

## Das System $TlCl/PbCl_2$

HANS-LOTHAR KELLER

*Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel,  
Olshausenstr. 40-60, D-2300 Kiel, Federal Republic of Germany*

Received March 22, 1982; in revised form March 4, 1983

A reinvestigation of the  $x$ - $T$  diagram was performed using DTA and X-ray techniques. Four compounds exist in the system of  $TlCl/PbCl_2$ . The transformations of  $Tl_3PbCl_5$  and  $TlPb_2Cl_5$  are discussed. The compound  $Tl_2PbCl_4$  exists only within a temperature interval of about 20°C. A compound of the formula  $Tl_7Pb_3Cl_{13}$  is reported for the first time. Crystallographic data of  $TlPb_2Cl_5$ , high and low  $Tl_3PbCl_5$ , and  $Tl_7Pb_3Cl_{13}$  are presented.

### Einführung

Zu dem Zustandsdiagramm des quasibinären Systems  $TlCl/PbCl_2$  liegen eine Reihe von Untersuchungen (1-8) vor, die jedoch nur Teilbereiche dieses Systems betreffen. Wegen unterschiedlicher Untersuchungsmethoden ist es daher nicht erstaunlich, daß sich die Ergebnisse teilweise widersprechen. So sind Anzahl und Existenzbereiche der im System auftretenden Verbindungen unsicher und umstritten. Insgesamt werden in den betreffenden Arbeiten (1-8) sechs Verbindungen genannt ( $Tl_4PbCl_6$ ,  $Tl_3PbCl_5$ ,  $Tl_2PbCl_4$ ,  $TlPbCl_3$ ,  $Tl_2Pb_3Cl_8$ ,  $TlPb_2Cl_5$ ), wovon einige polymorph sein sollen. Diese Situation war für eigene, von dem quasibinären System  $TlCl/PbCl_2$  ausgehende Experimente unbefriedigend und veranlaßte eine erneute thermoanalytische und röntgenographische Untersuchung.

### Experimentelles

Für die thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen wur-

den ausschließlich durch Zonenschmelzen gereinigte Chloride ( $PbCl_2$ ,  $TlCl$ ) verwendet. Die Präparate wurden in evakuierten Quarzampullen eingeschmolzen und nach dem Aufschmelzen und Abschrecken bis zu zwei Monate unterhalb der vorab ermittelten thermischen Effekte getempert. Die DTA-Messungen wurden in selbstgebauten Öfen an den Steuer- und Regelgeräten TA1 (Mettler) und System 400 (Netzsch) vorgenommen. Die verwendeten Thermopaare bestanden aus Ni/NiCr bzw. Fe/Konst. Es wurden ausschließlich Aufheizuntersuchungen (Heizrate 0,2 bzw. 0,5°C/min) mit einer Schreiberempfindlichkeit von 20 und 50  $\mu V$ , dies entspricht 0,4 bzw. 1°C/Vollausschlag (12 bzw. 10 Zoll), ausgewertet. Die Probenmenge betrug jeweils 4 Gramm, als Vergleichssubstanz wurde Korund verwendet. Die DTA-Apparaturen wurden mit Hilfe von  $KClO_4$  ( $T_u = 299,5^\circ C$ ) kalibriert. Die Temperaturangaben des vorliegenden  $x$ - $T$  Diagrammes (Abb. 2) sind Mittelwerte mehrerer Messungen von mindestens zwei Proben gleicher Zusammensetzung. Die Standardabweichungen der Mittelwerte liegen

zwischen 0,5 und 2,5°C. Die röntgenographischen Untersuchungen an mikrokristallinem Material wurden mit einer Guinier-Simon-Kamera durchgeführt.

### Untersuchungsergebnisse

#### (1) Zur Polymorphie von $\text{PbCl}_2$

Zunächst wurde die Existenz der von verschiedenen Autoren beschriebenen Polymorphie des Blei(II)-chlorids erneut untersucht. Die beobachteten Umwandlungstemperaturen betragen 422°C (9, 10) bzw. 426°C (11) und wurden mit unterschiedlichen Methoden (DTA bzw. dynamisch betriebenes Kalorimeter) ermittelt.

