

Über die Behebung der Unbestimmtheiten, welche bei den Beobachtungen der Zersetzungsdrucke von Ammoniakaten auftreten. — Die Ammoniakate des Systems Lanthanchlorid/Ammoniak.

Von
G. F. Hüttig und W. Dauschan.

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die klassische physikalische Chemie macht die Annahme, daß ein jeder starre Stoff, der sich nach dem Reaktionstypus $A B$ starr $\rightarrow A$ starr + B gasförmig (also z. B. $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) zersetzen kann, bei einer bestimmten Temperatur durch einen eindeutig definierten Zersetzungsdruck (Gleichgewichtsdruck) gekennzeichnet ist. Diese Unterstellung ist jedoch nur dann richtig, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind: 1. Daß der Gleichgewichtsdruck unabhängig ist von den absoluten Mengen und dem Mengenverhältnis der beiden im Gleichgewicht stehenden festen Phasen; dies ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß die Gleichgewichtseinstellung ausschließlich in der zwischen den beiden festen Phasen liegenden Phasengrenzfläche erfolgt, 2. daß die beiden festen Phasen in ihrem stabilen Zustand vorliegen, das heißt daß sie nicht infolge einer sehr feinen Verteilung oder von Gitterbaufehlern oder amorpher Beschaffenheit einen undefinierten und zeitlich veränderlichen Mehrgehalt an Energie besitzen, der natürlich die Gleichgewichtseinstellung entscheidend beeinflußt und daß 3. die zur Beobachtung gelangenden Zersetzungsdrucke wirklich thermodynamisch reversiblen Gleichgewichten entsprechen und nicht auf Grund einer sehr starken Verlangsamung des Zersetzungs- (bzw. des hierzu inversen) -Vorganges den Charakter einer konstanten Einstellung nur vortäuschen. — Schließlich haben wir die Annahme gemacht, daß die beiden festen Phasen

eine konstante chemische Zusammensetzung haben, daß also die Bildung fester Lösungen zwischen beiden nicht möglich ist.

Bei den Ammoniakaten der Halogenide der zweiwertigen Metalle sind diese Forderungen im ganzen und großen erfüllt und in der Tat waren die hier angestellten Beobachtungen auch die Grundlage des Kernstückes der von *W. Biltz* geschaffenen systematischen Verwandtschaftslehre. In der Darstellung der Abb. 3 der vorangehenden Mitteilung verlaufen die Abbauvorgänge meist recht befriedigend entsprechend einer Treppenkurve, doch stellt diese Stoffklasse in dieser Beziehung eine glückliche Ausnahme dar. Bei den Ammoniakaten der Halogenide der dreiwertigen Metalle, ebenso auch bei den Oxydhydraten und Karbonaten können die Treppenkurven bis zur völligen Unkenntlichkeit verwaschen sein; die vorangehend aufgestellten Voraussetzungen sind also keineswegs erfüllt¹. So kommt es auch, daß beispielsweise bei den Ammoniakaten der Halogenide der dreiwertigen Metalle noch weitgehende Unklarheit über die daselbst existierenden, stöchiometrisch definierten Verbindungen besteht und die Erscheinungen kolloidchemischen Charakters überwuchern.

Eine Minderung oder vielleicht praktisch auch völlige Beseitigung der aus dem Nichterfülltsein der vorangehend formulierten Punkte 2 und 3 sich ergebenden Schwierigkeiten kann so erfolgen, daß die Abbauprobe bei höheren Temperaturen und dementsprechend auch höheren Drucken durchgeführt werden. Die gesteigerte Temperatur wird sowohl vergrößernd auf die Einstellungsgeschwindigkeit wie auch auf die Alterungsgeschwindigkeit wirken und man darf dann hoffen, daß die Beobachtungen den thermodynamisch endgültigen Gleichgewichten entsprechen, also die erwünschten wohl definierten Resultate liefern.

