

## Zur Thermochemie der Zinnhalogenide

Bildungsenthalpie von  $\text{SnBr}_4(c)$

Von

**Johann Mikler und Alfred Janitsch**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juni 1975)

### *The Thermochemistry of Tin Halides: Heat of Formation of $\text{SnBr}_4(c)$*

The enthalpy change of the reaction at 298 K between  $\text{Br}_2(l)$  and  $\text{Sn}(c)$  in  $\text{CS}_2$  as solvent giving  $\text{SnBr}_4(s)$  has been determined by calorimetry to be  $(-374, 2 \pm 1.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $[(-89.45 \pm 0.33) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$ .

By the same method the heat of solution of  $\text{SnBr}_4(c)$  in  $\text{CS}_2$  has been found to be  $(11.9 \pm 0.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $[(2.84 \pm 0.08) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$ .

Combining these results, a value of  $(-386.1 \pm 1.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $[(-92.3 \pm 0.4) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$  is derived for the standard heat of formation of  $\text{SnBr}_4(c)$ . Substituting this figure in the thermochemical cycle hitherto used for calculating the heat of formation of  $\text{SnBr}_4(c)$  gives  $-124.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  for the standard heat of formation of  $\text{SnCl}_4(l)$ , which is in reasonable agreement with a recent determination of this quantity<sup>8</sup>.

Die Bildungsenthalpie des  $\text{SnBr}_4(c)$  ist gegenwärtig nur mit Hilfe einer relativ viele Schritte umfassenden Reaktionsfolge ableitbar, wobei eine entsprechende Anzahl von thermodynamischen Hilfsgrößen in die Berechnung eingeht.

Berthelot<sup>1</sup> bestimmte die Reaktionswärmen für die Umsetzung von a)  $\text{SnCl}_4(l)$  mit  $\text{KBr}(aq)$  und b)  $\text{SnBr}_4(c)$  mit  $\text{KCl}(aq)$ . Die Mengenverhältnisse waren so bemessen, daß in beiden Fällen identische Endlösungen entstanden. Damit ist zu den entsprechenden Größen der anderen am Umsatz beteiligten Stoffe eine Beziehung der Form

$$\Delta H(a) + \Delta H_{f^\ominus}(\text{SnCl}_4, l) + 4 \Delta H_f(\text{KBr in } x \text{ H}_2\text{O}) = \\ = \Delta H(b) + \Delta H_{f^\ominus}(\text{SnBr}_4, c) + 4 \Delta H_f(\text{KCl in } x \text{ H}_2\text{O})$$

gegeben. Da eindeutige Angaben über die Konzentrationen der Ausgangslösungen in *Berthelots* Arbeit<sup>1</sup> fehlen, ist eine Auswertung erst möglich, wenn bezüglich der  $x$ -Werte (Molverhältnisse) entsprechende Annahmen getroffen werden. Die intermediären Verdünnungswärmen von KCl und KBr unterscheiden sich jedoch<sup>2</sup> im Bereich  $100 \leq x \leq \infty$  um maximal  $0,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , so daß dieser Umstand als Fehlerquelle nicht in Betracht kommt.

