

# Thermochemische Untersuchungen zu den Systemen $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$

## IV. Lösungskalorimetrie der $\text{SE}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$ -Phasen (SE = Nd, Sm, Y)

Thermochemical Investigations on the Systems  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$   
IV. Solution Calorimetry of the Phases  $\text{RE}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$  (RE = Nd, Sm, Y)

M. Zhang-Preße und H. Oppermann

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden,  
Mommstr. 13, D-01062

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. H. Oppermann.  
E-mail: ilona.salzmann@chemie.tu-dresden.de

*Professor Boris Alexander Popovkin (Moskau) zum 65. Geburtstag gewidmet*

Z. Naturforsch. **57b**, 661–667 (2002); eingegangen am 22. Februar 2002

Rare Earth Selenium Oxides  $\text{RE}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$ , Solution Calorimetry, Enthalpy of Formation

The solution enthalpies have been determined for the ternary phases  $\text{RE}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$  existing on the pseudo-binary section  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$  and for  $\text{RE}_2\text{O}_3$  and  $\text{SeO}_2$  in 4n HCl (RE = Nd, Sm, Y). From these data the enthalpies of formation of the ternary phases have been derived via suitable solution schemes on the basis of the known enthalpies of formation of  $\text{RE}_2\text{O}_3$  and  $\text{SeO}_2$ .

### 1. Einleitung

Die auf den quasibinären Schnitten  $\text{SE}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$  (SE = Nd, Sm, Y) im thermodynamischen Gleichgewicht existierenden ternären Phasen  $\text{SE}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$  sind in ihrem thermischen Verhalten vor kurzem beschrieben worden [1–3]. Dabei wurden neben der phasenreinen Synthese und röntgenographisch-diffraktometrischen und IR-spektroskopischen Charakterisierung der Phasen aus den Ergebnissen von Temperversuchen, Gesamtdruckmessungen und DTA-Untersuchungen die Zustandsdiagramme der quasibinären Systeme  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$  aufgestellt. Aus den Funktionen der Koexistenzzeretzungsdrücke der ternären Phasen wurden erste Daten der Bildungsenthalpien und Standardentropien abgeleitet. Die Bildungsenthalpien aller ternären Phasen  $\text{SE}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$  wurden durch eine zweite unabhängige Methode aus den Lösewärmern der Verbindungen in 4n HCl hergeleitet und mit den aus den Druckmessungen gewonnenen verglichen.

### 2. Probenpräparation und Durchführung der Messungen

Für die Messung der Lösewärmern wurden die phasenreinen Verbindungen eingesetzt. Die ternären Phasen wurden durch Temperung der Oxide  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und  $\text{SeO}_2$  im entsprechenden Molverhältnis hergestellt. Die optimalen Synthesebedingungen sind für die Phasen in geschlossenen Quarzglasampullen:

	3 Tage	7 Tage
$\text{SE}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	300 °C	350 °C
$\text{SE}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	300 °C	450 °C
$\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	300 °C	750 °C
$\text{SE}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$	300 °C	800 °C
$\text{SE}_2\text{SeO}_5$	300 °C	850 °C

Die Phasenreinheit wurde, wie beschrieben [1–3], durch Röntgen-Diffraktometrie, IR-Messungen und Gesamtdruckmessungen überprüft.

Die Messungen erfolgten in einem SCS 2225 Lösungskalorimetersystem bei 298 K in 4n HCl. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Meßgenauigkeit wurde die Lösewärme von KCl in Wasser (1:2000)  $\Delta H_L(\text{KCl}) = 4,18 \pm 0,003$  kcal/mol herangezogen, die mit den in der Literatur angegebenen Werten gut übereinstimmt [4–6].

Die zu vermessenden Substanzen wurden in vorgefertigte 1 ml Glasampullen eingewogen und

\* Jetzige Anschrift: Dr. M. Zhang-Preße, Institut für Anorg. u. Analyt. Chemie, TU München, Lichtenbergstr. 4, D-85748 Garching.

luftdicht verschlossen in einer 100 ml Meßzelle thermostatisiert und unter Rühren, wie mehrfach beschrieben [7–9], gemessen und nach der Regnault-Pfaundler-Methode ausgewertet [10], s. Abb.1.

