

Thermochemische Untersuchungen zum quasibinären System YbOCl/SeO₂

P. Schmidt^{a,*}, H. Dao Quoc^a, H. Oppermann^a, M. Ruck^a, P. S. Berdonosov^b, V. A. Dolgikh^b und B. A. Popovkin^b

^a Dresden; Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

^b Moscow/Russia; Departement of Chemistry, Moscow State University

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 2003.

In memoriam Professor Peter Böttcher

Inhaltsübersicht. Auf dem quasibinären Schnitt YbOCl/SeO₂ existieren gemäß dem thermischen Abbau und der Phasenanalyse definierter Pulvergemenge vier thermodynamisch stabile Verbindungen: YbOCl · 3 SeO₂ = YbSe₃O₇Cl, YbOCl · 2 SeO₂ = YbSe₂O₅Cl und YbOCl · SeO₂ = YbSeO₃Cl sowie die YbOCl-reiche Verbindung Yb₂SeO₄Cl₂ (2 YbOCl · SeO₂).

Durch Gesamtdruckmessungen und DTA wurden das Zustandsbarogramm und das Zustandsdiagramm des quasibinären Schnittes

YbOCl/SeO₂ aufgestellt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsdrukke wurden die Bildungsenthalpien und Standardentropien der Phasen hergeleitet. Unabhängig davon wurden die Bildungsenthalpien der neuen Verbindungen aus den kalorimetrisch bestimmten Lösewärmern von YbOCl, SeO₂ und der quaternären Phasen gewonnen.

Thermochemical Investigations on the Pseudobinary System YbOCl/SeO₂

Abstract. On the pseudobinary section YbOCl/SeO₂ four thermodynamically stable compounds exist in accordance with the thermal decomposition and the phase analysis of defined powder mixtures: YbOCl · 3 SeO₂ = YbSe₃O₇Cl, YbOCl · 2 SeO₂ = YbSe₂O₅Cl and YbOCl · SeO₂ = YbSeO₃Cl as well as the YbOCl-rich phase Yb₂SeO₄Cl₂ (2 YbOCl · SeO₂).

The phase barogram and the phase diagram of the pseudobinary section YbOCl/SeO₂ were set up by total pressure measurements

and DTA. From the temperature dependence of the decomposition pressures the enthalpies of formation and the standard entropies of the phases were deduced. In addition, the enthalpies of formation of the new compounds were determined from the enthalpies of solution of YbOCl, SeO₂ and the quaternary phases.

Keywords: Ytterbium; Selenium; Ytterbium selenit oxide chloride; Thermal decomposition; Phase diagram; Thermodynamics

1 Einleitung

Die thermochemischen Untersuchungen zum System YbOCl/SeO₂ schließen sich unmittelbar an vorangegangene Arbeiten zur Ermittlung der Existenz und zur Bestimmung der thermochemischen Eigenschaften quaternärer Verbindungen in den Systemen BiOCl/SeO₂ [1], BiOBr/SeO₂ [2], SmOCl/SeO₂ [3] und SmOBr/SeO₂ [4] an.

Das Ytterbium wurde dabei stellvertretend für die Seltenerdelemente mit kleineren Ionenradien in die Untersuchungen einbezogen. In einer Zusammenfassung der Ergebnisse der exemplarisch untersuchten Systeme sollen allgemeingültige Aussagen zu den Bedingungen der Bildung quaternärer Selenit- und Selenitoxidhalogenide der Seltenerdelemente und zu deren thermochemischen Eigenschaften getroffen werden. Daraus sind abschließend die zu erwartenden Exis-

tenzbereiche weiterer Verbindungen in bislang nicht untersuchten Systemen LnOCl/SeO₂ (Ln = Seltenerdelement) sowie die geeigneten Syntheseparameter Zusammensetzung, Temperatur und Partialdruck abzuleiten. Erste Untersuchungen dazu zeigen, dass die Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung LnOCl · SeO₂ = LnSeO₃Cl für die Seltenerdelemente Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb [5] existent sind.

Auf der Grundlage von Röntgenpulverdiffraktogrammen und deren Rietveld-Analysen wurde die Struktur der Verbindungen LnSeO₃Cl für Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu isotyp ($a \approx 400$, $c \approx 2600$ pm) zu BiTeO₃Br ($P4/nmm$; $a = 406,4(1)$; $c = 2691(1)$ pm [6]) beschrieben [5]. Die Strukturbestimmung an Einkristallen der Verbindung NdSeO₃Cl führte dagegen zur orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ ($a = 1115,3(2)$; $b = 535,19(6)$; $c = 1356,8(1)$ pm [7]). Die kristallografischen Daten der Verbindungen LnSeO₃Cl der Seltenerdelemente mit kleineren Ionenradien ($r(Ln^{3+}$, KZ 8) < 118 pm; Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Yb [8]) sind sowohl anhand von Pulvermessungen ($a \approx 720$; $b \approx 690$; $c \approx 870$ pm [5]) als auch über Einkristalluntersuchungen (ErSeO₃Cl: $Pnma$; $a = 721,8(1)$; $b = 692,2(1)$; $c = 874,3(1)$ pm [7]; $a = 718,5(1)$; $b = 689,0(1)$; $c = 872,0(2)$ pm [9]) bestimmt worden. Die Struktur wurde als isotyp zum

* Dr. P. Schmidt

Institut für Anorganische Chemie

Technische Universität Dresden

D-01062 Dresden

Fax: (+49) 351-463-37287

E-mail: peer.schmidt@chemie.tu-dresden.de

Home: www.peer-schmidt.de

analogen Tellurit HoTeO_3Cl (*Pnma*; $a = 730,25(5)$; $b = 696,54(5)$; $c = 905,18(7)$ pm [10]) beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird über den Nachweis und die Charakterisierung der Phase YbSeO_3Cl wie auch der von der paritätischen Zusammensetzung $\text{YbOCl} \cdot \text{SeO}_2$ abweichenden Verbindungen $\text{YbOCl} \cdot 3 \text{SeO}_2 = \text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$, $\text{YbOCl} \cdot 2 \text{SeO}_2 = \text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ sowie $2 \text{YbOCl} \cdot \text{SeO}_2 = \text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2$ berichtet. Die Existenz der Analoga $\text{SmSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$, $\text{SmSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ [3], $\text{SmSe}_2\text{O}_5\text{Br}$, $\text{SmSe}_3\text{O}_7\text{Br}$ [4], $\text{NdTe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ und $\text{GdTe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ [11], $\text{HoTe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ [12] sowie $\text{NdTe}_2\text{O}_5\text{Br}$ [13] ist in vorangegangenen Arbeiten bereits beschrieben worden, während für die Bildung einer Verbindung $\text{Ln}_2\text{QO}_4\text{X}_2$ (Ln = Seltenerdelement, Q = Chalkogen, X = Halogen) bislang keine Referenz vorliegt.

2 Experimentelles

Synthese

Die Darstellung der quaternären Verbindungen $\text{YbOCl} \cdot x \text{SeO}_2 = \text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}$ und ihrer Gemenge erfolgte über Festkörperreaktionen von Bodenkörpern definierter Ausgangszusammensetzungen der Randphasen YbOCl und SeO_2 . Röntgenografisch phasenreines YbOCl konnte sowohl über die Festkörpersynthese aus Yb_2O_3 und YbCl_3 als auch über Fällung aus einer Lösung von Yb_2O_3 in HCl (konz.) erhalten werden. Reines, von Seleniger Säure freies SeO_2 wurde über die Oxidation von Selen im Sauerstoffstrom und anschließende Sublimation des Rohproduktes dargestellt. Die Phasenreinheit wurde im Fall des SeO_2 durch Bestimmung des Schmelzpunktes ($T_m = 664 \text{ K}$ ($391 \text{ }^\circ\text{C}$) [14]) nachgewiesen.

