{M}^1\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_6$ /Schmelze/Gas ergibt.)

Da die Höhe des Smp. zwar von der Dissoziation in der Schmelze mitbestimmt wird, aber auch von der Gitterstruktur der festen Verbindung abhängt, erscheint es zweckmässiger, nicht die Drucke am Smp. direkt zu vergleichen, sondern ihr Verhältnis zum Dampfdruck des reinen Pentachlorids p/p_0 bei der entsprechenden Temperatur. Diese Werte betragen (in Klammern die Schmelztemperatur in °):

		LiCl	NaCl	KCl	RbCl
$p/p_0(^{\circ}\text{C})$	NbCl_5	–	0,3* (468°)	0,005 (378°)	0,008 (360°)
	TaCl_5	0,18** (350°)	0,04 (470°)	0,00004 (420°)	0,001 (416°)
<p>* Der Wert lässt sich mit den übrigen nicht unmittelbar vergleichen, da NaNbCl_6 inkongruent schmilzt. ** Berechnet aus dem tiefsten Punkt in Fig. 5. Die Extrapolation nach Fig. 6 auf den Smp. würde einen unmöglich hohen Wert geben.</p>					

Aus diesen Werten folgt, dass die komplexe Bindung bei TaCl_5 stets stärker ist als bei NbCl_5 im entsprechenden System, während in der Reihenfolge der Alkali-Ionen ein Maximum der Stabilität bei K^+ auftritt.

Unter vereinfachenden Annahmen lässt sich die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht $\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_6^- \rightleftharpoons \text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_5 + \text{Cl}^-$ berechnen. Diese Annahmen sind:

Die Schmelze verhalte sich ideal.

$\text{M}^1\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_6$ sei in der Schmelze vollständig dissoziiert in M^{1+} und $\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_6^-$.

$\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_6^-$ sei teilweise dissoziiert in $\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_5$ und Cl^- .

Der Dampfdruck des Pentachlorids sei dessen Molenbruch in der Schmelze proportional, $p/p_0 = X_{\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_5}$.

Der Molenbruch $X_{M^+VCl_5}$ lasse sich berechnen ohne Berücksichtigung der Teilchenladung¹⁹⁾.

Mit den stöchiometrischen Molzahlen N_{M^+Cl} und $N_{M^+VCl_5}$ ergeben sich die wahren Molzahlen n wie folgt:

$$\begin{aligned} n_{M^+} &= N_{M^+Cl} \\ n_{M^+VCl_5} &= N_{M^+VCl_5} - n_{M^+VCl_5^-} \\ n_{M^+VCl_5^-} &= N_{M^+VCl_5} - n_{M^+VCl_5} \\ n_{Cl^-} &= N_{M^+Cl} - N_{M^+VCl_5} + n_{M^+VCl_5} \\ \hline \sum n &= 2 N_{M^+Cl} + n_{M^+VCl_5} \end{aligned}$$

Der Molenbruch des Pentachlorids ist dann:

$$X_{M^+VCl_5} = n_{M^+VCl_5} / \sum n = p/p_0;$$

hieraus folgt:

$$n_{M^+VCl_5} = \frac{2 N_{M^+Cl} \cdot X_{M^+VCl_5}}{1 - X_{M^+VCl_5}} = \frac{2 N_{M^+Cl} \cdot p/p_0}{1 - p/p_0}$$

und somit für die Komplexzerfallskonstante:

$$\begin{aligned} K_x &= X_{M^+VCl_5} \cdot X_{Cl^-} / X_{M^+VCl_5^-} = n_{M^+VCl_5} \cdot n_{Cl^-} / \sum n \cdot n_{M^+VCl_5^-} = \\ &= \frac{2 N_{M^+Cl} \cdot p/p_0}{1 - p/p_0} \cdot \left(N_{M^+Cl} - N_{M^+VCl_5} + \frac{2 N_{M^+Cl} p/p_0}{1 - p/p_0} \right) \\ &= \left(2 N_{M^+Cl} + \frac{2 N_{M^+Cl} p/p_0}{1 - p/p_0} \right) \left(N_{M^+VCl_5} - \frac{2 N_{M^+Cl} p/p_0}{1 - p/p_0} \right) \end{aligned}$$

und speziell für $N_{M^+Cl} = N_{M^+VCl_5}$; $N_{M^+Cl} : N_{M^+VCl_5} = 1 : 1$

$$K_x = \left(\frac{2 p/p_0}{1 - p/p_0} \right)^2 / \left(2 + \frac{2 p/p_0}{1 - p/p_0} \right) \left(1 - \frac{2 p/p_0}{1 - p/p_0} \right).$$