Berücksichtigt man die gegenwärtige Vorzeichenkonvention und die Tatsache, daß *Berthelot* bis 1890 Äquivalentgewichte ( $O \approx 8$ ) an Stelle von Atomgewichten verwendete<sup>3</sup>, dann erhält man für seine Meßwerte, die sich auf  $10^\circ \text{C}$  beziehen,  $\Delta H(a) = -28,1$  und  $\Delta H(b) = -16,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Daraus folgt mit den anderen, *Berthelot* zugänglichen Daten der Wert  $-100,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Bildungsenthalpie des  $\text{SnBr}_4(c)$ . Geht man davon aus, daß die Bildungsenthalpien und Lösungswärmen der Kaliumsalze mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind, dann bleibt als wesentlicher Fehlerbeitrag die Unsicherheit in der Bildungsenthalpie des  $\text{SnCl}_4(l)$ . Dementsprechend lassen sich die Schwankungen der in der Folge auf dem erwähnten Weg abgeleiteten Werte ( $-94,8^4$ ,  $-97,1^5$ ,  $-90,1^6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) für die Bildungsenthalpie des  $\text{SnBr}_4(c)$  auf Änderungen in der Zuweisung eines Wertes für jene des  $\text{SnCl}_4(l)$  zurückführen, ohne daß neue experimentelle Befunde dazu Anlaß gegeben hätten. Ebenso verhält es sich mit einer Reihe weiterer, hier nicht behandelter Literaturdaten<sup>7</sup>. Das Ergebnis [ $-123, 16 \pm 0,25$ ]  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] einer kürzlich durchgeführten Neubestimmung der Bildungsenthalpie des  $\text{SnCl}_4(l)$ <sup>8</sup> liefert auf die beschriebene Weise  $-91,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Bildungsenthalpie des  $\text{SnBr}_4(c)$ . Dieser Wert unterscheidet sich nur wenig vom letztveröffentlichten Wert des NBS<sup>6</sup>.

Wie schon erwähnt, besteht die verwendete thermochemische Route im Endeffekt aus zahlreichen Schritten, was sich auch in der Zahl der im Ausdruck für den Endwert aufscheinenden Summanden ausdrückt. Dies ist gleichbedeutend mit einer großen Fehlergrenze. Wir hielten es deshalb für wünschenswert, die Bildungsenthalpie des  $\text{SnBr}_4(c)$  auf einem direkteren, d. h. über möglichst wenige Reaktionsschritte verlaufenden, Weg zu bestimmen. Außerdem sollte das Endergebnis unabhängig von den in vorstehender Berechnung verwendeten Größen sein, so daß mit deren Hilfe umgekehrt aus dem hier bestimmten Wert für  $\text{SnBr}_4(c)$  jener für  $\text{SnCl}_4(l)$  berechnet werden konnte. Letzterer konnte dann mit der Lit.<sup>8</sup> verglichen werden.

Diesen Bedingungen genügt die schon im Falle des  $\text{SnJ}_4(c)$ <sup>9</sup> mit Erfolg angewandte Methode, bei welcher die Reaktion zwischen den Elementen in  $\text{CS}_2$ -Medium und die Auflösung des Tetrahalogenids in gleichem Medium kalorimetrisch untersucht werden. Zwar handelt es sich dabei um eine Differenzmethode, doch kommen die im Zusammen-

hang damit genannten Nachteile<sup>10</sup> im gegenständlichen Fall nicht zum Tragen, da sich die beiden Wärmeeffekte hinsichtlich des Vorzeichens unterscheiden und auch ihre Beträge von verschiedener Größenordnung sind.

### Experimenteller Teil

#### Ausgangssubstanzen

Brom [ $MG(\text{Br}_2) = 159,818 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

Es stand ein Präparat mit dem Prädikat „Zur Analyse“ (Merck) zur Verfügung. Nachdem die Prüfung<sup>11</sup> auf Cl und J negativ ausfiel, beschränkten wir uns darauf, das Reagens über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (mindestens eine Woche) zu trocknen. In der Folge wurden entsprechende Mengen in vorher gewogene und mit trockenem  $\text{N}_2$  gespülte Ampullen (LKB: Typ 8727-3) gefüllt und letztere sofort abgeschmolzen. Die Zuverlässigkeit dieser Arbeitsweise wurde auf analytischem Wege kontrolliert. Zu diesem Zwecke wurde eine nominell 0,19695 g Brom enthaltende Ampulle in einer verschlossenen Glasschliff-Flasche unter KJ-Lösung gebrochen, und das ausgeschiedene Jod nach 15 Min. mit 0,100N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert. Der Verbrauch von 24,60 ml entsprach einem Bromgehalt von  $(99,8 \pm 0,3) \text{ Gew}\%$ . Dieses Ergebnis werten wir in Anbetracht der geschätzten Fehlergrenze als Beweis für eine hinreichende Reinheit des Broms, so daß auf Korrekturen für Verunreinigungen verzichtet wurde.

