

EIN ISOPERIBOLES KALORIMETER ZUR BESTIMMUNG DER LÖSUNGSENTHALPIEN VON SALZEN

R. BLACHNIK * und D. SELLE

Institut für anorg. Chemie der T.U. Clausthal, D3392 Clausthal (B.R.D.)

(Eingegangen am 10. Januar 1979)

ABSTRACT

An isoperibolic calorimeter for determining the enthalpies of solution of salts was constructed. The enthalpies of solution of lanthanum(III) ions in water were determined. The calculated enthalpies of hydration reveal an effect very similar to the tetrad effect observed in extraction equilibria of rare earth(III) compounds.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein isoperiboles Kalorimeter zur Bestimmung der Lösungsenthalpien von Salzen wurde konstruiert und erprobt. Die Lösungsenthalpien der Lanthanoid(III)chloride wurden gemessen. Die berechneten Hydratisationsenthalpien der Ln^{3+} -Ionen zeigen einen Effekt, der dem in Extraktionsgleichgewichten von Seltenerd(III)ionen beobachteten Tetradeneffekt gleicht.

EINLEITUNG

Aus differentialthermoanalytischen Messungen binärer Alkalihalogenid-Seltenerdmetallhalogenid-Systeme [1] sind verschiedene, kongruent und inkongruent schmelzende Verbindungen bekannt. Blachnik und Schneider [2] folgern aus Messungen der Schmelzenthalpien einiger dieser Verbindungen die Existenz eines stabilen komplexen Anions MCl_6^{3-} (M^{3+} Lanthanoidionen) in der Schmelze. Die experimentelle Bestimmung der Mischungsenthalpien von Alkalichlorid-Lanthanoidchlorid-Systemen [3] deuten ebenfalls auf die Existenz dieser Spezies hin. Ziel der vorliegenden Arbeit war ein Kalorimeter zu konstruieren, das die Messung der Bildungsenthalpien von A_3MCl_6 -Verbindungen aus den Salzkomponenten gestattete, um die Spezies MCl_6^{3-} auch im festen Zustand näher zu charakterisieren.

KONSTRUKTION DES KALORIMETERS

Ein isoperiboles Lösungskalorimeter, das in seiner Konzeption eine Modifikation einer Konstruktion von Gross et al. [4] ist, wurde von uns gebaut

* Jetzt am Laboratorium für anorg. Chemie der Universität Siegen Adolf-Reichwein-Strasse, D 5900 Siegen 21, B.R.D.

und zur Bestimmung der Lösungsenthalpien der Seltenerd(III)chloride im Wasser verwendet.

Abbildungen 1 und 2 zeigen den Längs- bzw. Querschnitt des Kalorimeters. Ein kupfernes Innengefäß (A) mit einem Fassungsvermögen von 3500 ml ist so in einen Messingbehälter (B) eingepasst, dass ein isolierender Zwischenraum von 1 cm (a) entsteht. Die Zentrierung des Innengefäßes erfolgt durch drei Kunststoffzapfen (C) und drei Gummipuffer (D), auf denen es wärmeisoliert steht. Der Innenbehälter wird mit einem Kupferdeckel (E) verschlossen. Die beiden Innenrührer (F) werden in kleinen Kupferzylindern durch den Deckel geführt. Alle Kupferzylinder tauchen 2 cm unter die Flüssigkeitsoberfläche (G) und erleichtern damit den Temperaturengleich zwischen Gefäß und Deckel. An der Innenseite des Gefäßes (A) sind die Haltevorrichtungen für den Thermistor, den Eichheizer, die elektrischen Zuleitungen und die Vorrichtung zum Zerbrechen der Ampullen angebracht.