Einsetzen der oben tabellierten Werte für p/p_0 liefert folgende K_x -Werte:

		LiCl	NaCl	KCl	RbCl
$K_x(^{\circ}C)$	NbCl ₅	—	—	$5 \cdot 10^{-5}(378^{\circ})$	$1,3 \cdot 10^{-4}(360^{\circ})$
	TaCl ₅	$1,4 \cdot 10^{-1}(350^{\circ})$	$3,7 \cdot 10^{-3}(470^{\circ})$	$3,2 \cdot 10^{-9}(420^{\circ})$	$2 \cdot 10^{-6}(416^{\circ})$

¹⁹⁾ Vgl. K. GRJOTHEIM, Contribution to the Theory of the Aluminum Electrolysis, Trondheim 1956, S. 25/26: "A theoretical treatment has not yet been presented which would allow a mathematical treatment with both ions and neutral molecules present in the melt. A possibility that might seem reasonable to start with is that the neutral molecules might be able to occupy both anion and cation positions in the melt...".

²⁰⁾ Für die Berechnung der Molenbrüche X_{Cl^-} und $X_{M^+VCl_5^-}$ spielt es keine Rolle, ob man $X_{Cl^-} = \frac{n_{Cl^-}}{n_{Cl^-} + n_{M^+VCl_5^-}}$ oder $X_{Cl^-} = \frac{n_{Cl^-}}{n_{Cl^-} + n_{M^+VCl_5^-} + n_{M^+VCl_5}}$ oder gar $X_{Cl^-} = \frac{n_{Cl^-}}{\sum n}$ und entsprechend für $X_{M^+VCl_5^-}$ formuliert, da sich der Nenner bei der Berechnung von K_x heraushebt.

Als anschauliches Mass für die Lage des Gleichgewichtes $M^VCl_6 \rightleftharpoons M^VCl_5 + Cl^-$ kann auch der Dissoziationsgrad in der Schmelze der Verbindung $M^I M^V Cl_6$ dienen. Da dann $N_{M^V Cl_6} = N_{M^I Cl}$, wird

$$n_{M^V Cl_6} = \alpha N_{M^V Cl_6} = \alpha N_{M^I Cl} = \frac{2 N_{M^I Cl} p/p_0}{1 - p/p_0}$$

$$\alpha = \frac{2 p/p_0}{1 - p/p_0}$$

Einsetzen liefert folgende Werte für α :

		LiCl	NaCl	KCl	RbCl
α (°C)	NbCl ₅ TaCl ₅	– 0,44 (350°)	– 0,08 (470°)	0,01 (378°) 0,00008 (420°)	0,016 (360°) 0,002 (416°)

Die Abhängigkeit der komplexen Bindung des Pentachlorids vom anwesenden Alkali-Ion äussert sich ferner im Verlauf der p-T-Kurve für das Dreiphasengleichgewicht $M^I Cl$ /Schmelze/Gas. Wie bekannt²¹⁾, gilt für die Temperaturabhängigkeit des Druckes in einem binären Dreiphasensystem eine der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung analoge Beziehung.

Aus der Neigung der Geraden in Fig. 6 berechnet man die folgenden «Zersetzungswärmen» (in Klammern das berücksichtigte Temperaturintervall in °):

		NaCl	KCl	RbCl
kcal/ mol	NbCl ₅ TaCl ₅	– 16 (470–ca. 520°)	14,7 (378–526°) 28,2 (420–680°)	5 (360–439°) 15,3 (382–533°)

Diese Werte ergeben dasselbe Bild hinsichtlich der Stabilität in Abhängigkeit von der Reihenfolge der Alkalichloride.

Die ausgeprägte Abhängigkeit der Stabilität des Komplexes von der Reihenfolge der Alkali-Ionen findet verschiedentlich Parallelen in der Literatur. Zuerst sei nochmals an die einleitend erwähnten Ergebnisse KENDALL's⁶⁾ erinnert. Sodann ist bekannt²²⁾, dass KCl, RbCl und CsCl mit TiCl₄ einen Komplex der Zusammensetzung $M^I_2 TiCl_6$ bilden, LiCl und NaCl dagegen nicht. In Schmelzen von Alkalichlorid mit MgCl₂ ist MgCl₄²⁻ stabiler in den Systemen KCl–MgCl₂ und RbCl–MgCl₂ als im System NaCl–MgCl₂²³⁾.