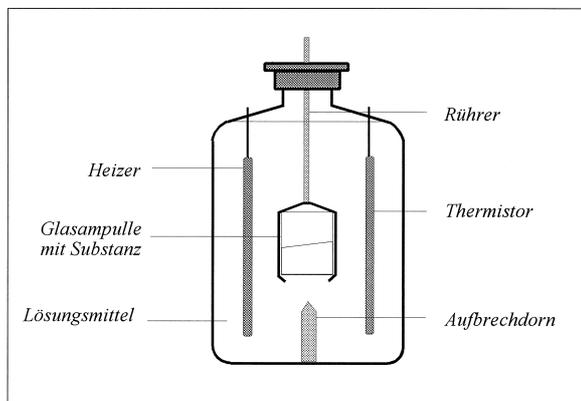


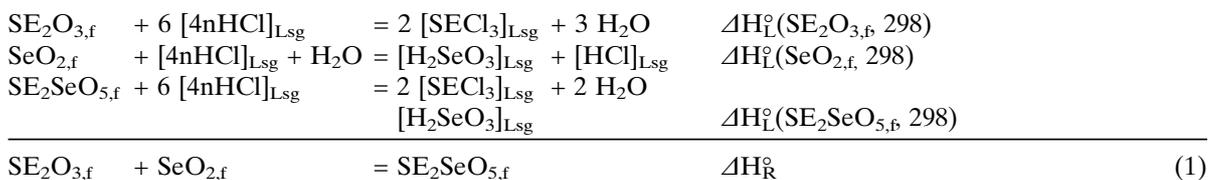
Abb.1. Aufbau der lösungskalorimetrischen Meßzelle.

Die Größe der Einwaage richtete sich nach der Wärmetönung und Lösegeschwindigkeit der einzelnen Phasen und betrug zwischen 20–100 mg. Für jede Verbindung wurden mehrere Messungen durchgeführt, so daß die Lösewärmen auf einer größeren Anzahl von Einzelmessungen basieren. Zur Charakterisierung der Genauigkeit der Meßergebnisse wird der mittlere Fehler des Mittelwertes angegeben:

$$m = \pm \frac{\sum(x - x_i)^2}{n(n - 1)}$$

### $\text{SE}_2\text{SeO}_5$

Für die  $\text{SeO}_2$ -ärmsten Phasen  $\text{SE}_2\text{SeO}_5$  des Schnittes  $\text{SE}_2\text{O}_3$ – $\text{SeO}_2$  ergibt sich über das Reaktionsschema:



die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{\text{R}}^\circ$  (1) mit den Lösewärmen nach

$$\Delta H_{\text{R}}^\circ (1) = \Delta H_{\text{L}}^\circ(\text{SE}_2\text{O}_{3,f}, 298) + \Delta H_{\text{L}}^\circ(\text{SeO}_{2,f}, 298) - \Delta H_{\text{L}}^\circ(\text{SE}_2\text{SeO}_{5,f}, 298)$$

mit  $x$  – Mittelwert,  $x_i$  – Einzelwert,  $n$  – Anzahl der Messungen.

### 3. Ergebnisse und Auswertung

Die gemessenen Lösewärmen in 4n HCl und deren Mittelwerte für alle Phasen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Beim Löseprozeß wurde darauf geachtet, daß dieser nach 20–30 min abgeschlossen ist und eine klare Lösung vorliegt. In einzelnen Fällen mußten die Proben nochmal pulverisiert und/oder die Einwaagen verringert werden. In allen Fällen wurde versucht, den mittleren Fehler des Mittelwertes kleiner als 0,3 kcal/mol zu halten, um die Fehler der resultierenden Bildungsenthalpie zwischen 1–2 kcal/mol zu erreichen. Die Herleitung der Bildungsenthalpien der ternären Phasen basiert auf den bekannten Daten der Bildungsenthalpien der entsprechenden  $\text{SE}_2\text{O}_3$  [11] und von  $\text{SeO}_2$  [12] und deren Lösewärmen [8, 15–17].

Für die einzelnen Verbindungstypen wurden Löseschemata aufgestellt, die aus den Lösewärmen der jeweiligen ternären Phase, des Seltenerd-oxides und des  $\text{SeO}_2$  eine Reaktionsenthalpie für die Bildung der Phase ergeben, aus der sich über den HESS'schen Satz die Bildungsenthalpie der Phase ergibt. Die beim Löseprozeß auftretende Verdünnungswärme von HCl ist sehr klein und wurde in den Reaktionsschemata nicht berücksichtigt.

Für die einzelnen Verbindungstypen werden die allgemeinen Lösungsschemata wie folgt aufgestellt und die Auswertung einzeln vorgenommen:

und den Werten in Tab. 1 für die drei Verbindungen:

$$\Delta H_{\text{R}}^\circ(\text{Nd}_2\text{SeO}_5) = -36,6 \pm 0,24 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta H_{\text{R}}^\circ(\text{Sm}_2\text{SeO}_5) = -33,8 \pm 0,37 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta H_{\text{R}}^\circ(\text{Y}_2\text{SeO}_5) = -19,2 \pm 0,8 \text{ kcal/mol.}$$

Verbindung	Einzelmessung	Mittelwert
$\text{Nd}_2\text{SeO}_5$	–65,27; –65,34; –65,34; –64,67; –64,59; –64,81	–65,0 ± 0,14
$\text{Sm}_2\text{SeO}_5$	–64,57; –63,02; –63,99; –63,63; –63,73;	–63,79 ± 0,25
$\text{Y}_2\text{SeO}_5$	–66,75; –68,37; –67,89;	–67,67 ± 0,48
$\text{Nd}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$	–50,17; –49,95; –48,73; –49,34; –50,28	–49,70 ± 0,30
$\text{Sm}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$	–47,97; –48,37; –46,41; –47,55; –47,24;	–47,51 ± 0,33
$\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	–15,47; –15,42; –15,97; –15,04; –15,11; –15,52; –15,77	–15,47 ± 0,12
$\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	–16,62; –16,40; –16,53; –16,66; –16,39;	–16,52 ± 0,06
$\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	–24,88; –25,68; –25,85; –24,93; –25,12; –24,91	–25,23 ± 0,17
$\text{Nd}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	–12,27; –12,26; –12,15; –12,49; –12,56; –12,82; –12,91	–12,50 ± 0,11
$\text{Sm}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	–14,45; –14,44; –14,51; –14,56; –14,51;	–14,49 ± 0,02
$\text{Y}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	–20,29; –20,72; –20,58; –20,35	–20,49 ± 0,10
$\text{Nd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	–11,48; –11,47; –11,43	–11,46 ± 0,017
$\text{Sm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	–11,66; –11,56; –10,99; –10,93; –11,76	–11,38 ± 0,18
$\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$		–16,7 ± 1,0*
$\text{Nd}_2\text{O}_3$		–102,65 ± 0,09 [13]
$\text{Sm}_2\text{O}_3$		–98,66 ± 0,11 [14]
$\text{Y}_2\text{O}_3$		–87,90 ± 0,30 [8]
$\text{SeO}_2$		1,065 ± 0,005 [15]

Tab. 1. Lösewärmern der  $\text{SE}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$ -Phasen und von  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und  $\text{SeO}_2$  (in kcal/mol).

\* abgeschätzter Wert.

Die so erhaltenen Reaktionsenthalpien liefern über den HESS'schen Satz:

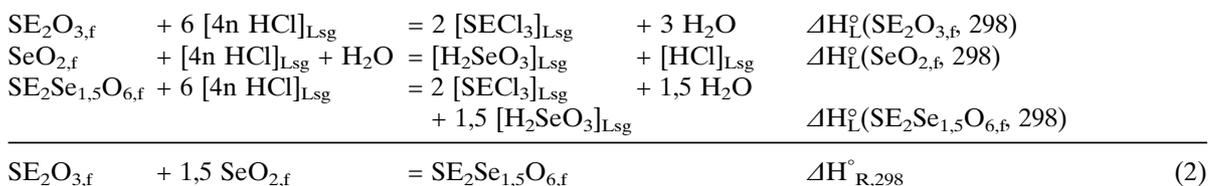
$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(1) = \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{SeO}_{5,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298)$$

mit den tabellierten Werten der Oxide, Tab. 2, die Bildungsenthalpien der ternären Phasen  $\text{SE}_2\text{SeO}_5$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{SeO}_{5,\text{f}}, 298) &= -522,5 \pm 1,0 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{SeO}_{5,\text{f}}, 298) &= -523,1 \pm 1,3 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Y}_2\text{SeO}_{5,\text{f}}, 298) &= -528,2 \pm 1,9 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

### $\text{SE}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$

Für die Phasen  $\text{SE}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$  ergibt sich über das Löseschema:



die Reaktionsenthalpie durch Addition der drei Lösewärmern:

$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ}(2) = \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298) + 1,5 \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_{6,\text{f}}, 298).$$

Für die zwei Phasen erhält man mit den Werten in Tab. 1:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6) &= -51,35 \pm 0,4 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6) &= -49,55 \pm 0,45 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Unter Anwendung des HESS'schen Satzes findet man über:

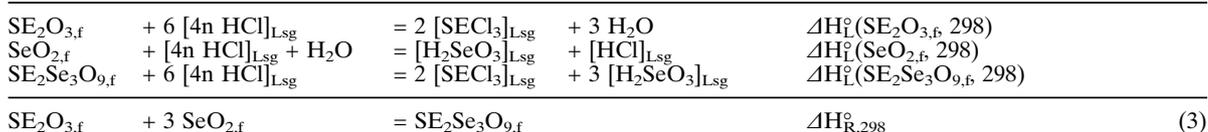
$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ}(2) = \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_{6,\text{f}}, 298) - 1,5 \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298)$$

mit den Werten der Bildungsenthalpien der  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und  $\text{SeO}_2$  (Tab. 2) die Standardbildungsenthalpien:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_{6,\text{f}}, 298) &= -564,1 \pm 1,2 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_{6,\text{f}}, 298) &= -565,7 \pm 1,5 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

**$\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_9$** 

Für die Herleitung der Bildungsenthalpie der  $\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ -Phasen, die in allen drei Teilsystemen existieren, ist folgendes Löseschema geeignet:



Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{\text{R},298}^{\circ}$  (3) kann beschrieben werden mit

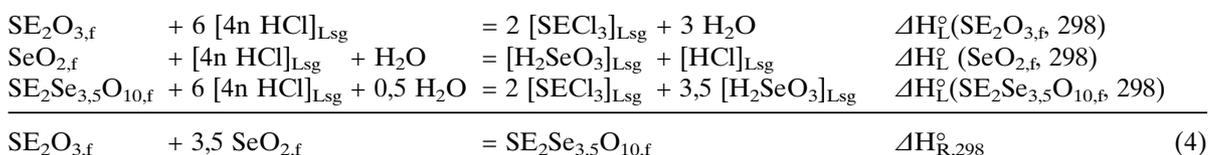
$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} (3) = \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298) + 3 \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_{9,\text{f}}, 298)$$

und es ergeben sich mit den Werten in Tab. 1:

$$\begin{array}{l} \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_9) = -84,0 \pm 0,22 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_9) = -78,95 \pm 0,18 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_9) = -59,5 \pm 0,5 \text{ kcal/mol.} \end{array}$$

 **$\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$** 

Die Bildungsenthalpie der Phasen  $\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$  wird analog mit dem vereinfachten Löseschema hergeleitet:



Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{\text{R},298}^{\circ}$  (4) ergibt sich nach

$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} (4) = \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298) + 3,5 \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_{10,\text{f}}, 298)$$

und man erhält mit den einzelnen Lösewärmern die Werte:

$$\begin{array}{l} \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}) = -86,4 \pm 0,2 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}) = -80,4 \pm 0,2 \text{ kcal/mol,} \end{array}$$

Tab. 2. Verwendete Bildungsenthalpie und Standardentropie von  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und  $\text{SeO}_2$ .

Verbindung	$\Delta H_{\text{B},298}^{\circ}$ [kcal/mol]	$S_{298}^{\circ}$ [cal/mol · K]	Lit.
$\text{Nd}_2\text{O}_{3,\text{f}}$	$-432,2 \pm 0,6$	$37,9 \pm 0,1$	[11]
$\text{Sm}_2\text{O}_{3,\text{f}}$	$-435,6 \pm 0,8$	$36,1 \pm 0,1$	[11]
$\text{Y}_2\text{O}_{3,\text{f}}$	$-455,3 \pm 1,0$	$23,7 \pm 0,07$	[11]
$\text{SeO}_{2,\text{f}}$	$-53,7 \pm 0,15$	$15,94 \pm 0,1$	[13]
$\text{SeO}_{2,\text{g}}$	$-30,3 \pm 1,1$	$63,6 \pm 0,1$	[14]