Die Synthesetemperaturen zur Darstellung der quaternären Verbindungen $\text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}$ waren aus deren Zersetzungsdruckverhalten abzuleiten. Die optimalen Temperaturbereiche ergeben sich demnach bei einem Gleichgewichtszersetzungsdruck $p \leq 100$ Torr. Geringere Synthesetemperaturen verlangsamen die Phasenbildung stark; höhere Temperaturen führen aufgrund der Zersetzungsreaktion und der Verdampfung von SeO_2 zu einer deutlichen Verschiebung der Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers. Die optimalen Temperaturen für Festkörperreaktionen der untersuchten Verbindungen sind $700 \text{ }^\circ\text{C}$ für $\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2$ und YbSeO_3Cl , $500 \text{ }^\circ\text{C}$ für $\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ sowie $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$. Auf Grund des hohen SeO_2 -Sättigungsdruckes der Ausgangsgemenge müssen die Phasen zunächst einige Tage bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgetempert werden, so dass durch die beginnende Phasenbildung der SeO_2 -Sättigungsdruck abgebaut wird und SeO_2 möglichst quantitativ in der festen Phase gebunden ist. Werden dagegen Gemenge $\text{YbOCl} + \text{SeO}_2$ einer kontinuierlichen Aufheizung ($\Delta T/t = 10 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$) auf die Zieltemperatur unterworfen, verläuft der Druck außerhalb des Gleichgewichts der zu bildenden quaternären Verbindung entlang des Sublimationsdruckes von SeO_2 . Das resultierende Bildungsgleichgewicht $\text{YbOCl}_{(s)} + x \text{SeO}_{2(g)} = \text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}_{(s)}$ stellt sich dann jedoch nur sehr langsam ein, wobei der Gesamtdruck ($\text{SeO}_{2(g)}$) auf den Zersetzungsdruck der betreffenden Verbindung abgesenkt wird.

Identifizierung

Im Ergebnis der Festkörperreaktionen werden die quaternären Verbindungen $\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2$, YbSeO_3Cl , $\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ und $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ als gut kristalline, weiß bis leicht beige gefärbte Pulver erhalten. Die Proben von $\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2$, Yb

SeO_3Cl und $\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ sind luft- und feuchtigkeitsstabil, $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ nimmt über einen längeren Zeitraum Feuchtigkeit aus der Luft auf. Alle Phasen lösen sich vollständig in verdünnten Säuren.

Die Verbindungen sind nach der Umsetzung anhand der charakteristischen Beugungsdiagramme (Siemens D5000, $\text{CuK}\alpha$) und IR-Spektren (BioRad Excalibur) von Pulvern der abgeschreckten Proben nachweisbar (Abb. 1). Demnach existiert unterhalb 50 Mol.-% SeO_2 eine neue Phase der Zusammensetzung $2 \text{YbOCl} \cdot \text{SeO}_2 = \text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2$. Die Bildung der Verbindung erfolgt gemäß der Phasenanalyse oberhalb $600 \text{ }^\circ\text{C}$ eutektoid aus den Nachbarphasen $\text{YbOCl}_{(s)} + \text{YbSeO}_3\text{Cl}_{(s)}$. Die Verbindungen YbSeO_3Cl , $\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ und $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ sind von Raumtemperatur bis zu den oben genannten Synthesetemperaturen ohne Einschränkung stabil. Bei höheren Synthesetemperaturen beobachtet man aufgrund der Zersetzung unter Freisetzung von $\text{SeO}_{2(g)}$ Gemenge der Phasen. In den erhaltenen Diffraktogrammen ist keine Verwandtschaft zu den Beugungsmustern der Phasen gleicher Zusammensetzung im System $\text{SmOCl}/\text{SeO}_2$ nachweisbar.

Die Beugungsdiagramme der Phase YbSeO_3Cl (Abb. 1b) können wie HoTeO_3Cl [10] indiziert werden; dabei erhält man bei einer Bodenkörperzusammensetzung $\text{YbOCl} \cdot \text{SeO}_2 = \text{YbSeO}_3\text{Cl}$ die Gitterparameter $a = 716,7(1)$; $b = 683,7(1)$; $c = 867,8(1)$ pm; an der SeO_2 -reichen Phasengrenze ($\text{YbSe}_{1,5}\text{O}_4\text{Cl}$ bzw. $\text{Yb}_{0,67}\text{SeO}_{2,67}\text{Cl}_{0,67}$) $a = 716,2(1)$; $b = 683,2(1)$; $c = 867,1(1)$ pm. Das Diffraktogramm von $\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ (Abb. 1c) weist dagegen keine Verwandtschaft zur analogen Verbindung $\text{HoTe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ (P1; $a = 762,07(6)$; $b = 796,79(6)$; $c = 1010,36(8)$ pm; $\alpha = 100,987(4)$; $\beta = 99,358(4)$; $\gamma = 91,719(4)^\circ$; [12]) auf. Eine Strukturaufklärung und ggf. Feinkorrektur der Zusammensetzung steht für diese Phase ebenso aus wie für $\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2$ und $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$.

Thermische Analysen

Der Mechanismus des thermischen Abbaus der Verbindungen entlang des quasibinären Schnittes $\text{YbOCl}/\text{SeO}_2$ konnte anhand thermogravimetrischer Analysen im offenen System (DTA/TG – Simultan-Thermoanalyseapparat Netzsch STA 409, Schutzgas Argon, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) ausgehend von Ausgangsbodenkörpern $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ belegt werden. Dabei weist die selendioxidreichste Verbindung $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ im Gegensatz zur analogen Samariumverbindung einen vierstufigen Abbau auf (Abb. 2). Nach der Zersetzung von $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ zu $\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ unter Freisetzung von $\text{SeO}_{2(g)}$ (Masseverlust: theor. $-19,9 \%$; exp. $-19 \pm 1 \%$) wird in einer kleineren Stufe offensichtlich die obere Phasengrenze von YbSeO_3Cl bei etwa 60 Mol.-% SeO_2 ($\text{YbSe}_{1,5}\text{O}_4\text{Cl}$; Masseverlust: theor. -10% , exp. $-10 \pm 1 \%$) erhalten. Die dritte Stufe des thermischen Abbaus führt auf die neuartige, YbOCl -reiche Verbindung $\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2$ (Masseverlust: theor. $-19,9 \%$; exp. $-21 \pm 1 \%$). Diese zersetzt sich bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Freisetzung von $\text{SeO}_{2(g)}$ vollständig zu

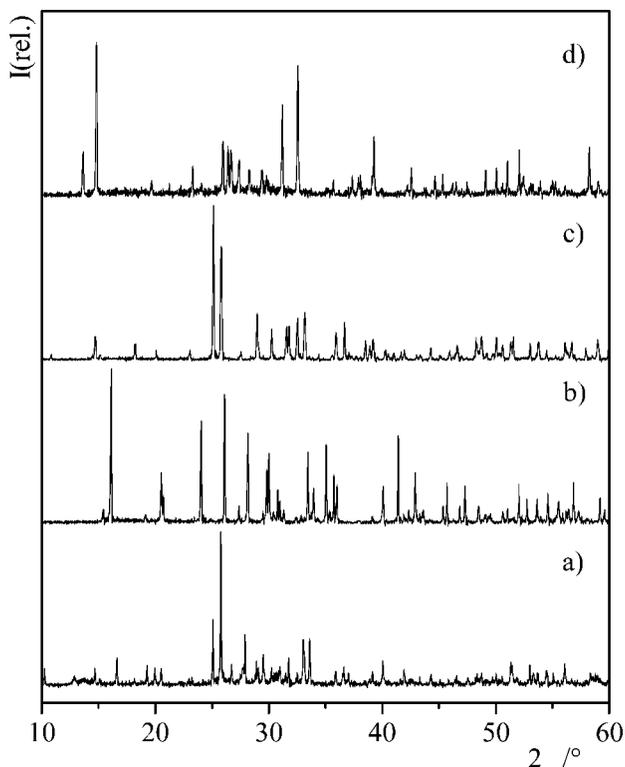


Abb. 1 Röntgendiffraktogramme der Verbindungen auf dem Schnitt YbOCl/SeO₂ (Siemens D5000, CuK α_1)
 a) Yb₂SeO₄Cl₂ (Synthesetemperatur 700 °C), b) YbSeO₃Cl (650 °C), c) YbSe₂O₅Cl (500 °C), d) YbSe₃O₇Cl (300 °C)