$\text{CS}_2$  ( $MG = 76,1392 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Als Ausgangsmaterial diente ein Merck-„Zur Analyse“-Präparat. Reinigung, Trocknung und Aufbewahrung sind an anderer Stelle beschrieben<sup>9, 12</sup>.

Sn ( $AG = 118,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Zinn wurde in Form von 0,02 mm dicker Folie (Merck, „Zur Analyse“, Artikel Nr. 7822), welche auf Flitter von 1–2 mm Seitenlänge zerschnitten wurde, eingesetzt.

$\text{SnBr}_4$  ( $MG = 438,326 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Die Darstellung des  $\text{SnBr}_4$  erfolgte in der in Abb. 1 dargestellten Apparatur. Sämtliche Schliffverbindungen wurden mit Teflonfolien abgedichtet, so daß Verunreinigungen durch Schliffett nicht zu befürchten waren. Bei dem Reaktionsgefäß handelt es sich um eine modifizierte Form der für die Darstellung von  $\text{AlBr}_3$  empfohlenen Anordnung<sup>13</sup>. Während der Reaktion zwischen Brom (geringer Überschuß) und Sn wurde ohne die bei A anschließenden Destillationsteile gearbeitet. Die Vorlage V stand bei A über ein mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  beschicktes Rohr und eine KOH-Füllung mit der  $\text{N}_2$ -Leitung in Verbindung. Nachdem die ganze Anordnung einige Zeit mit trockenem  $\text{N}_2$  gespült worden war, wurde die Reaktion durch Zutropfen von Brom in Gang gesetzt. Dabei wurde der  $\text{N}_2$ -Strom bei geöffnetem Hahn  $H_1$  bei A eingeleitet. Nach Beendigung der unter gelegentlichem Aufglühen verlaufenden Reaktion wurde die Richtung des  $\text{N}_2$ -Stromes umgekehrt und das überschüss. Brom durch gelindes Erwärmen sowohl des Reaktionskolbens (R) als auch des Vorlagegefäßes V ausgetrieben und an der KOH-Packung absorbiert. Anschließend wurde durch

Erhöhung der Temperatur das Rohprodukt in die Vorlage *V* destilliert. Nun wurden im  $N_2$ -Strom Trocken- und KOH-Rohr bei *A* entfernt und statt dessen der Destillationsteil, wie in Abb. 1 ersichtlich, angeschlossen.

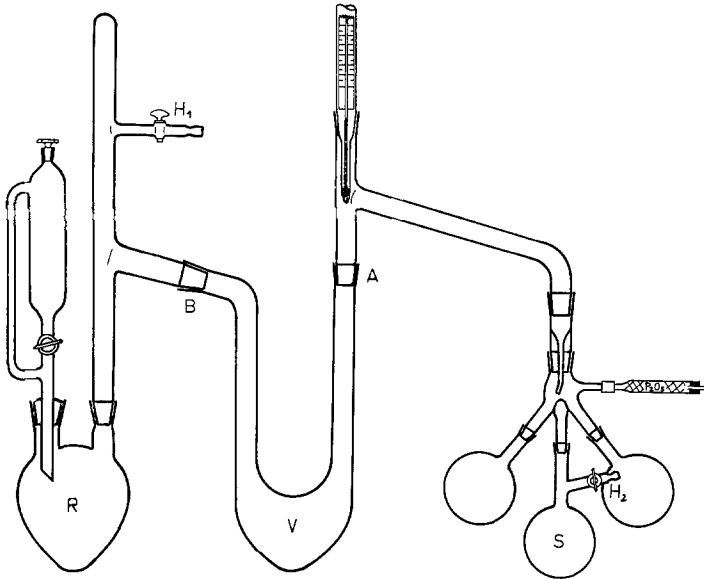


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Darstellung von  $SnBr_4$

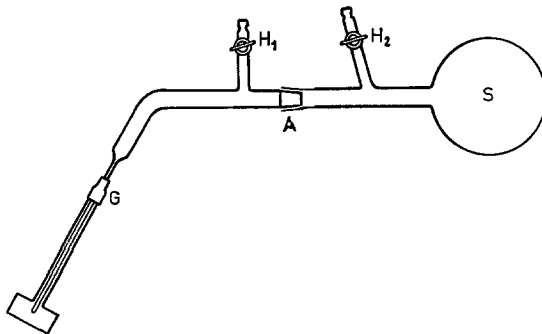


Abb. 2. Überführen von feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen in Ampullen