Damit und mit den Bildungsenthalpien der Oxide (s. Tab.2) gewinnt man über

$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} (3) = \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_{9,\text{f}}, 298) - 3 \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298)$$

die Bildungsenthalpien der ternären Phasen:

$$\begin{array}{l} \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_{9,\text{f}}, 298) = -677,3 \pm 1,3 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_{9,\text{f}}, 298) = -675,7 \pm 1,4 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_{9,\text{f}}, 298) = -675,9 \pm 2,0 \text{ kcal/mol.} \end{array}$$

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}) = -63,7 \pm 0,4 \text{ kcal/mol.}$$

Über den Hess'schen Satz erhält man mit

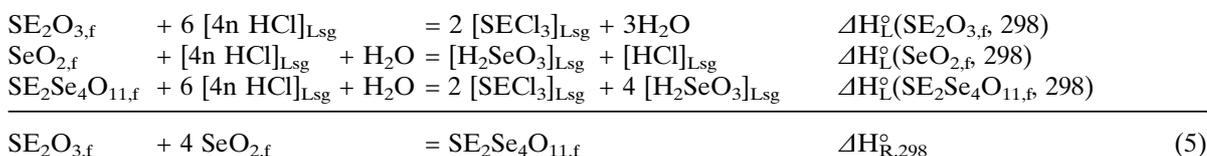
$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} (4) = \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{Se}_3\text{O}_{10,\text{f}}, 298) - 3,5 \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SE}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298)$$

und den obigen Werten die Bildungsenthalpien:

$$\begin{array}{l} \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_{10,\text{f}}, 298) = -706,6 \pm 1,3 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_{10,\text{f}}, 298) = -704,0 \pm 1,5 \text{ kcal/mol,} \\ \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_{10,\text{f}}, 298) = -707,0 \pm 1,9 \text{ kcal/mol.} \end{array}$$

**$\text{Se}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$** 

Mit dem vereinfachten Löseschema für die  $\text{Se}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ -Phasen:



werden über die Lösewärmern die Reaktionsenthalpien hergeleitet nach

$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} (5) = \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{Se}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298) + 4 \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{L}}^{\circ}(\text{Se}_2\text{Se}_4\text{O}_{11,\text{f}}, 298)$$

und es ergeben sich:

$$\begin{array}{l}
 \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}) = -86,9 \pm 0,13 \text{ kcal/mol,} \\
 \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}) = -83,0 \pm 0,3 \text{ kcal/mol,} \\
 \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}) = -66,9 \pm 1,4 \text{ kcal/mol.}
 \end{array}$$

Die Reaktionsenthalpien liefern über

$$\Delta H_{\text{R},298}^{\circ} (5) = \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Se}_2\text{Se}_4\text{O}_{11,\text{f}}, 298) - 4 \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{SeO}_{2,\text{f}}, 298) - \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Se}_2\text{O}_{3,\text{f}}, 298)$$

mit den tabellierten Bildungsenthalpien der Oxide die Bildungsenthalpien der ternären Phasen:

$$\begin{array}{l}
 \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Nd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11,\text{f}}, 298) = -733,9 \pm 1,3 \text{ kcal/mol,} \\
 \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11,\text{f}}, 298) = -733,4 \pm 1,7 \text{ kcal/mol,} \\
 \Delta H_{\text{B}}^{\circ}(\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11,\text{f}}, 298) = -737,0 \pm 3,0 \text{ kcal/mol.}
 \end{array}$$

#### 4. Diskussion der Werte der hergeleiteten Bildungsenthalpien und Entropien

In Tab. 3 sind die aus den kalorimetrischen Messungen hergeleiteten Bildungsenthalpien den aus den Druckmessungen gewonnenen [1–3] gegenübergestellt. Die aus den Druckmessungen ermittelten Werte sind auf Grund ihrer Herleitung mit größeren Fehlern behaftet als die der kalorimetrisch erhaltenen und dennoch überlappen sich die Werte in einigen Fällen nicht in ihrem Fehlerbereich. Die gleiche Situation ergibt sich beim Vergleich der aus den Druckmessungen hergeleiteten Standardentropien und den nach der Neumann-

Tab. 3. Vergleich der Standardbildungsenthalpien der  $\text{Se}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$ -Phasen (in kcal/mol).

Verbindung	$\Delta H_{\text{B},298}^{\circ}$ [1–3] (Gesamt-druckmessung)	$\Delta H_{\text{B},298}^{\circ}$ (Lösungs-kalorimetrie)
$\text{Y}_2\text{Se}_5\text{O}_5$	$-537,3 \pm 4,0$	$-528,2 \pm 1,9$
$\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	$-691,4 \pm 12,0$	$-675,9 \pm 2,0$
$\text{Y}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	$-717,5 \pm 14,0$	$-707,0 \pm 1,9$
$\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	$-742,0 \pm 16,5$	$-737,0 \pm 3,0$
$\text{Sm}_2\text{Se}_5\text{O}_5$	$-532,9 \pm 4,0$	$-523,1 \pm 1,3$
$\text{Sm}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$	$-577,9 \pm 6,3$	$-565,7 \pm 1,5$
$\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	$-698,1 \pm 9,4$	$-675,7 \pm 1,4$
$\text{Sm}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	$-735,5 \pm 10,0$	$-704,0 \pm 1,5$
$\text{Sm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	$-762,6 \pm 10,0$	$-733,4 \pm 1,7$
$\text{Nd}_2\text{Se}_5\text{O}_5$	$-523,2 \pm 5,8$	$-522,5 \pm 1,0$
$\text{Nd}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$	$-566,6 \pm 7,8$	$-564,1 \pm 1,2$
$\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	$-680,8 \pm 9,8$	$-677,3 \pm 1,3$
$\text{Nd}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	$-724,0 \pm 13,3$	$-706,6 \pm 1,3$
$\text{Nd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	$-754,0 \pm 15,0$	$-733,9 \pm 1,3$

Kopp'schen-Regel aus der Addition der Entropien der  $\text{Se}_2\text{O}_3$  und  $\text{SeO}_2$  gewonnenen Werte, entscheidend:



und der Annahme, daß  $\Delta S_{\text{R},298}^{\circ} = 0 \pm (1 + x)$  beträgt. Wie aus Tab. 4 ersichtlich, laufen die Werte der Entropien noch stärker auseinander, als die der Enthalpien.

Erste Tieftemperaturmolwärmemessungen an  $\text{Sm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  und  $\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  sowie deren Oxiden  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [18] belegen, daß die Herleitung der Standardentropien nach der Neumann-Kopp'schen Regel auch für die ternären Phasen der Schnitte  $\text{Se}_2\text{O}_3$ – $\text{SeO}_2$  Sinn macht und gute Werte zur Überprüfung und Modellierung der quasibinären Systeme liefert.

Tab. 4. Standardentropien von  $\text{Y}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$  (in cal/mol · K).

Verbindung	$S_{298}^\circ$ aus Gesamtdruckmessung	$S_{298}^\circ$ nach Neumann-Kopp [14]
$\text{Y}_2\text{SeO}_5$	$35,9 \pm 4,4$	$39,6 \pm 2,0$
$\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	$64,9 \pm 14,0$	$71,5 \pm 6,0$
$\text{Y}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	$79,5 \pm 7,0$	$79,5 \pm 7,0$
$\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	$68,2 \pm 20,0$	$87,5 \pm 8,0$
$\text{Sm}_2\text{SeO}_5$	$37,9 \pm 2,2$	$52,0 \pm 2,0$
$\text{Sm}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$	$40,2 \pm 5,9$	$60,0 \pm 2,5$
$\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	$64,4 \pm 10,0$	$83,9 \pm 4,0$
$\text{Sm}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	$60,2 \pm 12,0$	$91,9 \pm 4,5$
$\text{Sm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	$72,6 \pm 13,0$	$99,9 \pm 5,0$
$\text{Nd}_2\text{SeO}_5$	$43,0 \pm 4,0$	$53,8 \pm 2,0$
$\text{Nd}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$	$48,3 \pm 7,2$	$61,8 \pm 3,0$
$\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	$71,1 \pm 10,8$	$85,7 \pm 6,0$
$\text{Nd}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$	$60,6 \pm 15,7$	$93,7 \pm 7,0$
$\text{Nd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	$66,0 \pm 16,0$	$101,6 \pm 8,0$

Die Molwärmefunktionen der Phasen zwischen 298 K bis zu Temperaturen ihrer beginnenden Zersetzung, Tab. 5, [1–3], sind mit den nach Neumann-Kopp gewonnenen und für die  $\text{SeO}_2$ -ärmeren Phasen erhaltenen in guter Übereinstimmung und stimmen auch mit den nach TT-Messungen gewonnenen gut überein. Bei höheren Temperaturen weichen die experimentell ermittelten Werte besonders für die Phasen  $\text{SE}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$  und  $\text{SE}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  des Sm und Nd von denen nach Neumann-Kopp ab, was mit einer beginnenden thermischen Zersetzung erklärt werden könnte.

Tab. 5. Gemessene und berechnete\*  $C_p$ -Werte (in cal/mol · K) für  $\text{SE}_2\text{Se}_x\text{O}_{3+2x}$ -Verbindungen.

Temperatur (K)	Gemessen	Berechnet (NK)	Gemessen	Berechnet (NK)	Gemessen	Berechnet (NK)	Gemessen	Berechnet (NK)	Gemessen	Berechnet (NK)
Verbindung	$\text{Nd}_2\text{SeO}_5$		$\text{Nd}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$		$\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_9$		$\text{Nd}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$		$\text{Nd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	
298	$40,1 \pm 2,0$	$40,5 \pm 1,0$	$47,1 \pm 2,0$	$47,5 \pm 1,5$	$68,9 \pm 3,0$	$68,2 \pm 2,0$	$75,4 \pm 3,0$	$75,2 \pm 2,3$	$82,6 \pm 2,0$	$82,1 \pm 2,5$
400	$46,9 \pm 2,0$	$44,5 \pm 1,0$	$52,7 \pm 2,0$	$52,5 \pm 1,5$	$75,6 \pm 3,0$	$76,2 \pm 2,0$	$88,1 \pm 3,0$	$84,1 \pm 2,3$	$96,0 \pm 2,0$	$92,0 \pm 2,5$
500	$49,5 \pm 2,0$	$47,5 \pm 1,0$	$56,2 \pm 2,0$	$56,2 \pm 1,5$	$80,9 \pm 3,0$	$82,3 \pm 2,0$	$99,4 \pm 3,0$	$91,0 \pm 2,3$	$108,5 \pm 2,0$	$99,7 \pm 2,5$
600	$50,8 \pm 2,0$	$50,0 \pm 1,0$	$58,6 \pm 2,0$	$59,4 \pm 1,5$	$85,3 \pm 3,0$	$87,7 \pm 2,0$	$110,2 \pm 3,0$	$97,1 \pm 2,3$	$120,6 \pm 2,0$	$106,5 \pm 2,5$
700	$51,6 \pm 2,0$	$52,3 \pm 1,0$	$60,5 \pm 2,0$	$62,4 \pm 1,5$	$89,4 \pm 3,0$	$92,6 \pm 2,0$	$120,6 \pm 3,0$	$102,8 \pm 2,3$	$132,6 \pm 2,0$	$112,9 \pm 2,5$
Verbindung	$\text{Sm}_2\text{SeO}_5$		$\text{Sm}_2\text{Se}_{1,5}\text{O}_6$		$\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_9$		$\text{Sm}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$		$\text{Sm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	
298	$40,1 \pm 1,0$	$41,2 \pm 1,0$	$46,8 \pm 2,0$	$48,2 \pm 1,5$	$68,9 \pm 0,5$	$69,0 \pm 2,0$	$75,5 \pm 1,5$	$75,9 \pm 2,3$	$82,5 \pm 3,0$	$82,9 \pm 2,5$
400	$45,4 \pm 1,0$	$45,8 \pm 1,0$	$52,6 \pm 2,0$	$53,6 \pm 1,5$	$74,3 \pm 0,5$	$77,4 \pm 2,0$	$87,8 \pm 1,5$	$85,3 \pm 2,3$	$95,8 \pm 3,0$	$93,2 \pm 5,5$
500	$48,1 \pm 1,0$	$48,7 \pm 1,0$	$56,3 \pm 2,0$	$57,4 \pm 1,5$	$78,3 \pm 0,5$	$83,5 \pm 2,0$	$99,2 \pm 1,5$	$92,2 \pm 2,3$	$107,0 \pm 3,0$	$100,9 \pm 2,5$
600	$49,8 \pm 1,0$	$51,1 \pm 1,0$	$59,1 \pm 2,0$	$61,6 \pm 1,5$	$81,5 \pm 0,5$	$88,8 \pm 2,0$	$110,3 \pm 1,5$	$98,3 \pm 2,3$	$117,1 \pm 3,0$	$107,7 \pm 2,5$
700	$50,9 \pm 1,0$	$53,3 \pm 1,0$	$61,5 \pm 2,0$	$63,4 \pm 1,5$	$84,0 \pm 0,5$	$93,7 \pm 2,0$	$121,3 \pm 1,5$	$103,8 \pm 2,3$	$126,3 \pm 3,0$	$113,9 \pm 2,5$
Verbindung	$\text{Y}_2\text{SeO}_5$				$\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_9$		$\text{Y}_2\text{Se}_{3,5}\text{O}_{10}$		$\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	
298	$39,3 \pm 0,6$	$38,4 \pm 1,0$			$59,9 \pm 1,0$	$66,2 \pm 2,0$	$71,7 \pm 1,5$	$73,1 \pm 2,3$	$78,9 \pm 1,5$	$80,8 \pm 2,5$
400	$43,0 \pm 0,6$	$42,8 \pm 1,0$			$69,1 \pm 1,0$	$74,5 \pm 2,0$	$81,5 \pm 1,5$	$82,4 \pm 2,3$	$90,3 \pm 1,5$	$90,3 \pm 2,5$
500	$45,5 \pm 0,6$	$45,6 \pm 1,0$			$74,3 \pm 1,0$	$80,4 \pm 2,0$	$88,3 \pm 1,5$	$89,1 \pm 2,3$	$98,5 \pm 1,5$	$97,8 \pm 2,5$
600	$47,3 \pm 0,6$	$47,8 \pm 1,0$			$78,0 \pm 1,0$	$85,5 \pm 2,0$	$93,6 \pm 1,5$	$94,9 \pm 2,3$	$104,4 \pm 1,5$	$104,4 \pm 2,5$
700	$48,5 \pm 0,6$	$49,6 \pm 1,0$			$81,2 \pm 1,0$	$90,0 \pm 2,0$	$97,8 \pm 1,5$	$100,1 \pm 2,3$	$108,3 \pm 1,5$	$110,2 \pm 2,5$

