

Bildungsenthalpie von Uranpentachlorid*

Von

P. Gross, C. Hayman und G. L. Wilson

Aus dem Fulmer Research Institute Ltd., Stoke Poges, Buckinghamshire,
England

(Eingegangen am 12. August 1970)

Enthalpy of Formation of UCl₅

The standard enthalpy of formation of UCl₅ has been determined as $\Delta H_{f,298}^0 \text{ UCl}_5 (\text{s}) = -247.7 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ ($-1036.4 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$) by reacting uranium with chlorine gas in the presence of excess liquid chlorine at 298° K.

Die Standardbildungsenthalpie von UCl₅ [$\Delta H_{E,298}^0 \text{ UCl}_5 (\text{s}) = -247,7 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ ($-1036,4 \pm 2,1 \text{ kJ/Mol}$)] wurde bestimmt, indem man Uran mit gasförmigem Chlor in Gegenwart eines Überschusses an flüssigem Chlor bei 298° K zur Reaktion brachte.

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit nahm man für die Standardbildungsenthalpie von festem Uranpentachlorid einen Wert von $-261,5 \text{ kcal/Mol}$ an¹. Um einen um 14 kcal/Mol weniger negativen Wert beweisen zu können, wäre es notwendig gewesen zu zeigen, daß das Pentachlorid in seinem normalen kristallinen Zustand gebildet wurde². Das war damals nicht möglich, weil keine Daten über das Röntgendiagramm von Uranpentachlorid im ASTM-Index angeführt waren. Seither sind frühere röntgenographische Daten allgemein angenommen worden und Messungen aus der jüngsten Zeit³ haben einen wesentlich weniger negativen Wert für Urantetrachlorid ergeben, der mit unseren Messungen an Uranpentachlorid verträglich ist.

Uran und Chlor unter Sättigungsdruck wurden in einem Glasverbrennungsgefäß, das sich in einem Kalorimeter befand, bei 298° K zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde durch die Stoffbilanz und durch Röntgenaufnahmen als Uranpentachlorid identifiziert.

* Herrn Professor *Engelbert Broda* zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *M. H. Rand* und *O. Kubaschewski*, *Thermodynamic Properties of Uranium Compounds*, Oliver and Boyd, Edinburgh und London 1963.

² *P. Gross*, in: „*Thermodynamics of Nuclear Materials*“, IAEA, Wien 1962, p. 80.

³ Privatmitteilung von Dr. *C. E. Holley, Jr.*, über Befunde von *G. C. Fitzgibbon*, *D. Pavone* und *C. E. Holley, Jr.*

Experimenteller Teil

Hochreines Uran in Stangenform wurde uns von der United Kingdom Atomic Energy Authority zur Verfügung gestellt. Als Verunreinigung waren (in parts per million) vorhanden: $0 \sim 50$, $Cl \sim 25$, $N < 10$, $F < 10$. Chlor wurde nach einer schon früher beschriebenen Methode hergestellt und gereinigt⁴.

Die Kalorimeterapparatur war dieselbe, die schon zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von Tantalpentachlorid⁵ verwendet wurde, und deren Wärmekapazität $2,5205 \pm 0,0003 \text{ kcal/K}^*$ beträgt. An diesem Wert wurden kleine Korrekturen angebracht, um geringfügige Änderungen der Masse des Glases etc. in den einzelnen Messungen zu berücksichtigen.

Das Glasverbrennungsgefäß wurde bereits früher beschrieben⁶. Ein kleiner Zylinder aus Uran wurde in einem Tiegel aus Berylliumoxid, der in dem ursprünglich evakuierten Reaktionsgefäß aufgehängt war, in Chloratmosphäre verbrannt. Das Chlor wurde aus einem anderen Gefäß zugeführt, das eine gewogene Menge Chlor enthielt. Diese war so bemessen, daß nach dem Versuch flüssiges Chlor in dem Gefäß zurückblieb. Ein kleines Stück von äußerst reinem (Jodid) Titan, das der Uranprobe beigefügt war, wurde verwendet, um die Reaktion einzuleiten, da sich Ti spontan in Chlor entzündet. Während der Reaktion, die 15–20 Minuten dauerte, schmolz das Uran, und etwas davon blieb unverbrannt im Tiegel zurück; dieses wurde nachher zurückgewonnen und gewogen.

