

Ternäre Chloride in den Systemen NaCl/HoCl₃ und NaCl/ErCl₃

H. J. Seifert* und J. Sandrock

Kassel, Abteilung Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1997.

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Zustandsdiagramme der Systeme NaCl/HoCl₃ und NaCl/ErCl₃ wurden mittels DTA und Hochtemperatur-Guinieraufnahmen untersucht. Es existieren Verbindungen Na₃LnCl₆ und NaLnCl₄ (Ln = Ho, Er) sowie NaHo₂Cl₇. NaHoCl₄ wandelt sich bei 374° vom NaGdCl₄- in den NaErCl₄-Typ um. Mittels Lösungskalorime-

trie und EMK-Messungen in galvanischen Feststoffzellen wurden die thermodynamischen Funktionen der ternären Chloride bezüglich der Bildung aus NaCl und LnCl₃ bestimmt. Die Verbindungen NaLnCl₄ weisen die größte Stabilität auf.

Ternary Chlorides in the Systems NaCl/HoCl₃ and NaCl/ErCl₃

Abstract. Phase diagrams of the systems NaCl/HoCl₃ and NaCl/ErCl₃ were determined by means of DTA and high-temperature XRD. There exist compounds Na₃LnCl₆, NaLnCl₄ (Ln = Ho, Er) and NaHo₂Cl₇. NaHoCl₄ undergoes a phase transition at 374°C from the NaGdCl₄- to the NaErCl₄-type of structure. The thermodynamic functions for the formation of the compounds from NaCl and LnCl₃ were

determined by solution calorimetry and e.m.f. measurements in galvanic cells for solid electrolytes. The compounds NaLnCl₄ are the most stable ones.

Keywords: Ternary sodium chlorides; Holmium; Erbium; Phase diagrams; Thermodynamic properties

1 Einleitung

Bei den Systemen Alkalimetallchloride/Lanthanid(III)-chloride bilden die mit den schwereren Alkalimetallen Cs, Rb, K eine Gruppe, in der die strukturellen und thermodynamischen Verhältnisse sich auf die Änderungen der Radien $r_{(\text{Ln}3+)}$ und $r_{(\text{A}+)}$ zurückführen lassen. Die Na-Verbindungen weisen hingegen variantenreichere Verhältnisse auf: der Radius des Na⁺-ions von 102 pm [1] ist vergleichbar mit den Radien der leichteren Lanthanidionen. Daher existieren mit La³⁺ ($r = 106$ pm) bis Sm³⁺ ($r = 96$ pm) Mischkristallphasen zwischen LnCl₃ und „Na₃Ln₅Cl₁₈“ [2]. Ab Europium treten dann wieder sich stetig ändernde Verhältnisse auf und zwar bezüg-

lich vier Verbindungsfamilien: Na₃LnCl₆, Na₂LnCl₅, NaLnCl₄ und NaLn₂Cl₇. Hier haben Meyer und Mitarbeiter an Einkristallen die Strukturen von je zwei Strukturtypen der Verbindungen Na₃LnCl₆ [3, 4] und von je drei der Verbindungen NaLnCl₄ [5, 6, 7] aufgeklärt, während in unserer Arbeitsgruppe die Zustandsdiagramme und die thermodynamischen Größen für die Bildung aus Natriumchlorid und Lanthanidchlorid bestimmt wurden. Dabei stellten sich in einigen Fällen Diskrepanzen bezüglich der Stabilitätsgebiete der 3:1-Verbindung heraus. Wir sind darauf bei der Untersuchung der Systeme NaCl/TbCl₃ und NaCl/EuCl₃ [8] ausführlich eingegangen. Es zeigte sich, daß dabei die Frage nach dem zeitlichen Ablauf von rekonstruktiven Feststoffreaktionen, wozu auch Zerfalls- oder Bildungsreaktionen im festen Zustand zu bzw. aus den Nachbarverbindungen im Zustandsdiagramm, von uns Synreaktionen genannt [9], eine Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen an den Systemen NaCl/HoCl₃ und NaCl/ErCl₃ beschrieben, die unter besonderer Berücksichtigung der genannten Probleme durchgeführt wurden.