An unseren Proben von Blei(II)-chlorid konnte weder mit thermoanalytischen (klassische DTA und simultane Mikrowellenabsorption-DTA (12)) noch mit röntgenographischen Methoden die fragile kristallographische Umwandlung im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt festgestellt werden. Daher ist zu vermuten, daß für den zu untersuchenden Effekt die gleiche Erklärung zutreffen könnte wie bei Blei(II)-bromid. Anlässlich der Systemuntersuchung  $\text{TlBr}/\text{PbBr}_2$  (13) stellten wir fest, daß die für Bleibromid beschriebene Umwandlung offensichtlich durch Verunreinigung mit Blei(II)-oxid hervorgerufen wurde. Daher wurden entsprechende Versuche mit Mischungen von Bleichlorid und Bleioxid im chloridreichen Gebiet des Systems  $\text{PbCl}_2/\text{PbO}$  ausgeführt. Die Ergebnisse dieser DTA-Untersuchungen sind in Tabelle I aufgelistet und zeigen gute Übereinstimmung mit Werten von Ruer (14), die mit Hilfe thermischer Analysen aus Abkühlungskurven an  $\text{PbCl}_2$ - $\text{PbO}$ -Mischungen ermittelt wurden. RUER (14) gibt die Schmelztemperatur der eutektischen Mischung (Zusammensetzung ca. 19 Gew.%  $\text{PbO}$  bzw. 23 Mol%  $\text{PbO}$ ) mit 438°C an.

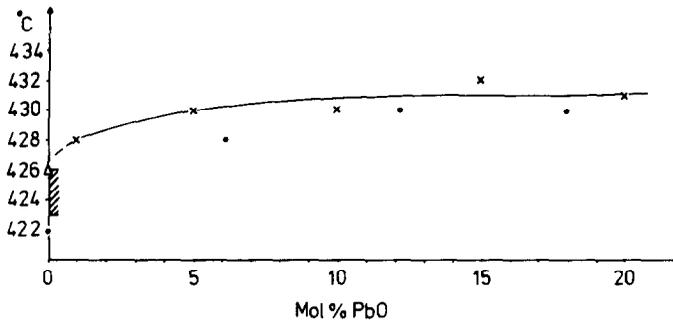
TABELLE I

TEMPERATURVERLAUF DER EUTEKTIKALEN IM SYSTEM  $\text{PbO}/\text{PbCl}_2$  IN ABHÄNGIGKEIT VON DER PROBENZUSAMMENSETZUNG (IN () UMGERECHNETE WERTE)

Gehalt $\text{PbO}$		Temperatur (°C)	
Mol%	Gew.%	Diese Arbeit	RUER (14)
1	(0,80)	428	—
5	(4,05)	430	—
(6,15)	5	—	428
10	(8,19)	430	—
(12,16)	10	—	430
15	(12,41)	432	—
(18,02)	15	—	430
20	(16,71)	431	—
(23,75)	20	—	438
25	(21,11)	437	—

In der Regel kann bei DTA-Untersuchungen an Proben mit zunehmender Abweichung von der eutektischen Mischung das eutektische Schmelzen bei niedrigerer Temperatur beobachtet werden. Auch im Falle von  $\text{PbCl}_2/\text{PbO}$  liegt dieses Verhalten vor (vgl. Abb. 1). Wir ermittelten für Proben mit einem Anteil von 1 Mol% (0,80 Gew.%)  $\text{PbO}$  die Temperatur der Eutektikalen bei 428°C (vgl. Abb. 1). Für geringfügigere Verunreinigungen des Blei(II)-chlorids mit Blei(II)-oxid ist ein weiterer Abfall zu erwarten, womit die in der Literatur (9–11) genannten Temperaturen von 426°C bzw. 422°C zu verstehen sind.