Ein umfangreiches Material haben SCHMITZ-DUMONT und Mitarbeiter²⁴⁾ erarbeitet über die Anlagerung von Alkalifluoriden an Alkali-metavanadat,

²¹⁾ R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 227 ff.

²²⁾ P. EHRLICH, Angew. Chem. **66**, 143 (1954); vgl. auch P. EHRLICH & E. FRAMM, Ztschr. Naturforsch. **9b**, 326 (1954).

²³⁾ H. FLOOD & S. URNES, Z. Elektrochem. **59**, 834 (1955).

²⁴⁾ O. SCHMITZ-DUMONT & E. SCHMITZ, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 328 (1944); O. SCHMITZ-DUMONT & I. HECKMANN, *ibid.* **260**, 49 (1949); O. SCHMITZ-DUMONT & A. WEEG, *ibid.* **265**, 139 (1951); O. SCHMITZ-DUMONT & I. HECKMANN, *ibid.* **267**, 277 (1952); O. SCHMITZ-DUMONT & A. H. SCHULZ, Mh. Chem. **83**, 631 (1952); O. SCHMITZ-DUMONT, I. BRUNS & I. HECKMANN, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 346 (1953).

-carbonat, -molybdat, -dititanat, -sulfat, sowie an MoO_3 und WO_3 . Im allgemeinen nimmt die Tendenz zur Verbindungsbildung in der Reihenfolge der Alkali-Ionen zu, gelegentlich, z. B. bei $\text{M}^{\text{I}}\text{F}-\text{M}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$, tritt aber auch ein Maximum der Stabilität in der Mitte der Reihe auf, wie bei den hier untersuchten Systemen. FLOOD und Mitarbeiter²⁵⁾ zeigten, dass die Stabilität der Sauerstoffbrücken in Schmelzen von Pyrosulfat, Dichromat und Salzen von Poly-säuren wie Silikaten und Boraten in derselben Art von der Reihenfolge der begleitenden Alkali-Ionen abhängt.

Zusammenfassung

1. Die T-x- und p-T-Diagramme der Systeme, bestehend aus einem der Pentachloride NbCl_5 und TaCl_5 mit einem der Alkalichloride LiCl , NaCl , KCl , RbCl , und die T-x-Diagramme der Systeme $\text{NbCl}_5-\text{CsCl}$ und $\text{TaCl}_5-\text{CsCl}$ werden aufgenommen. (Genauer gesprochen: die Projektionen der Dreiphasenlinien im p-T-x-Diagramm für jene Gleichgewichte, an denen eine Gasphase beteiligt ist, auf die T-x- und auf die p-T-Fläche.)

2. Alle Systeme, mit Ausnahme derjenigen mit LiCl , sind durch das Auftreten einer Mischungslücke im flüssigen Zustand auf der pentachloridreichen Seite gekennzeichnet.

Alle Systeme, mit Ausnahme des Systems $\text{NbCl}_5-\text{LiCl}$, sind durch das Auftreten einer Verbindung $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_6$ gekennzeichnet.

3. In Systemen mit dem gleichen Alkalichlorid ist die komplexe Bindung des TaCl_5 stärker als diejenige des NbCl_5 .

Die komplexe Bindung der Pentachloride zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Reihenfolge der Alkali-Ionen und erreicht ein Maximum in Systemen mit KCl . Sie wird charakterisiert durch das Verhältnis p/p_0 (wo p = Pentachloriddampfdruck am Smp. der Verbindung; p_0 = extrapoliertes Dampfdruck des reinen Pentachlorids bei derselben Temperatur) und die daraus berechneten Grössen, wie Komplexzerfallskonstante und Dissoziationsgrad, sowie durch die «Zersetzungswärme» der an Alkalichlorid gesättigten Schmelze.

4. Es wird auf Beispiele von Komplexen hingewiesen, bei denen eine ähnliche Abhängigkeit der Stabilität von der Reihenfolge der Alkali-Ionen auftritt.

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

²⁵⁾ H. FLOOD & T. FÖRLAND, *Acta chem. scand.* **1**, 592, 781 (1947); H. FLOOD, T. FÖRLAND & B. ROALD, *ibid.* **1**, 790 (1947); H. FLOOD & A. MUAN, *ibid.* **4**, 364 (1950).