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. H. J. Seifert
FB 19, FG Anorg. Chemie
Universität-Gh
D-34109 Kassel

2 Experimentelles

Ausgangsverbindungen. Aus den Oxiden Ho_2O_3 und Er_2O_3 (99,9%, Fa. Heraeus, Hanau) wurden nach Lösen in heißer Salzsäure die Chloridhexahydrate isoliert, bei 90°C im Vakuumtrockenschrank teilentwässert und anschließend im HCl -Strom in HoCl_3 bzw. ErCl_3 überführt.

Es mußte besondere Sorgfalt aufgewandt werden, um die Bildung wasserunlöslicher Oxidchloride zu vermeiden. Dazu wurden zunächst bei $120\text{--}150^\circ\text{C}$ die Monohydrate erzeugt, die dann durch langsame Temperatursteigerung von 180 bis 250°C vollständig entwässert wurden. Die Darstellung von ca. 15 g wasserfreiem Chlorid dauerte etwa eine Woche. Die so erhaltenen Präparate waren sowohl in Wasser als auch in Methanol rückstandslos löslich. – NaCl wurde durch Erhitzen auf 500°C getrocknet.

Differenzthermoanalyse. Substanzmengen von etwa $0,5\text{ g}$ wurden in abgeschmolzenen Quarzglasampullen aufgeschmolzen, durch Schütteln gemischt und abgeschreckt. Mit den so erhaltenen quasi-homogenen Erstarrungsprodukten konnten direkt DTA-Aufheizkurven (Heizrate 2 K/min) gemessen werden, oder sie konnten zur Gleichgewichtseinstellung zunächst getempert werden. Das Einwiegen erfolgte in einem Handschuhkasten (H_2O -Gehalt $< 10\text{ ppm}$). Fehlerbreite für DTA-Messungen $\pm 2\text{ K}$ und $\pm 0,5\text{ Mol-}\%$.

Schwierigkeiten traten bei der Bestimmung der Schmelzpunkte der binären Chloride auf. So hatten 1994 Gaune-Escard et al. [10] gefunden, daß ErCl_3 neben dem Schmelzpunkt bei 773°C noch einen weiteren

thermischen Effekt bei 752°C aufweist. Wir konnten kürzlich zeigen [11], daß dies auf eine Reaktion der Schmelze mit dem Quarzglasiegel zurückzuführen ist. Dabei dürften sich Erbiumsilicat und SiCl_4 bilden, wie dies für Scandiumchlorid beschrieben ist [12]. Messungen in Korund- oder Platintiegeln ergaben für ErCl_3 einen Schmelzpunkt von 751°C , für HoCl_3 von 700°C . Da die bisherigen Erfahrungen gezeigt haben, daß die Reaktion mit Quarz ab etwa 700°C auftritt, wurde beim Aufschmelzen LnCl_3 -reicher Proben darauf geachtet, daß dies bei der aus dem Phasendiagramm zu entnehmenden niedrigsten Temperatur geschah. (Es sei noch erwähnt, daß sich wegen der beträchtlichen Flüchtigkeit der Trichloride am Schmelzpunkt ein Arbeiten in offenen Tiegeln verbot).

Röntgenstrukturanalyse. Pulveraufnahmen: Zählrohrgoniometer PW 1050/25 mit Vakuumzusatz der Fa. Philips, He-Atmosphäre. Hochtemperaturaufnahmen: Simon-Guinier-Kamera, Fa. Enraf Nonius, Serie 553.

Lösungskalorimetrie. Es wurde ein selbstgebautes, isoperibol arbeitendes Unterwasserkalorimeter benutzt. Substanzmengen: $2\text{--}3\text{ g}$; molare Verdünnung: 1.60000 in $0,01\text{ m}$ Salzsäure; relativer Meßfehler: $0,1\%$. Es wurden jeweils drei Substanzproben gemessen.

EMK-Messungen [13, 14]. Die galvanischen Zellen und der Meßvorgang sind bereits mehrfach beschrieben worden. Für die LnCl_3 -reichsten Verbindungen liegt folgender Aufbau des Elektrodenraumes vor:

$(\text{C} + \text{Cl}_2)/\text{NaCl}/\text{Na}^+ \text{-leitendes Diaphragma}/\text{LnCl}_3$ (+ etwas Verbindung)/($\text{C} + \text{Cl}_2$). Im nutzbaren Temperaturbereich von

