

Note

THERMODYNAMISCHE FUNKTIONEN DES ANTIMON(III)-CHLORIDS

CHR. SONDERN und H.-H. PERKAMPUS

Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl I, Universität Düsseldorf, 4000 Düsseldorf 1 (B.R.D.)

(Eingegangen am 23 Februar 1981)

In Verbindung mit thermodynamischen Untersuchungen an Menshutkin-Komplexen [1] erwies es sich als notwendig, die thermodynamischen Daten des reinen Antimontrichlorids neu zu bestimmen. Dies gilt auch besonders für den Dampfdruck des festen SbCl_3 , der bisher nicht direkt gemessen worden ist und daher aus den messtechnisch zugänglichen Daten berechnet worden war [2]. In diese Berechnungen geht die Schmelzenthalpie des Antimontrichlorids ein, deren Wert in der Literatur zwischen 12,27 und 15,44 kJ mole⁻¹ angegeben ist [3–7]. Die in der Literatur angegebenen Sublimationsgleichungen [8–10] beziehen sich alle auf einen Wert der Schmelzenthalpie, der von Tolloczko und Meyer [3] mit 12,27 kJ mole⁻¹ angegeben worden war. Da eigene kalorimetrische Messungen einen wesentlich grösseren Wert lieferten, der mit dem neueren kryoskopischen Wert von Atkinson und Baughan [7] recht gut übereinstimmte, war es erforderlich, die Sublimationsgleichung mit den genaueren thermodynamischen Daten zu berechnen.

SCHMELZENTHALPIEN DER ANTIMON(III)-HALOGENIDE

Für die Messung der Schmelzenthalpien wurde ein Wärmefluss-Mikro-Kalorimeter, Typ M.C.B., der Firma Thermanalyse benutzt. Einzelheiten der Durchführung und Auswertung der Messungen finden sich bei Sondern [11]. Das verwendete Antimontrichlorid, p.a. der Firma Merck, Darmstadt, wurde in einer Trockenpistole bei 50°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet und unter Zugabe von reinstem Antimonpulver in einer Destillationsapparatur zum Sieden gebracht, um eventuell vorhandene Sb(V)-Verbindungen zu reduzieren. Anschliessend wurde das SbCl_3 unter reduziertem Druck in ein Zonenschmelzrohr destilliert, das Rohr abgeschmolzen und die Substanz mehrmals zonengeschmolzen. Das so gereinigte SbCl_3 war kristallin und farblos.

Die Reinigung der im Handel bezogenen Stoffe SbBr_3 und SbJ_3 erfolgte ebenfalls mit Hilfe des Zonenschmelzverfahrens. Das erhaltene SbBr_3 war kristallin und farblos, während das Jodid eine rote Färbung aufwies. Das geschmolzene SbBr_3 war in Übereinstimmung mit [8] leicht gelblich. Alle drei Substanzen wiesen eine ausgezeichnete Reinheit auf, was sich anhand der DTA-Schmelzkurve am scharfen Schmelzpunkt nachweisen liess. Die

TABELLE 1

Schmelzenthalpien der Antimon(III)-halogenide

| | θ (°C) | ΔH_{fus} (kJ mole ⁻¹) |
|-------------------|------------------|---|
| SbCl ₃ | 73 | 15,75 |
| SbBr ₃ | 97 | 15,88 |
| SbJ ₃ | 171 | 22,70 |

Schmelztemperaturen selbst stimmten mit den in der Literatur berichteten sehr gut überein.

In Tabelle 1 sind die für die Antimonhalogenide gemessenen Schmelzenthalpien zusammengestellt. Der Wert für SbCl₃ wurde als Mittelwert aus 13 Einzelmessungen an 5 verschiedenen Proben mit einer Standardabweichung der Einzelmessung von 0,3% angegeben.