An Stelle der üblichen Kolben diente zur Aufnahme der Mittelfraktion ein Schlenkgefäß (*S*). Nach dem Trocknen der Apparatur im  $N_2$ -Strom wurde letzterer bei  $H_2$  zugeführt und die Verbindung *B* zum Reaktionsgefäß *R* gelöst und durch einen Stopfen verschlossen. Bei der anschließenden Destillation wurde der konstant bei  $\approx 205,6^\circ C$  übergehende, für die weiteren Experimente bestimmte Anteil im Schlenkgefäß *S* aufgefangen. Letzteres

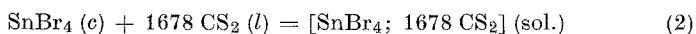
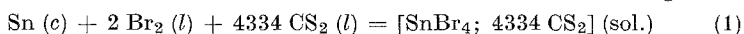
wurde unter Einleiten von trockenem Stickstoff bei  $H_2$  abgenommen und mit einem Stopfen verschlossen. Das Gefäß selbst wurde in einem Exsikkator mit  $P_2O_5$ -Beschickung aufbewahrt.

Zum Überführen der Substanz in die Ampullen hat sich die in Abb. 2 gezeigte Vorrichtung bewährt. Es handelt sich dabei um eine Variante eines von *Herzog, Dehnert* und *Lühder*<sup>14</sup> beschriebenen Geräts, welches in folgender Weise verwendet wird: Zuerst wird der Ausgußteil für sich durch Einleiten von trockenem  $N_2$  bei  $A$  (Hahn  $H_1$  geschlossen) getrocknet. Dann wird der Schaft der vorher gewogenen Ampulle so weit über die Auslaufspitze geschoben, daß das Ende in den zylindrischen Ampullenraum ragt. Die Schlauchmanschette aus Silikongummi befindet sich dabei etwas oberhalb der in der Abbildung gezeichneten Stellung, so daß der  $N_2$ -Strom beim oberen Ende des Ampullenschafts austreten kann. Nach einiger Zeit wird die Schlauchmanschette so weit über den Ampullenschaft geschoben, daß eine gasdichte Verbindung entsteht und die Richtung des  $N_2$ -Stromes umgekehrt. Anschließend wird das die Substanz enthaltende Schlenkgefäß, durch welches bei  $H_2$  ebenfalls  $N_2$  geleitet wird, angeschlossen. Nach dem Schmelzen des  $SnBr_4$  wird die Anordnung so weit gekippt, daß eine entsprechende Menge Schmelze in die Spitze fließt. Von dort tropft sie nach leichtem Erwärmen des von ihr abgesperrten Gasraumes beim anschließenden Abkühlen in die Ampulle. Die Einfüllspitze wird dann bei währendem  $N_2$ -Strom in halbe Höhe des Ampullenschafts gehoben und letzterer sogleich abgeschmolzen.

Die Probenahme für die Analyse erfolgte ebenfalls auf die vorstehend beschriebene Weise, nur wurden größere Einwaagen ( $\approx 1$  g) verwendet. Die Ampullen wurden in 15 ml  $HNO_3$  (1 : 1) zerbrochen und die Lösung vorsichtig von den Splittern in einen gewogenen Tiegel dekantiert. Nach dem Abdampfen mit Hilfe eines Oberflächenverdampfers wurde der Rückstand mehrere Stdn. bei  $1100^\circ C$  geglüht. Die Auswaage an  $SnO_2$  entsprach einem durchschnittlichen Sn-Gehalt von 27,06 Gew% (ber.: 27,078).