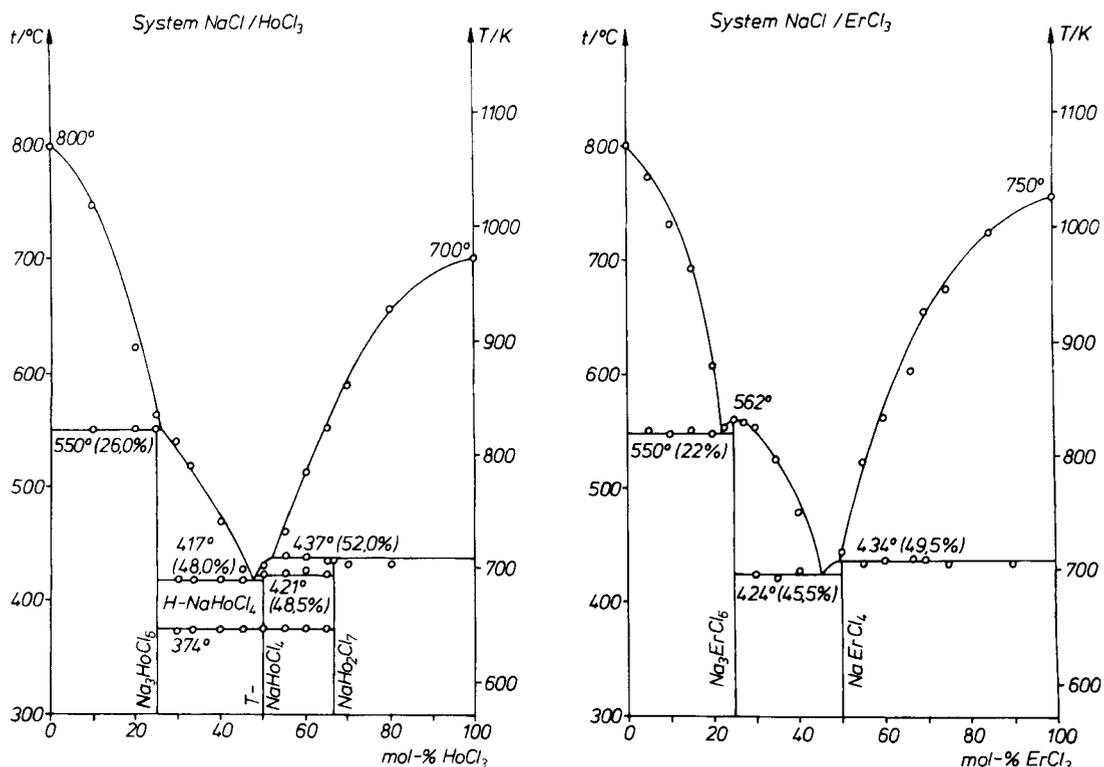


Abb. 1 Zustandsdiagramme der Systeme $\text{NaCl}/\text{HoCl}_3$ und $\text{NaCl}/\text{ErCl}_3$

ca. 300 °C bis zur Temperatur des nächstgelegenen Eutektikums wurden in einem Auf-Ab-Zyklus mindestens 20 EMK/T-Werte gemessen.

3 Zustandsdiagramme und Kristallstrukturen

Die Systeme NaCl/HoCl₃ und NaCl/ErCl₃ sind bereits 1965 von *Korshunov* und *Drobot* [15] mittels Differenzthermoanalyse untersucht wurden. Sie fanden jeweils einfach eutektische Systeme mit einer inkongruent-schmelzenden Verbindung Na₃LnCl₆. Beide Peritektika wurden bei 550 °C gefunden.

Wir fanden zusätzlich in beiden Systemen 1:1-Verbindungen, die gerade noch inkongruent schmelzen – die Peritektika liegen bei 48,0 (NaHoCl₄) und 49,5 (NaErCl₄) mol-% LnCl₃ – sowie im System NaCl/HoCl₃ die inkongruent schmelzende Verbindung NaHo₂Cl₇. Die Chloride Na₃HoCl₆ und Na₃ErCl₆ kristallisieren, wie bereits von *Meyer* [4] angegeben, im Kryolith-Typ. Eine Pulveraufnahme von NaHo₂Cl₇ konnte nicht analog zu den entsprechenden Verbindungen mit Tb und Dy im KDy₂Cl₇-Typ [16] indiziert werden: das Pulverdiagramm ist linienreicher.