THERMODYNAMISCHE FUNKTIONEN DES ANTIMONTRICHLORIDS

Flüssiges Antimontrichlorid (SbCl₃)_l

Die in den thermodynamischen Datensammlungen [8–10] angegebene Dampfdruckgleichung, die auf Messungen von Maier [12] beruht, ergibt im Vergleich mit z.Tl. aus neuerer Zeit stammenden Messungen [13–15] für niedrige Temperaturen deutlich zu niedrige Werte; der folgenden Auswertung sind daher die Messergebnisse von Maeda [15] zugrundegelegt worden. Danach ergibt sich für den Bereich $346 \leq T/\text{K} \leq 495$ die Gleichung (Druck in bar)

$$\log p_1 = -4192,6 T^{-1} - 8,051 \log T + 30,166 \quad (1)$$

Die dabei zugrundegelegte Differenz der Wärmekapazitäten beträgt

$$\Delta c_{p,\text{vap}} = 67 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

Für die Ermittlung von $\Delta c_{p,\text{vap}}$ wurden für die gasförmige Phase die Angaben von Kelley [2,16] aus der Literatur entnommen

$$c_{p,g} = 82,97 - 5,021 \times 10^5 T^{-2} [\text{J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}] \quad (2)$$

und für die flüssige Phase von Takeyama und Atoda [17] mit

$$c_{p,l} = 147,3 [\text{J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}]$$

ein Wert, der durch eigene Messungen bestätigt wurde. Aus der Dampfdruckkurve, Gl.(1), und der Differenz der Wärmekapazitäten können die thermodynamischen Daten für den Verdampfungsvorgang berechnet werden. Es ergibt sich mit Hilfe der bekannten Beziehungen unter Annahme idealen Gasverhaltens

$$\Delta G_{\text{vap}}^T = 80\,265 + 154,1T \log T - 577,5T [\text{J mole}^{-1}] \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^T = 80\,265 - 66,93T [\text{J mole}^{-1}] \quad (4)$$

$$\Delta S_{\text{vap}}^T = 510,58 - 66,93 \ln T [\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}] \quad (5)$$

Für den Siedepunkt bei 222°C ergeben sich folgende Werte.

$$\Delta H_{\text{vap}}^{495} = 47,13 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{vap}}^{495} = 95,3 \text{ J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$$

FESTES ANTIMONTRICHLORID (SbCl_3)_s

Wie bereits angedeutet, sind bis heute keine direkten Messungen des Sublimationsdruckes von SbCl_3 bekannt, so dass dieser aus der Dampfdruckkurve des flüssigen Antimontrichlorids und der von uns gemessenen Schmelzenthalpie berechnet werden muss. Dazu werden zunächst die thermodynamischen Grössen des Verdampfungsvorganges bei der Schmelztemperatur ermittelt.

Es ergeben sich für $T = 346 \text{ K}$ nach Gl.(4) und (5)

$$\Delta H_{\text{vap}}^{346} = 57,11 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{vap}}^{346} = 119,3 \text{ J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$$

Da am Schmelzpunkt $\Delta G_{\text{fus}}^{346} = 0$ ist, kann für diese Temperatur aus der gemessenen Schmelzenthalpie auch die Schmelzentropie berechnet werden

$$\Delta H_{\text{fus}}^{346} = 15,75 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{fus}}^{346} = 45,52 \text{ J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$$

Die Sublimationsenthalpie und -entropie bei dieser Temperatur ergeben sich durch Addition der für Schmelz- und Verdampfungsreaktion geltenden Grössen, d.h.

$$\Delta H_{\text{sub}}^{346} = 72,86 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sub}}^{346} = 164,8 \text{ J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$$

Bei Kenntnis der Wärmekapazitäten der festen und der gasförmigen Phase kann man die Grössen auch für andere Temperaturen berechnen. Für die Wärmekapazität des Gases benutzen wir die Beziehung Gl.(2) von Kelley [15], während für den festen Zustand die ebenfalls von Kelley [18] nach kritischer Durchsicht der Literatur ermittelte Gleichung

$$c_{p,s} = 43,1 + 0,2138T [\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}] \quad (6)$$

verwendet wird, die mit dem von Porter und Baughan [6] angegebenen Wert gut übereinstimmt. Da die Differenz der Wärmekapazitäten