### Reaktion

Den kalorimetrisch untersuchten Prozessen sind die Gleichungen



zugeordnet. Im Falle von Reaktion (1) war Brom als die den Umsatz bestimmende Komponente in genau bekannter Menge in der Ampulle eingeschmolzen, während sich Sn (in Form von Flittern) zusammen mit dem Lösungsmittel im Reaktionsgefäß befand. Die Gl. (1) und (2) unterscheiden sich bezüglich der ausgewiesenen Endkonzentrationen. Dies hängt damit zusammen, daß sich die Wärmeeffekte der beiden Vorgänge betragsmäßig beträchtlich unterscheiden ( $|\Delta H_2| \ll |\Delta H_1|$ ). Im Falle von Reaktion (2) waren daher kleinere als die hier verwendeten Einwaagen (s. Tab. 2) in Hinblick auf die Meßgenauigkeit nicht vertretbar. Andererseits hätte die Vergrößerung der Brommenge im Falle von Reaktion (1) einen zu hohen Temperatursprung mit den entsprechenden Konsequenzen für die Ermittlung der Wärmeaustauschkorrektur

tur verursacht. Aus der Kenntnis der Verdünnungswärmen im System  $\text{CS}_2\text{—J}_2$ <sup>15</sup> kann jedoch geschlossen werden, daß der durch den Unterschied in den Endkonzentrationen bedingte Fehler  $\approx 10$  J nicht übersteigt und daher vernachlässigt werden kann.

Ebenso wie bei der analogen Reaktion mit  $\text{J}_2$ <sup>9</sup> kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Befestigen von Sn-Folie am Rührer beträchtlich gesteigert werden. Noch bessere Ergebnisse lassen sich jedoch erzielen, wenn Sn in wesentlich größerem Überschuß wie im zitierten Fall in Form von Flitter eingesetzt wird und die Position des Rührers (500 U/min) nach dem Brechen der Ampulle in gedrückter (Brech-)Stellung gehalten wird<sup>12</sup>. Vorversuche unter diesen Bedingungen bei Raumtemp. (19—20°C) mit 0,12 g  $\text{Br}_2$ , 12 bis 13 g auf Flitter zerschnittene Sn-Folie und 100 ml  $\text{CS}_2$  ergaben Reaktionsdauern zwischen 5 und 6 Min. Auf Grund dieses Ergebnisses ist der letztgenannten Reaktionsführung der Vorzug zu geben. Über die im Einzelfall angewandten Mengenverhältnisse der Reaktanden gibt Tab. 1 Auskunft.

### Kalorimetrie

Die Messungen wurden mit dem „8700-1 Precision Calorimetry System“ (Fa. LKB)<sup>16</sup> ausgeführt. Zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten wurde der Gasraum oberhalb des Reaktionsraumes mit Hilfe eines Tefloneinsatzes weitgehend verkleinert. Weitere Angaben und Belege für die Wirksamkeit dieser Maßnahme finden sich in einer früheren Mitteilung<sup>9</sup>. Da unter den genannten Bedingungen Au mit Brom reagiert, ein Umstand, der sich bei Verwendung eines Au-Rührers durch die Abscheidung einer dunkelroten, klebrigen Masse ( $\text{AuBr}_3$ ?) zu erkennen gibt, wurde eine Teflonnachbildung des serienmäßigen Goldrührers verwendet. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß Lösungen, welche längere Zeit in Kontakt mit der am Goldrührer abgedehnten Substanz standen, einen Farbton annahmen, der sich von dem in stark verdünnten wäßrigen Au-Lösungen durch Sn(IV) erzeugten „Cassiuschen Goldpurpur“<sup>17</sup> kaum unterschied.

