

Die Bildungsenthalpie von SnJ_4

Von

J. Mikler

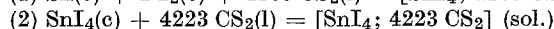
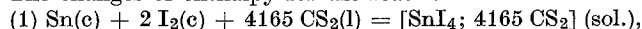
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien,
Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. Mai 1972)

The Enthalpy of Formation of SnI_4

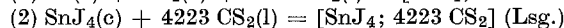
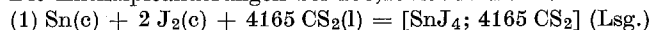
The changes of enthalpy for the reactions



at 298,15 K have been found by solution calorimetry to be $\Delta H_1 = (-46.7 \pm 0.3)$ and $\Delta H_2 = (+3.2 \pm 0.1)$ kcal Mol⁻¹, resp. Neglecting the heat of dilution which is approximately zero these values give $\Delta H_f^\circ(\text{SnI}_4; c; 298 \text{ K}) = (-49.9 \pm 0.4)$ kcal Mol⁻¹ for the enthalpy of formation of SnI_4 .

From existing literature data the standard entropy is calculated to be $S^\circ(\text{SnI}_4; c; 298 \text{ K}) = 69,7$ cal Mol⁻¹ K⁻¹ giving $\Delta G_f^\circ(\text{SnI}_4; c; 298 \text{ K}) = -50,5$ kcal Mol⁻¹ for the corresponding change in the *Gibbs* free energy.

Die Enthalpieänderungen bei 298,15 K für die Reaktionen



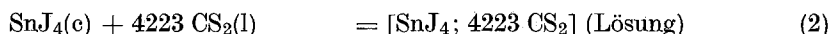
wurden kalorimetrisch bestimmt. Sie betragen $\Delta H_1 = (-46,7 \pm 0,3)$ und $\Delta H_2 = (+3,2 \pm 0,1)$ kcal Mol⁻¹. Unter Vernachlässigung der Verdünnungswärme, welche angenähert Null ist, ergibt sich daraus die Bildungsenthalpie des SnJ_4 : $\Delta H_f^\circ(\text{SnJ}_4; c; 298 \text{ K}) = (-49,9 \pm 0,4)$ kcal Mol⁻¹.

Aus den vorhandenen Literaturdaten berechnet man für die Standardentropie des SnJ_4 $S^\circ(\text{SnJ}_4; c; 298 \text{ K}) = 69,7$ cal Mol⁻¹ K⁻¹, woraus $\Delta G_f^\circ(\text{SnJ}_4; c; 298 \text{ K}) = -50,5$ kcal Mol⁻¹ für die freie Bildungsenthalpie folgt.

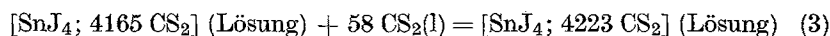
Die Bildungsenthalpie des $\text{SnJ}_4(c)$ und auch die anderen thermodynamischen Größen seiner Bildung aus den Elementen scheinen bisher noch nicht bestimmt worden zu sein. Als einzige Angabe findet sich in der Literatur ein von *Feber*¹ auf -41 kcal Mol⁻¹ geschätzter Wert; Angaben über die verwendete Methode fehlen jedoch.

Im folgenden wird über die lösungskalorimetrische Bestimmung dieser Größe berichtet.

Da sich in Vorversuchen, die auf wäßrige Medien beschränkt waren, alle näher untersuchten Reaktionen als für die Kalorimetrie ungeeignet erwiesen, fiel die Wahl schließlich, in Analogie zur üblichen Darstellung des SnJ₄²⁻⁴, auf die Reaktion zwischen Sn(c) und J₂(c) in einem nicht-wäßrigen Lösungsmittel. Aus noch zu erörternden Gründen erwies sich CS₂ als am geeignetsten. Unter Vorwegnahme der experimentellen Endkonzentrationen lauten die Gleichungen der untersuchten Reaktionen:



Außerdem war wegen der Verschiedenheit der Endkonzentrationen in (1) und (2) noch der Verdünnungsvorgang



zu berücksichtigen.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe

Jod (Merck, „zur Analyse“; $MG = 253,8088$). Etwas mehr als die benötigte Menge (0,20 g) wurde in Wägegläser eingewogen und diese dann einige Wochen in einem Exsikkator, der neben P₂O₅ auch feinst gepulv. Jod enthielt, zum Trocknen aufbewahrt. Die Wägegläser wurden nach dem Öffnen des Exsikkators sofort verschlossen und in einen Handschuhkasten gebracht, wo sich die vorher gewogenen und ebenfalls getrockneten Ampullen (LKB; Typ 8727-3) befanden. Nach dem Füllen wurden sie mit gut sitzenden Teflonkappen verschlossen und dann an der Außenluft zugeschmolzen. Die Einwaagen wurden durch Zurückwägen der abermals getrockneten Ampullen und der zugehörigen Schäfte bestimmt.