Identifizierung des Reaktionsproduktes

Das Reaktionsprodukt kondensierte sich in Form dunkelbrauner Kristalle an den Seiten des Reaktionsgefäßes. Das restliche Chlor und das Titan-tetrachlorid wurden nach dem Experiment durch Kühlen mit flüssiger Luft in dem Chlorgefäß gesammelt und für die Wägung eingeschmolzen. Während

Tabelle 1. Verbrennung von Uran in Chlor

Vers. Nr.	Masse verbrannt	Uran (g) unverbrannt	Masse Ti, g	Masse gesamt	Chlor (g) Umgesetzt mit U	Molverh. Cl:U
1	1,85370	0,04693	0,02051	4,2800	1,4153	5,13
2	1,35750	0,02568	0,02401	4,2062	1,0292	5,04
3	1,65213	0,33709	0,02832	4,9218	1,2089	4,91
4	2,25640	0,08934	0,02661	4,1570	1,6874	5,02
5	2,38614	0,10777	0,02403	4,1402	1,7954	5,05
6	0,72030	1,78991	0,02569	3,9920	0,5279	4,92
					Mittel:	5,01

* In dieser Arbeit gilt: $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$. Unsicherheiten sind als der doppelte Standardfehler des Mittelwertes angegeben.

⁴ P. Gross, C. Hayman und D. L. Levi, Trans. Faraday Soc. **51**, 626 (1955).

⁵ P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi und G. L. Wilson, Trans. Faraday Soc. **56**, 318 (1960).

⁶ P. Gross, C. Hayman und D. L. Levi, Trans. Faraday Soc. **53**, 1285 (1957).

dieses Vorganges war keine Farbänderung des Produktes zu beobachten. Das Chlor wurde anschließend durch Salzsäure geleitet und das Titan in der entstehenden Lösung bestimmt; es entsprach der ursprünglich eingesetzten Menge.

Das Produkt wurde in ein 0,3-mm-Silicaröhrchen eingeschlossen und davon eine Röntgenpulveraufnahme mit einer Unicam Camera (Durchmesser 9,0 cm) mit CuK_α -Strahlung gemacht. Vergleiche mit Röntgenogrammen aus dem ASTM-Index zeigten, daß es im wesentlichen Uranpentachlorid mit einer Spur Hexachlorid war; einige schwache Beugungslinien waren nicht identifizierbar.

In einem gesonderten Experiment wurde das Verbrennungsprodukt nach Entfernung des überschüssigen Chlors in dem zugeschmolzenen Reaktionsgefäß erhitzt. An dem Gefäß befand sich ein Seitenarm, der in flüssiger Luft gekühlt wurde; bei 200°C begann das Verbrennungsprodukt Chlor zu entwickeln und sich grün zu färben. Das Chlor wurde in dem Seitenarm abgeschmolzen und gewogen, in dem grünen Produkt wurde Uran und Chlor bestimmt. Das Molenvverhältnis $\text{Cl} : \text{U}$ war 4,07 (aus der Wägung) und 3,59 (aus der Analyse). Eine Röntgenpulveraufnahme, gemacht wie oben beschrieben, zeigte das im ASTM-Index für UCl_4 angegebene Linienmuster mit einigen sehr schwachen zusätzlichen Linien.

