

Graphische Methoden zur Abschätzung von Enthalpie- und Entropiewerten gasförmiger anorganischer Verbindungen

ERHARD SIRTL

Forschungslaboratorium München der Siemens AG

(Z. Naturforsch. 21 a, 2001—2007 [1966]; eingegangen am 12. Mai 1966)

Die atomaren Bildungsenthalpien gasförmiger Verbindungen, ΔH_{298}^* , zeigen innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems eine lineare Abhängigkeit von der Ordnungszahl des elektro-negativeren Bindungspartners. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit beobachtet man bei den entsprechenden Standardentropien, S_{298}^* , wenn man sie im doppeltlogarithmischen Koordinatensystem gegen die Molekulargewichte aufträgt. Die Genauigkeit interpolatorisch ermittelter Daten wird hier durch Vergleich mit einer zweiten Methode erhöht, die sich auf die Beziehung zwischen $S(MX_n^1)$ und $S(MX_n^2)$ stützt. Abschließend wird eine Zusammenstellung von Entropie- und Enthalpiewerten der wichtigsten gasförmigen Verbindungen gegeben. Die Tabellen, ergänzt durch Inter- bzw. Extrapolation mit Hilfe der angegebenen Schätzmethoden, entsprechen dem Stand von 1965.

Bis vor kurzem konnten kompliziertere Gasgleichgewichte nur selten durch thermodynamische Berechnungen völlig erfaßt werden. Vor allem bei Reaktionen im Bereich höherer Temperaturen, wie sie in der Metallurgie, in Verbrennungsvorgängen und neuerdings in größerem Umfange auch in der Technologie der Halbleiter auftreten, machte sich ein empfindlicher Mangel an verlässlichen Daten bemerkbar. Erfreulicherweise hat sich im Laufe des letzten Jahrzehnts diese Situation erheblich gebessert, doch bestehen speziell auf dem Halbleitergebiet noch erhebliche Lücken oder Unsicherheiten.

Unter solchen Umständen ist es dringend erforderlich, Methoden auszuarbeiten, mit deren Hilfe es möglich wird, einerseits die Eigenschaften noch unbekannter Substanzen abzuschätzen und andererseits die Verlässlichkeit der aus der Literatur entnommenen Angaben zu überprüfen. Im übrigen hat es sich oft genug gezeigt, daß ein gut durchdachtes vergleichendes Verfahren auf empirischer Grundlage Berechnungen mit Hilfe ungenügend bekannten molekularen Daten oder unsicherer Gleichgewichtsmessungen vorzuziehen ist¹. Will man die rechnerische Erfassung von Gasgleichgewichten nach Ulich² gemäß

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H_{298}^0}{R T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{a}{R} \cdot f\left(\frac{T}{298}\right) \quad (1)$$

vornehmen, so ist die genaue Kenntnis der Standard-Enthalpien und -Entropien der einzelnen Reaktionspartner Voraussetzung. Die im Korrekturglied als Faktor a enthaltene Reaktionsmolwärme läßt sich meist aus gleichartigen Reaktionen mit genügender Genauigkeit übertragen¹, die Funktion $f(T/298)$ aus Tabellen entnehmen. Zwei Bedingungen sind im Falle der Bildungsenthalpien für vergleichende Betrachtungen notwendig:

1. Ausgangs- und Endprodukte müssen im gleichen Aggregatzustand vorliegen.
2. Die Auswertung soll innerhalb homologer Gruppen des Periodischen Systems vorgenommen werden nach der Gleichung



Auf diese Weise lassen sich bei Kenntnis der Sublimationswärmen gemäß $M(f) \rightarrow M(g)$ bzw. der Dissoziationswärmen nach $M_n(g) \rightarrow n M(g)$ die „atomaren Bildungsenthalpien“ ΔH_{298}^* ermitteln³. In Tab. 1 (s. Anhang) sind diese Werte für die wichtigsten Elemente (Stand 1965) zusammengestellt. Eine Gegenüberstellung der hiermit errechneten ΔH_{298}^* -Werte läßt sich am besten in Form eines Diagramms gestalten, in dem diese innerhalb bestimmter Verbindungsklassen gegen die Ordnungszahl des „kationischen“ oder „anionischen“ Molekülteils (Z_K bzw. Z_A) aufgetragen sind. Betrachtungen ähnlicher Art, jedoch unter Verwendung von Standard-Bildungsenthalpien, ΔH_{298}^0 , findet man bereits bei Roth und Schwartz⁴, Long⁵ und Kapustinsky⁶.

Der Vorteil der an dieser Stelle vorgeschlagenen Vergleichsmethode läßt sich bereits in den Abb. 1 und 2 erkennen, in denen die ΔH^* -Werte flüchtiger Hydride MH_n bzw. Chalkogenide vom Typ MY in ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z_A dargestellt sind. Elemente mit kleiner Ordnungszahl weichen in beiden Diagrammen auf Grund ihrer geringen Atomradien vom linearen Verhalten ab. Wenn die Sublimationswärme für $M(g)$ keine eindeutige Abstufung innerhalb einer homologen Gruppe erfährt, ist eine interpolatorische Auswertung solcher Diagramme ebenfalls erschwert. Dies läßt sich besonders bei den Verbindungen der 1. und 2. Hauptgruppe beobachten (s. Abb. 3).

¹ O. KUBASCHEWSKI u. E. L. EVANS, Metallurgische Thermochemie, Berlin 1959.

² H. Ulich, Z. Elektrochem. 45, 521 [1939] bzw. H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Dresden 1948.

³ s. auch bei L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

⁴ W. A. ROTH u. O. SCHWARTZ, Z. physik. Chem. 134, 456 [1928].

⁵ L. H. LONG, Quart. Rev. London 7, 134 [1953].

⁶ A. F. KAPUSTINSKY, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 18, 313 [1959].



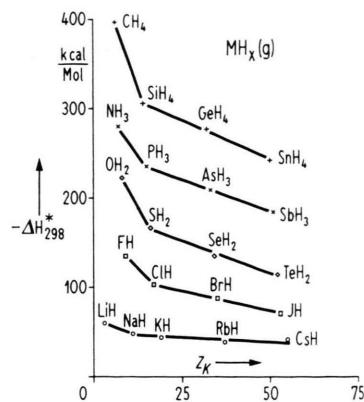


Abb. 1. Atomare Bildungsenthalpien gasförmiger Hydride.

Vereinfachte Verhältnisse finden wir deshalb, wenn die Ordnungszahl Z_A als Abszisse eingesetzt wird. Besonders eindeutig lassen sich die Beziehungen aus-

werten, die sich in der Gruppe Cl-Br-J ergeben, da hier auch die Dissoziationsenergien sehr genau bekannt sind. Die Ergebnisse lassen sich aus den Abb. 4-7 entnehmen, in denen die $\Delta H^*/Z_A$ -Diagramme für die Verbindungen vom Typ MX , MX_2 , MX_3 und MX_4 zusammengestellt sind. Bemerkenswert ist hierbei, daß sich Verbindungen aus verschiedensten Gruppen des Periodischen Systems derselben linearen Gesetzmäßigkeit unterordnen lassen. Eine geradlinige Funktion anderer Art finden wir z. B. bei den Chlormethanen. Hier entsprechen die ΔH -Werte dem proportionalen Anteil der Bindungskremente von CH_4 und CCl_4 . Diese Betrachtungsweise läßt sich im wesentlichen auch auf die Chlorsilane übertragen.

In etwas allgemeinerer Form lassen sich die Standard-Entropien, S°_{298} , in ein System einordnen. Diese thermodynamische Größe ist hauptsächlich vom Molekulargewicht der betrachteten Verbindung, aber auch von der Zahl und Art der im Molekül angeordneten Atome abhängig. Diesem Umstand wurde bereits in einem von WENNER⁷ vorgeschlagenen Näherungsverfahren nach

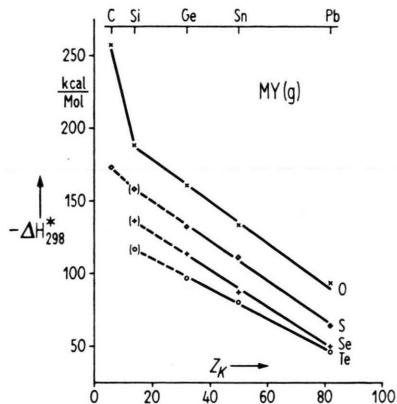


Abb. 2. Atomare Bildungsenthalpien gasförmiger Chalkogenide.

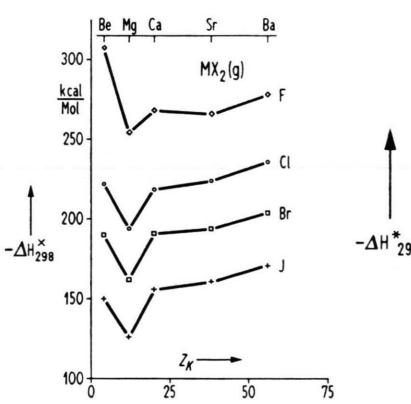


Abb. 3. Atomare Bildungsenthalpien von Halogeniden der Gruppe II a.

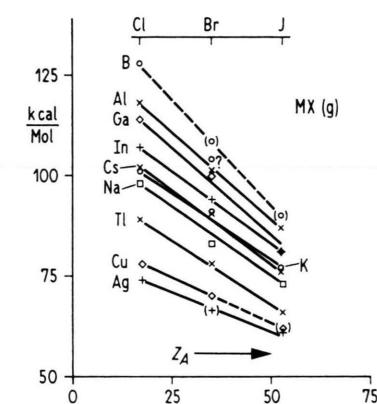


Abb. 4. Atomare Bildungsenthalpien gasförmiger Monohalogenide.

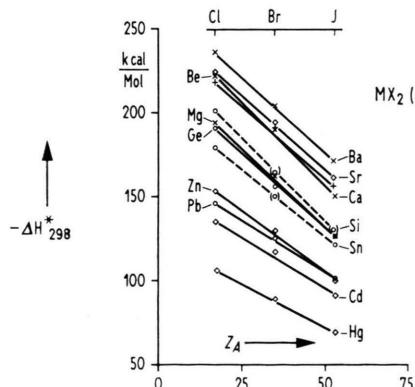


Abb. 5. Atomare Bildungsenthalpien gasförmiger Dihalogenide.

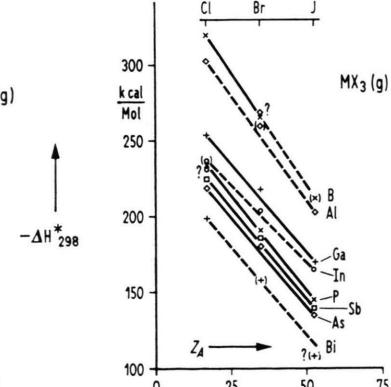


Abb. 6. Atomare Bildungsenthalpien gasförmiger Trihalogenide.

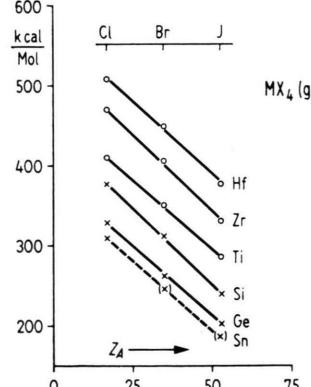


Abb. 7. Atomare Bildungsenthalpien gasförmiger Tetrahalogenide.

⁷ R. R. WENNER, Thermochimical Calculations, New York 1941.

$$\log S = a \log M + \log b \quad (3)$$

Rechnung getragen. Den Einfluß der Molekülform auf die Größe der Konstanten a und b hat inzwischen GEISELER⁸ noch eingehender untersucht. Es dürfte jedoch einleuchten, daß eine allgemeine Betrachtung dieser Art zu keiner großen Genauigkeit der hiermit abgeschätzten Entropiewerte führen kann. Vergleicht man jedoch innerhalb eines bestimmten Verbindungstyps, so findet man durchaus wieder lineare Zusammenhänge. Aus dem in Abb. 8 gezeigten Diagramm läßt sich erkennen, daß für jedes Halogen gesondert die meisten Entropiewerte der Verbindungen MX_4 auf einer Geraden liegen. Eine Ausnahme bilden hier wieder die Elemente mit kleinem Atomradius. Die gestrichelt gezeichneten Kurven für die Tetrahalogenide der Übergangsmetalle zeigen, daß hier die Bindungsart von Bedeutung ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Verbindungen im Diagramm nicht näher bezeichnet.

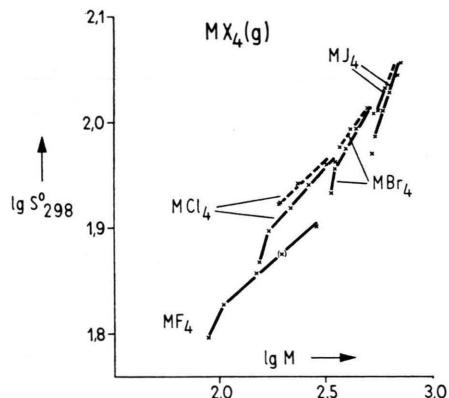


Abb. 8. Standardentropien gasförmiger Tetrahalogenide.

Betrachtet man ein bestimmtes Element bei Variation des Halogen-Liganden, dann erhält man bei verschiedenen Bindungstypen und Molekülformen stets lineare Beziehungen zwischen $\log S$ und $\log M$. Solche Geraden

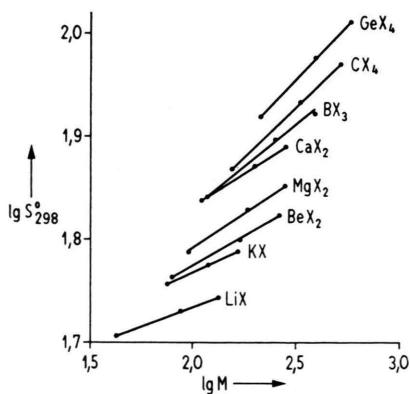


Abb. 9. Homologe Entropie-Reihen bei gasförmigen Halogeniden.

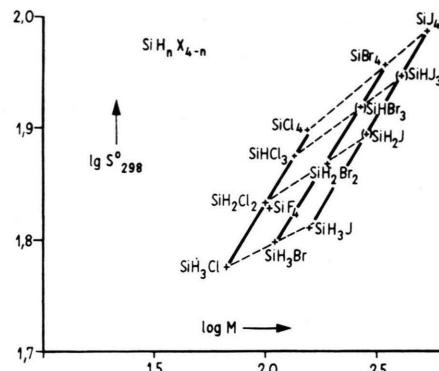


Abb. 10. Homologe Entropie-Reihen bei Halogensilanen.

unterschiedlicher Steilheit findet man in Abb. 9. Eine Kombination der aus den Abb. 8 und 9 ersichtlichen linearen Beziehungen ist im Falle der Halogenmethane und -silane möglich. Abb. 10 zeigt die Zusammenhänge bei den Entropien von Verbindungen des Typs SiH_nX_{4-n} , die zu einer recht genauen Abschätzung noch unbekannter Werte führen.

Eine Ergänzung erfahren die eben besprochenen Untersuchungen durch eine von TURKDOGAN⁹ vorgeschlagene Methode. Hierbei wird das Verhältnis der Standard-Entropien von Verbindungen mit unterschiedlichen Liganden ausgewertet. Trägt man so nach dem von uns verbesserten Verfahren eine Reihe von Wertepaaren — meist MCl_n/MX_n — für jeden Molekültyp gesondert auf, so erhält man verschiedene Geraden, die jeweils parallel zur Diagonalen (MCl_n/MCl_n) verlaufen. So lassen sich bei bekanntem Entropiewert eines Chlorids die Entropien des entsprechenden Fluorids, Bromids oder Jodids ermitteln. Typische Diagramme dieser Art sind in den Abb. 11 und 12 dargestellt. Selbst Kombinationen von Halogeniden und Chalkogeniden, wie MCl_2/MO oder MCl_2/MS , führen

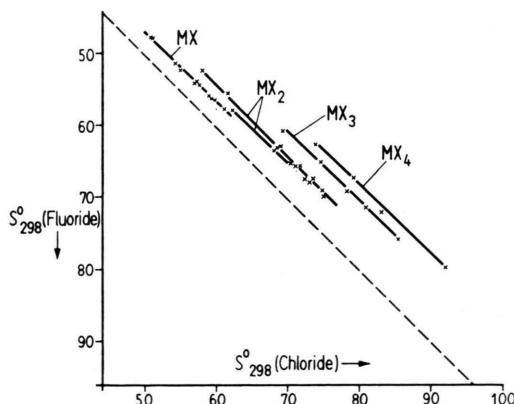


Abb. 11. Gegenüberstellung der Standardentropien von Chloriden und Fluoriden.

⁸ G. GEISELER, Angew. Chem. 39, 569 [1952].

⁹ E. T. TURKDOGAN, J. Appl. Chem. 5, 101 [1955].

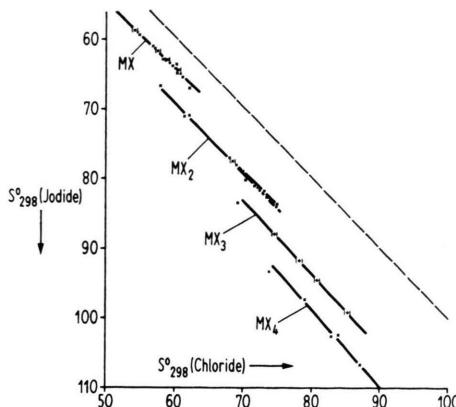


Abb. 12. Gegenüberstellung der Standardentropien von Chloriden und Jodiden.

Element	ΔH_{298}^0	Lit.	Element	ΔH_{298}^0	Lit.
H	52	1	Ni	10,5	1
Li	38,5	1	Pd	84	4
Na	26	1	Pt	135	1
K	21,5	1	Cu	81	1
Rb	19,5	1	Ag	68	1
Cs	18,5	1	Au	87	4, 5
Be	78	1	Zn	31	1
Mg	35,5	1	Cd	27	1
Ca	42	1	Hg	15	1
Sr	36	2			
Ba	42	1	B	136	7, 8, 9
Sc	80	3, 4	Al	77,5	1
Y	102 (90)	1 (5)	Ga	65,5	10
La	99,5	1	In	57,5	11, 3
Ti	112,5	1	Tl	43	1
Zr	146	1	C	171	1
Hf	168 (155)	1 (5)	Si	105	1
V	123	1	Ge	90	1
Nb	175	4, 5	Sn	72	1
Ta	187	1	Pb	47	1
Cr	95	1	N	113	1
Mo	157,5	1	P (farblos)	75,5	1
W	202	1	As	69	1
Mn	69	4	Sb	63	1
Tc	155	1	Bi	44	5
Re	186	1	O	59,5	1
Fe	100	1	S	57	1
Ru	156 (159,5)	6 (5)	Se	49,5	1
Os	189	6	Te	46,5	1
Co	101,5	1	Po	34	5
Rh	133	1	F	19	1
Ir	160	4	Cl	29	1

Tab. 1. Sublimations- bzw. Dissoziationsenthalpien, ΔH_{298}^0 (in $\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$) nach $M(f) \rightarrow M(g)$ bzw. $\frac{1}{2} M_2(g) \rightarrow M(g)$.

¹ D. R. STULL u. G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, Am. Chem. Soc., Advances in Chemistry Series, Vol. 18, Washington 1956.

zu brauchbaren Ergebnissen. Die übersichtliche Form dieser Diagramme gestattet eine rasche Entscheidung bei fehlerhaften Literaturangaben.

Im Anhang sind in Tabellenform die Standard-Bildungsenthalpien, ΔH_{298}^0 , und die Standard-Entropien, S_{298}^0 , für diejenigen Verbindungsklassen aufgeführt, die im gasförmigen Zustand als Reaktionsteilnehmer von Wichtigkeit sind. Die aus der Literatur entnommenen Werte sind kritisch gesichtet und entsprechen etwa dem Stand von 1965. Soweit sie auf Grund unserer Untersuchungen ergänzt oder korrigiert werden mußten, ist dies durch eine Klammer gekennzeichnet.