Zinn (Merck; $AG = 118,69$), Folienstärke 0,02 mm.

Zinntetrajodid ($MG = 626,308$). Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von Moeller und Edwards². Das erhaltene Produkt wurde aus CCl₄ umkristallisiert und in einem von Jolly⁵ beschriebenen Apparat im Vak. sublimiert. Der Apparat wurde im Handschuhkasten geöffnet, das SnJ₄ zerrieben und mit Hilfe eines einseitig verschlossenen Glasröhrchens von etwa 2 mm lichter Weite, welches eine Marke trug, die dem empirisch ermittelten Schüttvolumen von 0,244 g SnJ₄ entsprach, in die Ampullen gefüllt. Die weitere Vorgangsweise entsprach der beim Jod beschriebenen. Die Analyse erfolgte durch Abrauchen mit konz. HNO₃ und anschließendes Verglühen zum SnO₂. Drei Bestimmungen ergaben im Mittel 18,89% Sn (ber.: 18,95%).

Schwefelkohlenstoff (Merck, zur „Analyse“). Beim Schütteln einer Probe mit Hg blieb die Metalloberfläche blank, weshalb man sich auf folgendes Reinigungsverfahren beschränkte. Das Handelspräparat wurde einmal mit KMnO₄-Lösung und zweimal mit Wasser geschüttelt, dann einige Tage mit CaCl₂ vorgetrocknet und schließlich über eine Vigreux-Kolonne über

P₂O₅ fraktioniert destilliert. Es ging praktisch die gesamte Menge bei 46,2 °C (756,8 Torr) über. Die Mittelfraktion wurde in einer dunklen Flasche über Hg aufbewahrt und für die Versuche verwendet.

Reaktionsbedingungen

Von den in Betracht kommenden Lösungsmitteln wurden CS₂ und CCl₄ näher untersucht. Schwefelkohlenstoff zeigte sich jedoch hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit eindeutig überlegen, was trotz der durch seine große Flüchtigkeit bedingten Nachteile den Ausschlag für seine Verwendung gab. Vorversuche, in denen das Reaktionsgefäß von Hand aus ständig in kreisender Bewegung gehalten wurde, ergaben bei einem 10 bis 15fachen molaren Überschuß an Zinn (in Form von Folie) in bezug auf das eingesetzte Jod (0,5 g; 100 ml CS₂) Reaktionszeiten zwischen 12 und 8 Min. Es gelang jedoch nicht, diese Verhältnisse durch Auskleiden des Reaktionsgefäßes mit Zinnfolie und zusätzliche Zugabe von äußerst klein geschnittenen Zinnflittern bei den eigentlichen Messungen im Kalorimeter zu realisieren. Die Temperatur—Zeit-Kurven wiesen den für die Nachperiode charakteristischen, angenähert linearen Verlauf auf, während in den Lösungen noch immer freies Jod nachzuweisen war. Annehmbare Ergebnisse konnten erst durch die Umhüllung des Rührers mit einer Zinnlocke erzielt werden. Zu diesem Zwecke wurde ein kreisrundes Stück Folie von 10 cm Durchmesser, welches außerdem durch Einschnitte in 16 Sektoren unterteilt war, von oben her zentrisch über den Rührerschaft geschoben und durch vorsichtiges Drehen desselben am zylindrischen Ansatz der Rührerklaue befestigt. Die so hergestellte Verbindung erlaubte eine schlupffreie Mitbewegung der Folie, was für die Reproduzierbarkeit der Rührwärme wesentlich ist.

Die ausreagierten Lösungen waren vollständig klar und enthielten keine anderen festen Rückstände als überschüss. Sn und Ampullenreste. Dieser Befund schließt eine etwaige Bildung von SnJ₂ (welches in CS₂ praktisch unlöslich ist) aus.

Kalorimeter

Es wurde das schon früher beschriebene⁶ LKB-„8700-1 Precision Calorimetry System“ verwendet. Um die wegen des hohen Dampfdruckes des CS₂ zu erwartenden Verdampfungsverluste möglichst auszuschalten, wurde in den Hals des Reaktionsgefäßes (100 ml) ein gut dichtender Teflonzylinder mit einer zentralen Bohrung, die nur wenig größer war als der Durchmesser des Rührerschaftes, eingesetzt. Die Wirksamkeit dieser Maßnahme wurde durch wiederholte Bestimmung des Energieäquivalents einer gegebenen CS₂-Füllung über einen längeren Zeitraum überprüft. Dabei ließ sich eine betragsmäßige Abnahme von ca. 200 ppm je Tag feststellen. Dieses Ergebnis wurde als zufriedenstellend erachtet, da die aus Voreichung, Reaktion und Nacheichung bestehenden Etappen eines kalorimetrischen Experiments unmittelbar hintereinander ausgeführt wurden, so daß der Zeitbedarf wesentlich geringer war als der angegebene Vergleichszeitraum. [Mit Vor- bzw. Nacheichung wird hier und im folgenden die Bestimmung des Energieäquivalents des Kalorimeters + Reaktanten (ϵ_i) bzw. des Kalorimeters + Produkte (ϵ_f) bezeichnet.]

Grundsätzlich wäre zu diesem Problem noch zu bemerken, daß eine konstante Verdampfungs geschwindigkeit in einem kalorimetrischen Experiment sich ähnlich wie die konstante Rührgeschwindigkeit auswirkt und

primär die Konvergenztemperatur des Kalorimeters beeinflusst, wie die in anderem Zusammenhang (Berechnung der korrigierten Temperaturänderung) wiedergegebene Gl. (5) beweist. Der Einfluß auf die exper. Wärmen besteht hauptsächlich in der Änderung der Verdampfungsgeschwindigkeit bei Temperaturänderungen infolge der Zufuhr von Eichenergie oder des Auftretens von Reaktionswärmen. Im Falle von endothermen Reaktionen, wie z. B. die Auflösung von $\text{SnJ}_4(c)$ in CS_2 , wo wegen der Temperaturniedrigung sogar Kondensation auftreten muß, können sich die beiden Effekte sogar kompensieren.

Wegen der endothermen Lösungsreaktion von J_2 in CS_2 ⁷ steigt der Thermistorwiderstand unmittelbar nach dem Brechen der Ampulle sehr rasch an, um dann während der Anfangsphase der eigentlichen Reaktion fast ebenso rasch wieder abzufallen. Die Lage des Maximums konnte bei Verwendung des systemeigenen „Event Timers“ nicht erfaßt werden, da das Zeitintervall zwischen zwei Ablesungen nach unten begrenzt ist. Die Daten wurden daher durch zusätzliche Ablesungen an einer von Hand aus betätigten Stoppuhr ergänzt.

Auswertung der Meßdaten

Einfluß der mitbewegten Folie auf die Berechnung der korrigierten Temperaturänderung

Bei Verwendung der Werte des Thermistorwiderstandes an Stelle der entsprechenden Temperaturwerte, was nach den Untersuchungen von Gunn⁸ praktisch ohne Verlust an Genauigkeit zulässig ist, lautet die Gleichung für die in bezug auf den Wärmeaustausch korrigierte Änderung des Thermistorwiderstandes

$$\Delta R_{\text{korr}} = R_C - R_B - k \int_{t_B}^{t_C} (R_\infty - R) dt \quad (4)$$

bzw.

$$\Delta R_{\text{korr}} = (R_C)_{\text{korr}} - R_B, \quad (4a)$$

wenn man $R_C - k \int_{t_B}^{t_C} (R_\infty - R) dt$ durch das Symbol $(R_C)_{\text{korr}}$ ersetzt.

Es bedeuten R_C und R_B zwei sicher auf Nach- bzw. Vorperiode liegende Widerstandswerte, denen die Zeitwerte t_C und t_B entsprechen; k die Abkühlungskonstante und R_∞ den der Konvergenztemp. entsprechenden Widerstandswert. Er ist gegeben durch die Beziehung

$$R_\infty = R_j + \frac{p}{\varepsilon \cdot k}. \quad (5)$$

R_j entspricht der Temperatur des isothermen Mantels, während p für die Summe der auf die Zeiteinheit bezogenen, zeitlich konstanten, im Kalorimeter erzeugten Wärmeenergien (Rührwärme, Verdampfungswärme etc.) steht. ε bedeutet das Energieäquivalent des Kalorimeters [= Eichenergie/ $(\Delta R/R_m)$].