Bei der Ermittlung der korrigierten Temperaturänderung nach *Regnault—Pfaundler* mußte berücksichtigt werden, daß die an sich konstante Rührwärme vor und nach dem Brechen infolge der veränderten Rührerposition verschiedene Werte aufweist. Die entsprechenden Konsequenzen für die Auswertung wurden bereits an anderer Stelle mitgeteilt<sup>12</sup>. Die Sättigung des durch das Brechen der Ampulle neu geschaffenen Gasraumes mit Lösungsmitteldampf hat einen endothermen Wärmeeffekt<sup>9</sup> zur Folge, der zur scheinbaren experimentellen Wärme (in den Tab. 1 und 2 mit  $q'$  bezeichnet) vorzeichenrichtig addiert<sup>9</sup> werden muß. Die entsprechenden Werte ( $q_V$ ) wurden in gesonderten

Tabelle 1. Kalorimetrische Bestimmung der Reaktionswärme für:  $\text{Sn}(c) + 2 \text{Br}_2(l) + 4334 \text{CS}_2(l) = [\text{SnBr}_4; 4334 \text{CS}_2](\text{sol.})$   
bei  $T \approx 298,15 \text{ K}$

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5
$m(\text{Br}_2)/\text{g}$	0,10979	0,13130	0,12247	0,10720	0,14443
$m(\text{Sn})/\text{g}$	13,2820	13,0598	12,3330	12,6549	12,5343
$m(\text{CS}_2)/\text{g}$	124,5530	125,336	126,3777	125,7549	125,3784
$10^4 \cdot n(\text{Br}_2)/\text{mol}$	6,86969	8,21559	7,66309	6,70763	9,03715
$n(\text{Sn})/\text{mol}$	0,11190	0,11003	0,10391	0,10662	0,10561
$n(\text{CS}_2)/\text{mol}$	1,6358	1,6461	1,6598	1,6516	1,6466
$n(\text{Sn})/n(\text{Br}_2)$	162	134	136	159	117
$n(\text{CS}_2)/(n \text{ SnBr}_4)$	4762	4007	4332	4925	3644
$\varepsilon_f/J$	-3898,36	-3902,06	-3910,89	-3908,00	-3891,19
$R_B/\Omega$	2034,0622	2039,0575	2037,0297	2036,0139	2047,9996
$T(R_B)/K \pm 0,05$	298,16	298,10	298,13	298,14	297,99
$R_{C(\text{kor.})}/\Omega$	1968,8322	1960,9706	1964,0907	1971,9295	1961,6366
$\Delta R_{(\text{kor.})}/\Omega$	-65,2300	-78,0869	-72,9390	-64,0844	-86,3630
$10^2 \cdot \Delta R_{(\text{kor.})}/R_m$	-3,25914	-3,9043	-3,6459	-3,1978	-4,3078
$q'(R_B)/J$	127,0531	152,3485	142,5884	124,9700	167,6233
$q''/J \pm 0,1$	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12
$q(298,15)/J$	128,1731	153,4685	143,7084	126,0900	168,7433
$\Delta H(298,15)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-373,156	-373,603	-375,066	-375,960	-373,443

$$< \Delta H(298,15) > / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\delta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$< \Delta H(298,15) > / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\delta / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} & -374,246 \rightarrow -374,2 \pm 1,4 \\ & 2 \cdot 1,210/1,5 + 0,298 = 1,38 < 1,4 \\ & -89,447 \rightarrow -89,45 \pm 0,33 \\ & \quad \quad \quad 0,33 \end{aligned}$$

Tabelle 2. Kalorimetrische Bestimmung der Lösungswärme von  $\text{SnBr}_4$  (c) in  $\text{CS}_2$  (l) bei  $T \approx 298,15 \text{ K}$ 