Verbindung	ΔH_{298}^0	Literatur	S_{298}^0	Literatur
LiH	+ 30,7	15	40,8	15
NaH	+ 29,9	15	44,9	15
KH	+ 30,0	15	47,3	15
RbH	+ 33	15		
CsH	+ 29,0	15	51,3	15
CH ₄	- 17,9	15	44,5	15, 45
SiH ₄	+ 7,3	68	48,8	15, 45
GeH ₄	+ 21,6	68	51,9	46
SnH ₄	+ 38,9	68	(55)	
PbH ₄				
NH ₃	- 11,0	15	46,0	12
PH ₃	+ 1,3	69	50,4	12
AsH ₃	+ 15,9	69	53,2	12, 69
SbH ₃	+ 34,6	69	55,7	69
BiH ₃				
OH ₂	- 57,8	15	45,1	12
SH ₂	- 4,8	12	49,1	12
SeH ₂	+ 8	70	53,0	12
TeH ₂	+ 23,8	70	56,0	12
HF	- 64,2	12	41,5	12
HCl	- 22,0	12	44,7	12
HBr	- 8,6	12	47,5	12
HJ	+ 6,2	12	49,4	12

Tab. 4. Normal-Bildungsenthalpien (in $\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$) und Normal-Entropien (in $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$) gasförmiger Hydride.

- ² A. J. H. BOERBOOM, H. W. REYN u. J. KISTEMAKER, *Physica* **30**, 254 [1964].
- ³ R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON u. K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, New York London 1963.
- ⁴ H. SCHÄFER u. G. SCHNERING, *Angew. Chem.* **76**, 833 [1964].
- ⁵ A. N. NESMEYANOV, *Vapour Pressure of the Chemical Elements*, R. GARY Editor, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1963.
- ⁶ N. J. CARRERA, R. F. WALKER u. E. R. PLANTE, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **A68**, 325 [1964].
- ⁷ R. C. PAULE u. J. L. MARGAVE, *J. Phys. Chem.* **67**, 1368 [1963].
- ⁸ H. E. ROBSON u. P. W. GILLES, *J. Phys. Chem.* **68**, 983 [1964].
- ⁹ D. L. HILDENBRAND u. W. F. HALL, *J. Phys. Chem.* **68**, 989 [1964].
- ¹⁰ Z. A. MUNIR u. W. A. SEARCY, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 1170 [1964].
- ¹¹ R. F. BARROW, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 952 [1960].

Verbindung	ΔH_{298}^0	Literatur	S_{298}^0	Literatur	Verbindung	ΔH_{298}^0	Literatur	S_{298}^0	Literatur
LiF	— 80,8	12, 13	47,8	27, 28, 29	BCl ₃	— 97,3	12	69,3	30, 43
NaF	— 69,3	12, 13	52,3	28	AlCl ₃	— 138,6	35	74,6	35, 30
KF	— 77,2	12, 13	54,0	28	GaCl ₃	— 102	(12)	(78,0)	
RbF	— 77,2	12, 13	56,5	28	InCl ₃	— 87,5	12, 36	(80,9)	
CsF	— 78,6	12, 14	57,9	28	TlCl ₃	—		(85,1)	
CuF	± 44?	15	54,1	28	BCl	± 37	11, 7	51,0	27, 30
AgF			(55,9)		AlCl	— 11,6	12, 35	54,5	27, 30
BeF ₂	— 191,3	16	52,4	17, 16	GaCl	— 20	11, 10	57,5	30
MgF ₂	— 181	17	55,6	17	InCl	— 20,2	12, 36	59,1	30
CaF ₂	— 188	17	62,9	17	TlCl	— 16,3	12	61,3	30, 44
SrF ₂	— 188	17	65,6	17	CCl ₄	— 25,5	12	73,9	12, 45
BaF ₂	— 199	17	67,4	17	SiCl ₄	— 156,7	37, 12	79,1	45, 30
ZnF ₂	(— 115)	17	57,9	17	GeCl ₄	— 122	12, 38	83,0	30, 46
CdF ₂	— 89	17	63,5	17	SnCl ₄	— 121,0	12	87,2	47, 48
HgF ₂	— 72	17	65,3	17	PbCl ₄	—		91,9	32
BF ₃	— 271,3	18	60,8	30	CCl ₂	(+ 57)		(61,5)	
AlF ₃	— 261,8	19, 12	(65,2)		SiCl ₂	— 38,0	39, 37, 60	68,5	40, 39
GaF ₃	(— 225)		(68,9)		GeCl ₂	— 42	(41)	(71,1)	
InF ₃	(— 195)		(71,4)		SnCl ₂	— 49	17	73,1	17
TiF ₃	(— 100)?		(75,8)		PbCl ₂	— 42	17	75,0	17
BF	— 31	11	47,9	27, 30	NCl ₃	(+ 60)			15, 12
AlF	— 61,4	19	51,6	30	PCl ₃	— 71,6	26	74,6	15
GaF	— 59,6	11	(54,4)	30	AsCl ₃	— 62,8	24	78,2	15
InF	— 51,0	11	(56,2)	30	SbCl ₃	— 75,6	(12)	80,8	15
TlF	— 42,8	11	(57,8)	30	BiCl ₃	— 64,7	15, 26	85,3	15
CF ₄	— 220,0	12	62,7	12	PCl				
SiF ₄	— 386	20	67,3	31, 12	AsCl				
GeF ₄	(— 335)?		72,1	31, 12	SbCl				
SnF ₄	(— 315)?		(75,1)		BiCl	± 7	42	58,9	15
PbF ₄	(— 200)?		79,7	32	LiBr	— 34,7	12, 13	53,7	28
CF ₂	(— 35)	21			NaBr	— 34,4	12, 13	57,6	28
SiF ₂	— 148	22	(63,1)		KBr	— 42,7	12, 13	59,6	28
GeF ₂	(— 122)		(65,7)		RbBr	— 43,6	12, 13	62,2	28
SnF ₂	— 108	17	67,9	17	CsBr	— 45,3	12, 14	63,6	28
PbF ₂	— 101	17	69,9	17	CuBr	± 38	15	59,2	15
NF ₃	— 29,7	23, 24	62,3	31	AgBr	(+ 29)		(61,4)	
PF ₃	— 222,0	25	65,2	31, 25	AuBr	(+ 55)		(63,0)	
AsF ₃	— 218,3?	15, 26	69,1	12	BeBr ₂	— 58	17	63,1	17
SbF ₃	— 200	26	(71,4)		MgBr ₂	(— 73)	17	67,5	17
BiF ₃	(— 182)		(75,8)		CaBr ₂	— 95	17	74,4	17
SbF	0,0	15			SrBr ₂	— 101	17	77,3	17
BiF					BaBr ₂	— 109	17	78,9	17
LiCl	— 45,4	12, 13	50,8	29	ZnBr ₂	— 44,0	34, 15	67,7	17
NaCl	— 43,2	12, 13	54,9	29	CdBr ₂	— 39,0	17	73,6	17
KCl	— 50,9	12, 13	57,1	29	HgBr ₂	— 20,6	17	77,2	17
RbCl	— 51,8	12, 13	59,7	29	BBr ₃	— 49,7	12	78,9	51
CsCl	— 55,2	12, 13	61,2	29	AlBr ₃	— 109,7			
CuCl	± 32	15	56,9	28	(— 102)	(12, 49)		(83,3)	
AgCl	± 23,2	15	58,9	28	GaBr ₃	(— 72)	(12)	(86,6)	
AuCl			60,5	28	InBr ₃	— 66	(12, 36)	(89,8)	
BeCl ₂	— 86	17	58	17	BBr	(— 63)	(11, 7)	53,8	27, 30
MgCl ₂	— 100	17	61,5?	17	AlBr	— 1,4	(11, 1)	57,3	27, 30
CaCl ₂	(— 118)	12, 17	69	17	GaBr	— 8	(11, 1)	60,2	30
SrCl ₂	(— 127)	17	71,7	17	InBr	— 13,2	(11, 1)	62,0	15, 30
BaCl ₂	— 136	17	73,5	17	TlBr	— 8,9	(11, 1)	63,8	15, 30
ZnCl ₂	— 63,8	12, 34	62,2	17	CBr ₄	± 12,0	12	85,6	12
CdCl ₂	— 50	17	68	17	SiBr ₄	— 99,6	(37)	90,3	30, 52
HgCl ₂	— 33,4	17	70,4	17	GeBr ₄	— 64,6	(12)	94,8	12, 30
					SnBr ₄	— 65	(12)	98,6	48
					PbBr ₄			101,9?	32

Tab. 2

Verbindung	ΔH_{298}^0	Literatur	S_{298}^0	Literatur	Verbindung	ΔH_{298}^0	Literatur	S_{298}^0	Literatur
CBr_2	(+ 67)				CdJ_2	— 13,4	17	77,2	17
SiBr_2	(— 3)		(73,9)		HgJ_2	— 3,4	17	80,3	17
GeBr_2	(— 12)	50	(76,5)		BJ_3	+ 6	53	83,5	50, 57
SnBr_2	— 29	17	78,4	17	AlJ_3	— 48,5	(12)	(88,0)	
	(— 24)				GaJ_3	— 28,0	(12, 36)	(91,6)	
PbBr_2	— 25,0	12	80,4	17	InJ_3	— 31,2	(12, 36)	(94,7)	
NBr_3	(+ 86)				BJ	(+ 93)		(55,6)	
PBr_3	— 34,9	24, 12	83,3	12	AlJ	+ 16	(11, 1)	59,1	30
AsBr_3	— 31,2	26	(87,0)		GaJ	+ 10	54	62,0	30
SbBr_3	— 43	26	(89,7)		InJ	+ 1,6	(12)	63,8	30
BiBr_3	— 30	26	(94,3)		TlJ	+ 3,0	(12)	65,8	30
PBr					CJ_4	(+ 26)	(55)	90,4	52, 55
AsBr					SiJ_4	— 32,0	31 (12)	98,9	58
SbBr					GeJ_4	— 11	56	102,6	46, 30, 59
BiBr	+ 12,7	15	(61,6)		SnJ_4	(— 11)		106,7	48
LiJ	— 20,6	12, 13	55,5	28	PbJ_4			113,7 ?	32
NaJ	— 21,7 ?	12, 13	59,4	28	CJ_2	(+ 87)			
KJ	— 29,8	12, 13	61,4	28	SiJ_2	(+ 17)		(77,6)	
RbJ	— 31,2	12, 13	64,0	28	GeJ_2	+ 15	56	80,9	56
CsJ	— 32,0	12, 14	65,6	28	SnJ_2	+ 2	17	81,9	17
CuJ	(+ 34)		(61,1)	15	PbJ_2	— 3	17	83,7	17
AgJ	+ 33	(12)	(63,1)		NJ_3	(+ 114)			
AuJ	(+ 59)		(64,6)		PJ_3	+ 7,4	26	(88,0)	
BeJ_2	— 20,6	17	66,8	17	AsJ_3	+ 11	26	(91,8)	
MgJ_2	— 39,5	17	71,1	17	SbJ_3	+ 1	26	(94,6)	
CaJ_2	— 63	17	78,2	17	BiJ_3	(+ 16)	26	(99,2)	
SrJ_2	— 71	17	81,1	17	AsJ				
BaJ_2	— 78	17	82,8	17	SbJ				
ZnJ_2	— 18	17	71,1	17	BiJ	+ 16	15	(63,4)	

Tab. 2. Normal-Bildungsenthalpien (in $\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$) und Normal-Entropien (in $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$) gasförmiger Halogenide.