Die für die Berechnung nach Gl. (4) benötigten Konstanten k und R werden im allgemeinen aus den Gängen von Vor- und Nachperiode ermittelt, wobei der an sich exponentielle Verlauf durch eine lineare Funktion approximiert wird⁸. Für die Reaktion zwischen Zinn und Jod ergab diese Berechnungsart k -Werte, die sich wesentlich von den im gleichen Versuch für Vor- und Nacheichung ermittelten unterschieden. Der Grund dafür dürfte die Deformation der Zinnhülle während des Brechvorganges und die damit verbundene Änderung der Rührwärme sein. Gemäß Gl. (5) ändert sich dadurch aber R_∞ — und nicht k , welches für eine gegebene geometrische Anordnung und Stoffverteilung praktisch konstant sein sollte. Es ist also zwischen einer Konvergenztemperatur vor ($R_{\infty, i}$) und nach dem Brechvorgang ($R_{\infty, f}$) zu unterscheiden. Bei Kenntnis von k aus den elektrischen Eichungen können diese jedoch mit Hilfe der Beziehungen

$$R_{\infty, i} = \bar{R}_i + g_i/k \quad (6a)$$

$$R_{\infty, f} = \bar{R}_f + k_f/k \quad (6b)$$

berechnet werden.

Es bedeuten \bar{R}_i und \bar{R}_f den mittleren Widerstandswert von Vor- und Nachperiode und g_i bzw. g_f die Steigungen in diesen Punkten. Wählt man den Zeitpunkt t_B so, daß er mit dem Moment des Brechens zusammenfällt, dann hat man in Gl. (5) R_∞ durch $R_{\infty, i}$ zu ersetzen und kann die korrigierte Widerstandsänderung auf die gewohnte Weise berechnen.

Werden Voreichung, Reaktion und Nacheichung unmittelbar nacheinander ausgeführt, so daß eine eventuelle Drift des Thermostaten nicht zum Tragen kommt, dann ist bei Richtigkeit obiger Ausführungen zu erwarten, daß R_∞ der Voreichung mit $R_{\infty, i}$ und R_∞ der Nacheichung mit $R_{\infty, f}$ übereinstimmen. Den Grad der tatsächlich erzielten Übereinstimmung zeigt Tab. 1. Die Versuche 6 und 8, bei denen merkliche Abweichungen von der geforderten Übereinstimmung auftraten, wurden in der weiteren Folge ausgeschieden.

Korrektur für den Verdampfungseffekt beim Ampullenbrechen

Beim Brechen einer nicht vollen Ampulle wird der Gasraum im Kalorimetergefäß vergrößert und muß sich in bezug auf flüchtige Komponenten des Systems neuerlich sättigen. Im Falle von CS_2 ist der damit verbundene Wärmeeffekt wegen des hohen Dampfdruckes (355,6 Torr/25 °C)⁹ nicht mehr zu vernachlässigen. Für den gegebenen Ampulleninhalt von 1 cm³ berechnet man mit einem Wert⁹ von

Tabelle 1. Einfluß des Brechvorganges auf die Konvergenztemperatur des Kalorimeters und Werte der konventionell berechneten Abkühlungskonstanten

Vers. Nr.	elektr. Eichung vor der Reaktion		Reaktion: $\text{Sn}(s) + 2 \text{J}_2(s) + n\text{CS}_2(l) = [\text{SnJ}_4; n\text{CS}_2](l)$		elektr. Eichung nach der Reaktion	
	k , (min^{-1})	R_∞ (Ω)	$R_{\infty, i}$ (Ω)	k (scheinbar) (min^{-1})	$R_{\infty, f}$ (Ω)	k (min^{-1})
5	0,0216	1865,18	1863,75	0,0128	1854,20	0,0220
6	0,0224	1859,25	1852,19	0,0155	1848,02	0,0222
7	0,0223	1856,86	1856,32	0,0175	1849,10	0,0226
8	0,0226	1857,75	1860,18	0,0137	1850,12	0,0226
9	0,0226	1864,69	1865,02	0,0221	1871,18	0,0227
11	0,0217	1870,04	1868,76	0,0121	1858,94	0,0216
12	0,0186	1848,34	1849,51	0,0153	1854,68	0,0215
13	0,0224	1862,70	1860,91	0,0140	1858,19	0,0219

Tabelle 2. Kalorimetrische Daten für Reaktion (1)