\* Für den  $C_p$ -Wert von  $\text{SE}_2\text{O}_3$  bei 298K wird der bei Gluschko [11] tabellierte Wert zugrunde gelegt. Die Hochrechnungen aller Werte erfolgten nach Barin [13]. Als Fehler werden für die tabellierten Werte  $\pm 0,5$  cal/mol · K angenommen.

- [1] H. Oppermann, M. Zhang-Preße, S. Weck, S. Liebig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 81 (2001).
- [2] H. Oppermann, M. Zhang-Preße, *Z. Naturforsch.* **56b**, 917 (2001).
- [3] M. Zhang-Preße, H. Oppermann, *J. Therm. Anal., im Druck*.
- [4] S. Sunner, J. Wadsö, *Acta Chem. Scand* **13**, 97 (1959).
- [5] M. V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand (U. S.)* **85**, Nr. 6, 467 (1980).
- [6] A. Sanalüja, E. Cesari, *J. Chem. Thermodynamics* **16**, 1195 (1984).
- [7] P. Rittner, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **614**, 81 (1992).
- [8] H. Oppermann, S. Ehrlich, C. Hennig, *Z. Naturforsch.* **52b**, 305–310 (1997).
- [9] C. Hennig, H. Oppermann, *Z. Naturforsch.* **55b**, 65 (2000).
- [10] LKB 8700-1, Precision Calorimetry System for Reaction and Solution Calorimetry, Instruction Manual, Schweden (1970).
- [11] W. P. Gluschko, Hrsg.: *Termitscheskije Konstanti Weschtschestw*, Akad. Nauk SSSR, VIII, Moskau (1978).
- [12] H. Oppermann, U. Hanke, G. Kunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530**, 163 (1995).
- [13] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1989).
- [14] W. P. Gluschko, Hrsg.: *Termitscheskije Konstanti Weschtschestw*, Akad. Nauk SSSR, II, Moskau (1966).
- [15] C. Hennig, H. Oppermann, *Z. Naturforsch.* **53b**, 175 (1998).
- [16] C. Hennig, H. Oppermann, *Z. Naturforsch.* **52b**, 1517 (1997).
- [17] H. Oppermann, H. Göbel, P. Schmidt, H. Schadow, V. Vassiler, I. Markova-Deneva, *Z. Naturforsch.* **54b**, 261 (1999).
- [18] W. Schnelle *et al.*, unpublizierte Ergebnisse.