Während die bisherigen Beobachtungen von Zersetzungsdrucken an Ammoniakaten durchwegs nur in Anordnungen vorgenommen wurden, die keine über 1 Atm. liegenden Drucke zu messen gestatteten, können mit der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Apparatur auch Gebiete bis zu 200 Atm. Überdruck und entsprechend hohe Temperaturen der Beobachtung zugänglich gemacht werden. Wir haben diese An-

¹ *F. Ephraim* führt aus, daß „auch bei Ammoniakaten ein beträchtlicher Einfluß der Vorgeschichte des Salzes auf die Ammoniakalanlagerungsfähigkeit beobachtet wurde, derart, daß nicht nur die Tension des Ammoniakates sich ändert, sondern daß sogar die Abbaustufen andere wurden. . . Die ganze Erscheinung erinnert an die Entwässerungsverhältnisse bei Gelen, unterscheidet sich aber davon doch wesentlich durch das häufige Auftreten stöchiometrisch ganzzahliger Verhältnisse, wie auch durch den meist sprunghaften Abbau zu einer Stufe wesentlich niedrigeren Ammoniakgehaltes . . .“

Wir werden daher den Angaben von *F. Ephraim* und *R. Bloch*, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2692 (1926), demzufolge das LaCl_3 Ammoniakate mit 8, 5, 3, 2, 1 Mole NH_3 bilden kann, keine Alleingültigkeit zusprechen.

ordnung zur Untersuchung des Systems Lanthanchlorid/Ammoniak verwendet.

Als Ausgangsmaterial wurde ein reines LaCl_3 -Präparat verwendet, das uns die Treibacher Chemischen Werke in dankenswerter Weise zur Verfügung stellten. Die Entfernung des Kristallwassers erfolgte nach der Methode von *G. Jantsch* und Mitarbeitern² durch allmählich ansteigendes Erhitzen bis zu 350° in einem HCl -Gasstrom in der Dauer von 8 bis 10 Stdn. Das so gewonnene Präparat enthielt 56,58% La und 43,26% Cl (theoretische Werte: 56,64% La und 43,40% Cl).

In der Versuchsanordnung wurden zunächst Isothermen an einem bekannten System ($\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$) ausgeführt und die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit den in der Literatur gut verankerten Ergebnissen festgestellt. Mit Rücksicht auf die hohe Hygroskopizität des LaCl_3 erfolgte dessen Einwaage unter Wahrung aller Vorsichtsmaßnahmen in Phiolen, welche im zugeschmolzenen Zustand in den Autoklaven eingeführt wurden. Die Zertrümmerung der Phiolen durch Schütteln erfolgte erst, nachdem der Autoklav bei der Temperatur der festen Kohlensäure mit Ammoniak gefüllt war. — Nachdem das flüssige NH_3 mit dem LaCl_3 während etwa 12 Stdn. in Berührung war, wurde der Autoklav auf 195° gebracht, was zu einem Druckanstieg über 200 Atm. führte. Zwecks Alterung des Bodenkörpers wurde die Anordnung etwa in der Dauer von 24 Stdn. in diesem Zustand belassen. Hierauf erfolgte der isotherme Abbau so, wie er in der vorangehenden Abhandlung beschrieben ist. Es wurde eine größere Anzahl von Versuchsreihen mit verschiedenen großen Einwaagen und verschiedenen hohen Temperaturen durchgeführt; jedesmal wenn der Abbau beendet war, wurde neuerlich durch Versetzen mit NH_3 der Anfangszustand hergestellt und der Abbau wiederholt. Überdies wurde die Zusammensetzung des Bodenkörpers mehrfach durch analytische NH_3 -Bestimmungen kontrolliert. Da die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen voneinander nicht in nennenswertem Ausmaße abwichen, genügt die Mitteilung einer einzigen Versuchsreihe. Dies ist in der gleichen Weise wie sie in der Abb. 3 der vorangehenden Mitteilung zur Anwendung kam, in der Abb. 1 der vorliegenden Mitteilung aufgenommen.

Wir stellen zunächst fest, daß unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen eine Treppenkurve resultiert, deren Stufen nicht weniger ausgeprägt sind, als bei den Schulbeispielen der klassischen Chemie. *Es ist also durchaus möglich, auch die Systeme $\text{MeCl}_3/\text{NH}_3$ und andere in einer von den kolloidchemischen Einflüssen unabhängigen Weise zu beobachten* und somit auch auf diesen Gebieten einen Beitrag zur systematischen Verwandtschaftslehre zu leisten. Die Befürchtung, daß die Anwendung höherer Temperaturen zwar die störenden aktiven Zustände beseitigt, dafür aber Bedingungen schafft, unter denen eine erhöhte Löslichkeit der festen Phasen untereinander die rein stöchiometrischen Verhältnisse verwischt, ist in dem vorliegenden Fall nicht berechtigt; wohl könnte aber dieser Umstand bei den niederen Ammoniakaten des MnCl_2 (vgl. die vorangehende Abhandlung) in Er-