Zwecks Überprüfung der Entstehung des Effektes bei 422°C bzw. 426°C (Verunreinigung des Bleichlorids mit Bleioxid) führten wir den folgenden Versuch durch. Proben von reinem Bleichlorid (zonengeschmolzen) wurden in offenen Quarztiegeln unter Argon mehrmaligen DTA-Zyklen (25  $\leftrightarrow$  550°C) mit unterschiedlichen Heizraten (15 bzw. 25°C/min) unterworfen. In keinem Falle war ein Hinweis auf einen thermischen Effekt unterhalb des Schmelzpunktes zu erhalten. Wurden dieselben Proben anschließend in Sauerstoffat-



LEGENDE ZU ABB. 1. Der Verlauf der Eutektikalen im chloridreichen Teil des Systems  $PbCl_2/PbO$ . (Meßwerte:  $\circ = (14)$ ,  $\bullet = (10)$ ,  $\triangle = (11)$ , schraffierter Bereich und  $x =$  eigene Werte).

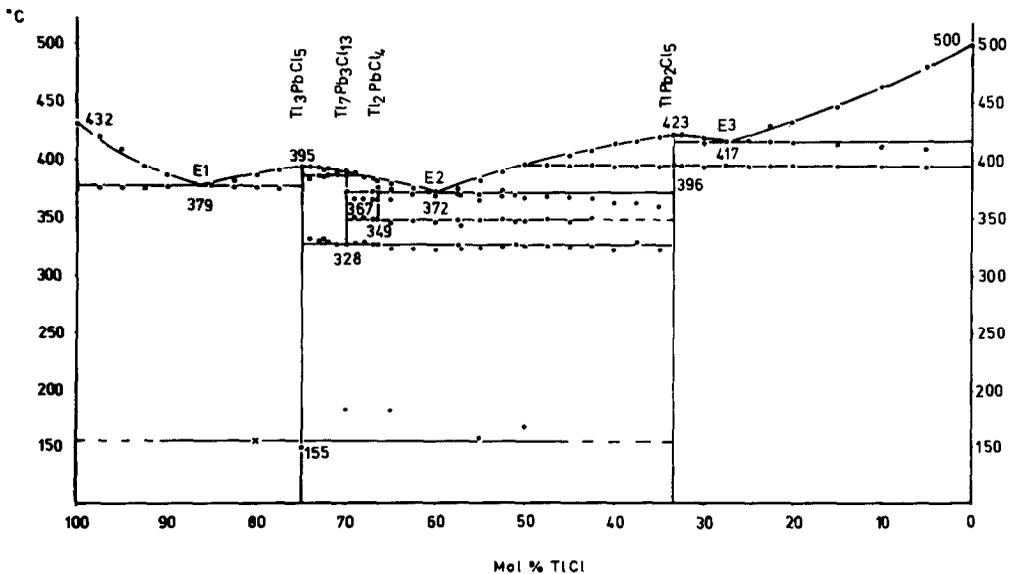
moshäre bzw. Luft unter den gleichen Meßbedingungen erneut untersucht, so war nach einigen DTA-Zyklen ein äußerst kleiner, mit der Zeit zunehmender Effekt festzustellen. Der ermittelte Effekt liegt im Temperaturbereich von  $423\text{--}426^\circ\text{C}$  (vgl. Abb. 1 schraffierter Bereich). Das Ergebnis dieser Versuche bestätigt gut die bereits erwähnte Deutung des thermischen Effekts. Wird Bleichlorid bei erhöhter Temperatur einige Zeit dem Luftsauerstoff ausgesetzt, so entsteht so viel Bleioxid, daß

das eutektische Schmelzen im bleichloridreichen Teil des Systems  $PbCl_2/PbO$  mit Hilfe der DTA festzustellen ist.

(2) Das System  $TiCl/PbCl_2$

In Abb. 2 ist das  $x\text{-}T$  Diagramm des Systems  $TiCl/PbCl_2$  wiedergegeben. Es sind, wie verschiedenfach berichtet (1-7), zwei dystektische Verbindungen mit den Zusammensetzungen  $TiPb_2Cl_5$  und  $Ti_3PbCl_5$  zu beobachten.

Neu aufgefunden wurde, daß beide



LEGENDE ZU ABB. 2. Das  $x\text{-}T$  Diagramm des Systems  $TiCl/PbCl_2$ .