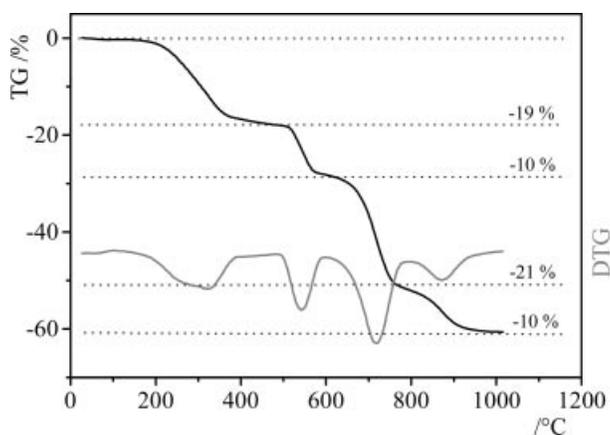


Abb. 2 Thermogravimetrische Analyse von YbSe₃O₇Cl (STA409, Argon, 10 K·min⁻¹)

YbOCl (Masseverlust: theor. -10 %, exp. -10 ± 1 %) und oberhalb 1000 °C weiter zu Yb₂O₃.

Für die Ermittlung der Zustandsdiagramme anhand der thermischen Analysen wurden Messungen der quaternären Verbindungen und ihrer Gemenge in verschlossenen, evakuierten Quarzglasampullen (20–60 mg) im DTA-Messsystem Labsys TM/DSC 12 (Setaram, 10 K·min⁻¹) durchgeführt. In Abhängigkeit vom Zersetzungsdruckverhalten der Phasen wurden Gemenge mit 10 bis

68 Mol.-% SeO₂ bis 800 °C, Proben zwischen 70 und 100 Mol.-% SeO₂ bis 550 °C im Aufheizmodus untersucht. Dabei beträgt der Druck in den Ampullen maximal 3 bar; aufgrund des geringen Volumens ($V < 0,2$ ml) bleiben die mit der Gasphase im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper jedoch praktisch unzersetzt. Die thermischen Effekte wurden bezüglich der Onset-Temperaturen ausgewertet und durch Mehrfachmessungen bestätigt.

Die Messungen zur Bestimmung der molaren Wärmekapazitäten erfolgten im kontinuierlichen Modus an einem Wärmestromkalorimeter des Typs DSC 404 (Netzsch) von 50 °C bis zu 600 °C. Das Gerätesystem DSC 404 arbeitet nach dem Scheibenmessprinzip, wobei die Kalibrierung über Referenzproben (Saphir) realisiert wird. Die C_p -Funktionen sind dann über jeweils drei Messungen (Probe inkl. Tiegel, leerer Tiegel, Referenz) unter identischen Bedingungen zu ermitteln (vgl. [14]).

Gesamtdruckmessungen

Durch Messungen des Gesamtdrucks im Membrannullmanometer (vgl. [15, 16]) über den reinen Verbindungen und Phasengemengen wurden sowohl die Existenz der quaternären Verbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht als auch deren Koexistenz im Zustandssystem bestätigt. Die Aufnahme der isothermen Messpunkte erfolgte mit Schrittweiten von 20 K. Die Zersetzungsreaktion der SeO₂-reichen Verbindung YbSe₃O₇Cl unterliegt im relevanten Temperaturbereich von 250 bis 350 °C deutlich kinetischen Einflüssen. Die Messungen der entsprechenden Zersetzungsdrücke wurden deshalb mit Haltezeiten der isothermen Punkte von bis zu 24 Stunden durchgeführt. Dagegen erfolgt die Einstellung der Zersetzungsgleichgewichte der Verbindungen Yb₂SeO₄Cl₂, YbSeO₃Cl und YbSe₂O₅Cl oberhalb 500 °C bereits nach 2 bis 4 Stunden.

Lösungskalorimetrie

Die Bildungsenthalpien der identifizierten Verbindungen $\Delta H_B^\circ(\text{YbSe}_x\text{O}_{1+2x}\text{Cl}_{(s)}, 298)$ wurden aus den Lösungsenthalpien der quaternären Phasen und von Yb₂O₃, YbCl₃, YbOCl und SeO₂ in 4n HCl in einem Lösungskalorimetersystem SCS 2225 (Thermometric) bei 298 K bestimmt (vgl. [17–19]). Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und der Messgenauigkeit des Systems wurde die Lösewärme von KCl-Standards in Wasser (1:200) ermittelt. Die erhaltene Lösungsenthalpie $\Delta H_L^\circ(\text{KCl}_{(s)}, 298) = 17,5 \pm 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ steht mit den Literaturwerten [20, 21] in guter Übereinstimmung.

Zur Messung wurden phasenreine Proben in vorgefertigte Glasampullen ($V_{\text{Amp}} = 1$ ml) eingewogen und, luftdicht verschlossen, in einer Kalorimeterzelle ($V_{\text{Kal}} = 100$ ml) thermostatiert. Die Messungen und die Auswertung erfolgten nach der Regnault-Phaundler-Methode [22]. Für jede zu untersuchende Verbindung wurden Mehrfachbestimmungen mit variierenden Einwaagemengen von 40 bis 100 mg durchgeführt und die Güte der Messergebnisse anhand des mittleren Fehlers des Mittelwertes beurteilt (vgl. [17–19]). Die resultierenden Lösewärmen von über Festkörper- und Fällungsreaktionen erhaltenen, röntgenografisch phasenreinen Produkten YbOCl sind im Rahmen ihrer Fehlergrenzen identisch.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zustandsdiagramm und Zustandsbarogramm

Die Ergebnisse der thermischen Analysen (DTA/TG, DSC) zusammenfassend kann das Zustandsdiagramm des Sys-

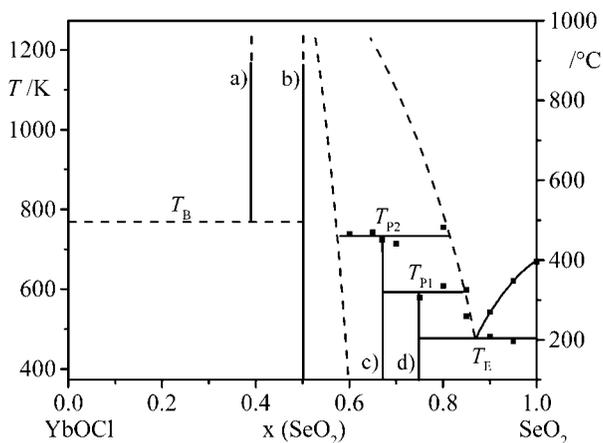


Abb. 3 Zustandsdiagramm des Schnittes YbOCl/SeO₂

a) Yb₂SeO₄Cl₂, b) YbSeO₃Cl, c) YbSe₂O₅Cl, d) YbSe₃O₇Cl

T_B – Temperatur der eutektoiden Bildung von Yb₂SeO₄Cl₂ (477 ± 20 °C),

T_{P2} – Temperatur der peritektischen Zersetzung von YbSe₂O₅Cl (460 ± 10 °C),

T_{P1} – Temperatur der peritektischen Zersetzung von YbSe₃O₇Cl (310 ± 10 °C),

T_E – Temperatur der eutektischen Schmelze (205 ± 10 °C, 87 ± 2 Mol.-% SeO₂)

tems YbOCl/SeO₂ in der in Abb. 3 dargestellten Form aufgestellt werden. Die Bildung der YbOCl-reichen Verbindung Yb₂SeO₄Cl₂ ist anhand von Temperversuchen ab etwa 600 °C nachgewiesen. Der Verlauf des Gesamtdruckes (Abb. 4) der Verbindung zeigt zudem, dass die Druckkurve von YbSeO₃Cl aufgrund der unterschiedlichen Neigungen unterhalb 500 °C geschnitten wird. Dieses Verhalten entspricht dem thermodynamischen Charakteristikum einer eutektoiden Phasenbildung (T_B , Abb. 3). In der thermischen Analyse sind dagegen keine eindeutigen thermischen Signale für die Reaktion von YbOCl_(s) + YbSeO₃Cl_(s) = Yb₂SeO₄Cl_{2(s)} zu beobachten, d. h. die Bildung erfolgt kinetisch kontrolliert. Aufgrund der langen Messzeiten wird die Bildung der Phase während der Druckmessungen sehr genau dokumentiert, während die herkömmliche DTA/DSC den Reaktionsverlauf auch bei kleinen Aufheizraten (2 K · min⁻¹) unzureichend wiedergibt.

