

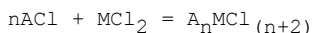
Lösungskalorimetrische Messungen an Doppelchloriden des Mg und Mn

Hans-J. Seifert und Gerhard Thiel, Gesamthochschule Kassel

Zur Messung der Lösungswärmen der stark hygroskopischen Doppelchloride wurde ein isoperibol arbeitendes Unterwasserkalorimeter gebaut, in dem größere Substanzmengen (2-5 g), die sich hinreichend genau in einem Handschuhkasten in Glasampullen einwiegen ließen, zu einer molaren Verdünnung von 1:3000 (praktisch ideale Lösungen) gelöst werden konnten.

Das Reaktionsgefäß, ein Silberbecher von 1,3 l Inhalt, steht luftisoliert in einem Thermostaten, dessen Temperaturkonstanz $2 \cdot 10^{-4}^{\circ}$ beträgt. Die Messung der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsgefäß und Thermostaten erfolgt mit einer Thermosäule aus 23 Chromel-Alumel-Paaren, deren Temperatur-EMK-Kennlinie im beanspruchten Temperaturbereich linear ist. Das Energieäquivalent des Kalorimeters wird durch Zuführung Joule'scher Wärme bestimmt. Der relative Fehler der Bestimmung der Lösungswärme der Proben beträgt 1%. Durch die Unsicherheit in der Zusammensetzung der Doppelchloride ($\pm 0,05$ Mol-%) kann sich der Gesamtfehler in der Bestimmung der molaren Lösungswärmen auf $\pm 0,33\%$ erhöhen.

Aus den molaren Lösungswärmen der Doppelchloride ΔH^L sowie der Ausgangskomponenten MCl_2 und ACl wurden die Reaktionsenthalpien ΔH^R für ihre Bildung bei $25^{\circ}C$ errechnet:



$$\Delta H^R = \Delta H^L(\text{Doppelchlorid}) - \Delta H^L(nACl) - \Delta H^L(MCl_2).$$

Diese Werte sind relativ klein - für Cs-Verbindungen max.

50 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für K- und Na-Verbindungen kaum verschieden von Null.

ΔH^R läßt sich durch die Differenz der Gitterenergien der Doppelchloride und der Ausgangskomponenten ausdrücken. Die aus den Daten von Röntgenstrukturanalysen nach einem einfachen elektrostatischen Strukturmodell berechnete Gitterenergien stimmen größenordnungsmäßig mit den experimentellen Gitterenergien überein, die aus den Meßwerten über einen Born-Haber-Kreisprozeß erhalten wurden. Ihre Differenzen streuen aber zu stark, als daß sich Korrelationen mit den ΔH^R -Werten finden ließen.

Eine Berechnung von Disproportionierungsenthalpien (Zerfall der Doppelchloride in ihre Nachbarverbindungen) ergibt, daß bei der Betrachtung der relativen Stabilitäten Entropieeffekte nicht vernachlässigbar sind.