- ¹² O. KUBASCHEWSKI u. E. LL. EVANS, Metallurgische Thermochemie, VEB Verlag Technik, Berlin 1959.
- ¹³ L. BREWER u. E. BRACKETT, Chem. Rev. **61**, 425 [1961].
- ¹⁴ M. D. SCHEER u. J. FINE, J. Chem. Phys. **36**, 1647 [1962].
- ¹⁵ F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE u. I. JAFFEE, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. Stand. Circ. **500** [1952].
- ¹⁶ M. A. GREENBAUM, M. L. ARIN u. M. FARBER, J. Phys. Chem. **67**, 1191 [1963].
- ¹⁷ L. BREWER, G. R. SOMAYAJULU u. E. BRACKETT, Chem. Rev. **63**, 1111 [1963].
- ¹⁸ P. GROSS, persönliche Mitteilung.
- ¹⁹ P. GROSS, C. HAYMAN u. D. L. LEVI, International Symposium on the Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 2, Interscience Publishers, Inc., New York 1961.
- ²⁰ S. S. WISE, J. L. MARGRAVE, H. FEDER u. W. N. HUBBARD, J. Phys. Chem. **66**, 381 [1962].
- ²¹ J. L. MARGRAVE, J. Phys. Chem. **66**, 1209 [1962].
- ²² J. L. MARGRAVE, A. S. KANAAN u. D. C. PEASE, J. Phys. Chem. **66**, 1200 [1962].
- ²³ J. ARMSTRONG, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3798 [1958].
- ²⁴ J. W. GEORGE, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. **2**, Ed. F. A. COTTON, Interscience Publishers, New York 1960, S. 33 ff.
- ²⁵ R. L. POTTER u. V. N. DI STEFANO, J. Phys. Chem. **65**, 849 [1961].
- ²⁶ H. JACOB, Dissertation, Universität Münster 1956.
- ²⁷ R. L. ALTMAN, J. Chem. Phys. **31**, 1035 [1959].
- ²⁸ W. P. WASSILJEW u. W. N. PASSILJEW, J. Phys. Chem. [UdSSR] **37**, 1089 [1963].
- ²⁹ R. L. WILKINS, J. Chem. Eng. Data **5**, 337 [1960].
- ³⁰ K. K. KELLEY u. E. G. KING, U.S. Dep. Interior, Bur. Mines Bull. **592**, [1961], Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, XIV. Entropies of the Elements and inorganic Compounds.
- ³¹ H. ZEISE, Thermodynamik, III/1, Hirzel-Verlag, Leipzig 1954.
- ³² G. NAGARAJAN, Bull. Soc. Chim. Belges **71**, 126 [1962].
- ³³ W. H. JOHNSON u. A. A. GILLILAND, J. Res. Nat. Bur. Stand. **65** A, 61 [1961].
- ³⁴ D. CUBICCIOTTI u. H. EDING, J. Chem. Phys. **40**, 978 [1964].
- ³⁵ P. GROSS, C. S. CAMPBELL, P. J. KENT u. D. L. LEVI, Disc. Faraday Soc. Nr. **4**, 206 [1958].
- ³⁶ F. J. SMITH u. R. F. BARROW, Trans. Faraday Soc. **54**, 826 [1958].
- ³⁷ H. SCHÄFER u. H. HEINE, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 25 [1964].
- ³⁸ D. F. EVANS u. R. E. RICHARDS, J. Chem. Soc. London **1952**, 1293.
- ³⁹ H. SCHÄFER u. J. NICKL, Z. Anorg. Allg. Chem. **274**, 250 [1953].
- ⁴⁰ E. SIRTL u. K. REUSCHEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 113 [1964].
- ⁴¹ T. O. SEDGWICK, J. Electrochem. Soc. **112**, 496 [1965].