Ebenso wie Yb₂SeO₄Cl₂ weist auch die Verbindung SmSeO₃Cl im Bereich bis 900 °C keine thermischen Effekte auf. Daraus folgt, dass der Bereich der Zersetzung der Phasen infolge der Gasphasengleichgewichte weit unterhalb der möglichen peritektischen oder dystektischen Schmelzpunkte liegt.

Die Verbindung SmSe₂O₅Cl existiert entsprechend der Phasenanalyse und der ermittelten thermischen Eigenschaften uneingeschränkt in einem Temperaturbereich bis 460 ± 10 °C (T_{P2} , Abb. 3). Oberhalb dieser Temperatur erfolgt eine peritektische Zersetzung in YbSeO₃Cl_(s) und SeO₂-reiche Schmelze. Die thermischen Signale der peritektischen Zersetzung von YbSe₂O₅Cl_(s) werden bei YbSeO₃Cl-reichen Gemengen zwischen 50 und 60 Mol.-% SeO₂ nicht mehr

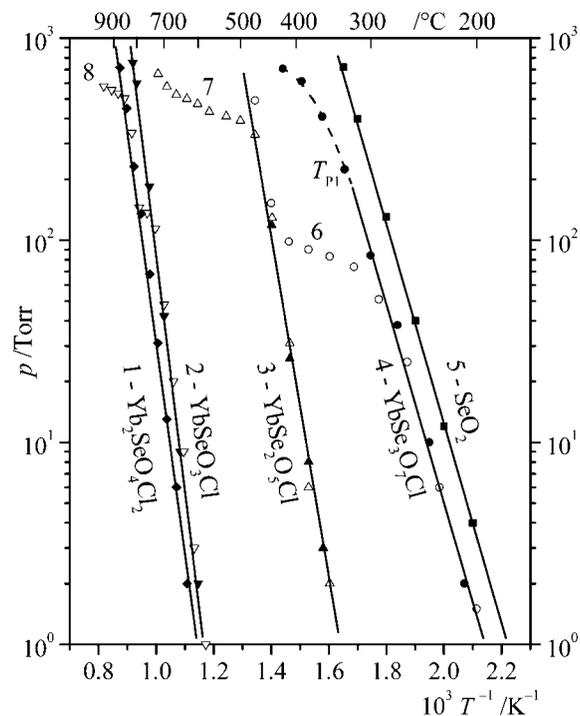


Abb. 4 Gesamtdruckverlauf über den ternären Phasen und SeO₂

1–5: Messungen mit großen Einwagen (im Sättigungsbereich)

1: Yb₂SeO₄Cl₂, 2: YbSeO₃Cl, 3: YbSe₂O₅Cl, 4: YbSe₃O₇Cl, 5: SeO₂,

6–8: Messungen mit kleinen Einwagen (außerhalb der Sättigung)

6: YbSe₃O₇Cl, 7: YbSe₂O₅Cl, 8: YbSeO₃Cl

beobachtet. Mit diesem Befund kann die Annahme eines Homogenitätsbereiches von YbSe_{1+x}O_{3+2x}Cl_(s) (0 ≤ x ≤ 0,5) gemäß den thermogravimetrischen Messungen gestützt werden.

YbSe₃O₇Cl_(s) zersetzt sich bei 310 ± 10 °C (T_{P1} , Abb. 3) ebenfalls peritektisch in YbSe₂O₅Cl_(s) und Schmelze. Das Eutektikum (T_E , Abb. 3) zwischen YbSe₃O₇Cl_(s) und SeO_{2(s)} liegt bei 205 ± 10 °C und 87 ± 2 Mol.-% SeO₂.

Anhand des Zustandsbarogramms (Abb. 4) kann die Existenz und Koexistenz der Verbindungen Yb₂SeO₄Cl₂, YbSeO₃Cl, YbSe₂O₅Cl und YbSe₃O₇Cl im thermodynamischen Gleichgewicht nachgewiesen werden. Gemenge von YbOCl und Yb₂SeO₄Cl₂ zeigen einen Gesamtdruckverlauf entlang Gerade 1 (Abb. 4). Dieser Verlauf unterhalb der Kurve von YbSeO₃Cl belegt die Existenz der Verbindung im thermodynamischen Gleichgewicht innerhalb des für die Messung zugänglichen Druckbereiches. Die Neigung der Druckfunktion weist jedoch darauf hin, dass die Koexistenzdrucklinie von YbSeO₃Cl (Gerade 2, Abb. 4) unterhalb 500 °C ($1/T = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) geschnitten wird, wodurch das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Bodenkörper YbOCl_(s) + YbSeO₃Cl_(s) verschoben wird.

Bei Messungen der reinen Phase YbSeO₃Cl außerhalb des Sättigungsbereiches verläuft der Druck (Kurve 8) zunächst eindeutig entlang der Geraden 2 und nach einem kurzen Abknick weiter entsprechend der Geraden 1, d. h.

YbSeO₃Cl_(s) zersetzt sich oberhalb 700 °C in Yb₂SeO₄Cl_(s) und SeO_{2(g)}. Der weitere Druckverlauf gemäß der Gasausdehnung weist die vollständige thermische Zersetzung zu YbOCl nach.

YbSe₂O₅Cl und Gemenge YbSeO₃Cl + YbSe₂O₅Cl befolgen einen Gesamtdruckverlauf entlang der Geraden 3 (Abb. 4). Der peritektische Punkt T_{P2} bei 460 °C ($1/T = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) ist aus dem Anstieg der Druckkurve nicht zu belegen. Bei Messungen von Gemengen YbSeO₃Cl + YbSe₂O₅Cl mit geringer Einwaage verläuft der Gesamtdruck zunächst entlang Gerade 3, außerhalb der Sättigung in einer geschwungenen Kurve auf den Gesamtzerstörungsdruck von YbSeO₃Cl zu und weiter entlang der Geraden 2 (Kurve 7, Abb. 4). Damit zeigt sich auch im System YbOCl/SeO₂ ein kontinuierlicher Abbau innerhalb des Homogenitätsgebietes gemäß: $\text{YbSe}_{1+x}\text{O}_{3+2x}\text{Cl}_{(s)} = \text{YbSe}_{1+x'}\text{O}_{3+2x'}\text{Cl}_{(s)} + (x-x')\text{SeO}_{2(g)}$.

Der Gesamtdruck der SeO₂-reichsten Verbindung auf dem Schnitt YbOCl/SeO₂, YbSe₃O₇Cl verläuft unterhalb der Sublimationsdruckkurve von SeO₂ (Gerade 5) entlang der Geraden 4 (Abb. 4) bis zum peritektischen Punkt der Verbindung T_{P1} bei 310 °C ($1/T = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Oberhalb der peritektischen Temperatur weicht die Druckfunktion entlang der Dreiphasenlinie (FK + Schmelze + Gasphase) vom linearen Verlauf ab und verläuft in Richtung des peritektischen Punktes T_{P2} , der jedoch im Messbereich nicht zu erfassen ist. Der Gesamtdruck von Proben mit kleiner Einwaage SmSe₃O₇Cl (Kurve 6) folgt der Funktion der Verbindung bis zur vollständigen Zersetzung (Gerade 4) und verläuft anschließend gemäß der bereits beschriebenen Koexistenzbeziehungen im System entlang YbSe₂O₅Cl (Gerade 3). Mit den beschriebenen Ergebnissen der Untersuchungen zum Gesamtdruckverhalten von Gemengen auf dem Schnitt YbOCl/SeO₂ kann das aus den thermischen Analysen abgeleitete Zustandsdiagramm ohne Einschränkungen bestätigt werden.