Versuchs-Nr.	1	2	3
$m(\text{SnBr}_4)/\text{g}$	0,38576	0,42537	0,51940
$m(\text{CS}_2)/\text{g}$	126,8914	127,5646	127,6134
$10^4 \cdot n(\text{SnBr}_4)/\text{mol}$	8,80076	9,70442	11,8496
$n(\text{CS}_2)/\text{mol}$	1,6666	1,6754	1,6761
$n(\text{CS}_2)/n(\text{SnBr}_4)$	1894	1726	1414
$\epsilon_f/\text{J}$	— 3841,87	— 3831,68	— 3822,47
$R_B/\Omega$	2065,3630	2044,0011	2037,7982
$T(R_B)/\text{K} \pm 0,05$	297,78	298,04	298,12
$R_{C(\text{kor.})}/\Omega$	2071,7231	2050,8400	2045,8481
$\Delta R_{(\text{kor.})}/\Omega$	6,3601	6,8389	8,0499
$10^3 \cdot \Delta R_{(\text{kor.})}/R_m$	3,0747	3,3402	3,9510
$q(R_B)/\text{J}$	— 11,8126	— 12,7986	— 15,0701
$qv/\text{J} \pm 0,1$	1,22	1,22	1,22
$q(298,15)/\text{J}$	— 10,5926	— 11,5786	— 13,8501
$\Delta H(298,15)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	12,036	11,931	11,688
$< \Delta H(298,15) > / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$11,885 \rightarrow 11,9 \pm 0,3$
$\delta/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$2 \cdot 0,1785/\sqrt{3} + 0,114 = 0,320$
$< \Delta H(298,15) > / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$			$2,841 \rightarrow 2,84 \pm 0,08$
$\delta/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$			0,076



Versuchen durch Brechen von leeren Ampullen unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen bestimmt. Bezüglich der Unterschiede zwischen Reaktion (1) und (2) sei nochmals vermerkt, daß im Falle von Reaktion (1) die Rührerposition durch das Brechen bleibend verändert wurde, während Reaktion (2) — abgesehen vom Augenblick des Brechens — unter konstanten Rührbedingungen ablief. Sämtliche bestimmten Werte der Abkühlungskonstanten lagen zwischen 0,017 und 0,018 min<sup>-1</sup>.

### Ergebnisse

Tab. 1 und 2 enthalten die wichtigsten experimentellen Größen und die Ergebnisse der Messungen. Die verwendeten Symbole bedeuten:  $m$  = Masse;  $n$  = Molzahl;  $\epsilon_f$  = Energieäquivalent des Endsystems<sup>12</sup>;  $R_B$  bzw.  $R_{C(\text{korrr.})}$  = die für die Berechnung der korrigierten Widerstandsänderung  $\Delta R_{(\text{korrr.})}$  herangezogenen Thermistorwerte, bezogen auf geeignete Punkte der Vor- bzw. Nachperiode<sup>9,12</sup>;  $R_m = R_B + \frac{\Delta R}{2}(\text{korrr.})$ ;  $q'(R_B) = \epsilon_f \cdot \Delta R_{(\text{korrr.})}/R_m$ , die auf  $R_B$  (entspr. Kelvintemp.  $T_B$ ) bezogene experimentelle Wärme;  $q_V$  = Wärmeeffekt infolge Verdampfung von  $LM$  beim Ampullenbrechen<sup>9</sup>;  $q(298,15) \approx q'(R_B) + q_V$ , die auf Standardtemperatur bezogene experimentelle Wärme;  $\Delta H(298,15) = -2 q(298,15)/n(\text{Br}_2)$ ;  $\delta$  = Fehlergrenze. Letztere wurde im Falle der Reaktionen (1) und (2) durch einfache Addition der doppelten Standardabweichung des Mittelwertes<sup>18</sup> und des auf 1 Mol bezogenen Maximalfehlers in  $q_V$  gebildet, während er in allen anderen Fällen mittels pythagoräischer Addition ermittelt wurde.

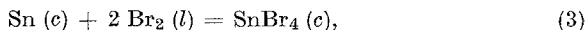
Aus den Werten

$$\Delta H_1 = \begin{cases} (-374,2 \pm 1,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ (-89,45 \pm 0,33) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

und

$$\Delta H_2 = \begin{cases} (11,9 \pm 0,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ (2,84 \pm 0,08) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

folgt mit  $\Delta H_3^\ominus = \Delta H_f^\ominus(\text{SnBr}_4; c; 298,15 \text{ K})$  für die Reaktion (3),



$$\Delta H_3^\ominus = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \begin{cases} (-386,1 \pm 1,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ (-92,3 \pm 0,4) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{cases}$$

