

Schmelzenthalpien von Seltenen Erdhalogenid—Alkalihalogenid-Verbindungen

Von

R. Blachnik und A. Schneider*

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität,
D-3392 Clausthal

(Eingegangen am 10. März 1971)

The Enthalpies of Melting of Some Alkali Chloride-Lanthanide Chloride Compounds

The enthalpies were determined in a drop-calorimeter. An analysis of the enthalpy values confirmed the existence of the complex species $LnCl_6^{3-}$ in the melt.

Die Schmelzenthalpien einiger Verbindungen von Alkalichloriden mit Lanthanidchloriden wurden in einer orientierenden Versuchsreihe kalorimetrisch bestimmt. Aus den gemessenen Werten läßt sich die Existenz einer stabilen komplexen Species $LnCl_6^{3-}$ in der Schmelze folgern.

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung¹⁻³ der Eigenschaften von Lanthanidchlorid/Alkalichlorid-Systemen, die in den letzten Jahren an unserem Institut durchgeführt wurden, schien es wünschenswert, einige Schmelzenthalpien von in diesen Systemen auftretenden kongruent schmelzenden Verbindungen zu bestimmen.

Experimenteller Teil

Die in Frage kommenden Verbindungen des Formeltyps Me_3LnCl_6 , $MeLn_2Cl_7$ und $MeLn_3Cl_{10}$ (Ln = Lanthanid, Me = K oder Cs) wurden aus den entsprechenden Chloriden synthetisiert. Dazu wurden die stöchiometrischen Mengen dieser Chloride in trockener Argonatmosphäre in eine Quarzampulle eingewogen. Diese Quarzampulle wurde evakuiert, abgeschmolzen und in einem elektrischen Ofen unter dauerndem Schütteln über den Schmelzpunkt der Komponenten erhitzt. Das entstandene Produkt

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny zum Geburtstag gewidmet.

¹ R. Förthmann, G. Vogel und A. Schneider, Z. anorg. allgem. Chemie **367**, 19 (1969).

² R. Förthmann und A. Schneider, Z. anorg. allgem. Chemie **367**, 27 (1969).

³ S. Austin, T. Matsushima und A. Schneider, Z. anorg. allgem. Chemie **373**, 133 (1970).

wurde durch Differentialthermoanalyse und röntgenographisch auf Homogenität geprüft. Die Schmelzenthalpien der so hergestellten Verbindungen wurden in einem an anderer Stelle⁴ beschriebenen Dropkalorimeter bestimmt. Zur Messung wurden die Salze in Platintiegel unter Argon eingewogen und die Tiegel luftdicht zugeschweißt. Für jedes Salz wurde eine Mindestzahl von vier Meßpunkten in einem Temperaturbereich von 100° C über dem Schmelzpunkt und von sechs Meßpunkten in einem Temperaturbereich von 200° C unter dem Schmelzpunkt untersucht.

Ergebnisse

Die Ergebnisse wurden graphisch als korrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeterbades auf Grund der Enthalpien von Tiegelmaterial und Salz gegen die Temperatur, von der der Tiegel in das Kalorimeter eingebracht wurde, aufgetragen und durch Geraden angenähert. Diese Geraden wurden auf die Schmelzpunkte der Salze extrapoliert. Die Differenz zwischen der Kurve des festen und geschmolzenen Salzes entspricht dem Temperaturanstieg des Bades durch die Schmelzenthalpie. Der Temperaturbeitrag des Tiegelmaterials hebt sich an dieser Stelle auf. Das Produkt aus diesem Wert und dem Wasserwert des Kalorimeters dividiert durch die Molzahl des im Tiegel enthaltenen Salzes ergibt die Schmelzenthalpie. Unter Berücksichtigung des Fehlers des Wasserwertes, kleinerer systematischer Fehler und des größeren Fehlers des oben erwähnten Temperatursprunges, der sich als Differenz zweier