In dem Kupferdeckel befinden sich die weiteren Durchführungen für die Zuleitungen des Thermistors und des Eichheizers und die zur Ampullenhalterung gehörende Metallstange. Letztere wird wie die Rührerschäfte in

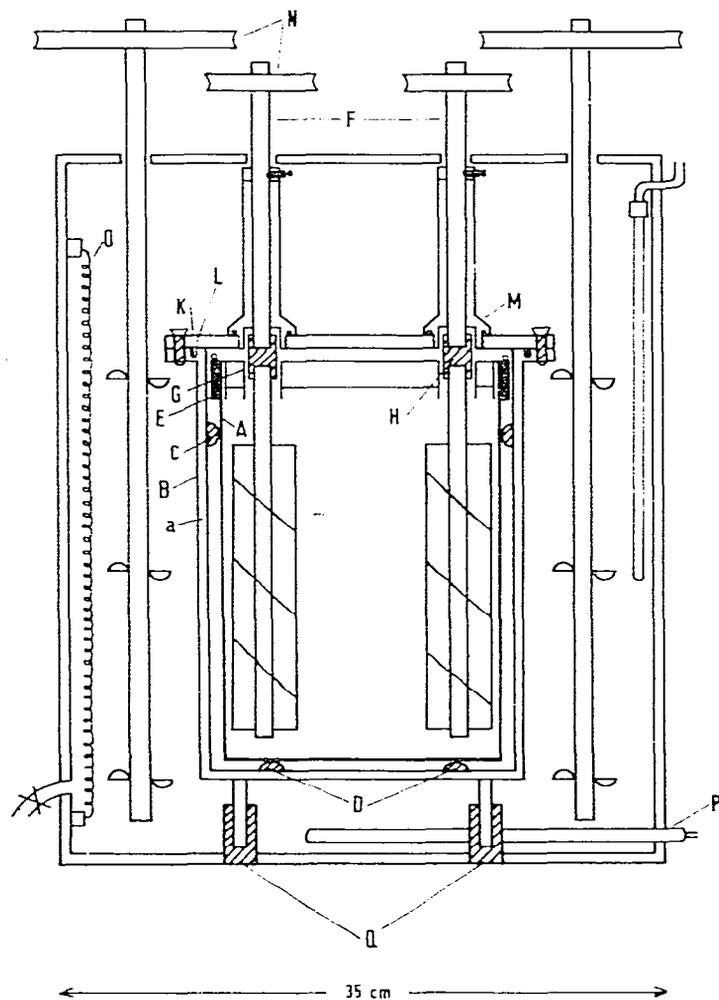


Abb. 1. Längsschnitt durch das Kalorimeter.

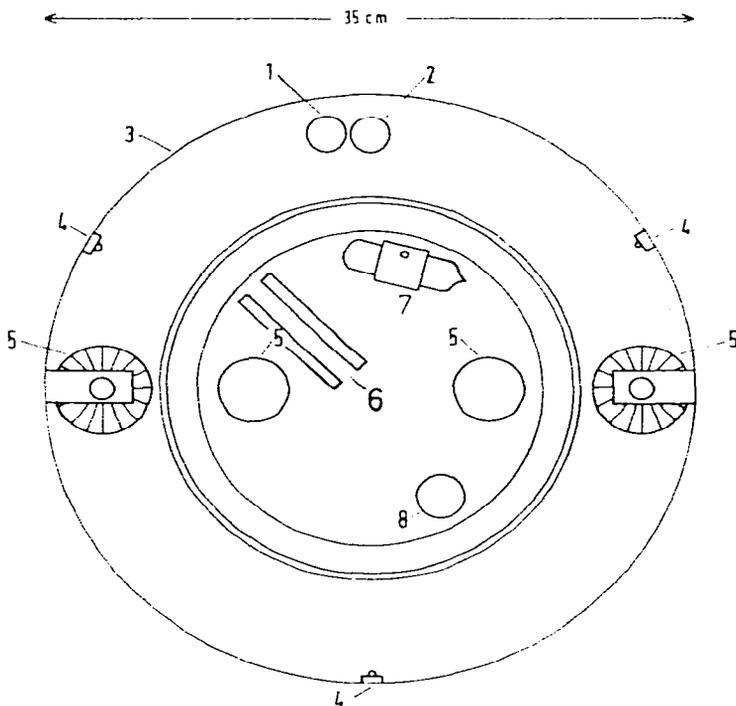


Abb. 2. Querschnitt des Kalorimeters. 1, Thermistor; 2, Reagenzglas mit $2000\ \Omega$ Widerständen; 3, Aussengefäß; 4, Niederwattheizer; 5, Rührer; 6, Eichheizer; 7, Ampullenhalterung; 8, Thermistor.

Höhe des Deckels durch eine Kunststoffwalze (H) unterbrochen, wodurch die Wärmeverluste durch Ableitung nach oben herabgemindert werden.

Das Gefäß (B) wird mit einer starken Messingplatte durch acht Verschraubungen (K) und einen Neoprenring (L) wasserdicht verschlossen. Senkrecht über den Bohrungen des Innengefäßdeckels sind auch in die Messingplatte Durchführungsrohre mit Dichtungen eingeschraubt (M). An dem Aussengefäß sind zwei sich gegenüberstehende Führungen für die Aussenrührer befestigt, die wie die Innenrührer in Kugellagern laufen. Weiter sind die Halterung für den durch einen Kupfermantel geschützten Thermistor, der der Temperaturregelung des Aussenbades dient und ein Reagenzglas mit den Fixwiderständen der Brückenschaltung des Aussenbades an der Innenwand des Aussengefäßes angebracht. Die Rührer werden von zwei Elektromotoren, die durch vorgeschaltete Spannungskonstanthalter und Kondensatoren mit konstanter Drehzahl laufen, angetrieben.

An den Wänden des Aussenbades sind drei spiralförmige Niederwattheizer symmetrisch angeordnet (O). Ein flacher $2000\ \text{W}$ -Tauchsieder (P) am Boden des Aussengefäßes dient dem schnellen Aufheizen auf Betriebstemperatur. Gegenüber dem Thermistor im Aussenbad ist eine Kupferspirale in die Abdeckplatte eingelötet, durch die thermostatisiertes Wasser zur Kühlung gepumpt wird. Diese Kühlung ist notwendig, weil das gesamte Kalorimeter durch eine ca. $5\ \text{cm}$ starke Polyurethanschaumschicht so gut thermisch isoliert ist, dass ohne Kühlung die Rührwärme zu einer Aufheizung des Aussenbades führen würde.

Die Messung der Badtemperaturen erfolgt elektrisch durch Beobachtung der Widerstandsänderung eines im Bad befindlichen Thermistors, der als Widerstand in einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet ist (Abb. 3). Wegen seiner Eigenaufheizung kann die Stromstärke nur dann möglichst konstant gehalten werden, wenn der variable Messwiderstand im anderen Brücken-zweig liegt. Die Fixwiderstände bestehen aus Manganindraht. Der Vergleichswiderstand lässt Änderungen in Schritten von $0,1 \Omega$ zu. Als Spannungsquelle dient ein Bleiakкумуляtor. Die Brücke wurde so eingestellt, dass Verstimmungen von $0,01 \Omega$ mit Hilfe des Galvanometeraus-schlages ablesbar waren.

Es wurde ein Thermistor verwendet, der einen Widerstand von $8066,5 \Omega$ bei 20°C und $6739,2 \Omega$ bei 25°C zeigt. Die Temperaturgradienten betragen $305 \Omega \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ bei 20°C und $241 \Omega \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ bei 25°C . Der Unterschied der Temperaturgradienten ist mit 20% bei einer Änderung von 5°C recht beträchtlich. Grundsätzlich kann das Energieäquivalent einer Kalorimeters auch in $\text{J } \Omega^{-1}$ angegeben werden, der einfachere Weg, die Temperatur-Widerstands-Kennlinie des Thermistors nach Eichwerten zu berechnen und die Widerstandswerte in Temperaturen zu übertragen, wurde jedoch vorgezogen. Die Konstanthaltung des Bades erfolgt über eine im Fulmer Research Institut (Stoke Poges) konstruierte fotoelektrische Regelung. Die Temperaturschwankungen des Bades betragen weniger als $0,004^\circ\text{C}$.

Der Eichheizer besteht aus parallel stehenden Rahmen, die von der Wand

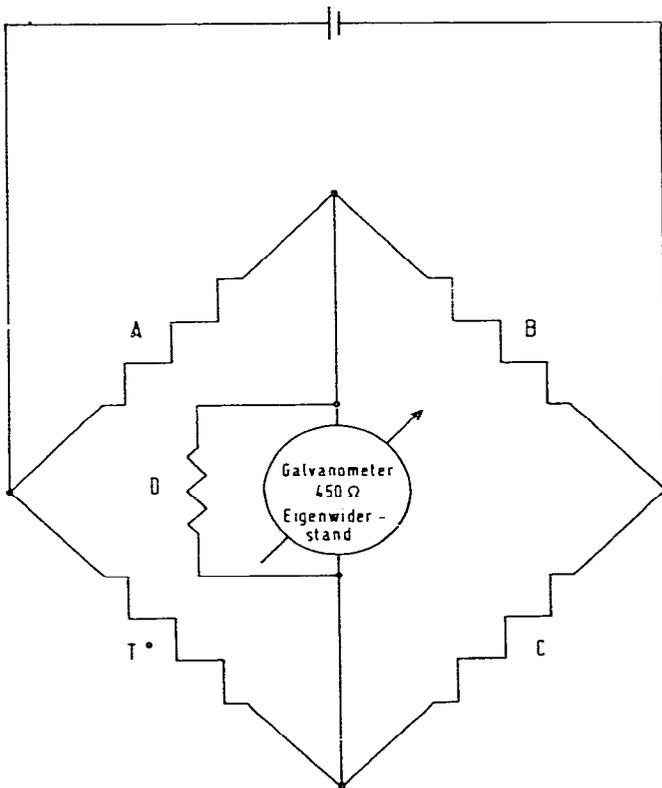


Abb. 3. Brückenschaltung zur Messung der Badtemperatur. T, Thermistor; A, variabler Widerstand (kleinste Widerstandsänderung $0,1 \Omega$); B, C, Cambridge a.c/d.c. Widerstände; D, Widerstand für Empfindlichkeitsänderung des Galvanometers.

TABELLE 1

Bestimmung des Energieäquivalentes des Kalorimeters

\bar{U} (V)	\bar{I} (A)	Heizdauer (sec)	Δt	Eichwert
30.6775	0.414725	300	0.2391	15963.3
30.6820	0.414782	300	0.2392	15961.1
30.6793	0.414753	300	0.2391	15965.3
30.6659	0.414728	300	0.2390	15964.0
30.6690	0.414570	300	0.2388	15968.2
30.6677	0.414773	300	0.2391	15960.0
30.6513	0.414554	300	0.2388	15963.1
30.6725	0.414712	300	0.2391	15960.2

Mittelwert: 15963.2 ± 2.8 ($J^{\circ}C^{-1}$)

des Innengefäßes bis fast in seine Mitte und je 1 cm über den Gefäßboden bzw. unter die Flüssigkeitsoberfläche reichen. Um jeden Rahmen ist ein durch Einbrennlackierung isolierter Manganindraht gewickelt, der an den Knickstellen durch einen dünnen Kunstharzfilm zusätzlich isoliert ist. Der Widerstand des Eichheizers beträgt rund 71Ω . Der Wärmeausgleich mit der Badflüssigkeit ist so gut, dass der Eichheizer auch zur Aufheizung des Innengefäßes auf Arbeitstemperatur verwendet werden konnte.

Das Kalorimeter wurde mit Hilfe des Eichheizers elektrisch geeicht, der verwendete Heizstrom wurde von einer Konstantstromquelle geliefert. Der Spannungsabfall am Eichheizer wurde mit einem hochohmigen Digitalvoltmeter direkt abgelesen, die Stromstärke mit einer Kompensationsschaltung über ein Präzisionsdekadenpotentiometer bestimmt. Zur Bestimmung der Heizdauer wurde ein Schwingquarz-gesteuerter Kontaktgeber eingesetzt. Die Ergebnisse der Eichungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Genauigkeit der Eichwerte betrug $\pm 0,02\%$.

MESSUNG

Zu Testzwecken wurden die Lösungsenthalpien von KCl gemessen, es ergab sich für eine Konzentration von $0.007 \text{ Mol (kg H}_2\text{O)}^{-1}$ ein Wert von $17.34 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, der gut mit Literaturdaten für ähnlich verdünnte Lösungen übereinstimmt. So finden Coops et al. [5] einen Wert von $17.26 \text{ kJ Mol}^{-1}$ für eine 0.01 molale Lösung und Lange und Monheim [6] fanden bei einer Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärme von KCl einen Wert von $17.33 \text{ kJ Mol}^{-1}$ in einer 0.004-bzw. $17.39 \text{ kJ Mol}^{-1}$ in einer 0.01 molalen Lösung.

Nach dieser Überprüfung der Brauchbarkeit des Kalorimeters wurden in Zusammenhang mit der Bestimmung der Bildungsenthalpien von Alkalihalogenid-Lanthanoid(III)halogenid Verbindungen die Lösungsenthalpien von Lanthanoid(III)chloriden aus den Reaktionswärmern des Auflörens von Alkalichlorid-Lanthanoid(III)chlorid-Gemischen in Wasser berechnet.

Als Standardzustand für einen gelösten Stoff in wässriger Lösung gilt eine hypothetische einmolare ideale Lösung bei 25°C und einem Druck von 1 atm.

Mit der Molalität als Konzentrationsvariabler ist es nach Spedding et al. [7] möglich, in Konzentrationsbereichen für $m \leq 0.006$ eine scheinbare molale Grösse ϕ_L als Funktion von m anzugeben.

$$\phi_L = A\sqrt{m} + Bm \quad (1)$$

Der Wert der Konstanten A wird bei allen Lanthanoidtrichloriden als gleich angenommen und wurde von Harned und Owen [8] nach dem Debye-Hückel-Grenzesetz für 3 : 1 Elektrolyte berechnet. Pepple [9] und Spedding et al. [10,11] bestimmten den Wert von B über die Messung der Verdünnungsenthalpien.

Diese Funktion erlaubt es, die gemessene integrale Lösungsenthalpie ΔH_S mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{\Delta H_S}{n_2} = \phi_L - L_2^S \quad (2)$$

in die Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung umzurechnen. n_2 entspricht der Molzahl des gelösten Salzes.

In sehr verdünnten Lösungen haben Alkalimetallchloride vernachlässigbare Verdünnungsenthalpien. Komplexbildung zwischen den Lanthanoidionen, Alkaliionen und Chloridionen in wässriger Lösung sind durch Untersuchungen von Spacu et al. [12] erst ab Konzentrationen von 1 Mol l⁻¹ bekannt. Die kalorimetrischen Messungen werden bei Konzentrationen kleiner als 0.04 Mol l⁻¹ durchgeführt, daher kann die Alkalichlorid und Seltenerdchlorid enthaltende Lösung wie eine Lanthanoidchloridlösung betrachtet werden und Gleichung (2) zur Berechnung der Lösungsenthalpie (L_2^S) bei unendlicher Verdünnung angewendet werden.

Ein vollständiger Überblick aller Lösungsenthalpien der Lanthanoidtrichloride wird in Tabelle 2 gegeben. Die Tabelle enthält zum Vergleich die Ergebnisse der bisher bekannten Untersuchungen. Allerdings sind Messungen aus der Zeit vor 1940 — wie z.B. die von Matignon [13] — nicht dargestellt.

Die von uns gefundenen Lösungsenthalpien stimmen mit den Daten, die von Morss [15] als "beste Werte" aus Literaturangaben ausgewählt sind, sehr gut überein. Eine einzige Abweichung zeigt sich bei DyCl₃, dessen Lösungsenthalpie von Morss als abgeschätzter Wert in Klammern angegeben wird.

Über einen Kreisprozess (Abb. 4 für die Verbindungen des Typs AM₂Cl₇) wurden die Enthalpien der Reaktion $(M^{3+}, 3Cl^-)_g \rightarrow (M^{3+}, 3Cl^-)_{aq}$ berechnet. Die Summe der Hydrationsenthalpien ergibt sich aus der Gitterenergie in Verbindung mit der Lösungsenthalpie der Komplexe für die unendlich verdünnte Lösung und die dem Ionengas entsprechende Druck-Volumen-Arbeit:

$$U_0 - 10RT + \Delta H_{soln} = U_0 - 10RT - L_2^S = \Sigma \Delta H_{hyd} \quad (3)$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigt Tabelle 3.

TABELLE 2

Lösungsenthalpien der Seltenerdtrichloride

	$-\Delta H_{MCl_3}^a$ (kJ Mol ⁻¹)					
	A	B	C	D	E	F
LaCl ₃	132.21	137.70	137.78		133.72	
CeCl ₃	136.82	144.01	142.30		137.19	140.67
PrCl ₃	141.84	149.24	149.24		144.31	147.65
NdCl ₃	150.21	156.86	155.23		147.70	153.26
SmCl ₃	163.18	167.07	167.07			165.94
EuCl ₃	171.96	170.29		174.89		
GdCl ₃	177.40	181.59	179.87			180.79
TbCl ₃	191.63	192.38		186.61		
DyCl ₃	197.90	(209.20)		193.30		198.11
HoCl ₃	209.20	213.43		199.58		210.25
ErCl ₃	207.11	215.06	208.32			214.97
YbCl ₃	212.97	216.06	216.06			215.43
LuCl ₃	214.64	218.53		222.59		

^a A, nach Bommer und Hohmann [14]; B, nach Morss [15]; C, nach Spedding et al. [16,19]. D, nach Finogenov [17]; E, nach Novikov und Baev [18]; F, diese Arbeit berechnet aus den Lösungsenthalpien der Salzmischungen und auf unendliche Verdünnung korrigiert.

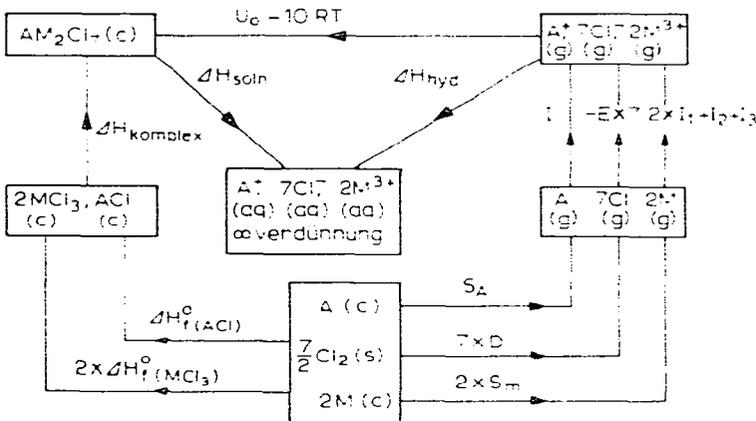


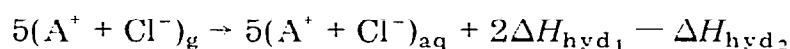
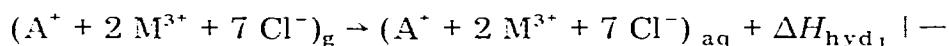
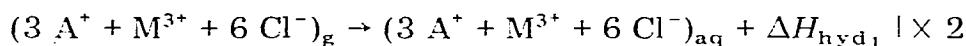
Abb. 4. Kreuzprozess zur Berechnung der Hydratisationsenthalpien.

TABELLE 3

Summe der Hydrationsenthalpien (kJ Mol⁻¹)

M^{3+}	Ausgangsverbindungen			
	$(3 K^+, M^{3+}, 6 Cl^-)$	$(3 Cs^+, M^{3+}, 6 Cl^-)$	$(K^+, 2 M^{3+}, 7 Cl^-)$	$(Cs^+, 2 M^{3+}, 7 Cl^-)$
Ce ³⁺	-6554,8	-6423,7		
Pr ³⁺	-6600,0	-6469,0		
Nd ³⁺	-6642,0	-6511,0		
Sm ³⁺	-6681,5	-6550,4	-9864,6	-9820,7
Gd ³⁺	-9744,7	-6613,7	-9990,8	-9947,2
Dy ³⁺	-6802,4	-6671,2	-10105,6	-10061,9
Er ³⁺	-6877,2	-6746,2		-10213,6
Yb ³⁺	-6935,4	-6804,4		

Aus den Summen der Hydrationsenthalpien der in A und M gleichen Verbindungen A_3MCl_6 und AM_2Cl_7 kann die Hydrationsenthalpie für das Alkalichlorid-Ionenpaar berechnet werden.



Für das Ionenpaar (K^+, Cl^-) und das Ionenpaar (Cs^+, Cl^-) ergeben sich die folgenden Werte in kJ/Mol^{-1} .

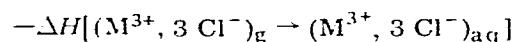
(K^+, Cl^-)	(Cs^+, Cl^-)
-699,68	-656,0
-699,72	-656,0
-699,84	-656,1
	-655,8

Mit den Mittelwerten $-699,75 \text{ kJ Mole}^{-1}$ für $(K^+, Cl^-)_g \rightarrow (K^+, Cl^-)_{aq}$ und $-656,0 \text{ kJ Mole}^{-1}$ für $(Cs^+, Cl^-)_g \rightarrow (Cs^+, Cl^-)_{aq}$ erhält man die Hydrationsenthalpie $\Delta H(M^{3+}, 3Cl^-)_g \rightarrow (M^{3+}, 3Cl^-)_{aq}$ (Tabelle 4)

Die aus den Daten der Kalium- und Caesiumverbindungen ermittelten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Abbildung 5 zeigt die Enthalpiedifferenzen aller hier gemessenen Ionenpaare für den Übergang $(M^{3+}, 3Cl^-)_g \rightarrow (M^{3+}, 3Cl^-)_{aq}$ gegen den Radius der Lanthanoidionen graphisch dargestellt, wobei direkt benachbarte Messpunkte durch ausgezogene Linien verbunden sind. Es wird nun angenommen, dass ein Tetradeneffekt, der bei Extraktionsgleichgewichten [20] beobachtet wird, auch bei dem Übergang in wässrige Lösung offensichtlich sein sollte. Daher ist, dem Vorschlag von Nugent [21] folgend, die Kurve von Ce über Nd hinaus bis zu dem 1/4 Punkt verlängert und von diesem eine Linie durch

TABELLE 4



	Kaliumverbindungen	Caesiumverbindungen
Ce^{3+}	4455,6	4455,7
Pr^{3+}	4500,6	4501,0
Nd^{3+}	4542,8	4543,0
Sm^{3+}	4582,3	4582,4
Gd^{3+}	4645,5	4645,7
Dy^{3+}	4703,2	4703,2
Ho^{3+}	4746,2	
Er^{3+}	4778,0	4778,2
Yb^{3+}	4836,2	4836,4

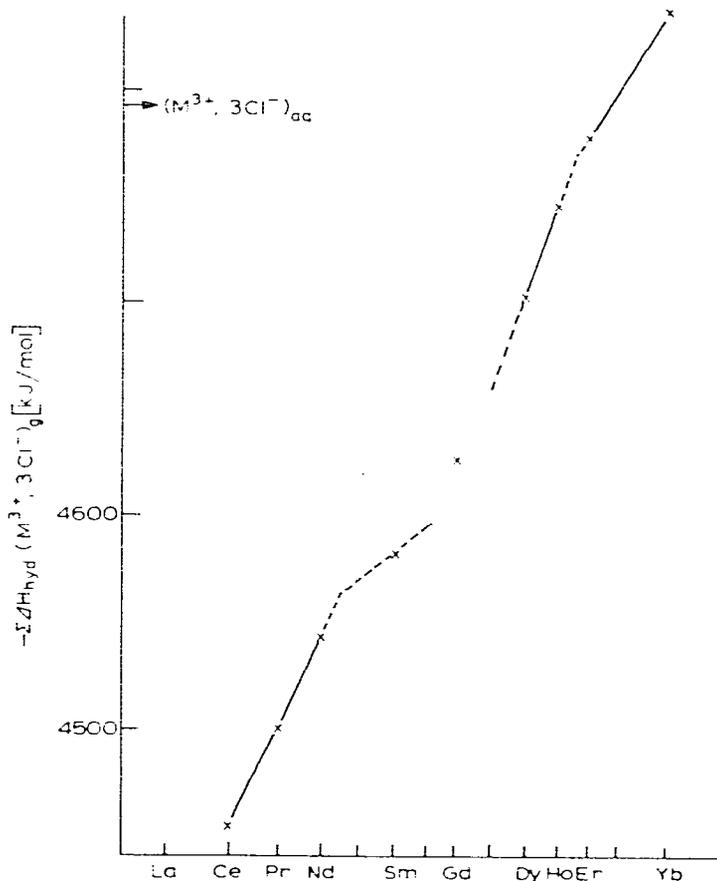


Abb. 5. Hydratisationsenthalpie der Ln^{3+} -Ionen gegen den Radius der Lanthanoidionen.

den Sm-Messpunkt angedeutet. Ebenso wird aus dem Verlauf der Kurve zwischen Er und Yb und der zwischen Dy und Ho, die in Richtung Gd verlängert angedeutet ist, der $3/4$ Punkt extrapoliert. Die von beiden Seiten zum Gd hin angedeuteten Linien lassen erkennen, dass hier ein weiteres Maximum angenommen werden kann, weil der gemessene Wert über dem liegt, der sich aus linearer Extrapolation beider angedeuteten Linien ergibt. Bei dem Übergang der gasförmigen Seltenerdionen in die unendlich verdünnte Lösung scheint ihre Enthalpieänderung — die Chloridionen liefern steht den gleichen Beitrag — in der Tat einen Tetradeneffekt zu zeigen.

DANK

Wir danken der Direktoren des Anorg.-Chem. Instituts der T.U. Clausthal, den Professoren Bues und Stumpp für ihre grosszügige Unterstützung. Dem Fond der chemischen Industrie und der DFG sind wir für sächliche Hilfe zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie, 8. Auflage Band Seltenerdmetalle, Teil C3, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977, S. 270 ff.

- 2 R. Blachnik und A. Schneider, *Monatsh. Chem.*, 102 (1971) 1337.
- 3 F. Dienstbach und R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 412 (1975) 97.
- 4 P. Gross, C. Hayman und J.T. Bingham, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 2388.
- 5 J. Coops, A.N. Baev und N.W. Tolk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75 (1956) 75.
- 6 E. Lange und J. Monheim, *Z. Phys. Chem. Abt. A*, 150 (1933) 349.
- 7 F.H. Spedding, M.J. Pikal und B.O. Ayers, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2440.
- 8 H.S. Harned und B.B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York, 3rd edn., 1958.
- 9 G.W. Pepple, Ph.D. Thesis, Iowa State University, 1967.
- 10 F.H. Spedding, S. Csejka und C.W. de Kock, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2423.
- 11 F.H. Spedding, A.W. Naumann und R.E. Eberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 23.
- 12 P. Spacu, I. Albescu und E. Dragomir, *Stud. Cercet. Chim.*, 10 (1962) 345.
- 13 C. Matignon, *Ann. Chim. Phys.*, 10 (1907) 104.
- 14 H. Bommer und E. Hohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 248 (1941) 373.
- 15 L.R. Morss, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 392.
- 16 F.H. Spedding und C.F. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3158.
- 17 A.D. Finogenov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 45 (1971) 405.
- 18 G.I. Novikov und A.K. Baev, *Vestn. Leningr. Univ.*, 22 (1961) 4.
- 19 F.H. Spedding und J.P. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1477.
- 20 D.F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 339.
- 21 L.J. Nugent, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3485.