

# Eine Bemerkung zur Zentrifugalanalyse nach Watson

VOLKER TYPKE

Abteilung Physikalische Chemie  
Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm \*  
(Z. Naturforsch. 26 a, 175–177 [1971]; eingeg. am 17. November 1970)

The transformations connecting centrifugal distortion constants in I<sup>r</sup>- and III<sup>r</sup>-representation are given and discussed with the molecule Dimethylsulfoxide.

In manchen Problemstellungen der Mikrowellenspektroskopie ist es interessant, Zentrifugalverzerrungsparameter verschiedener, ähnlich gebauter Moleküle oder auch verschiedener Isotope des gleichen Moleküls zu vergleichen. Dabei kann es vorkommen, daß der Asymmetrieparameter  $\kappa$  beim Übergang von einer Spezies zur anderen das Vorzeichen wechselt. Aus numerischen Gründen ist es in der MW-Spektroskopie üblich, in einem solchen Fall die Energieeigenwerte mit verschiedenen Darstellungen der Vierergruppe<sup>1</sup> zu berechnen. Es soll darauf hingewiesen werden, daß dann die Zentrifugalverzerrungsparameter erst nach einer entsprechenden Transformation verglichen werden dürfen. Diese Transformation (auch für die effektiven Rotationskonstanten) wird hier für die in der MW-Spektroskopie am häufigsten benutzten Darstellungen I<sup>r</sup> und III<sup>r</sup> angegeben.

Von WILSON und HOWARD<sup>2</sup> wurde für die Rotationsenergie  $W$  eines quasistarren Kreiselers der folgende Ausdruck angegeben:

$$W = W_0 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} \tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} \langle P_\alpha^2 P_\beta^2 \rangle. \quad (1)$$

Dabei ist  $W_0$  die Rotationsenergie des starren Kreiselers und die Summe gibt den Anteil der Zentrifugalverzerrung auf Grund nichtstarrer Effekte. Die  $P_\alpha$  sind die Komponenten des Gesamtdrehimpulses und die  $\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta}$  sind Koeffizienten, die von der Geometrie und den Kraftkonstanten des Moleküls abhängen. Methoden zur Berechnung der  $\tau'$ -Konstanten sind von KIVELSON und WILSON<sup>3</sup> angegeben worden. Es gilt:

$$\begin{aligned} \tau'_{\alpha\alpha\alpha\alpha} &= \hbar^4 \tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}, \\ \tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} &= \hbar^4 (\tau_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2 \tau_{\alpha\beta\alpha\beta}), \\ \tau_{\alpha\beta\alpha\beta} &\leq 0 \quad \forall \alpha, \beta. \end{aligned}$$

Von WATSON<sup>4</sup> wurde gezeigt, daß sich (1) auf folgende Form bringen läßt (eine spezielle Darstellung ist noch nicht gewählt):

$$\begin{aligned} W &= W_0 - J^2(J+1)^2 d_J - J(J+1) \langle P_z^2 \rangle d_{JK} - \langle P_z^4 \rangle d_K \\ &\quad - J(J+1) W_0 d_{WJ} - W_0 \langle P_z^2 \rangle d_{WK}. \end{aligned} \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. V. TYPKE, Abtlg. für Physikal. Chemie der Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

<sup>1</sup> G. W. KING, R. M. HAINER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. 11, 27 [1943].

Dabei wurden nach Watson die folgenden Abkürzungen benutzt:

$$\begin{aligned} W_0 &= \tilde{X} \langle P_x^2 \rangle + \tilde{Y} \langle P_y^2 \rangle + \tilde{Z} \langle P_z^2 \rangle, \\ \tilde{X} &= X - 8 R_6 (1 + \sigma), \\ \tilde{Y} &= Y - 8 R_6 (1 - \sigma), \\ \tilde{Z} &= Z + 16 R_6, \\ R_6 &= \frac{1}{64} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy} - 2 \tau'_{xyyy}), \\ \sigma &= (2Z - X - Y) / (X - Y). \end{aligned} \quad (3)$$