Probleme ergaben sich bezüglich der 1:1-Verbindungen. Hier hatten *Wickleder* und *Meyer* [6] gefunden, daß NaHoCl₄ bei Raumtemperatur im NaGdCl₄-Typ (R. G. P1) kristallisiert, oberhalb ~40 °C aber im NaErCl₄/α-NaWO₄-Typ (R. G. P2/c). NaErCl₄ hingegen kristallisiert schon bei Raumtemperatur in P2/c, während unterhalb –30 °C die trikline Struktur vorliegt. Für Raumtemperatur konnten wir den NaGdCl₄-Typ für NaHoCl₄ und den α-NiWO₄-Typ für NaErCl₄ bestätigen. NaHoCl₄ wandelt sich beim Aufheizen bei 374 °C in die Modifikation in P2/c um. Beim Abkühlen tritt eine starke Unterkühlung auf: die Umwandlung geschieht bei ~150 °C; dabei werden die für die DTA benutzten Quarzglasampullen zersprengt. Für Na₃HoCl₆ und Na₃ErCl₆ konnte der von *Meyer* gefundene Kryolith-Typ bestätigt werden.

4 Thermochemische Untersuchungen

Durch Lösungskalorimetrie wurden die Bildungsenthalpien der ternären Chloride aus (n NaCl + LnCl₃) bestimmt:

$$\Delta_f H^\circ_{298} = [n \Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{LnCl}_3)] - \Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{Na}_n \text{LnCl}_{3+n})$$

Die Lösungswärmen $\Delta_{\text{sol}} H^\circ_{298}$ (in kJmol⁻¹) der Ausgangskomponenten sind:

$$\text{NaCl: } +4,5; \text{ HoCl}_3: -209,4; \text{ ErCl}_3: -211,9.$$

Die Synreaktionsenthalpien in Tab. 1 beziehen sich auf folgende Reaktionen:

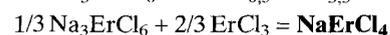


Tabelle 1 Ergebnisse der Lösungskalorimetrischen Messungen [kJ mol⁻¹]

Verbindung	$\Delta_{\text{sol}} H^\circ_{298}$	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$\Delta_{\text{syn}} H^\circ_{298}$	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$\Delta_{\text{syn}} H^\circ_{298}$
	(aus EMK-Messungen)				
$1/2 \text{NaHo}_2\text{Cl}_7$	-204,7(1)	-2,5	+1,5	-3,5	+0,9
NaHoCl ₄	-196,8(6)	-8,1	-5,0	-8,8	-5,0
Na ₃ HoCl ₆	-190,6(2)	-5,3	+2,8	-5,0	+3,8
NaErCl ₄	-201,7(3)	-6,0	-2,4	-5,8	-2,4
Na ₃ ErCl ₆	-187,5(5)	-10,9	-4,9	-10,2	-4,4

In den beiden letzten Spalten der Tabelle 1 sind $\Delta_f H^\circ$ - und $\Delta_{\text{syn}} H^\circ$ -Werte aus EMK-Messungen zum Vergleich mit aufgenommen.

Die EMK-Werte wurden jeweils für die Bildungsreaktion einer Verbindung aus NaCl und der benachbarten LnCl₃-reicheren Verbindung gemessen. Für alle Verbindungen wurden Messungen an zwei Proben unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit war in den gemessenen Bereichen stets linear; so konnten die Regressionsgeraden $\text{EMK} = a + b \cdot T$ durch Multiplikation mit $-n \cdot F$ direkt in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = H^\circ - T \cdot \Delta S$ transformiert werden. Über Kreisprozesse wurden dann die thermodynamischen Funktionen für die Bildung der ternären Chloride aus $n \text{NaCl} + \text{LnCl}_3$ ($\Delta_f G^\circ$ etc.) sowie für die bereits beschriebenen Reaktionen berechnet. Die Fehlerbreiten waren kleiner als $\pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$ für die Energiewerte und $\pm 0,8 \text{ kJmol}^{-1}$ für die Entropien.

Im folgenden sind die Gibbs-Helmholtz-Gleichungen für die einzelnen Reaktionen aufgeführt:

System NaCl/HoCl₃

Reaktion: $0,5 \text{NaCl} + \text{HoCl}_3 = \text{Na}_{0,5}\text{HoCl}_{3,5}$ (580–650 K)
 $\Delta_f G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -3,5 - 0,0036 \text{ T/K}$; es ist $\Delta_f G^\circ = \Delta_f G^\circ$.