Bestimmung der Cp-Funktionen

In der Vergangenheit wurde auf Konsistenzprobleme hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der abgeleiteten Funktionen der molaren Wärmekapazitäten ternärer und quaternärer Verbindungen mit SeO₂ hingewiesen [1, 2, 23]. Ausgangspunkt der Diskussion waren unterschiedliche Referenzen für die C_p -Funktion von SeO_{2(s)} [24–28]. Auf der Basis von C_p -Messungen ternärer Selenite wurde schließlich eine Methode hergeleitet, $C_p(T, \text{SeO}_{2(s)})$ über indirekte Messungen zu bestimmen [14]. Die Ableitung der experimentellen Werte führt zu einer Präzisierung der molaren Wärmekapazität von SeO_{2(s)} gemäß:

$$C_p(\text{SeO}_{2(s)}) = (61,4 + 20,0 \cdot 10^{-3} T \text{ K}^{-1} - 0,8 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ K}^2) \pm 2,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}, [14]. \quad (1)$$

Für die ternären Oxidhalogenide der Seltenerdelemente liegen in der Literatur nur Angaben über die C_p -Funktionen für SmOCl [23, 24] vor. Die Funktion für YbOCl kann dagegen über die *Neumann-Kopp*sche Regel aus den Daten der

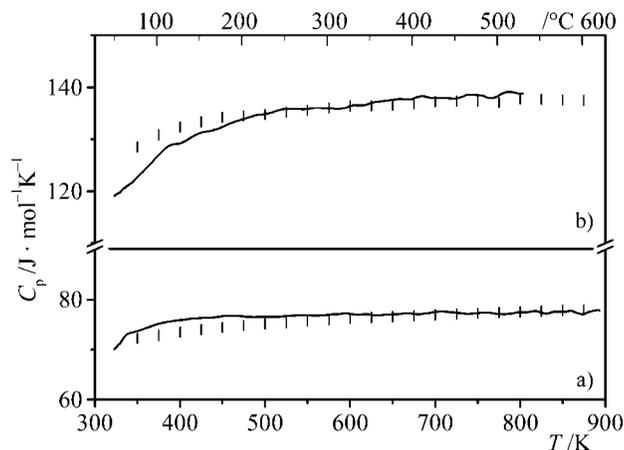


Abb. 5 Experimentell ermittelter und nach der Regel von *Neumann-Kopp* berechneter Verlauf der C_p -Funktionen

a) YbOCl-Messung (—), Berechnung ($(| |)$), $\frac{1}{3}[C_p(\text{YbCl}_3) + C_p(\text{Yb}_2\text{O}_3)]$
b) YbSeO₃Cl-Messung (—), Berechnung ($(| |)$), $[C_p(\text{YbOCl}) + C_p(\text{SeO}_2)]$

binären Randphasen hergeleitet werden:

$$C_p(\text{YbOCl}) = \frac{1}{3} [C_p(\text{Yb}_2\text{O}_3) + C_p(\text{YbCl}_3)] \quad (2)$$

Anhand der Abschätzung (2) können die experimentellen Daten auf ihre Verlässlichkeit hin überprüft werden. Die aus den DSC-Messungen erhaltene Kurve zur molaren Wärmekapazität von YbOCl liegt tatsächlich mit einer Abweichung von $\pm 2,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ im Bereich der Abschätzung aus den Werten der binären Randphasen (Abb. 5a):

$$C_p(\text{YbCl}_{3(s)}) = (94,7 + 9,3 \cdot 10^{-3} T \text{ K}^{-1} - 0,2 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ K}^2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}, [25]. \quad (3)$$

$$C_p(\text{Yb}_2\text{O}_{3(s)}) = (133,1 + 0,3 \cdot 10^{-3} T \text{ K}^{-1} - 1,6 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ K}^2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}, [25]. \quad (4)$$

Aus den experimentellen Daten wird die Funktion (5) gewonnen:

$$C_p(\text{YbOCl}_{(s)}) = (84,2 - 5,5 \cdot 10^{-3} T \text{ K}^{-1} - 1,1 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ K}^2) \pm 0,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}. \quad (5)$$

Die Molwärmefunktionen der quaternären Verbindungen können schließlich gemäß der *Neumann-Kopp*schen Regel aus den Funktionen der Randphasen des Systems:

$$C_p(\text{YbSe}_{1+x}\text{O}_{3+2x}\text{Cl}_{(s)}) = C_p(\text{YbOCl}_{(s)}) + x C_p(\text{SeO}_{2(s)})$$

gewonnen werden. Die experimentelle Überprüfung der Werte für YbSeO₃Cl (Abb. 5b) untermauert die Zulässigkeit dieser Annahme ohne Einschränkungen. Die berechnete Funktion ist zwischen 400 und 800 K innerhalb eines Fehlerbereiches von $\pm 3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ mit den Messwerten zur Deckung zu bringen.

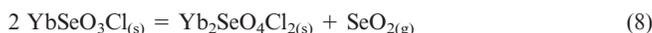
Thermische Zersetzung der Phasen des Schnittes YbOCl/SeO₂

Die thermische Zersetzung der Phasen auf dem binären Schnitt YbOCl/SeO₂ kann mit den Gleichgewichten (6)–(9)

Tabelle 1 Koeffizienten der Zersetzungsdruckfunktionen nach Gl. (10)

Verbindung	A	B
Yb ₂ SeO ₄ Cl _{2(s)}	9,1 ± 0,3	10500 ± 400
YbSeO ₃ Cl _(s)	10,7 ± 0,4	11700 ± 400
YbSe ₂ O ₅ Cl _(s)	10,3 ± 0,4	8000 ± 400
YbSe ₃ O ₇ Cl _(s)	7,8 ± 0,5	5000 ± 400

beschrieben werden:



Bei Testmessungen an den untersuchten Verbindungen ergibt eine rasche Kondensation der Gasphase im Membranullmanometer beim Wiederaufheizen die SeO₂-Sättigungsdruckkurve, d. h. bei der thermischen Zersetzung der Phasen ist SeO_{2(g)} tatsächlich die dominierende Gasphasenspezies. Aus Sublimations- bzw. Transportversuchen kann geschlossen werden, dass YbSeO₃Cl_(g) keinen messbaren Partialdruck besitzt. Bei der mittleren Messtemperatur der Verbindung YbSeO₃Cl_(s) muss dieser also unter 10⁻⁵ atm liegen. Eine analoge Aussage ist auch für die SeO₂-reicheren Phasen zu treffen. Daraus folgt, dass im Gegensatz zu den analogen Bismutverbindungen [1, 2] keine Gasphasentransporte möglich sind.

Die beschriebenen Zersetzungsdruckfunktionen (Abb. 4) sind im Temperaturbereich der Messung nach der Augustschen Gleichung (10) zu quantifizieren (Tab. 1):

$$\lg p [\text{bar}] = A - \frac{B}{T} \quad (10)$$

Aus den Zersetzungsdruckfunktionen für Yb₂SeO₄Cl₂ und YbSeO₃Cl lässt sich die Gleichgewichtslage und damit der Punkt der eutektoiden Bildung von Yb₂SeO₄Cl₂ (T_B) aus den Nachbarphasen YbOCl und YbSeO₃Cl berechnen. Im Gleichgewicht gilt:

$$\lg p [\text{bar}] = A_1 - \frac{B_1}{T} = A_2 - \frac{B_2}{T}, \quad (11)$$

$$T_B(\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2) = \frac{B_{\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2} - B_{\text{YbSeO}_3\text{Cl}}}{A_{\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2} - A_{\text{YbSeO}_3\text{Cl}}},$$

$$T_B(\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2) = 750 \pm 20 \text{ K} \hat{=} 477 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Damit ist der Punkt einer thermodynamisch kontrollierten Bildung der Verbindung beschrieben, die Synthese läuft tatsächlich kinetisch kontrolliert bei höheren Temperaturen ab.

Für die zu Grunde liegenden Gleichgewichte (6)–(9) folgen aus den Zersetzungsdruckfunktionen die Zersetzungsenthalpie und die Zersetzungsentropie bei der mittleren

Tabelle 2 Reaktionsenthalpien und -entropien der Zersetzungs-gleichgewichte

Verbindung	$\Delta H^\circ_Z(T)$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta S^\circ_Z(T)$ J · mol ⁻¹ K ⁻¹
Yb ₂ SeO ₄ Cl _{2(s)}	201 ± 8 (1000 K)	174 ± 6 (1000 K)
YbSeO ₃ Cl _(s)	220 ± 8 (1000 K)	201 ± 8 (1000 K)
YbSe ₂ O ₅ Cl _(s)	153 ± 8 (700 K)	197 ± 8 (700 K)
YbSe ₃ O ₇ Cl _(s)	96 ± 8 (500 K)	149 ± 10 (500 K)

Tabelle 3 Standardenthalpien und -entropien der Verbindungen YbOCl und SeO₂ sowie der quaternären Phasen, ermittelt aus den Gesamtdruckfunktionen der Zersetzungs-gleichgewichte

Verbindung	$\Delta H^\circ_B(298)$ kJ · mol ⁻¹	$S^\circ(298)$ J · mol ⁻¹ K ⁻¹	$S^\circ(298)$ J · mol ⁻¹ K ⁻¹ nach N.K.
YbOCl _(s)	- 986 ± 2		89 ± 8
SeO _{2(s)}	- 224,8 [25]	66,9 [25]	
SeO _{2(g)}	- 107,9 [25]	265,0 [25]	
Yb ₂ SeO ₄ Cl _{2(s)}	- 2293 ± 20	265 ± 15	245 ± 15
YbSeO ₃ Cl _(s)	- 1317 ± 30	154 ± 30	156 ± 8
YbSe ₂ O ₅ Cl _(s)	- 1598 ± 40	204 ± 40	223 ± 10
YbSe ₃ O ₇ Cl _(s)	- 1793 ± 40	311 ± 50	289 ± 15

Messtemperatur (Tab. 2).

$$\Delta G^\circ_Z = \Delta H^\circ_Z - T \cdot \Delta S^\circ_Z;$$

$$\Delta G^\circ_Z = - RT \cdot \ln K_p;$$

$$\lg p [\text{bar}] = \frac{\Delta S_Z(T)}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H_Z(T)}{2,303 \cdot RT}. \quad (12)$$

Mit den Standarddaten der Randphasen des Systems SeO_{2(s)}, YbOCl_(s) (Tab. 3) sowie für die dominierende Gasphasenspezies SeO_{2(g)} können nach dem Hessschen Satz die thermodynamischen Daten der Bildung der quaternären Verbindungen hergeleitet werden. Gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz erhält man abschließend mit Hilfe der C_p-Funktionen der einzelnen Verbindungen deren Standardwerte (Tab. 3).

Lösungskalorimetrie

Nach allgemeinen Löseschemata sind grundsätzlich drei voneinander unabhängige Berechnungen der Bildungsenthalpie von YbOCl möglich. Zur Auswertung nach dem Löseschema auf der Basis von Yb₂O₃ (Tab. 5) erfolgt mit den Werten $\Delta H^\circ_L(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ und $\Delta H^\circ_L(\text{YbOCl})$, Tab. 4:

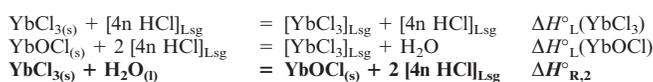
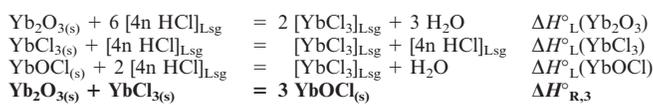
$$\Delta H^\circ_{R,1} = \Delta H^\circ_L(\text{Yb}_2\text{O}_3) - 2 \Delta H^\circ_L(\text{YbOCl})$$

Gemäß dem resultierenden Gleichgewicht (Tab. 5) gewinnt man über den Hessschen Satz:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{R,1} &= 2 \Delta H^\circ_B(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) + \Delta H^\circ_B(\text{H}_2\text{O}_{(l)}, 298) \\ &\quad - \Delta H^\circ_B(\text{Yb}_2\text{O}_{3(s)}, 298) \\ &\quad - 2 \Delta H^\circ_B(\text{HCl}_{(4n)}, 298). \end{aligned} \quad (13)$$

Tabelle 4 Zur Auswertung der Löseschemata herangezogene Bildungsenthalpien, experimentelle Daten der Lösungskalorimetrie und Bildungsenthalpien der quaternären Verbindungen, ermittelt aus den Lösungsleichgewichten.

Verbindung	$\Delta H^\circ_{\text{L}}(298)$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta H^\circ_{\text{B}}(298)$ kJ · mol ⁻¹
HCl _(4n)		- 158,44 ± 0,40 [29]
H ₂ O _(l)		- 285,95 ± 0,05 [31]
SeO _{2(s)}	+ 5,1 ± 0,2 [2]	- 224,8 ± 4,0 [25]
Yb ₂ O _{3(s)}	(- 376 ± 10)	- 1814,5 ± 4,0 [25]
YbCl _{3(s)}	- 187,6 ± 0,6	- 961,1 ± 2,0 [25]
YbOCl _(s)	- 132,6 ± 0,3	- 986 ± 2
Yb ₂ SeO ₄ Cl _{2(s)}	- 154,4 ± 2,2	- 2303 ± 10
YbSeO ₃ Cl _(s)	- 57,4 ± 0,4	- 1281 ± 7
YbSe ₂ O ₅ Cl _(s)	- 49,9 ± 0,9	- 1508 ± 10
YbSe ₃ O ₇ Cl _(s)	- 38,7 ± 0,5	- 1739 ± 15

Tabelle 5 Allgemeines Löseschema zur Berechnung der Bildungsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298)$ auf der Basis von Yb₂O_{3(s)}**Tabelle 6** Allgemeines Löseschema zur Berechnung der Bildungsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298)$ auf der Basis von YbCl_{3(s)}**Tabelle 7** Allgemeines Löseschema zur Berechnung der Bildungsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298)$ auf der Basis von Yb₂O_{3(s)} und YbCl_{3(s)}

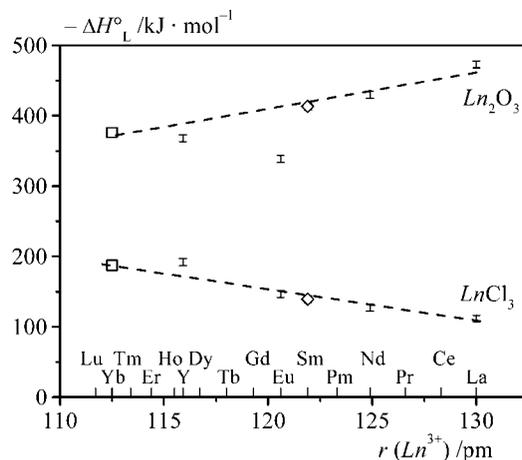
Nach dem Löseschema auf der Basis von YbCl₃ (Tab. 6) wird die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H^\circ_{\text{R},2} = \Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{YbCl}_3) - \Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{YbOCl}) \text{ und damit}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R},2} &= \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) + 2 \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{HCl}_{(4n)}, 298) \\ &\quad - \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbCl}_{3(s)}, 298) \\ &\quad - \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}, 298). \end{aligned} \quad (14)$$

Für die Bildung von YbOCl auf der Basis von Yb₂O₃ und YbCl₃ erhält man nach dem Löseschema (Tab. 7):

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R},3} &= \Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{Yb}_2\text{O}_3) + \Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{YbCl}_3) - 3 \Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{YbOCl}) \text{ und} \\ \Delta H^\circ_{\text{R},3} &= 3 \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) - \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Yb}_2\text{O}_{3(s)}, 298) \\ &\quad - \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbCl}_{3(s)}, 298). \end{aligned} \quad (15)$$