Versuch Nr.	5	7	9	11	12	13
$m(J_2)$	0,20289	0,19856	0,21222	0,20128	0,20620	0,19533
$m(Sn)$	1,33553	1,18471	1,30100	1,13730	1,33635	1,34182
$m(CS_2)$	126,65	125,95	126,50	125,90	127,95	126,40
$10^4 n(SnJ_4)$	3,9969	3,9116	4,1800	3,9651	4,0621	3,8479
$m(CS_2)$	1,663	1,654	1,661	1,654	1,681	1,660
$n(CS_2)/n(SnJ_4)$	4162	4229	3975	4170	4137	4314
ε_i	— 912,18	— 914,01	— 913,39	— 911,97	— 930,68	— 915,23
ε_f	— 910,73	— 913,28	— 913,11	— 910,37	— 927,11	— 913,19
R_B	1868,9825	1869,9629	1875,0072	1882,9902	1865,9911	1875,0029
$R_{C(korr)}$	1831,5240	1832,9790	1835,9035	1845,2050	1828,7890	1838,7335
$\Delta R_{(korr)}$	— 37,4585	— 36,9838	— 39,1037	— 37,7852	— 37,2021	— 36,2694
$\Delta R/R_m$	— 0,02025	— 0,01998	— 0,02107	— 0,02026	— 0,02012	— 0,01948
$q(R_B)$	18,4423	18,2473	19,2392	18,4441	18,6535	17,7889
q_v	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
$q(R_B)_{korr}$	18,6523	18,4573	19,4492	18,6541	18,8635	17,9989
$q(298,15)$	18,6287	18,4351	19,4300	18,6427	18,8371	17,9812
$\Delta H_{298,15}$	— 46608	— 47129	— 46483	— 47017	— 46373	— 46730

$$\Delta H_1(298 K) = (-46,723 \pm 0,243) \text{ kcal Mol}^{-1}$$

Mittelwert

Tabelle 3. Kalorimetrische Daten für Reaktion (2)

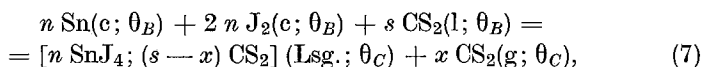
Versuch Nr.	1	2	3	4
$m(\text{SnJ}_4)$	0,24426	0,24173	0,25002	0,24119
$m(\text{CS}_2)$	125,80	125,25	126,75	126,15
$10^4 n(\text{SnJ}_4)$	3,8999	3,8596	3,9919	3,8509
$m(\text{CS}_2)$	1,652	1,645	1,665	1,657
$n(\text{CS}_2)/n(\text{SnJ}_4)$	4237	4262	4170	4302
ε_i	-855,50	-851,17	-857,23	-852,27
ε_f	-854,92	-850,82	-857,63	-852,09
R_B	1929,0046	1932,7189	1925,1985	1923,9876
$R_C(\text{korr})$	1932,3150	1936,0662	1928,5320	1927,2875
ΔR_{korr}	3,3104	3,3472	3,3335	3,2999
$\Delta E/R_m$	0,0017147	0,0017306	0,0017301	0,00137
$q(R_B)$	-1,4659	-1,4659	-1,4724	-1,4839
q_v	0,21	0,21	0,21	0,21
$q(R_B)_{\text{korr}}$	-1,2559	-1,2624	-1,2738	-1,2502
$q(298,15)$	-1,2502	-1,2562	-1,2687	-1,2455
$\Delta H_{298,15}$	3206	3255	3178	3234

$$\Delta H_2(298 \text{ K}) = (+ 3,218 \pm 0,034) \text{ kcal Mol}^{-1}$$

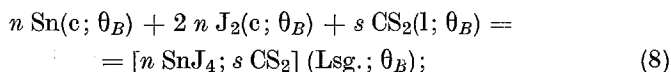
Mittelwert

6610 cal Mol⁻¹ für die Verdampfungsenthalpie des CS₂ bei 298 K einen endothermen Wert von 0,14 cal. Die direkte Bestimmung durch Brechen von leeren Ampullen in den Endlösungen einiger Versuche ergab hingegen einen Wert von 0,21 cal. Die Beziehung dieser Größe zu den experimentellen Wärmen und die Bedeutung der in den Tab. 2 und 3 angeführten Größen geht aus dem nachstehend für die Reaktion zwischen Sn und J₂ gegebenen Schema hervor. (Sinngemäß gelten für die Auflösung des SnJ₄ die gleichen Überlegungen.)