Reaktion: $0,5 \text{NaCl} + \text{Na}_{0,5}\text{HoCl}_{3,5} = \text{T-NaHoCl}_4$
 (570–650 K)

$\Delta_f G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -5,3$ (temperaturunabhängig!); $\Delta_f G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -8,8 - 0,0036 \text{ T/K}$

Reaktion: $2 \text{NaCl} + \text{T-NaHoCl}_4 = \text{Na}_3\text{HoCl}_6$ (570–630 K)

$\Delta_f G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = 3,8 - 0,0312 \text{ T/K}$;

$\Delta_f G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -5,0 - 0,0348 \text{ T/K}$

Alle Messungen mit NaHoCl₄ mußten mit der Tieftemperaturmodifikation unterhalb ~370 °C begonnen werden, da H-NaHoCl₄ beim Abkühlen metastabil erhalten bleibt. Die Reaktionsgrößen für $0,5 \text{NaCl} + \text{Na}_{0,5}\text{HoCl}_{3,5} = \text{H-NaHoCl}_4$ konnten gemessen werden, indem die EMK-Zelle einige Tage auf 400 °C gehalten wurde. Die lineare Abhängigkeit $\text{EMK} = f(T)$ blieb bis zumindest 330 °C erhalten:

$\Delta_f G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -2,0 - 0,0050 \text{ T/K}$;

$\Delta_f G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = 5,6 - 0,0086 \text{ T/K}$.

Phasenumwandlung: $\Delta_f G^\circ(\text{H}) = \Delta_f G^\circ(\text{T})$ bei $T = 646 \text{ K}$ (373 °C), $\Delta_u H^\circ = 3,2 \text{ kJmol}^{-1}$

System NaCl/ErCl₃

Reaktion: NaCl + ErCl₃ = NaErCl₄ (580–640 K)

$\Delta_r G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -5,8 - 0,0074 \text{ T/K}$; es ist $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ$.

Reaktion: 2 NaCl + NaErCl₄ = Na₃ErCl₆ (590–670 K)

$\Delta_r G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -4,4 - 0,0204 \text{ T/K}$;

$\Delta_f G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -10,2 - 0,0278 \text{ T/K}$

Die $\Delta_{\text{syn}} G^\circ$ -Werte für die Verbindungen Na₃LnCl₆ sind identisch mit den direkt gemessenen $\Delta_r G^\circ$ -Werten. Für die anderen Verbindungen ergeben sich nach den oben angegebenen Gleichungen folgende freie Synreaktionsenthalpien.

NaHoCl₄: $\Delta_{\text{syn}} G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -5,0 + 0,0062 \text{ T/K}$;

NaErCl₄: $\Delta_{\text{syn}} G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = -2,4 - 0,0005 \text{ T/K}$;

Na_{0,5}HoCl_{3,5}: $\Delta_{\text{syn}} G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = +0,9 - 0,0018 \text{ T/K}$.

5 Diskussion

Eine Übersicht über die ab Raumtemperatur existierenden ternären Chloride von Eu bis Lu mit Na gibt Abb. 2.

	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	(Tm)	(Yb)	(Lu)
Na ₃ LnCl ₆	$\frac{+}{m}$	$\frac{+}{m}$	$\frac{H}{T}$	$\frac{H}{T}$	+	+	+	+	+
Na ₂ LnCl ₅	+	+	+	-	-	-	?	?	?
NaLnCl ₄	$\frac{H}{T}$	$\frac{H}{T}$	+	+	$\frac{H}{T}$	+	+	+	+
NaLn ₂ Cl ₇	-	$\frac{+}{m}$	+	+	+	-	-	-	-

() = kein Zustandsdiagramm bekannt

H = Hochtemp. modif.; T = Tieftemp. modif.

m = metastabile T-Phase

Abb. 2 Ternäre Natriumchloride der Lanthanidelemente Eu bis Lu von Raumtemperatur bis zur Schmelze

Eine ausführliche Diskussion der Existenzbedingungen für die Verbindungen Na₂LnCl₅ sowie für die metastabilen Phasen von Na₃EuCl₆ und Na₃GdCl₆ liegt seit 1995 [8] vor. Na₃TbCl₆ und Na₃DyCl₆ weisen Phasenumwandlungen vom „aufgefüllten“ LiSbF₆- zum Kryolith-Typ um 100 °C auf. Ab Ln = Ho liegt schon bei Raumtemperatur der Kryolith-Typ vor. In beiden Strukturtypen haben die Ln³⁺-Ionen Oktaederkonfiguration.