Der Einfachheit wegen werden im folgenden nicht die  $d$ -Konstanten aus (2) benutzt, sondern die ebenfalls bei Watson (bzw. Nielsen) definierten  $\Delta$ -Konstanten. Für sie gilt einerseits:

$$\begin{aligned} \Delta_J &= d_J + \frac{1}{2} (\tilde{X} + \tilde{Y}) d_{WJ}, \\ \Delta_{JK} &= d_{JK} + \frac{1}{2} (\tilde{X} + \tilde{Y}) d_{WK} + (\tilde{Z} - \frac{1}{2} (\tilde{X} + \tilde{Y})) d_{WJ}, \\ \Delta_K &= d_K + (\tilde{Z} - \frac{1}{2} (\tilde{X} + \tilde{Y})) d_{WK}, \\ \delta_J &= \frac{1}{4} (\tilde{X} - \tilde{Y}) d_{WJ}, \\ \delta_K &= \frac{1}{4} (\tilde{X} - \tilde{Y}) d_{WK}. \end{aligned} \quad (4)$$

Andererseits sind die  $\Delta$ -Konstanten Linearkombinationen der  $\tau'$ -Konstanten:

$$\begin{aligned} \Delta_J &= -\frac{1}{8} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy}), \\ \Delta_{JK} &= -\frac{3}{8} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy}) - \frac{1}{4} \tau_1, \\ \Delta_K &= -\frac{1}{4} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy} + \tau'_{zzzz}) + \frac{1}{4} \tau_1, \\ \delta_J &= -\frac{1}{16} (\tau'_{xxxx} - \tau'_{yyyy}), \\ \delta_K &= \frac{1}{8} \left( \frac{X-Z}{X-Y} \tau'_{xxxx} + \frac{Y-Z}{X-Y} \tau'_{yyyy} - \frac{X+Y}{X-Y} \tau_1 + \frac{2}{X-Y} \tau_2 \right) \\ &= \frac{1}{8} \left( \frac{Y-Z}{X-Y} \tau'_{xxxx} + \frac{Y-Z}{X-Y} \tau'_{yyyy} + \sigma \tau'_{xyyy} - \tau'_{xxzz} + \tau'_{yyzz} \right) \\ \tau_1 &= \tau'_{xyyy} + \tau'_{xxzz} + \tau'_{yyzz}, \\ \tau_2 &= X \tau'_{yyzz} + Y \tau'_{xxzz} + Z \tau'_{xyyy}. \end{aligned} \quad (5)$$

Aus den Definitionen (3), (4) und (5) ist nun sofort ersichtlich, daß die Werte der nach (2) aus dem Experiment bestimmten Größen  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{Y}$ ,  $\tilde{Z}$ ,  $d_J$ ,  $d_{JK}$ ,  $d_K$ ,  $d_{WJ}$ ,  $d_{WK}$  davon abhängen, in welcher Weise die Zuordnung des Hauptachsensystems ( $x, y, z$ ) zum Hauptachsensystem ( $a, b, c$ ), d. h. welche Darstellung der Vierergruppe gewählt wird. Andererseits ist klar, daß die Information, die das Spektrum liefert, unabhängig ist von der Wahl der Darstellung. Daher müssen sich die Konstanten, die für eine bestimmte Darstellung gewonnen wurden, in eine andere Darstellung umrechnen lassen.

Die gesuchte Transformation erhält man für die  $\Delta$ -Konstanten auf einfache Weise, indem man in (5) ( $x, y, z$ ) einmal durch ( $b, c, a$ ) ersetzt (I<sup>r</sup>-Darstellung) und einmal durch ( $a, b, c$ ) (III<sup>r</sup>-Darstellung). Ver-

<sup>2</sup> E. B. WILSON JR. u. J. B. HOWARD, J. Chem. Phys. 4, 260 [1936].

<sup>3</sup> D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 21, 1229 [1953].

<sup>4</sup> J. K. G. WATSON, J. Chem. Phys. 45, 1360 [1966]; 46, 1935 [1967].