Verbindung	ΔH_{298}°	Literatur	S_{298}°	Literatur	Verbindung	ΔH_{298}°	Literatur	S_{298}°	Literatur
Al ₂ O	— 39,4	26, 60			O ₃	+	34	15	56,8
Ga ₂ O	— 21,5	61	(62,5)		SO ₂	—	71,0	12	56,8
In ₂ O			69,5	61	SeO ₂	—	29,8	12	59,3
Tl ₂ O	— 12?	12, 62	(73,5)		TeO ₂	—	16,0	12	
			(78,5)		O ₂		0,0	15	
BO	— 5	15			SO	+	19,0	15	49,0
AlO	+	46	48,6	67	SeO	+	9,5	15	53,1
GaO	+	66	52,2	30	TeO	+	43,0	15	
InO	+	91	55,5	30	Al ₂ S	+	5?	60	(66,0)
TlO			57,3	30	Ga ₂ S	(+)	6		(73,0)
CO	— 26,4	15			In ₂ S	+	14,6	63	(77,1)
SiO	— 23,2	61	47,3	15	Tl ₂ S		0,0?		(81,5)
GeO	— 10,8	12	50,6	12, 30	CS	+	55	64	50,3?
SnO	— 1,0	26	54,0	66, 30	SiS	(+)	5		53,4
PbO	+	13,2	55,5	66	GeS	+	15	65	56,3
			57,3	66	SnS	+	28	66	57,9
N ₂ O ₃	+	20,0	15		PbS	+	38	12	60,2
P ₂ O ₃	(— 254)	(12)			CSe				
As ₂ O ₃	— 126	12			SiSe	(+)	19		
Sb ₂ O ₃	(— 132)	(12)			GeSe	+	25,9	66	59,2
Bi ₂ O ₃	(— 95)	(12)			SnSe	+	34,7	66	66
NO	+	21,6	15		PbSe	+	36,0	66	63,0
PO	— 9,7	15	50,3	15	CTe				
AsO	+	4,8	15		SiTe	(+)	35,5		59,5
SbO	(+ 45)	15			GeTe	+	40,0	66	61,1
BiO					SnTe	+	38,5	66	62,7
					PbTe	+	36,7	66	64,9

Tab. 3. Normal-Bildungsenthalpien (in kcal·Mol⁻¹) und Normal-Entropien (in cal·grad⁻¹·Mol⁻¹) gasförmiger Chalkogenide.

- ⁴² D. CUBICCIOTTI, J. Phys. Chem. **64**, 791 [1960].
⁴³ G. NAGARAJAN, Bull. Soc. Chim. Belges **71**, 73 [1962].
⁴⁴ E. WOLF, Z. Anorg. Allg. Chem. **313**, 228 [1961].
⁴⁵ Č. CERNÝ u. E. ERDÖS, Chem. Listy **47**, 1742 [1953].
⁴⁶ J. KUČIREK u. D. PAPOUŠEK, Collection Czech. Chem. Commun. **25**, 31 [1960].
⁴⁷ R. FICHTE, Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride, VEB Verlag Technik, Berlin 1953.
⁴⁸ V. ANANTHANARAYANAN, J. Sci. Ind. Res. India Sect. **B 21**, 89 [1962].
⁴⁹ L. L. QUILL, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials; Thermodynamics, McGraw-Hill Inc., New York 1950.
⁵⁰ F. JONA, R. F. LEVER u. H. R. WENDT, J. Electrochem. Soc. **111**, 413 [1964].
⁵¹ G. NAGARAJAN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **31**, 347 [1962].
⁵² P. TECK, Verhandel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap. Belg. Kl. Wetenschap. **11**, 5/110 [1949].
⁵³ A. FINCH, P. J. GARDNER u. I. J. HYAMS, Trans. Faraday Soc. **61**, 649 [1965].
⁵⁴ R. R. FERGUSON u. T. GABOR, J. Electrochem. Soc. **111**, 585 [1964].
⁵⁵ R. F. ROLSTEN, Iodide Metals and Metal Iodides, John Wiley & Sons, New York 1961.
- ⁵⁶ R. F. LEVER, J. Electrochem. Soc. **110**, 775 [1963].
⁵⁷ J. JAKAŠ u. D. PAPOUŠEK, Collection Czech. Chem. Commun. **26**, 2110 [1961].
⁵⁸ Y. MIKAWA, Nippon Kagaku Zasshi **81**, 1512 [1960].
⁵⁹ J. N. GODNEW, A. Ss. SSWERDLIN u. N. I. USCHANOWA, Opt. Spectr. USSR **2**, 704 [1957].
⁶⁰ G. GATTOW, Dissertation, Universität Göttingen 1956.
⁶¹ C. D. THURMOND u. C. J. FROSH, J. Electrochem. Soc. **111**, 184 [1964].
⁶² M. G. SCHAKTAKTINSKY u. A. A. KULIEW, Dokl. Akad. Nauk SSSR **123**, 1071 [1958].
⁶³ A. R. MILLER u. A. W. SEARCY, J. Phys. Chem. **67**, 2400 [1963].
⁶⁴ H. WIEDEMEIER u. H. SCHÄFER, Z. Anorg. Allg. Chem. **326**, 235 [1964].
⁶⁵ R. F. BARROW, P. G. DODSWORTH, G. DRUMMOND u. E. A. N. S. JEFFRIES, Trans. Faraday Soc. **51**, 1480 [1955].
⁶⁶ C. HIRAYAMA, J. Chem. Eng. Data **9**, 65 [1964].
⁶⁷ R. L. WILKINS u. R. L. ALTMAN, J. Chem. Phys. **31**, 337 [1959].
⁶⁸ S. R. GUNN u. L. G. GREEN, J. Phys. Chem. **65**, 779 [1961].
⁶⁹ S. R. GUNN, W. L. JOLLY u. L. G. GREEN, J. Phys. Chem. **64**, 1334 [1960].
⁷⁰ S. R. GUNN, J. Phys. Chem. **68**, 949 [1964].