Phasen der Zusammensetzung NaLn₂Cl₇ treten von Gd bis Ho auf; die naiv abgezählten Koordinationszahlen sind 7 für Ln³⁺-, 10 für Na⁺-Ionen. Eine analoge Erbium-Verbindung existiert nicht mehr. Offensichtlich ist Erbium zu klein für die CN 7. Auch NaHo₂Cl₇ ist bei tiefen Temperaturen nicht mehr beständig, da die $\Delta_{\text{syn}} G^\circ/\text{kJmol}^{-1} = +0,9 - 0,0018 \text{ T/K}$. (Wegen der sehr kleinen ΔH - und ΔS -Werte ist die Zerfallstemperatur $T/K = (0,9/0,0018) = 500$ entsprechend 237 °C unsicher).

Die Chloride NaLnCl₄ kristallisieren mit Ln = Eu bis Dy im NaGdCl₄-Typ [5]; ab NaErCl₄ liegt dann

der monokline α -NiWO₄-Typ vor [6]; NaLuCl₄ kristallisiert in einer orthorhombischen Ordnungsvariante [7]. Beide Kationen sind jeweils oktaedrisch koordiniert. NaHoCl₄ schließlich ist dimorph. Die Umwandlung vom NaGdCl₄-Typ zur Hochtemperaturphase des NaErCl₄-Typs geschieht bei 373 °C. Beim Abkühlen tritt eine Unterkühlung um ca. 200 °C auf: bei der plötzlich einsetzenden Phasenumwandlung dekrepitieren die Kristalle.

Die Verbindungen vom NaGdCl₄-Typ sind jeweils die stabilsten Phasen in ihrem System, wie ihre Synreaktionsenergien zeigen. So bilden sich diese Chloride von Tb- bzw. Dy- mit ca. 4,5 kJmol⁻¹ aus ihren unmittelbaren Nachbarn, während der $\Delta_{\text{syn}} H^\circ$ -Wert für T-NaHoCl₄ gleich -5,0 kJmol⁻¹ ist. Im System NaCl/ErCl₃ sind diese Enthalpien sowohl für Na₃ErCl₆ (-10,9 kJmol⁻¹) als auch für NaErCl₄ (-6,0 kJmol⁻¹) deutlich exotherm. Dieses System ist dann auch das erste, in dem nur ternäre Chloride mit oktaedrischer Koordination des Lanthanidions existieren.

Wir danken Frau S. Funke für die Durchführung der lösungskalorimetrischen Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen finanziell unterstützt.

Literatur

- [1] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A 32, 751.
- [2] H. J. Seifert, J. Sandrock, G. Thiel, *J. Therm. Anal.* **1986**, 31, 1309.
- [3] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 517, 191.
- [4] G. Meyer, P. Ax, T. Schleid, M. Irmler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 25.
- [5] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 591, 77.
- [6] M. S. Wickleder, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 546.
- [7] M. S. Wickleder, H. U. Güdel, T. Armbruster, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 785.
- [8] H. J. Seifert, J. Sandrock, J. Uebach, *Acta. Chem. Scand.* **1995**, 49, 653.
- [9] H. J. Seifert, *Thermochim. Acta.* **1997**, im Druck.
- [10] M. Gaune-Escard, L. Rycerc, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *J. Alloys Comp.* **1994**, 102, 193.
- [11] D. Buechel, J. Krok-Kowalski, H. J. Seifert, *Thermochim. Acta.* **1996**, 282/283, 297.
- [12] L. D. Polyachenok, L. D. Nazarov, O. G. Polyachenok, *Russ. J. Phys. Chem.* **1987**, 52, 1021.
- [13] H. J. Seifert, G. Thiel, *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, 14, 1159.
- [14] H. J. Seifert, J. Sandrock, J. Uebach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 143.
- [15] B. G. Korshunov, D. V. Drobot, *Zh. Neorg. Khim.* **1965**, 10, 2310.
- [16] G. Meyer, P. Ax, A. Cromm, H. Linzmeier, *J. Less-Common Met.* **1984**, 98, 323.