**Abb. 6** Verlauf der Lösungsenthalpien der Oxide $\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ und Chloride $\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{LnCl}_3)$ der Seltenerdelemente in Abhängigkeit der Kationenradien Ln^{3+} [pm] für die Koordinationszahl 8 [8]; $\bar{\text{I}}$ – Werte nach Cordfunke [28, 29]; \diamond – Messwerte Sm₂O₃, SmCl₃ [3]; \square – Messwerte Yb₂O₃, YbCl₃, diese Arbeit

Die Auflösung von Yb₂O₃ im Kalorimeter verlief trotz der Exothermie des Vorgangs äußerst langsam. Dadurch konnte das Ende des Löseprozesses nicht eindeutig festgelegt werden. In Abhängigkeit von der Einwaage und der Lage des Endpunktes der Messung variierte der Wert für die Lösungsenthalpie von - 315 bis - 376 kJ · mol⁻¹. Aufgrund der Tatsache, dass der Lösevorgang in Fällen mit positiverer Lösewärme eher unvollständig war, sollte der negativere Wert relevant sein. Bei einem Vergleich der bekannten Lösungsenthalpien der Chloride und Oxide weiterer Seltenerdelemente (Abb. 6) zeigt sich im Verlauf der Werte eine lineare Tendenz, der sich nur das Eu₂O₃ (- 338,4 ± 1 kJ · mol⁻¹ [29]) deutlich entzieht. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte $\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{YbCl}_3) = -187,6 \pm 0,6$ und $\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{Yb}_2\text{O}_3) = -376 \pm 10$ kJ · mol⁻¹ entsprechen dem beobachteten Trend.

Die Berechnung der Bildungsenthalpie von YbOCl entsprechend dem Löseschema auf der Basis von YbCl₃ (ohne Yb₂O₃, Tab. 6) bestätigt letztlich die zu erhaltenden Bildungsenthalpien unter Einbeziehung von $\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{Yb}_2\text{O}_3) = -376$ kJ · mol⁻¹ (Tab. 5, 7).

$$(13) \quad \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) = - 979 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$(14) \quad \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) = - 986 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ und}$$

$$(15) \quad \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) = - 981 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Zur Verwendung der Bildungsenthalpie von YbOCl wird der nach dem Löseschema (Tab. 6) und Gleichung (14) erhaltene Wert empfohlen:

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) = - 986 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Die Lösewärmern der Verbindungen YbSe_xO_{2x+1}Cl_(s) werden mit zunehmendem Gehalt an SeO₂ ($x(\text{SeO}_2) = 1, 2, 3$) wegen der Endothermie der Auflösung von reinem SeO₂

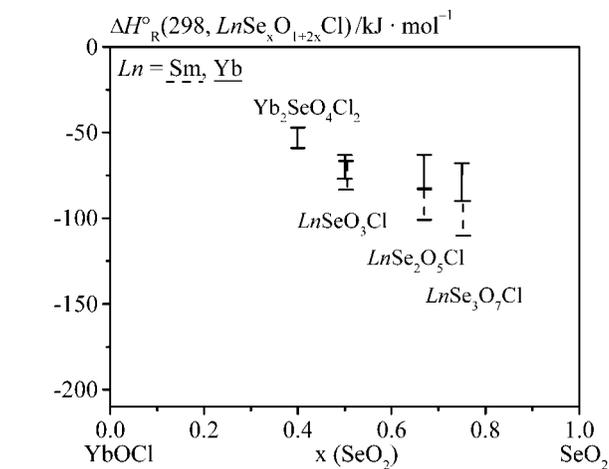
Tabelle 8 Allgemeines Löseschema zur Berechnung der Bildungsenthalpien $\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}_{(s)}, 298)$ auf der Basis von $\text{YbOCl}_{(s)}$ und $\text{SeO}_{2(s)}$

$\text{YbOCl}_{(s)} + [4n \text{ HCl}]_{\text{Lsg.}}$	$= [\text{YbCl}_3]_{\text{Lsg.}} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{YbOCl})$
$\text{SeO}_{2(s)} + [4n \text{ HCl}]_{\text{Lsg.}}$	$= [\text{H}_2\text{SeO}_3]_{\text{Lsg.}} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{SeO}_2)$
$\text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}_{(s)} + [4n \text{ HCl}]_{\text{Lsg.}}$	$= [\text{YbCl}_3]_{\text{Lsg.}} + x [\text{H}_2\text{SeO}_3]_{\text{Lsg.}} + (x+1) \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl})$
$\text{YbOCl}_{(s)} + x \text{SeO}_{2(s)}$	$= \text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}_{(l)} + x \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\Delta H^\circ_{\text{R}}$

erwartungsgemäß positiver. Dennoch lösten sich die Proben vollständig und hinreichend schnell, so dass eine gute Endpunktbestimmung der Lösevorgänge möglich war. Auf der Grundlage der sehr gut reproduzierbaren Lösewärmern wurden entsprechend dem allgemeinen Löseschema (Tab. 8) und mit den Standarddaten der binären und ternären Randphasen sowohl die Reaktionsenthalpien der formalen Bildungsgleichgewichte als auch die Bildungsenthalpien der quaternären Verbindungen $\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}_{(s)}, 298)$ (Tab. 4) erhalten.

Zusammenfassung

Für das quasibinäre System konnten das Zustandsdiagramm und -barogramm mit den Verbindungen $\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2$, YbSeO_3Cl , $\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ und $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}$ erstellt werden. Die thermodynamischen Bedingungen zu deren Existenz wurden über verschiedene Methoden untersucht. Dabei zeigt sich zwischen den unabhängig aus den Druckmessungen und der Lösungskalorimetrie erhaltenen Daten der quaternären Verbindungen $\text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}_{(s)}$ am Rand der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung (Tab. 3, 4). Tendenziell wurden bei den durch Lösungskalorimetrie ermittelten Bildungsenthalpien der quaternären Verbindungen bei relativ kleinen Fehlern positivere Werte bestimmt. Der grundsätzlich negativere Verlauf der aus den Zersetzungsdrücken gewonnenen Bildungsenthalpien weist auf eine zu langsame Gleichgewichtseinstellung bei der Druckmessung und damit auf einen geringfügig zu steilen Anstieg der bei der Auswertung verwendeten $\lg p = f(T^{-1})$ -Funktion hin. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen zur Kinetik der Zersetzungsreaktionen in den bereits untersuchten ternären Systemen [23]. Die größeren Fehlerbereiche der Druckmessungen entsprechen der Summierung der Fehler über den gesamten Zersetzungszyklus $\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{YbSeO}_3\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{YbOCl}_{(s)} + x \text{SeO}_{2(g)}$. Aufgrund der besseren Gleichgewichtseinstellung der Druckmessung bei höheren Temperaturen und der geringeren Fehlersumme werden insbesondere die thermodynamischen Daten der Verbindung YbSeO_3Cl über die beiden angewandten Methoden in sehr guter Übereinstimmung erhalten. Die Werte der resultierenden Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ_{\text{R}}(\text{YbSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{Cl}_{(s)})$ für die formalen Gleichgewichtsreaktionen $\text{YbOCl}_{(s)} + x \text{SeO}_{2(s)}$ zeigen einen geradlinigen Verlauf, der jedoch nicht völlig parallel zur Geraden der analogen Samariumverbindungen [3] verläuft (Abb. 7). Wie bereits die Erfahrungen zu den ternären Systemen $M/\text{Se}/\text{O}$ ($M = \text{Bi}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) [23] zeigen, sollten die Reaktionsenthalpien der Verbindungen auf einem quasibinären Schnitt immer geradlinig verlaufen, wobei der Endpunkt der Geraden nicht bei $\Delta H^\circ_{\text{R}} = 0$ enden muss. Die Abschätzungen der Standardentropien der quaternären Verbindungen aus den Daten von YbOCl und von SeO_2 nach der Neumann-Koppischen Regel sind innerhalb der Fehlergrenzen konsistent zu den experimentellen Daten (Tab. 3).

**Abb. 7** Verlauf der Reaktionsenthalpien bei der Bildung der Verbindungen $\text{LnSe}_x\text{O}_{1+2x}\text{Cl}_{(s)}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$) über formale Festkörperreaktionen $\text{LnOCl}_{(s)} + x \text{SeO}_{2(s)}$

Für weitere thermodynamische Berechnungen empfehlen wir die Daten:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) &= -986 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_{2(s)}, 298) &= -2303 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbSeO}_3\text{Cl}_{(s)}, 298) &= -1281 \pm 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}_{(s)}, 298) &= -1508 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}, 298) &= -1739 \pm 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

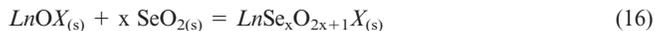
und

$$\begin{aligned} S^\circ(\text{YbOCl}_{(s)}, 298) &= 89 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}, \\ S^\circ(\text{Yb}_2\text{SeO}_4\text{Cl}_{2(s)}, 298) &= 245 \pm 15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}, \\ S^\circ(\text{YbSeO}_3\text{Cl}_{(s)}, 298) &= 156 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}, \\ S^\circ(\text{YbSe}_2\text{O}_5\text{Cl}_{(s)}, 298) &= 223 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}, \\ S^\circ(\text{YbSe}_3\text{O}_7\text{Cl}_{(s)}, 298) &= 289 \pm 15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Im Vergleich zu den bisher untersuchten Systemen, insbesondere zum System $\text{SmOCl}/\text{SeO}_2$ zeigt sich, dass die Zersetzungsdrücke der analogen Verbindungen LnSeO_3X ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) innerhalb eines engen Erwartungsbereiches übereinstimmen. Für die weiteren, SeO_2 -reicheren Phasen der Systeme kann man ebenfalls äquivalente Zersetzungsdruckbereiche erwarten, wobei die Streuung der experimentell ermittelten Funktionen für die Verbindungen $\text{LnSe}_2\text{O}_5\text{X}$ etwas größer als für die Phasen $\text{LnSe}_3\text{O}_7\text{X}$ und LnSeO_3X ist. Daraus folgend können für bislang nicht identifizierte Verbindungen $\text{LnSe}_x\text{O}_{2x+1}\text{X}_{(s)}$ die Synthesbedingungen qualitativ über Vergleiche mit analogen Phasen der

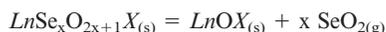
bekanntem System bzw. in Relation zu bereits charakterisierten (SeO₂-ärmeren oder reicherem) Verbindungen des jeweiligen Systems abgeleitet werden.

Gemäß den Beobachtungen zur Linearität der Reaktionsenthalpien für die formalen Gleichgewichte (16) der LnOX mit SeO₂:



kann eine quantitative Abschätzung der Existenzbereiche solcher Phasen erfolgen, wenn man entsprechend der erwarteten Zusammensetzung des Bodenkörpers eine Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ von $(1+x) \cdot (-25 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ berechnet und die Reaktionsentropie für eine reine Festkörperreaktion $\Delta S^\circ_{\text{R}} = 0 \pm 2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ist.

Aus den daraus folgenden Standarddaten der unbekanntem Verbindung kann mit dem Zersetzungsgleichgewicht (17):



die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = -RT \ln(p_Z) \quad (17)$$

und schließlich der Gleichgewichtszersetzungsdruck $\lg(p_Z) = f(T^{-1})$ abgeschätzt werden.

Für alle quaternären Verbindungen steht die Strukturklärung und damit der Nachweis der Feinzusammensetzung noch aus. Dabei wird zu prüfen sein, inwieweit die Kristallzuchtmethoden (Gasphasenabscheidung, Fluxreaktion) Einfluss auf mögliche Stöchiometrieabweichungen der erhaltenen Einkristalle haben (vgl. Bi_{0,97}TeO₃Br_{0,9} [6], Bi₈(SeO₃)₉Br₆, CsSm₂₁(SeO₃)₂₄Br₁₆ [32]).

Für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten und den routinemäßig durchgeführten Analysen danken wir Frau Jutta Krug und Frau Gudrun Kadner sowie Frau Hannelore Kempe, Frau Hannelore Dallmann und Frau Inge Schubert.

Für die Mittelbereitstellung im Rahmen einer deutsch-russischen Kooperation danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Russian Foundation for Base Research (RFFI) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI).

Literatur

- [1] H. Oppermann, D. Q. Huong, M. Zhang, P. Schmidt, B. A. Popovkin, S. A. Ibragimov, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1347.
- [2] H. Oppermann, P. Schmidt, M. Zhang-Preße, H. Dao Quoc, R. Kucharkowski, B. A. Popovkin, S. A. Ibragimov, V. A. Dolgikh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 91.
- [3] H. Oppermann, P. Schmidt, M. Zhang-Preße, H. Dao Quoc, B. A. Popovkin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 891.
- [4] H. Oppermann, P. Schmidt, H. Dao Quoc, B. A. Popovkin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 523.
- [5] D. G. Shabalin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, H. Oppermann, P. Schmidt, B. A. Popovkin, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 98, *Izv. Akad. Nauk*, **2003**, No.1, 93.
- [6] L. N. Kholodkovskaya, V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, *Zh. Neorg. Khim.* **1991**, 36, 2205.
- [7] M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57 b, 1414.
- [8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [9] P. S. Berdonosov, D. G. Shabalin, A. V. Olenev, L. N. Demianets, V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 111.
- [10] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 526.
- [11] G. B. Nikiforov, A. M. Kusainova, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **1999**, 146, 473.
- [12] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1575.
- [13] I. V. Tarasov, V. A. Dolgikh, L. G. Aksel'rud, P. S. Berdonosov, B. A. Popovkin, *Zh. Neorg. Khim.* **1996**, 41, 1243.
- [14] P. Schmidt, M. Zhang-Preße, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2665.
- [15] H. Oppermann, H. Göbel, U. Petasch, *J. Thermal Anal.* **1996**, 47, 575.
- [16] H. Oppermann, H. Göbel, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 1267.
- [17] P. Rittner, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 614, 81.
- [18] H. Oppermann, S. Ehrlich, C. Hennig, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 305.
- [19] C. Hennig, H. Oppermann, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 65.
- [20] M. V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.)* **1980**, 85 Nr. 6, 467.
- [21] A. Sanalüja, E. Cesari, *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, 16, 1984.
- [22] LKB 8700-1, *Precision Calorimetry System for Reaction and Solution Calorimetry*, Instruction Manual, Sweden **1970**.
- [23] H. Oppermann, H. Göbel, H. Schadow, P. Schmidt, C. Hennig, V. Vassilev, I. Markova-Deneva, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54 b, 239; H. Oppermann, M. Zhang-Preße, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56 b, 917; H. Oppermann, M. Zhang-Preße, St. Weck, S. Liebig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 81; M. Zhang-Preße, H. Oppermann, *J. Thermal Anal. Cal.* **2002**, 69, 301. H. Oppermann, P. Schmidt, M. Zhang-Preße, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57 b, 868.
- [24] M. Binnewies, E. Mielke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Viley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [25] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann; *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Sec. Ed., Springer Verlag, **1991**.
- [26] A. K. Maltsev, A. S. Pashinkin, S. S. Bakeeva, V. M. Zhdanov, *Zhur. Fiz. Khim.* **1968**, 42, 2615.
- [27] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, **1989**.
- [28] L. B. Pankratz, *Thermodynamic properties of elements and oxides*, U.S. Bur. of Mines. Bull. 672, Supt. of Docs, Washington DC **1982**.
- [29] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, *Thermochim. Acta*, **2001**, 375, 17.
- [30] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, *Thermochim. Acta*, **2001**, 375, 65.
- [31] V. P. Glushko, Hrsg.: *Termit'sheskije Konstanti Weschtshestw.*, Akad. Nauk SSSR, VIII, Moskwa **1978**.
- [32] M. Ruck, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 2133.