Im Kalorimeter läuft die Reaktion (7)



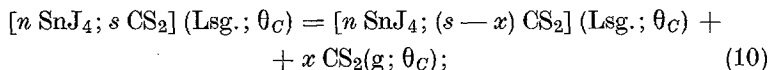
deren Reaktionsäquivalent, $\Delta R/R_m$, bestimmt wird, ab. Da der Wärmeaustausch rechnerisch berücksichtigt wird, ist die damit verbundene Enthalpieänderung des Kalorimetersystems, $\Delta h_7 = 0$. Reaktion (7) läßt sich andererseits in die folgenden Schritte zerlegen:



$$\Delta h_8 = n \Delta H_1 (R_B).$$



$$\Delta h_9 = q (R_B) = \varepsilon_f (\Delta R/R_m).$$



$$\Delta h_{10} = q_v.$$

Wegen

$$\Delta h_7 = \Delta h_8 + \Delta h_9 + \Delta h_{10} = 0, \quad (11)$$

folgt

$$\Delta h_8 = n \Delta H_1 (R_B) = - [q (R_B) + q_v] = - q (R_B)_{\text{korr.}} \quad (12)$$

Analog lassen sich die auf die Endtemperatur (θ_C bzw. R_C) bezogenen Wärmeeffekte ableiten.

Umrechnung auf die Standardtemperatur (298,15 K)

Unter Verzicht auf eine explizite Umrechnung der Widerstandswerte auf Temperaturen wurde die experimentelle Wärme für 298,15 K,

q (298), mit Hilfe des Thermistorwiderstandes bei 298,15 K, $R_{298,15} = 1896,43 \Omega$, nach folgender Beziehung berechnet:

$$q(298) = q(R_B)_{\text{kor}} - 2n\alpha \frac{R_{298} - R_B}{R_{298} + R_B}, \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \frac{\varepsilon_{f,k} - \varepsilon_{i,k}}{n_k}, \quad (14)$$

worin n die Molzahl des gebildeten SnJ_4 bedeutet und der Index k sich auf die Zahl der Versuche bezieht.

Ergebnisse

Die Meßdaten und Rechenergebnisse sind für die Reaktionen (1) und (2) in den Tab. 2 bzw. 3 zusammengefaßt (1 cal = 4,184 J). Bei den angegebenen Fehlergrenzen handelt es sich um die doppelte Standardabweichung des Mittelwertes. Dabei ist die Unsicherheit in der Bestimmung des Verdampfungseffektes beim Ampullenbrechen nicht berücksichtigt. Sie dürfte etwa $\pm 0,02$ cal betragen. Für die gegebenen Einwaagen (etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Mol bezogen auf SnJ_4) bewirkt dies eine zusätzliche Unsicherheit von ± 50 cal in den molaren Größen. Bezieht man diesen Wert in die Fehlergrenzen ein, so ergibt sich:

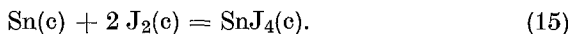
$$\Delta H_1 (298 \text{ K}) = (-46,7 \pm 0,3) \text{ kcal Mol}^{-1},$$

$$\Delta H_2 (298 \text{ K}) = (+3,2 \pm 0,1) \text{ kcal Mol}^{-1}.$$

Die Verdünnungsenthalpie gemäß Gl. (3) wurde durch Brechen einer Ampulle mit etwa 1,7 g CS_2 in einer Endlösung ungefähr bestimmt. Sie kann bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen vernachlässigt werden:

$$\Delta H_3 (298 \text{ K}) = (0 \pm 0,1) \text{ kcal/Formelumsatz}.$$

Addiert man Gl. (1) und (3) und zieht (2) ab, so erhält man:



Folglich ist

$$\Delta H_{15}^0 (298 \text{ K}) = \Delta H_f^0 (\text{SnJ}_4; c; 298 \text{ K}) = (-49,9 \pm 0,4) \text{ kcal Mol}^{-1}.$$

Die Entropie des gasförmigen SnJ_4 beträgt⁹: $S^0 (\text{SnJ}_4; g; 298) = 106,6 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. *Feber*¹ berechnete mit Hilfe der Σ -Funktion¹⁰ aus den Dampfdruckmessungen von *Kabesh* und *Nyholm*¹¹ und den Angaben von *Kelley*¹² hinsichtlich Molwärmern und Schmelzwärme $\Delta S_{\text{subl}}^0 (\text{SnJ}_4; c; 298) = 36,86 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die Standard-

sublimationsentropie. Damit ergibt sich die Standardentropie: $S^0(\text{SnJ}_4; c; 298) = 69,74 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Mit $S^0(\text{J}_2; c; 298) = 27,757^9$ und $S^0(\text{Sn}; c; 298) = 12,32 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ folgt $\Delta S_f^0(\text{SnJ}_4; c; 298) = +1,9 \text{ cal Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta G_f^0(\text{SnJ}_4; c; 298) = -50,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$.

Diskussion

Wie *Sirtl*¹³ u. a. auch für die Tetrahalogenide des Ti, Zr, Hf, Si und Ge gezeigt hat, besteht — von den Fluoriden abgesehen — zwischen den

Tabelle 4. Werte und Herkunft der zur Berechnung der atomaren Bildungsenthalpien verwendeten Größen bei 298,15 K

Element/Verbindung: Wert in kcal Mol ⁻¹	
$\Delta H_f^0(X; g)$	Cl: 29,08 ⁹ ; Br: 26,74 ⁹ ; J: 25,93 ⁹
$\Delta H_f^0(M; g)$	Ge: 90,0 ⁹ ; Sn: 72,2 ⁹
$\Delta H_{\text{Subl}}^0(MX_n; c)$	SnJ ₄ : 19,7 ^{11,1} ; SnCl ₂ : 28,9 ¹ ; SnBr ₂ : 31,7 ¹ ; SnJ ₂ : 32,5 ¹
$\Delta H_f^0(MX_n; c)$	SnJ ₄ : — 49,9 (diese Arbeit); SnCl ₂ : — 77,7 ⁹ SnBr ₂ : — 58,2 ⁹ ; SnJ ₂ : — 34,3 ⁹
$\Delta H_f^0(MX_n; g)$	GeCl ₄ : — 118,5 ⁹ ; GeBr ₄ : — 71,7 ⁹ ; GeJ ₄ : — 13,6 ⁹ GeCl ₂ : — 37 ¹ ; GeBr ₂ : — 12,2 ¹ ; GeJ ₂ : + 14,9 ¹
$\Delta H_{f, \text{atom}}^0(MX_n; g)$	SiCl ₄ : — 378,4 ¹⁴ ; SiBr ₄ : — 312,0 ¹⁴ ; SiJ ₄ : — 238,0 ¹⁴ SiCl ₂ : — 202,0 ¹⁴ ; SiBr ₂ : — 171,6 ¹⁴ ; SiJ ₂ : — 139,2 ¹⁴ PbCl ₄ : — 238,2 ¹⁵ ; PbBr ₄ : — 197,6 ¹⁵ ; PbJ ₄ : — 149,2 ¹⁵ PbCl ₂ : — 146 ¹⁶ ; PbBr ₂ : — 126 ¹⁶ ; PbJ ₂ : — 101 ¹⁶

atomaren Bildungsenthalpien und der Ordnungszahl des Halogens ein linearer Zusammenhang. Dieser Autor hat (offenbar unter der Annahme eines parallelen Verlaufs der Ge- und Sn-Geraden) für die Bildungsenthalpie des gasförmigen SnJ₄ den Wert $\Delta H_f^0(\text{SnJ}_4; g; 298) = -11 \text{ kcal Mol}^{-1}$ hergeleitet. Die aus den gleichen Daten wie die Sublimationsentropie von *Feber*¹ berechnete Standardsublimationsenthalpie beträgt: $\Delta H_{\text{Subl}}^0(\text{SnJ}_4; c; 298) = 19,7 \text{ kcal Mol}^{-1}$. Diese beiden Werte ergeben für die Standardbildungsenthalpie: $\Delta H_f^0(\text{SnJ}_4; c; 298) = -30,7 \text{ kcal Mol}^{-1}$. Dieser Wert ist dem Betrage nach sogar kleiner als der gegenwärtig akzeptierte Wert für SnJ₂ (— 34,3 kcal Mol⁻¹). Ein Vergleich mit den analogen Werten der anderen Elemente der 4. Gruppe läßt ihn auch ohne Bezug auf den hier mitgeteilten (— 49,9 kcal Mol⁻¹) als äußerst unwahrscheinlich erscheinen. Da aber angesichts der zahlreichen Belege¹³ an der (zumindest näherungsweise) Gültigkeit der vorerwähnten Beziehung nicht zu zweifeln ist, schien eine

diesbezügliche Überprüfung des vorliegenden Wertes geboten. Die atomaren Bildungsenthalpien wurden deshalb, soweit sie nicht direkt der Literatur entnommen werden konnten, gemäß

$$\Delta H_{f, \text{atom}}^0(MX_n; g) = \Delta H_f^0(MX_n; \text{l od. c}) + \\ + \Delta H_{\text{Subl}}^0(MX_n; \text{l od. c}) - \Delta H_f^0(M; g) - n \cdot \Delta H_f^0(X; g), \quad (16 a)$$

bzw.

$$\Delta H_{f, \text{atom}}^0(MX_n; g) = \Delta H_f^0(MX_n; g) - \Delta H_f^0(M; g) - n \cdot \Delta H_f^0(X; g) \quad (16 b)$$

für die Tetra- und Dihalogenide der Elemente der 4. Hauptgruppe berechnet. Die Herkunft der verwendeten Zahlenwerte ist in Tab. 4 angegeben.