Tabelle 1

Salz	T_m	ΔH_m kcal · mol ⁻¹	ΔS_m cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹
LaCl ₃	1131	13.2 ± 0.9	11.7 ± 0.8
K ₃ PrCl ₆	1048	25.5 ± 1.8	26.9 ± 1.9
K ₃ SmCl ₆	1023	19.8 ± 1.4	19.4 ± 1.4
K ₃ GdCl ₆	953	23.2 ± 1.6	24.3 ± 1.7
K ₃ HoCl ₆	1073	15.4 ± 1.1	14.4 ± 1.0
K ₃ ErCl ₆	1053	16.6 ± 1.2	15.7 ± 1.1
Cs ₃ LaCl ₆	1050	14.5 ± 1.0	13.8 ± 1.0
Cs ₃ NdCl ₆	1086	12.1 ± 0.8	11.3 ± 0.8
KEu ₂ Cl ₇	828	17.7 ± 1.2	21.4 ± 1.5
KHo ₂ Cl ₇	863	20.2 ± 1.4	23.4 ± 1.6
CsSm ₂ Cl ₇	933	16.3 ± 1.1	17.5 ± 1.2
KGd ₃ Cl ₁₀	853	25.7 ± 1.8	30.1 ± 2.1
KDy ₃ Cl ₁₀	873	21.5 ± 1.5	24.7 ± 1.7

* Vergleichswert⁵ ΔH_m (LaCl₃) 13.0 kcal · mol⁻¹.

⁴ R. Blachnik und A. Schneider, J. Chem. Thermodyn. **3**, 227 (1971).

⁵ H. T. Pham, Chim. moderne **12**, 53 (1967).

mit Fehlern behafteter größerer Zahlen ergibt, schätzen wir die Genauigkeit der gemessenen Schmelzenthalpie auf $\pm 7\%$. Tab. 1 zeigt die Schmelzenthalpien und -entropien aller gemessenen Salze.

Diskussion

In allen Fällen sind die Schmelzenthalpien der Cäsiumverbindungen deutlich kleiner als die der kaliumhaltigen. Die Schmelzenthalpien der Verbindungsgruppen $MeLn_2Cl_7$ und $MeLn_3Cl_{10}$ liegen höher als die des Typs Me_3LnCl_6 . Diese Beobachtungen lassen sich in Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen¹⁻³ bei der Diskussion des Zustandes der Schmelzen, durch die Zunahme der Stabilität der komplexen Ionen $LnCl_6^{3-}$ einmal mit abnehmendem Ionenradius des Ln^{3+} -Ions, zum anderen mit steigendem Radius des nicht komplex gebundenen Alkaliions interpretieren: Liegen in der Schmelze relativ stabile bevorzugte Nahordnungszustände des Typs $LnCl_6^{3-}$ vor, so ist die mit dem Schmelzen verbundene Strukturänderung des festen Salzes [Me_3LnCl_6] nicht sehr groß, so daß die zur Zerstörung des Festkörpergitters benötigte Energie kleiner ist, als in einem Falle, in dem die Verbindung beim Schmelzen zum großen Teil in die sie zusammensetzenden Ionen zerfällt, wie bei den Species Ln_2Cl_7 und Ln_3Cl_{10} , die nach den Ergebnissen früherer Messungen nicht als relativ stabile Komplexe in der Schmelze existieren. Eine zusätzliche Bestätigung dieser Schlußfolgerungen liefert die mit Einschränkungen und nur näherungsweise als zulässig anzusehende Deutung der Schmelzentropien mit Hilfe der *Darmois—Sutra*-schen Regel⁶, nach der zur Schmelzentropie der Verbindungen jedes beim Schmelzen durch Dissoziation entstehende Ion ungefähr $3 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g-ion}^{-1}$ beiträgt.

Die Anwendung dieses Kriteriums auf die tabellierten Schmelzentropien erlaubt sicher nicht eine Schlußfolgerung auf die beim Schmelzen entstehende Zahl von Ionen. Ein zulässiger Vergleich der Schmelzentropien von Verbindungen des Typs Me_3LnCl_6 (ΔS_m durchschnittlich $15 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\frac{1}{3} \Delta S \cong 5$)⁷ mit der anderer Verbindungstypen (ΔS durchschnittlich $24 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\frac{1}{3} \Delta S \cong 8$) zeigt jedoch, daß die Zahl der beim Schmelzen der ersten Verbindungsklasse entstehenden Ionen kleiner sein muß als die Zahl der Ionen, die beim Schmelzen der Typen $MeLn_2Cl_7$ und $MeLn_3Cl_{10}$ entstehen, und spricht für die Existenz der Nahordnungszustände $LnCl_6^{3-}$.

Dem Bundesforschungsministerium danken wir für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Untersuchung. Herrn *Palm* danken wir für die Durchführung vieler Messungen.

⁶ *G. Sutra*, C. r. hebdom. Sé. Acad. Sci. **233**, 1027 (1951).

⁷ $\frac{1}{3} S$ soll nach *Darmois* und *Sutra* der Anzahl der beim Schmelzen entstehenden Ionen entsprechen.