Stoffe beim Aufheizen endotherme Effekte zeigen. Bei  $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$  liegt die Temperatur ( $T_u = 396^\circ\text{C}$ ) nahe beim Schmelzpunkt ( $F_p = 423^\circ\text{C}$ ). Diese Eigenschaft hat bisher die röntgenographische Ermittlung der Ursache dieses Effektes verhindert. Guinier-Simon-Aufnahmen im Quarzröhrchen zeigen bei einer Temperatur von ca.  $400^\circ\text{C}$  stark verwaschene Reflexe auf hohem Untergrund. Ein Hinweis auf eine kristallographische Umwandlung war nicht feststellbar, obwohl der Effekt reversibel ist und relativ schnell abläuft. Im Gegensatz hierzu liegen bei der Umwandlung der Verbindung  $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5$  die Schwierigkeiten bei dem thermoanalytischen Nachweis des zugehörigen Effektes bei  $155^\circ\text{C}$ . Zum einen ist der Wärmeumsatz so gering, daß bei höchster Empfindlichkeit mit Hilfe der DTA nur in unmittelbarer Nachbarschaft der stöchiometrischen Zusammensetzung ein winziger Effekt beobachtbar ist. Zum anderen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit so gering, daß der Effekt bei  $155^\circ\text{C}$  nur während der ersten Aufheizuntersuchung nach längerem Tempern (ca. 2 Monate bei einer Temperatur von  $135^\circ\text{C}$ ) zu registrieren ist. Dagegen ist auf Guinier-Simon-Aufnahmen reproduzierbar eine kristallographische Umwandlung bei  $155^\circ\text{C}$  festzustellen. Dabei ist die im Vergleich zur DTA wesentlich geringere Heizrate (ca.  $0,5^\circ\text{C/hr}$ ) zu beachten. Die diskutierte Umwandlung verläuft sogar so langsam, daß sie durch Abschrecken zu verhindern ist. Auf diese Weise lassen sich Einkristalle der Hochtemperaturmodifikation darstellen.

Neu aufgefunden wurde eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Tl}_7\text{Pb}_3\text{Cl}_{13}$ , die eutektoid bei  $328^\circ\text{C}$  entsteht und peritektisch bei  $387^\circ\text{C}$  zerfällt. In Kenntnis des Existenzbereichs von  $\text{Tl}_7\text{Pb}_3\text{Cl}_{13}$  gelang die Darstellung von Einkristallen dieser Verbindung. Obwohl  $\text{Tl}_7\text{Pb}_3\text{Cl}_{13}$  bei Raumtemperatur metastabil ist, sind die Kristalle kurzzeitig beständig und können röntgenographisch untersucht werden.

Der beobachtete endotherme Effekt bei  $349^\circ\text{C}$  zeigt bei Mischungen mit 66.6 Mol% TlCl ein Maximum der Peakfläche. Zusätzlich weisen Proben mit einem Gehalt zwischen 69 und 65 Mol% TlCl bei  $367^\circ\text{C}$  einen deutlich von der Eutektikalen ( $372^\circ\text{C}$ ) abgehobenen Effekt auf, der bei weiterer Annäherung an das Eutektikum nicht mehr aufgelöst wird. Diese Ergebnisse zeigen, daß bei  $349^\circ\text{C}$  die Verbindung  $\text{Tl}_2\text{PbCl}_4$  eutektoid entsteht und bei  $367^\circ\text{C}$  peritektoid zerfällt. Der schmale thermische Existenzbereich ( $18^\circ\text{C}$ ) verhinderte bisher eine erfolgreiche Darstellung von  $\text{Tl}_2\text{PbCl}_4$ -Einkristallen. Guinier-Simon-Untersuchungen lassen keine Aussage über die Verbindung  $\text{Tl}_2\text{PbCl}_4$  zu. Hinweise auf weitere Verbindungen sind nicht festzustellen.