$$\Delta c_{p,\text{sub}} = c_{p,g} - c_{p,s}$$

gemäss Gl.(2) und (6), gemessen an der Genauigkeit der Werte, zu kompliziert ist, wurde die Beziehung mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung durch eine einfachere lineare Gleichung angepasst. Danach ergibt sich

$$\Delta c_{p,\text{sub}} = -0,179T + 23,617 \text{ [J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}] \quad (7)$$

und somit

$$\Delta H_{\text{sub}}^{T_0} = \Delta H_{\text{sub}}^{346} + \int_{T=346}^{T_0} \Delta c_{p,\text{sub}} dT \quad (8)$$

$$\Delta S_{\text{sub}}^{T_0} = \Delta S_{\text{sub}}^{346} + \int_{T=346}^{T_0} \Delta c_{p,\text{sub}} d \ln T \quad (9)$$

mit den Zahlenwerten

$$\Delta H_{\text{sub}}^T = 75\,403 + 23,62T - 89,5 \times 10^{-3}T^2 \text{ [J mole}^{-1}] \quad (8a)$$

$$\Delta S_{\text{sub}}^T = 88,66 - 0,179T + 23,62 \ln T \text{ [J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}] \quad (9a)$$

Aus diesen Grössen berechnet sich die freie Sublimationsenthalpie zu

$$\Delta G_{\text{sub}}^T = 75\,403 - 65,04T + 89,5 \times 10^{-3}T^2 - 23,62T \ln T \text{ [J mole}^{-1}] \quad (10)$$

Der Sublimationsdruck ergibt sich dann zu (Druck in bar)

$$\ln p_s = -\frac{\Delta G_{\text{sub}}^T}{RT} \quad (11)$$

$$\ln p_s = -9069T^{-1} + 7,823 - 10,76 \times 10^{-3}T + 2,84 \ln T \quad (11a)$$

Bei Raumtemperatur beträgt der Unterschied zwischen dem so berechneten und dem den Tabellen entnommenen Sublimationsdruck 100%.

Die nach Gl.(11a) berechneten Werte des Dampfdruckes des festen Antimontrichlorids sind in Tabelle 2 für den Bereich $273 \leq T/\text{K} \leq 346$ zusammengestellt.

TABELLE 2

Dampfdruck des festen Antimontrichlorids

| T (K) | 273 | 283 | 293 | 298 | 303 | 313 | 323 | 333 | 343 |
|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| P (mbar) | 0,0041 | 0,013 | 0,039 | 0,065 | 0,107 | 0,275 | 0,661 | 1,50 | 3,25 |

Die dargestellten Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chem. Industrie unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

LITERATUR

- 1 H.-H. Perkampus und Chr. Sondern, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84 (1980) 1231.
- 2 K.K. Kelley, U.S. Bur. Mines Bull., 383 (1935) 19.
- 3 S. Tolloczko und M. Meyer, Kosmos, 35 (1910) 641.
- 4 S. Tolloczko, Z. Phys. Chem., 30 (1899) 708.
- 5 S. Tolloczko, Anz. Krakau Akad., (1901) 20.
- 6 G.E. Porter und E.C. Baughan, J. Chem. Soc., (1958) 744.

- 7 J.R. Atkinson und E.C. Baughan, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1377.
- 8 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd.Sb(B), Clausthal-Zellerfeld, 1949, S. 416.
- 9 Landolt-Börnstein, Bd.II, 4. Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- 10 O. Kubaschewski und C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, New York, 1979.
- 11 Chr. Sondern, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1980.
- 12 C.G. Maier, *U.S. Bur. Mines Tech. Pap.*, 360 (1925) 44.
- 13 H. Braune und W. Tiedje, *Z. Anorg. Chem.*, 152 (1926) 39.
- 14 H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1967) 1.
- 15 K. Maeda, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Jpn.*, 67 (1973) 143.
- 16 K.K. Kelley, *U.S. Bur. Mines Bull.*, 584 (1960).
- 17 K. Takeyama und T. Atoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 3078.
- 18 K.K. Kelley, *U.S. Bur. Mines Bull.*, 476 (1949).