² *G. Jantsch, H. Rüping und W. Kunze, V. anorg. allg. Chem.* 161, 210 (1929).

scheinung treten. Der in der Abb. 1 der vorliegenden Abhandlung gestrichelt eingezeichnete Kurvenast bezieht sich auf eine Wiederholung des isothermen Abbaues, bei welchem als einzige Abweichung der Versuch bei dem bis 70 Atm. erfolgten Abbau gestoppt und die Anordnung während 24 Stdn. bei 195° gehalten wurde, so daß der Bodenkörper Gelegenheit zu einer Alterung hatte; hierauf wurde der Abbau wie bei der ersten Versuchsreihe fortgesetzt. Wie man sieht, zeigen die Beobachtungen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der ersten Versuchsreihe. Wir dürfen daraus schließen, daß die von uns herbeigeführten Alterungsvorgänge zur praktisch vollständigen Beseitigung der störenden aktiven Zustände geführt haben. — Die Treppenkurve der Abb. 1 zeigt die stabile Existenzfähigkeit der Verbindungen $\text{LaCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$, $\text{LaCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ und $\text{LaCl}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ an.

Das Gesamtbild des Systems $\text{LaCl}_3/\text{NH}_3$ ist das folgende:

Ein $\text{LaCl}_3 \cdot 8 \text{NH}_3$ wird in der Literatur registriert. Dies ist auch richtig, wenn wir auch bei unserem bei 195° durchgeführten Abbau eine solche Verbindung nicht gefaßt haben. Das erklärt sich dadurch, daß diese Verbindung bei 195° einen weit über 220 Atm. liegenden

Zersetzungsdruck hat, während unsere Versuche erst etwa bei diesem Druck einsetzen. Als wir nach der beschriebenen Vorbehandlung über dem LaCl_3 bei 150° C einen NH_3 -Druck von 140 Atm. hielten und nach dem raschen Abblasen des NH_3 den Bodenkörper analysierten, zeigte dieser die Zusammensetzung $\text{LaCl}_3 \cdot 8 \text{NH}_3$.

Das $\text{LaCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ ist von uns außer durch die vorangehende behandelte tensimetrische Analyse auch durch direkte Analyse des Bodenkörpers und auch aus dem Gewichtszuwachs gegenüber der Einwaage identifiziert worden. Aus seinem Zersetzungsdruck von etwa 80 Atm. bei 195° läßt sich nach der *Nernstschen* Näherungsformel ein $Q = 13000$ cal abschätzen.

Ein $\text{LaCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ und ein $\text{LaCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ bestehen nicht.

Das $\text{LaCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ hat bei 195° einen Zersetzungsdruck von etwa 40 Atm., was wieder nach der *Nernstschen* Näherungsformel berechnet, einem $Q = 13650$ cal entspricht.

Die Existenz eines $\text{LaCl}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ geht aus unserer Kurve einwandfrei hervor und ist auch durch direkte Analyse des Bodenkörpers und durch den Gewichtszuwachs festgestellt worden. Da der Zersetzungsdruck bei 195° unterhalb 1 Atm. liegt, war dessen Bestimmung in unserer

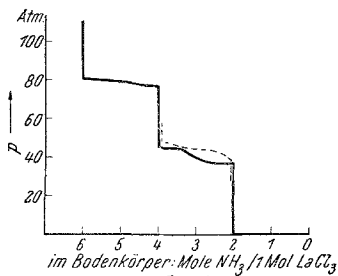


Abb. 1. Veränderung des an dem LaCl_3 gebundenen NH_3 -Gehaltes (Mole $\text{NH}_3/1$ Mol LaCl_3) im Verlaufe des bei 195° durchgeführten isothermen Abbaues.

Anordnung nicht möglich. Aus dem gleichen Grunde sind uns irgendwelche Angaben über ein $\text{LaCl}_3 \cdot 1 \text{NH}_3$ insbesondere über die Frage seiner Existenz oder Nichtexistenz auf Grund unserer Beobachtungen nicht möglich.

Die Ammoniakate des Chlorids des Lanthans zeigen gewisse Analogien mit den Ammoniakaten der Halogenide des Bariums, welches Metall im periodischen System neben dem Lanthan steht. So gibt es bei dem BaJ_2 außer Verbindungen mit 10 und 9 NH_3 (die Frage nach der Existenz solcher hoher Verbindungen ist bei dem LaCl_3 noch nicht geprüft worden) solche mit 8, 6, 4 und 2 NH_3 .