Die Verdünnungswärmen wurden dabei entsprechend den Ausführungen im experimentellen Teil vernachlässigt. Einsetzen unseres Wertes ( $-92,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) für  $\text{SnBr}_4(c)$  in die eingangs angeschriebene Beziehung ergibt mit den Daten von Lit.<sup>1,5,6</sup> für die anderen benötigten Größen —  $124,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Bildungsenthalpie des  $\text{SnCl}_4(l)$ . Dieser Wert ist um 1,1 kcal negativer als jener von Lit.<sup>8</sup>. Angesichts der vielen Summanden und der abweichenden Bezugstemperatur (10°C)

der *Berthelotschen* Messungen<sup>1</sup> kann die Übereinstimmung als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Herrn Prof. Dr. *K. L. Komarek* danken wir für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte.

### Literatur

- <sup>1</sup> *M. Berthelot*, Ann. chim. phys. [5] **15**, 185 (1878).
- <sup>2</sup> *V. B. Parker*, Thermal Properties of Uni-Univalent Electrolytes. NSRDS-NBS 2, Washington, D.C.: National Bureau of Standards, 1965.
- <sup>3</sup> *W. Ramsay*, Vergangenes und Künftiges aus der Chemie (deutsche Übersetzung von *W. Ostwald*), S. 155. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1909.
- <sup>4</sup> *F. R. Bichowsky* und *F. D. Rossini*, The Thermochemistry of the Chemical Substances. New York: Reinhold, 1936. (Second Printing 1948.)
- <sup>5</sup> *F. D. Rossini*, *D. D. Wagman*, *W. H. Evans*, *S. Levine* und *E. Jaffe*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. NBS Circular 500, Washington, D.C., 1952.
- <sup>6</sup> *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.
- <sup>7</sup> *Gmelin*, Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 46, Zinn, 8. Aufl., Teil C1, S. 388. Weinheim: Verlag Chemie, 1972.
- <sup>8</sup> *V. P. Vasil'ev*, *N. I. Kokurin* und *V. N. Vasil'eva*, J. Neorg. Khim. **18**, 300 (1973); *V. P. Vasil'ev*, *V. N. Vasil'eva*, *N. I. Kokurin* und *P. I. Vorob'ev*, J. Neorg. Khim. **19**, 2963 (1974).
- <sup>9</sup> *J. Mikler*, Mh. Chem. **104**, 376 (1973).
- <sup>10</sup> *O. Kubaschewski*, Proc. of the Symposium on Thermodynamics, held in Fritzens-Wattens, Austria, August 1959, S. 5. London: Butterworths, 1961.
- <sup>11</sup> Anonym, Merck Standards, S. 182. Darmstadt: E. Merck, 1971.
- <sup>12</sup> *J. Mikler* und *A. Janitsch*, Mh. Chem. **106**, 399 (1975).
- <sup>13</sup> *H. J. Becher*, in: *G. Brauer* (Hrsg.), Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., I. Bd., S. 723. Stuttgart: Enke, 1960.
- <sup>14</sup> *S. Herzog*, *J. Dehmer* und *K. Lühder*, in: *H. B. Jonassen* und *A. Weissberger* (Hrsg.), Technique of Inorganic Chemistry, Vol. VII, S. 134, Fig. 15. New York-London-Sydney: Interscience, 1968.
- <sup>15</sup> *J. Mikler* und *E. Bauernfeind*, Mh. Chem. **104**, 1240 (1973).
- <sup>16</sup> *J. Mikler* und *E. Bauernfeind*, Mh. Chem. **103**, 116 (1972).
- <sup>17</sup> *A. Okáč*, Qualitative Analytische Chemie, S. 356. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1960.
- <sup>18</sup> *F. D. Rossini*, in: *F. D. Rossini* (Hrsg.), Experimental Thermochemistry, Vol. I, S. 319. New York: Interscience, 1956. (Second Printing 1965.)

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. J. Mikler*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 42*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*