Kalorimetrische Ergebnisse

Tab. 2 gibt die Ergebnisse und die Korrekturen für die Verbrennungswärmen von Titan und für die Wärme, die notwendig ist, um soviel Chlor zu verdampfen, daß das „Verdampfungsvolumen“ im Reaktionsgefäß ausgefüllt wird; die Korrekturen wurden wie in früheren Arbeiten berechnet⁵. Weil es nicht möglich war, Experimente zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergie von Chlor mit festem Uranpentachlorid durchzuführen, haben wir angenommen, daß sie vernachlässigbar sind, wie es sich bei den Pentachloriden von Niob und Tantal⁵ und auch bei den vielen anderen festen Metallchloriden, die wir untersuchten, als durchaus statthaft erwiesen hat.

Tabelle 2. Reaktionsenergien von Uran mit flüssigem Chlor

Vers. Nr.	Verdampfungsvol., ml	Entwickelte Wärme			Reaktionsenergie ΔE , kcal/Mol
		durch Verdampf.	durch Ti	durch U	
1	56,7	— 73,7	78,1	1849,9	— 237,58
2	52,0	— 67,0	91,4	1351,5	— 237,02
3	54,5	— 70,6	107,9	1639,1	— 236,19
4	65,4	— 85,5	101,3	2238,8	— 236,21
5	60,0	— 78,1	91,5	2366,8	— 236,14
6	57,9	— 74,3	97,8	715,5	— 237,14
				Mittelwert:	— 236,71

Für die Bildungsenergie von Uranpentachlorid aus Uran und flüssigem Chlor erhielten wir als Mittelwert $-236,7 \pm 0,5$ kcal/Mol (Atomgewicht des $\text{U} = 238,03$). Innerhalb der Fehlergrenzen ist keine Korrektur für die im Uran vorhandenen Verunreinigungen notwendig. Die Enthalpiedifferenz zwischen flüssigem und gasförmigem Chlor beträgt bei 1 Atmosphäre und

298° K für 2,5 Mole Chlor 11,01 kcal. Daraus ergibt sich für die Standardbildungsenthalpie von kristallinem Uranpentachlorid:

$$\Delta H_{B,298}^0 \text{UCl}_5 (\text{s}) = -247,7 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Diskussion

Wenn Uranpentachlorid das stabile Produkt bei Verbrennung in Chlor unter seinem Sättigungsdruck ist, so muß für die Reaktionen (1) und (2) bei 298° K gelten: $\Delta G \leq 0$.



Bezeichnet man dann die Standardbildungsenthalpien (angegeben in kcal/Mol) von UCl_4 , UCl_5 und UCl_6 mit H_4 , H_5 und H_6 , so erhält man unter Verwendung bekannter¹ thermodynamischer Daten folgende Bedingungen (gültig innerhalb 1 kcal/Mol)

$$H_5 - H_6 < 4; H_4 - H_5 > 4.$$

Diese Bedingungen reichen aus, um die Disproportionierungsreaktion (3) auszuschließen.

Unser Wert von $-247,7$ für H_5 ist somit verträglich mit dem Wert von $-243,6$, der jüngst für H_4 erhalten wurde³, wenn man annimmt, daß Uranpentachlorid bei Raumtemperatur unter vermindertem Chlorderuck metastabil ist. Die zweite Bedingung würde für H_6 einen Wert von -252 nahelegen, und nicht, wie bis jetzt angenommen, von -270 . Es ist jedoch möglich, daß sich das Pentachlorid, das sich bei hohen Temperaturen bildet, dann plötzlich abgekühlt wird und an den Gefäßwänden kondensiert, gegenüber Oxidation zum Hexachlorid und Disproportionierung metastabil verhält; in diesem Fall könnte der Wert für H_6 negativer sein.

Wir möchten der UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, unseren Dank für die Förderung dieser Arbeit und für die Erlaubnis, diesen Bericht zu veröffentlichen, aussprechen. Wir danken Dr. *L. E. J. Roberts* und Dr. *M. H. Rand*, Harwell, für ihr Interesse, Dr. *C. E. Holley*, Los Alamos, für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor deren Veröffentlichung und unserem ehemaligen Kollegen Mr. *W. A. Gutteridge* für die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen.