

EIN ISOPERIBOLES LÖSUNGSKALORIMETER ZUR MESSUNG VON LÖSUNGSENTHALPIEN DER DOPPELCHLORIDE DES MAGNESIUMS*

G. THIEL UND H. J. SEIFERT

Abt. Anorganische Chemie der Gesamthochschule Kassel, Heinrich-Plett-Str. 40, 35 Kassel (B.R.D.)

ABSTRACT

For measuring solution enthalpies of the strong hygroscopic double chlorides, an isoperibol solution calorimeter was built. Samples of 2-5 g could be solved to a molar dilution 1:3000. The temperature difference between reaction vessel and thermostat was measured by a thermopile; the temperature of the thermostat was constant to $2 \cdot 10^{-4}^{\circ}\text{C}$. From the molar enthalpies of solution (ΔH^L), enthalpies for the reactions $n\text{ACl} + \text{MCl}_2 = \text{A}_n\text{MCl}_{(n+2)}$ were calculated:

$$\Delta H^R = -\Delta H^L (\text{double chloride}) + \Delta H^L(n\text{ACl}) + \Delta H^L(\text{MCl}_2)$$

These values are relatively small: about -50 kJ for the Cs-compounds, nearly zero for the K- and Na-compounds.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Messung der Lösungswärmen der stark hygroskopischen Doppelchloride wurde ein isoperibol arbeitendes Unterwasserkalorimeter gebaut, in dem grössere Substanzmengen (2-5 g) zu einer molaren Verdünnung von 1:3000 gelöst werden konnten. Die Messung der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsgefäss und Thermostaten erfolgte mit einer Thermosäule; die Temperaturkonstanz des Thermostaten betrug $2 \cdot 10^{-4}^{\circ}\text{C}$. Aus den molaren Lösungswärmen der Doppelchloride ΔH^L sowie der Ausgangskomponenten wurden die Reaktionsenthalpien ΔH^R für die Reaktion $n\text{ACl} + \text{MCl}_2 = \text{A}_n\text{MCl}_{(n+2)}$ bei 25°C berechnet:

$$\Delta H^R = -\Delta H^L (\text{Doppelchlorid}) + \Delta H^L(n\text{ACl}) + \Delta H^L(\text{MCl}_2)$$

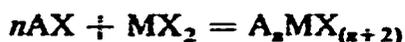
Diese Werte sind relativ klein: für Cs-Verbindungen max. 50 kJ mol⁻¹, für K- und Na-Verbindungen kaum verschieden von Null.

EINLEITUNG

Seit längerem beschäftigen wir uns mit Doppelhalogeniden $\text{A}_n\text{MX}_{(n+2)}$ (A = Alkalimetall; M = zweiwertiges Metall; X = Cl, Br, I). Anzahl, Stöchiometrie und

* Vortragten auf den 2. Ulmer Kalorimetrietagen an der Ulm Universität vom 24.-26. März 1977.

Temperaturbereich ihrer Existenz werden durch Aufstellen der Phasendiagramme für die Systeme AX/MX₂ mittels DTA und durch röntgenographische Untersuchungen geklärt. Um auch quantitative Aussagen über die Existenz der gefundenen Doppelhalogenide machen zu können, benötigt man thermodynamische Daten, speziell die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{298}^R für die Bildung aus den Ausgangskomponenten



Sie ist jedoch bei Normaltemperatur ebensowenig messbar wie die Enthalpie ΔH_{298}^R . ΔH^R lässt sich aber als Differenz der Lösungswärmen von Verbindung und ihren Ausgangskomponenten bestimmen. Sie kann in erster Näherung anstatt ΔG^R als Stabilitätsmass betrachtet werden, da es sich um kondensierte Phasen und eine relativ niedrige Temperatur handelt.

Als Beispiel für solche Messungen haben wir die Doppelchloride des Mg gewählt, da hierüber abschliessende Untersuchungen der Systeme und der Struktur der existierenden Verbindungen vorliegen¹.

DAS MESSPRINZIP

Die Lösungswärmen wurden in einem selbstgebauten isoperibolen Unterwasserkalorimeter bestimmt. Bei dieser Arbeitsweise befindet sich ein Reaktionsgefäss konstanter Wärmekapazität isoliert innerhalb eines Thermostaten. Die bei einer Reaktion umgesetzte Wärme bedingt eine Temperaturänderung ΔT . Mangels einer idealen thermischen Isolation findet ein Wärmeaustausch zwischen dem Reaktionsgefäss und seiner Umgebung statt, der als Korrekturgrösse bestimmt werden muss.

Die Temperaturdifferenz ΔT wird direkt mit einer Thermosäule gemessen. Dieses Verfahren hat zwei Vorteile:

- (1) Die Messung mittels einer Thermosäule ist leistungslos und sehr genau, da die Temperatur/EMK-Kennlinie bei kleinen Temperaturänderungen linear verläuft.
- (2) Die Thermostatentemperatur stellt die "Vergleichstemperatur" der Thermosäule dar. Dadurch ergibt sich eine zusätzliche Kontrolle, ob der Thermostat ordnungsgemäss arbeitet.

Die gemessene Thermospannung wird mit einem empfindlichen Kompensationschreiber mit automatischer Messbereichserweiterung registriert; an den so erhaltenen Kurven wird die Wärmeaustauschkorrektur nach Dickinson² (Flächenabgleichsverfahren) durchgeführt. Die so erhaltene korrigierte Temperaturänderung ΔT^* wird nach erfolgter Reaktion mittels Joule'scher Wärme Q_E kalibriert. Dabei wird eine Temperaturänderung ΔT_E^* erhalten. Es gilt:

$$\frac{\Delta T^*}{M^*} = \frac{T_E^*}{Q_E} \quad (M^* = \text{Lösungsenthalpie}).$$

Neben den apparativen Forderungen ergeben sich durch die zu untersuchenden Substanzen folgende Probleme:

(1) Die Substanzen sind sehr hygroskopisch und sollten daher in möglichst grober Form zur Einwaage kommen.

(2) Einwaage und Präparation müssen in einem Handschuhkasten durchgeführt werden, dessen Feuchtigkeitsgehalt unter 10 ppm liegt. Die darin aufgestellte Waage erlaubt Einwaagen auf ± 2 mg genau. Hieraus muss eine Einwaage von mindestens 2 g gefordert werden, wenn 1‰ Fehler erreicht werden soll.

(3) Die Substanzen müssen in Ampullen eingeschlossen werden, um sie bis zum Zeitpunkt der Messung hinreichend gut gegen Feuchtigkeit zu schützen und um sie gegebenenfalls durch Tempern in ihren thermodynamisch stabilen Zustand zu überführen.

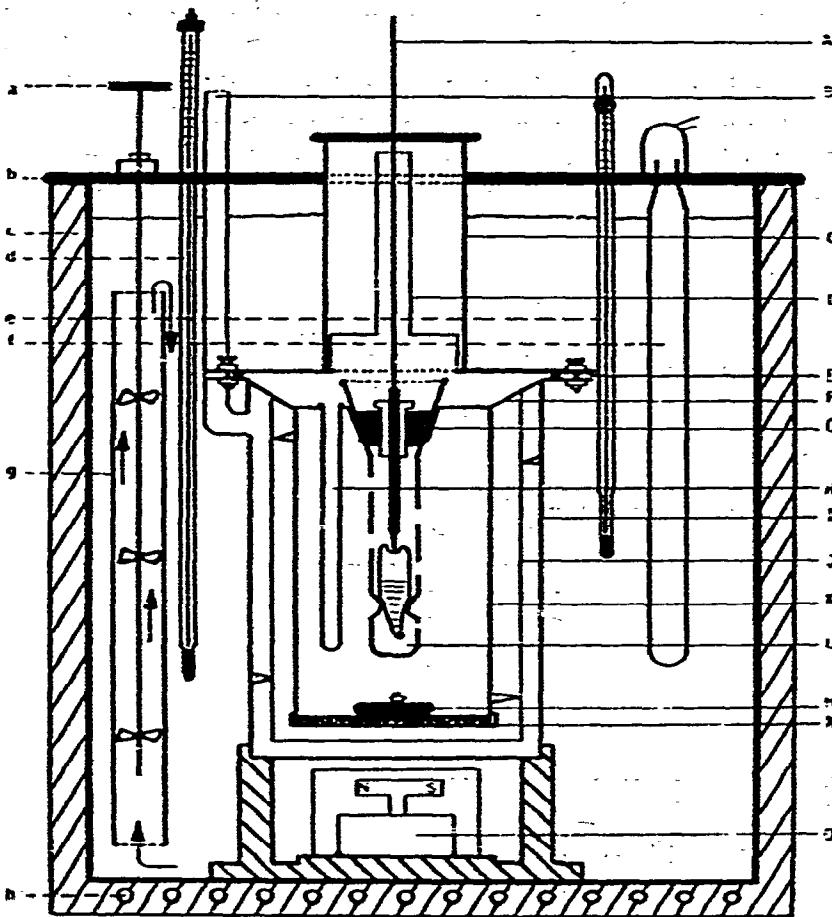


Abb. 1. Das Kalorimeter. a = Rührwelle; b = Plexiglasdeckel; c = Isolation (Hartschaum); d = Kontaktthermometer; e = Beckmann-Thermometer; f = Sofittenglühlampe (220V, 25W); g = Messingrohr; h = Kühlschlange. A = PVC-Stab; B = Durchführung für Zuleitungen; C = Messingrohr; D = Einsatz; E = Flansch; F = PVC-Ring mit Thermosäule; G = Verschluss und Durchführung; H = Kühlfinger; I = Mantelgefäß; J = Konvektionsschild; K = Reaktionsgefäß; L = Zertrümmerungseinrichtung; M = Magnetrührstab; N = Kalibrierbeizer; O = Synchronmotor.

(4) Um von Verdünnungseffekten unabhängig zu werden, ist eine hohe Verdünnung von mehr als 2000 Mol H₂O pro Mol Substanz notwendig. Daraus ergibt sich ein Lösungsvolumen von mindestens 500 ml.

DAS KALORIMETER (Abb. 1)

Die Substanzen befinden sich in Ampullen, die aus handelsüblichen Reagenzglasern hergestellt sind und deren Boden vorher leicht eingesaugt wurde. Diese Ampullen hängen in der gläsernen Zertrümmerungseinrichtung L, die sich im Zentrum des silbernen, 1,3 l fassenden Reaktionsgefäßes K befindet. Die Umwälzung der Lösung erfolgt durch ein Magnetrührstäbchen M, das von einem Synchronmotor O (250 U min⁻¹) angetrieben wird. Nach oben wird das Reaktionsgefäß durch eine Kegelschliff-KPG-Kombination G abgeschlossen, die gleichzeitig zur Kraftübertragung des äusseren PVC-Zertrümmerungsstabes A auf die Ampulle dient. Nach erfolgter Lösungsreaktion kann das Reaktionsgefäß wieder auf seine ursprüngliche Temperatur abgekühlt werden, indem in den gläsernen Kühlfinger H ein zweiter metallener Kühlfinger eingeschoben wird. Der Kalibrierheizer N befindet sich im doppelten Boden des Reaktionsgefäßes, seine 4 Zuleitungen verlassen zusammen mit

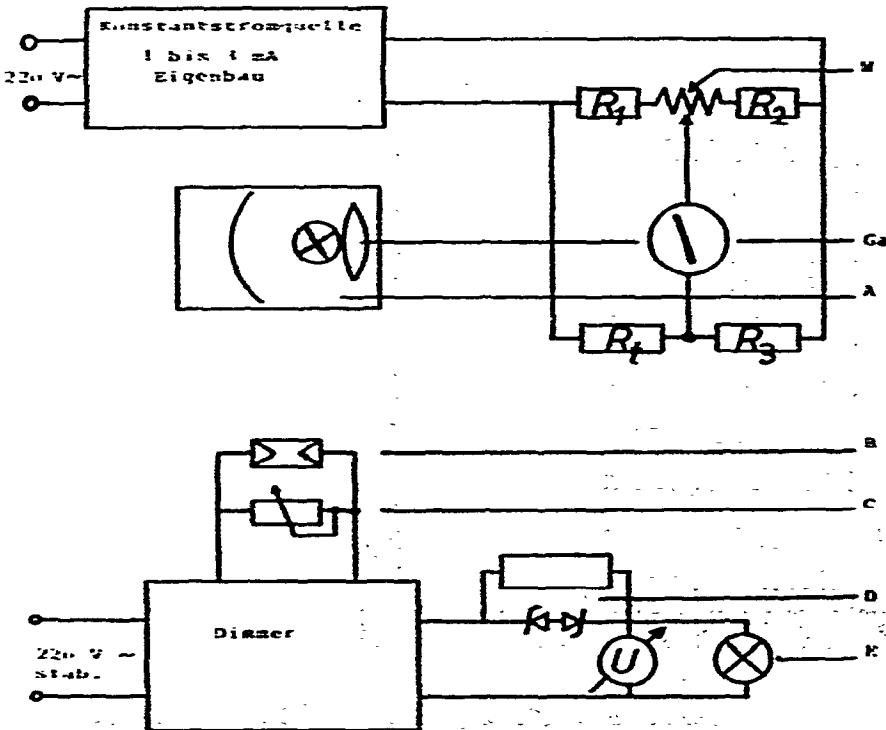


Abb. 2. Thermostaten-Regelschaltung. W = Wendelpotentiometer; R_{1/2} = Festwiderstand (300Ω); R₃ = Festwiderstand (3,3 kΩ); R₄ = Thermistoren (ca. 3,3 kΩ); Ga = Spiegelgalvanometer (R_i = 300Ω); A = Galvanometerbeleuchtung; B = Photowiderstand (RPY 51); C = Einstellwiderstand eines Dimmers; D = 2 × ZL 18 und 1 kΩ 4 W; E = Thermostatenheizer (220 V, 25 W).

den Anschlüssen der Thermosäule (23 Paare Chromel-Alumel), die auf einen PVC-Ring F geklebt sind, das Mantelgefäß I (1 mm Cu) durch das Kupferrohr B. Dieses ist durch ein Trockenrohr verschlossen, damit der 2 cm breite Zwischenraum zwischen Reaktionsgefäß und Mantelgefäß, der ausserdem noch durch ein Konvektionsschild J unterteilt ist, trocken bleibt. Das Mantelgefäß ist durch einen Flansch E verschlossen. Alle Arbeiten wie Einbringen der Substanzen und des Lösungsmittels sowie Absaugen der Lösungen erfolgen durch ein auf den Flanschdeckel aufgelötetes Messingrohr C, das durch einen Einsatz D und eine zusätzliche Hartschaumabdeckung geschlossen ist.

Als trägheitsarmer Thermostatenheizer dient eine Sofitten-Glühlampe f (220 V, 25 W). Die Umwälzung der Thermostatenflüssigkeit erfolgt durch 4 Rührwellen mit jeweils 3 Propellern (nur eine Rührwelle a, die von einem Messingrohr g umgeben ist, ist eingezeichnet). Eine grobe Kontrolle der Thermostatentemperatur ist durch das Beckmann-Thermometer e möglich, eine Vorthermostatisierung erfolgt durch das Kontaktthermometer d und einen nicht eingezeichneten Tauchsieder. Nach oben ist der Thermostat durch einen Plexiglas-Deckel b abgedeckt und isoliert. Alle anderen Seiten sind durch Hartschaum c isoliert, wobei in der Isolierschicht des Bodens eine Kühlschlange aus Kupfer h eingelassen ist, die so bemessen wurde, dass der Wärmeverlust des Thermostaten über den Deckel b etwa genau so gross ist, wie über den

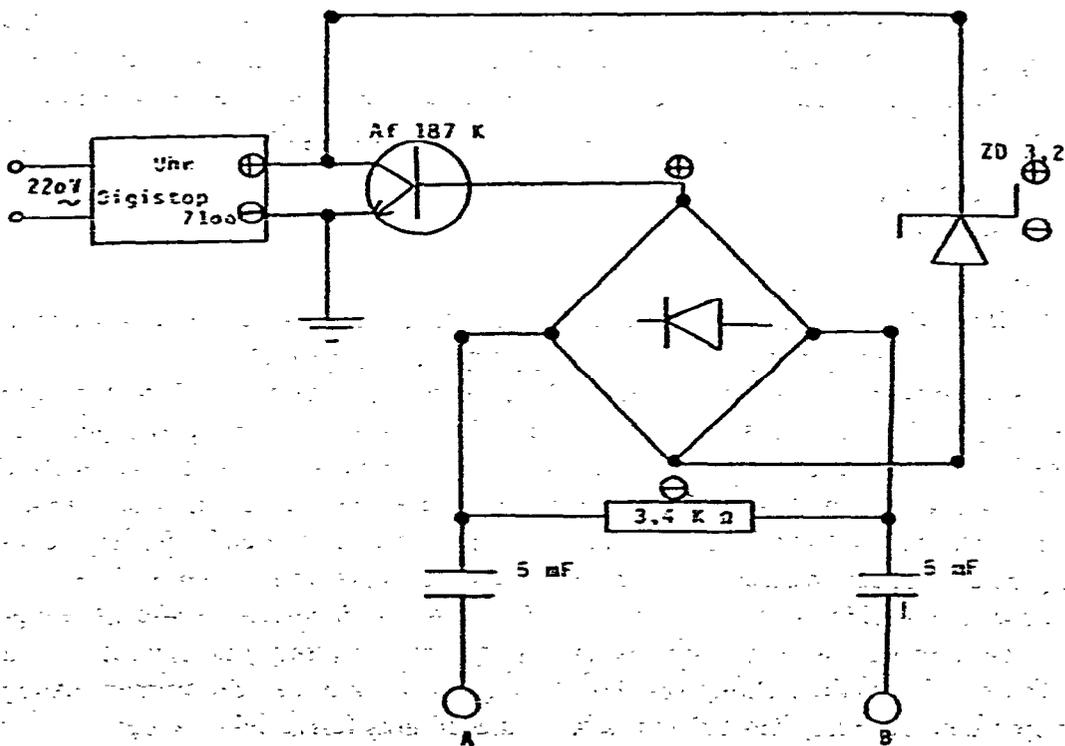


Abb. 3. Steuerschaltung einer elektronischen Stoppuhr zur automatischen Bestimmung der Eichzeit.

Boden. Die mit diesem Thermostaten erreichbare Temperaturkonstanz beträgt $2 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Regelschaltung ist in Abb. 2 dargestellt: Drei parallel geschaltete Thermistoren R_t ($10 \text{ k}\Omega$ bei 25°C , Fa. Siemens), die nicht eingezeichnet sind, da ihre Anordnung sehr stark das Regelverhalten beeinflusst und deshalb ihre optimale Anordnung experimentell bestimmt werden muss, sitzen in einem Zweig einer Konstantstrom-gespeisten Wheatstone'schen Brücke. Als Nullinstrument dient ein Spiegelgalvanometer G_a , das mit konstanter Helligkeit angestrahlt wird und dessen Lichtzeiger auf einen Photowiderstand B fällt. Dieser steuert eine normale "Dimmer-Schaltung" und damit die als Thermostatenheizer dienende Glühbirne. Zwei Zenerdioden erweitern den Regelbereich zu kleineren Leistungen und bewirken zusätzlich eine "weichere" Regelung.

Die Stromversorgung der elektrischen Eicheinrichtungen kann durch ein beliebiges, preiswertes Gerät erfolgen, bei dem nur zu den Widerständen zur Spannungseinstellung ein Photowiderstand parallel geschaltet ist. Dieser wird von einem Spiegelgalvanometer G angesteuert, das als Nullinstrument in einer Poggendorf'schen Kompensationsschaltung dient. Durch diese wird die Spannung am Eichheizer kompensatorisch gemessen und hochkonstant gehalten. Durch einen geeigneten Eichwiderstand und ein zweites Normalelement ist zusätzlich eine kompensatorische Strommessung möglich.

Die beim Ein- und Ausschalten der Eicheinrichtung auftretenden schnellen Spannungsänderungen werden zum Ansteuern der in Abb. 3 dargestellten Stoppuhrschaltung benutzt. Da auch bei sehr langen Eichheizungen der im Boden des Reaktionsgefäßes eingebaute Widerstand sich nicht ändert und die Heizspannung konstant ist, ist die Eichheizenergie nur durch die Eichzeit gegeben.

$$U_H = \text{konstant (ca. 11 V)}$$

$$J_H = \text{konstant } U_H \cdot J_H = N_H = 6,396 \text{ J s}^{-1}$$

$$Q_E = N_H \cdot t_H$$

Die Reproduzierbarkeit des Gerätes bei der Durchführung von Eichmessungen beträgt $0,5\%$; bei der Messung von Lösungswärmen beträgt sie 1% .

Um diese vom Gerät her mögliche Genauigkeit ausnutzen zu können, wurde untersucht, welchen Einfluss eine eventuelle Unstöchiometrie bzw. ein geringer Wassergehalt der Substanz haben würde. Dabei stellte sich heraus, dass schon eine kleine Abweichung von $\pm 0,05 \text{ Mol}\%$ von der Stöchiometrie bei einigen Doppelchloriden einen Fehler von bis zu 3% in den Lösungswärmen ergeben kann. Ähnliches gilt für geringe Mengen Wasser. Da so geringe Verunreinigungen durch nasschemische Analyse nicht auffindbar sind, benutzten wir die DTA als Nachweismethode. Geringste Wasserspuren sind in den Aufheizkurven durch zwei endotherme Effekte um ca 100°C sichtbar. Eine Abweichung von $0,05 \text{ Mol}\%$ von der genauen Zusammensetzung kann durch das Auftreten des benachbarten Eutektikums festgestellt werden.

TABELLE I

MESSWERTE (KJ)

ΔH_{297}^L = molare Lösungsenthalpien; ΔH_{298}^R = Reaktionsenthalpien der Bildung aus den binären Halogeniden; ΔH_{298}^B = Standardbildungsenthalpien.

Verbindung	ΔH_{298}^L	ΔH_{298}^R	ΔH_{298}^B
$\text{Cs}_{1/4}\text{MgCl}_{9/4}$	-141.75 ± 0.23	-10.07 ± 0.4	-762
CsMgCl_3	-108.75 ± 0.30	-29.46 ± 0.4	-1113
Cs_2MgCl_4	-98.77 ± 0.30	-21.28 ± 0.4	-1548
Cs_3MgCl_5	-83.22 ± 0.31	-19.06 ± 0.4	-1989
RbMgCl_3	-115.80 ± 0.30	-23.15 ± 0.4	-1095
$\text{Rb}_{7/2}\text{MgCl}_{17/2}$	-106.19 ± 0.70	-24.05 ± 0.7	-1311
Rb_2MgCl_4	-93.51 ± 0.26	-28.00 ± 0.4	-1530
KMgCl_3	-128.63 ± 0.30	-5.50 ± 0.4	-1088
$\text{K}_{3/2}\text{MgCl}_{7/2}$	-121.64 ± 0.30	-7.95 ± 0.4	-1305
K_2MgCl_4	-112.86 ± 0.30	-7.75 ± 0.4	-1523
K_4MgCl_6	-79.26 ± 0.42	-5.50 ± 0.4	-2394
$\text{Na}_{2/3}\text{MgCl}_{5/3}$	-151.10 ± 0.30	-2.28 ± 0.4	-918
NaMgCl_3	-151.60 ± 0.60	-0.40 ± 0.6	-1053
Na_2MgCl_4	-148.06 ± 0.40	$+0.42 \pm 0.5$	-1464
Na_4MgCl_6	-134.50 ± 0.55	$+4.52 \pm 0.6$	-3105

ERGEBNISSE DER MESSUNGEN

In Tabelle I sind die Messwerte und daraus berechnete Standardbildungsenthalpien zusammengestellt. Dabei wurden zur besseren Vergleichbarkeit die Substanzformeln auf 1 Magnesium normiert.

Molare Lösungswärmen ΔH_{298}^L

Es wurden jeweils drei Proben gemessen. Zur Unterdrückung von Hydrolyse wurde 10^{-4} n Salzsäure als Lösungsmittel benutzt.

Reaktionsenthalpien ΔH_{298}^R

Sie ergaben sich für eine Verbindung $\text{A}_n\text{MgCl}_{(n+2)}$ nach folgender Beziehung:

$$\Delta H^R = -\Delta H^L(\text{A}_n\text{MgCl}_{(n+2)}) + \{\Delta H^L(\text{MgCl}_2) + \Delta H^L(n\text{ACl})\}$$

Die molare Lösungswärme des MgCl_2 wurde bei der molaren Verdünnung 1:3500 zu $-156,44 \pm 0,16$ kJ mol⁻¹ bestimmt. Die Alkalichloride wurden in diesen MgCl_2 -Lösungen gelöst, um Verfälschungen durch Mischungswärmen zu vermeiden.

Die (endothermen) Lösungswärmen lassen sich aus den Werten der Tabelle I errechnen.

Standardbildungsenthalpien ΔH_{298}°

Sie wurden aus den ΔH° -Werten unter Verwendung von Literaturwerten⁴ für MgCl_2 und AlCl_3 berechnet.

DISCUSSION DER ERGEBNISSE

Die Reaktionsenthalpien ΔH° sind klein gegenüber den gemessenen Lösungswärmen, als deren Differenz sie erhalten werden: Bezogen auf die Lösungswärme des Doppelchlorids sind dies etwa 25% bei den Cs-Verbindungen, um Null% bei einigen Na-Verbindungen. Dies ergibt zwei Schlussfolgerungen:

(1) Die lösungskalorimetrische Bestimmung der ΔH° -Werte ist wenig optimal, zumal der Stöchiometriefehler sich dadurch besonders stark auswirkt, dass für das Doppelchlorid und die Ausgangsverbindungen verschiedene Substanzproben eingesetzt werden müssen. Es wäre daher wünschenswert, geeignetere Methoden zu entwickeln.

(2) Die innere Energie der Doppelchloride ist nur unwesentlich verschieden von der Summe ihrer Komponenten. Die Tendenz zur Bildung dieser Verbindungen sinkt dabei von den Cs-Verbindungen zu den Na-Verbindungen, erkennbar auch an den Standardbildungsenthalpien.

Setzt man jede Verbindung in Beziehung zu ihren unmittelbaren Nachbarn, so erhält man Synproportionierungsenthalpien. Diese sind überraschenderweise in einigen Fällen positiv, d.h. der Zerfall in die Nachbarn sollte exotherm verlaufen. Dies bedeutet, dass die entsprechenden Verbindungen entweder metastabil sind oder aber dass Entropieeffekte die ausschlaggebende Rolle spielen. Eine Entscheidung hierüber ist mit dem z.Zt. vorliegenden experimentellen Material nicht möglich.

Die Zusammenhänge der ΔH° -Werte mit Gitterenergien und damit der speziellen Kristallstruktur der einzelnen Verbindungen sind von uns an anderer Stelle diskutiert worden⁵.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 H.-J. Seifert und H. Fink, *Rev. Chim. Miner.*, 12 (1976) 466.
- 2 H. C. Dickinson, *Natl. Bur. Stand. Bull.*, 11 (1915) 189.
- 3 S. Sunner und I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1969) 97.
- 4 I. Barin und O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 1973.
- 5 H.-J. Seifert und G. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.