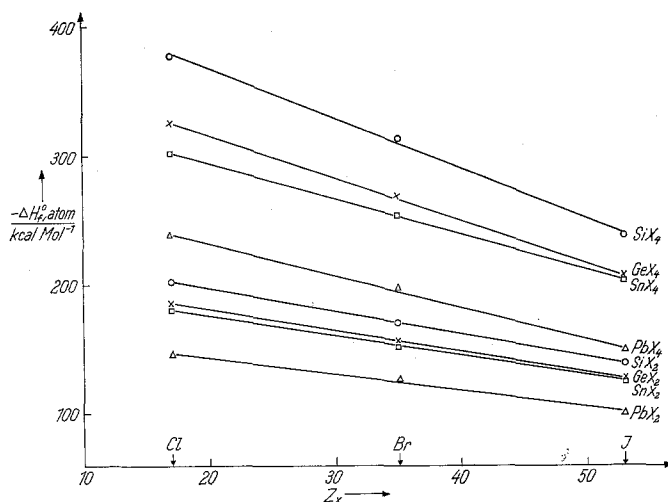


Abb. 1. Atomare Bildungsenthalpien der Di- und Tetrahalogenide von Gruppe-IV-Elementen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Halogens

In Abb. 1 sind die berechneten atomaren Bildungsenthalpien gegen Z_X , die Ordnungszahl des Halogens, aufgetragen. Man sieht, daß die Werte für die Zinntetrahalogenide, einschließlich SnJ_4 , tatsächlich auf einer Geraden liegen, die allerdings gegen die Ge-Gerade deutlich geneigt ist. Ein Vergleich der Neigungen aller Geraden zeigt, daß ihre Beträge für einen gegebenen Verbindungstyp in der Reihenfolge Si, Ge, Sn, Pb abnehmen. Eine Ausnahme scheint nur im Falle der Verbindungsreihen SiX_2 und GeX_2 , deren Kurven angenähert parallel sind, zu bestehen. Doch muß in diesem Zusammenhang auf die relativ große Unsicherheit der GeX_2 -Werte verwiesen werden. Jedenfalls zeigt Abb. 1 deutlich, daß

ein paralleler Verlauf zweier Kurven eher eine Ausnahme darstellt und Abschätzungen, die auf einer solchen Annahme beruhen, von zweifelhaftem Wert sind.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *K. Komarek*, danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen.

Literatur

- ¹ *R. G. Feber*, Heats of Dissociation of Gaseous Halides, USAEC Rept. No. LA-3164 (1964).
- ² *T. Moeller* und *D. C. Edwards*, *Inorg. Synthesis* **4**, 119 (1953).
- ³ *F. A. McDermott*, *J. Amer. Chem. Soc.* **33**, 1963 (1911).
- ⁴ *M. G. Räder*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **130**, 326 (1923).
- ⁵ *W. L. Jolly*, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, p. 91. New York: Englewood Cliffs. 1970.
- ⁶ *J. Mikler* und *E. Bauernfeind*, *Mh. Chem.* **103**, 116 (1972).
- ⁷ *S. U. Pickering*, *J. Chem. Soc. [London]* **53**, 865 (1888); *P. Waentig*, *Z. physik. Chem.* **68**, 513 (1909).
- ⁸ *S. R. Gunn*, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 19 (1971).
- ⁹ *D. D. Wagman*, *W. H. Evans*, *V. B. Parker*, *I. Halow*, *S. M. Bailey* und *R. H. Schumm*, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS Technical Note 270-3, Washington (D.C.) 1968.
- ¹⁰ *G. N. Lewis* und *M. Randall*, *Thermodynamics* (rev. by *K. S. Pitzer* und *L. Brewer*), 2nd (stud. ed.) ed. p. 175. New York (Mexico): 1965.
- ¹¹ *A. Kabesh* und *R. S. Nyholm*, *J. Chem. Soc. [London]* **1951**, 3245.
- ¹² *K. K. Kelley*, *U.S. Bur. Mines Bull.* 584 (1960).
- ¹³ *E. Sirtl*, *Z. Naturforschg.* **21a**, 2001 (1966).
- ¹⁴ *H. Schäfer*, *H. Bruderreck* und *B. Morcher*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **352**, 122 (1967).
- ¹⁵ *R. T. Sanderson*, *Chemical Bonds and Bond Energy*, p. 189. New York — London: 1971.
- ¹⁶ *L. Brewer*, *G. R. Somayajulu* und *E. Brackett*, *Chem. Rev.* **63**, 111 (1963).