Die chemische Koordinationslehre deutet die „maximale Koordinationszahl“ als eine Raumzahl, welche um so größer ist, je mehr Platz um das Zentralatom ist, je größer also unter vergleichbaren Verhältnissen das Zentralatom ist. Die Größe dieses Zentralatoms wurde gelegentlich symbat dem Atomvolumen des betreffenden Elementes gesetzt⁴, wohingegen später von anderen Seiten mit Recht darauf hingewiesen wurde, daß hier eher ein symbater Gang mit dem Ionenradius des Zentralatoms erwartet werden müßte. Da auch zwischen Atomvolumen und dem Ionenradius meist ein symbater Verlauf besteht, war diese Frage weder experimentell entscheidbar, noch von grundsätzlicher Bedeutung. Wohl kann aber dieser Frage nähergetreten werden, wenn auch über die Ammoniakate der Halogenide der seltenen Erdmetalle klare Ergebnisse vorliegen. Wenn man in der Reihe dieser Metalle sich vom Lanthan in der Richtung ansteigender Atomgewichte bis zu dem Cassiopeium fortbewegt, so nimmt der Ionenradius kontinuierlich ab, und zwar von etwa 1,26 Å bei dem La bis etwa 0,98 Å bei dem Cp („Lanthanidenkontraktion“). Auch das Atomvolumen nimmt im allgemeinen in der angegebenen Richtung ab, in dem es bei La etwa 22,0 und bei Cp etwa 17,5 beträgt; aus dieser abfallenden Reihe sticht das Eu mit dem ungewöhnlichen hohen Wert von 29 und das Yb mit etwa 24,5 hervor. Bei dem Scandium liegt sowohl der Atomradius (= 0,82 Å) wie auch das Atomvolumen (= 12) niedriger als bei allen Metallen der vorangehend betrachteten Reihe. Wenn nun etwa zwischen den maximalen Koordinationszahlen des Sc, La und Eu Verschiedenheiten bestehen, so müssen die Zahlen in der angegebenen Reihenfolge ansteigen, wenn sie symbat dem Atomvolumen gehen, sie müssen hingegen in der Reihenfolge Sc, Eu und La ansteigen, wenn sie symbat dem Ionenradius gehen.

A. Pistorius⁵ hat aus einem Scandiumoxyd aus der Sammlung des

³ G. F. Hüttig und W. Martin, Z. anorg. allg. Chem. **125**, 269 (1922).

⁴ G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **142**, 135 (1925).

⁵ A. Pistorius, Diplomarbeit an dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag, 1945 (bisher unveröffentlicht).

verstorbenen, in der Chemie der seltenen Erdmetalle sehr verdienten Prof. *R. J. Meyer*, das nach dessen seinerzeitigen Angaben 99,5% Sc_2O_3 enthielt, ferner aus einem Lanthanoxyd „Merck“ und schließlich auch aus einem Europiumoxyd, das uns seinerzeit in einer Menge von 0,2 g von Prof. *Tomaschek*, München, zur Verfügung gestellt und von diesem als sehr reines Produkt bezeichnet wurde, durch Auflösen in Salzsäure und durch Trocknen der wasserhaltigen Chloride die reinen wasserfreien Salze erhalten. Hierauf wurde in einem abgeschlossenen Raum über die Einwaagen bei -80° flüssiges NH_3 kondensiert, worauf man das überschüssige NH_3 bei Zimmertemperatur abdunsten ließ und dann die Gewichtszunahme des Bodenkörpers bestimmte. Auf diese Weise wurden die Bodenkörper $\text{ScCl}_3 \cdot 5,75 \text{NH}_3$ (also näherungsweise ein Hexammin), ferner $\text{LaCl}_3 \cdot 7,85 \text{NH}_3$ und im Parallelversuch $\text{LaCl}_3 \cdot 7,96 \text{NH}_3$ (also ein Oktammin in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von *F. Ephraïm* und *R. Bloch*, loc. cit., und auch mit den unsrigen) und $\text{EuCl}_3 \cdot 9,98 \text{NH}_3$ (also ein Dekammin) gefaßt. Dieses Ergebnis würde für eine Parallelität der maximalen Koordinationszahl mit den Atomvolumen und nicht mit den Ionenradien sprechen.