### Röntgenographische Ergebnisse

$\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (No. 14) mit den Gitterkonstanten (Diffraktometerwerte (15))  $a = 8,954 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,920 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,487 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,0^\circ$ . Die Kristallstruktur von  $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$  wurde an Einkristallen bestimmt (15, 16) und weist formal enge Verwandtschaft zum Aufbau von  $\text{Ge}_3\text{Rh}_5$  (17) bzw.  $\text{U}_3\text{Se}_5$  (18) auf.

Von  $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5$  haben wir die Kristallstrukturen beider Modifikationen aufgeklärt. Für die Hochtemperaturmodifikation wurde die tetragonale Raumgruppe  $P4_1$  (No. 76) und die folgenden Gitterkonstanten ermittelt (19)  $a = 8,448 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,912 \text{ \AA}$ . Kristalle der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5$  zeigen orthorhombische Symmetrie mit der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (No. 19) und den folgenden Elementarzellaabmessungen (20)  $a = 8,251 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,271 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,657 \text{ \AA}$ . Im Laufe der kristallographischen Umwandlung vertauschen Teile der Blei- und Thalliumatome ihre ehemalige Position. Das Teilgitter der Chloraatome bleibt dagegen nahezu unverändert. Dieser

Befund erklärt die geringe Umwandlungsgeschwindigkeit und die damit verbundenen Schwierigkeiten beim DTA-Nachweis.

Die Verbindung  $Tl_7Pb_3Cl_{13}$  liegt ebenfalls in kristalliner Form vor. An Einkristallen wurde eine monokline Elementarzelle mit den folgenden Abmessungen (Standardabweichung) ermittelt  $a = 34,92(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,075(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 35,03(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,91(4)^\circ$ . Die Kristallstrukturbestimmung ist in Arbeit.

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Prof. Dr.Hk. Müller-Buschbaum danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln und anregende Diskussionen.

#### Literatur

1. E. KORRENG, *Neues Jahrb. Mineral. Beilagebd.* **37**, 50 (1914).
2. M. BARLOT, *Comptes Rendus* **171**, 794 (1920).
3. L. I. FAVORSKII, *Izv. Sekts. Fiz. Khim. Anal. Inst. Obsh. Neorg. Khim. Akad. Nauk. SSSR* **13**, 281 (1940).
4. A. G. BERGMAN UND T. M. TAPCHANYAN, *Izv. Sekts. Fiz. Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk. SSSR* **14**, 339 (1941).
5. I. I. ILYASOV UND A. G. BERGMAN, *Zh. Neorg. Khim.* **2**, 2771 (1957).
6. D. J. KELSEY UND L. KATZ, *J. Phys. Chem.* **68**, 1584 (1964).
7. S. I. DIONISEV UND A. G. BERGMAN, *Zh. Neorg. Khim.* **15**, 2579 (1970).
8. Y. G. LITVINOV UND I. I. ILYASOV, *Zh. Neorg. Khim.* **19**, 812 (1974).
9. T. N. SUMAROKOVA UND T. P. MODESTOVA, *Zh. Neorg. Khim.* **1**, 2027 (1956).
10. T. P. MODESTOVA, *Zh. Neorg. Khim.* **5**, 1655 (1960); *Russ. J. Inorg. Chem.* **5**, 804 (1960).
11. R. BLACHNIK UND J. E. ALBERTS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **469**, 22 (1980).
12. H.-L. KELLER, *Thermochim. Acta* **57**, 309 (1982).
13. H.-L. KELLER, D. HAUEIS, UND W. NAUJOKAT, *Rev. Chim. Mineral.* **18**, 178 (1981).
14. R. RUER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **49**, 365 (1906).
15. H.-L. KELLER, *Z. Naturforsch.* **31b**, 885 (1976).
16. F. G. RAS, D. J. LIDO, UND G. C. VERSCHOOR, *Acta Crystallogr. B* **33**, 259 (1977).
17. S. GELLER, *Acta Crystallogr.* **8**, 15 (1955).
18. P. T. MOSELEY, D. BROWN, UND B. WHITTAKER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 1816 (1972).
19. H.-L. KELLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 141 (1977).
20. H.-L. KELLER, In Vorbereitung.