gleichet man die entsprechenden Ausdrücke für  $\tau'_{aaaa}$ ,  $\tau'_{bbbb}$ ,  $\tau'_{cccc}$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , so erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta J^I &= \Delta J^I + \frac{1}{2} \Delta J_K^I + \frac{1}{2} \Delta K^I - \delta J^I, \\ \Delta J_K^I &= -\frac{1}{2} \Delta J_K^I - \frac{3}{2} \Delta K^I + 3 \delta J^I, \\ \Delta K^I &= \Delta K^I, \\ \delta J^I &= -\frac{1}{4} \Delta J_K^I - \frac{1}{4} \Delta K^I - \frac{1}{2} \delta J^I, \\ \delta K^I &= \frac{1}{2} \frac{A-C}{B-C} \Delta K^I + \frac{A-B}{B-C} \delta K^I. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Umrechnung der effektiven Rotationskonstanten ist nicht so direkt möglich. Aus (3) erhält man die drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} \tilde{A}^I + \tilde{B}^I + \tilde{C}^I &= \tilde{A}^{III} + \tilde{B}^{III} + \tilde{C}^{III}, \\ \tilde{A}^I - 16 R_6^I &= \tilde{A}^{III} + 8 R_6^{III} (1 + \sigma^{III}), \\ \tilde{B}^I + 8 R_6^I (1 + \sigma^I) &= \tilde{B}^{III} + 8 R_6^{III} (1 - \sigma^{III}). \end{aligned}$$

Die Transformation gelingt mit Hilfe der beiden folgenden Gleichungen, die aus der Definition von  $R_6$  und  $\delta_K$  folgen:

$$\begin{aligned} R_6 &= -\frac{1}{8} \Delta J - \frac{1}{32} \tau'_{xyyy}, \\ 4 \sigma R_6 &= \delta J + \delta K + \frac{1}{8} (\tau'_{xxzz} - \tau'_{yyzz}). \end{aligned}$$

Unter Verwendung von (6) erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} \tilde{A}^I &= \tilde{A}^{III} - (\Delta K^I + 2 \delta K^I), \\ \tilde{B}^I &= \tilde{B}^{III} + \frac{A-C}{B-C} (\Delta K^I + 2 \delta K^I), \\ \tilde{C}^I &= \tilde{C}^{III} - \frac{A-B}{B-C} (\Delta K^I + 2 \delta K^I). \end{aligned} \quad (7)$$

Die entsprechenden Transformationsgleichungen für den Übergang von  $I^r$  zur  $III^r$ -Darstellung lauten:

$$\begin{aligned} \Delta J^I &= \Delta J^I + \frac{1}{2} \Delta J_K^I + \frac{1}{2} \Delta K^I + \delta J^I, \\ \Delta J_K^I &= -\frac{1}{2} \Delta J_K^I - \frac{3}{2} \Delta K^I - 3 \delta J^I, \\ \Delta K^I &= \Delta K^I, \\ \delta J^I &= \frac{1}{4} \Delta J_K^I + \frac{1}{4} \Delta K^I - \frac{1}{2} \delta J^I, \\ \delta K^I &= -\frac{1}{2} \frac{A-C}{A-B} \Delta K^I + \frac{B-C}{A-B} \delta K^I, \end{aligned} \quad (6'), (7')$$

$$\tilde{A}^{III} = \tilde{A}^I - \frac{B-C}{A-B} (\Delta K^I - 2 \delta K^I),$$

$$\tilde{B}^{III} = \tilde{B}^I + \frac{A-C}{A-B} (\Delta K^I - 2 \delta K^I),$$

$$\tilde{C}^{III} = \tilde{C}^I - (\Delta K^I - 2 \delta K^I).$$

In den Transformationsgleichungen für  $\delta_K$  und  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$  treten die im allgemeinen unbekannten ungestörten Rotationskonstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  auf. Für praktische Rechnungen bedeutet dies jedoch keine wesentliche Schwierigkeit, da man in guter Näherung setzen kann:

$$(A-C)/(B-C) \approx (\tilde{A}-\tilde{C})/(\tilde{B}-\tilde{C}) \quad \text{usw.}$$

Abschließend wurden die Transformationsgleichungen (6) und (7) am Beispiel von Dimethylsulfoxyd (DMSO) und Dimethylsulfid (DMS) numerisch überprüft. Dabei ergab sich bei DMS Übereinstimmung von besser als 1%. Als interessanter erwiesen sich die Ergebnisse für DMSO. Es wurde dabei das von DREIZLER und DENDL<sup>5</sup> veröffentlichte Linienmaterial benutzt. Eine genaue Durchsicht der numerischen Ergebnisse zeigte zunächst, daß in allen spektroskopischen Serien (z. B.  $J_{J,1}-J_{J-1,2}$ ) eine restliche Gesetzmäßigkeit in der Differenz  $\delta\nu = \nu_{\text{berechnet}} - \nu_{\text{gemessen}}$  bestehen bleibt. Diese restliche Gesetzmäßigkeit ist wohl darauf zurückzuführen, daß für DMSO die Störungsrechnung 1. Ordnung nicht mehr ausreicht (siehe auch<sup>6</sup>). Die Gesetzmäßigkeit ermöglichte jedoch die Aufklärung von vier Irrtümern bei der Auswertung der Frequenzmessungen, obwohl die Frequenzabweichungen z. Tl. nur 100 kHz betragen. In den Frequenzangaben in<sup>5</sup> sind folgende Übergänge zu korrigieren:

$$\begin{array}{ll} 19_{19,0} - 19_{18,1} & 19.269\,507 \text{ GHz}, \\ 9_{9,1} - 9_{8,2} & 11.186\,985 \text{ GHz}, \\ 6_{5,1} - 6_{4,2} & 7.274\,020 \text{ GHz}, \\ 5_{4,1} - 5_{3,2} & 7.488\,320 \text{ GHz}. \end{array}$$

Unsicher erscheint die Zuordnung des Überganges  $27_{25,2} - 27_{24,3}$ ; nimmt man diesen Übergang aus den

Tab. 1. Ergebnisse einer Zentrifugalanalyse von DMSO mit 100 Linien in  $I^r$ - und  $III^r$ -Darstellung. Rotationskonstanten in GHz, Zentrifugalparameter in kHz. In Klammern stehen die Standardfehler in Einheiten der letzten angegebenen Stelle. Redheffer-Fehler: siehe<sup>5</sup>.  $\sigma$  ist die Standardabweichung der Frequenzen in kHz.

	$I^r$		$III^r$
$(\tilde{A} + \tilde{C})/2$	5.627680 (12)		5.627634 (15)
$(\tilde{A} - \tilde{C})/2$	1.4088992 (29)		1.4088571 (35)
$\tilde{\kappa}$	0.91075289 (44)		0.91088032 (62)
$d_J$	— 8.45 (59)		44.40 (74)
$d_{JK}$	— 16.10 (21)		10581.15 (87)
$d_K$	3.953 (34)		— 4184.5 (18)
$d_{WJ}$	2.281 (87)		— 5.353 (16)
$d_{WK}$	1.59 (18)		— 1521.14 (65)
$\tau'_{aaaa}$	— 26.6		— 26.9
$\tau'_{bbbb}$	— 29.3		— 29.6
$\tau'_{cccc}$	— 4.7		— 4.5
$\tau_1$	— 35.4		— 36.5
$\tau_2/(A+B+C)$	— 10.7		— 11.1
Redheffer-Fehler	4.188/—4		2.192/—5
Determinante	2.154/—10		5.190/—8
$\sigma$	83		103

<sup>5</sup> H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. **20a**, 30 [1965].

<sup>6</sup> H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **21a**, 1719 [1966].

Rechnungen heraus und berechnet seine Frequenz anschließend mit den so erhaltenen Rotationskonstanten und Zentrifugalparametern, so bleibt eine Differenz von mehr als 2 MHz. Daher wurde dieser Übergang bei der hier angegebenen Zentrifugalanalyse nicht mitbenutzt. Zusammen mit den vier oben angegebenen

Tab. 2. Umrechnung der Rotationskonstanten und  $\Delta$ -Konstanten nach (6) und (7). Spalten 1 und 3 enthalten die aus Tab. 1 folgenden Werte, Spalten 2 und 4 die in die andere Darstellung transformierten Werte.

	Ir	IIIr $\rightarrow$ Ir	IIIr	Ir $\rightarrow$ IIIr
$\tilde{A}$	7.036579	7.036580	7.036491	7.036490
$\tilde{B}$	6.910839	6.910840	6.910934	6.910932
$\tilde{C}$	4.218781	4.218781	4.218777	4.218777
$\Delta_J$	4.25	4.27	7.07	6.98
$\Delta_{JK}$	-3.89	-3.67	-12.08	-12.10
$\Delta_K$	6.29	6.13	6.13	6.29
$\delta_J$	1.54	1.57	-0.17	-0.17
$\delta_K$	1.07	0.98	-47.75	-47.60

Frequenzkorrekturen ist dies der Grund für die geringfügige Abweichung gegenüber der Zentrifugalanalyse von DREIZLER<sup>6</sup>.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Zentrifugalanalyse angegeben; Tab. 2 enthält die Ergebnisse der Transformation nach (6) und (7).

Aus Tab. 2 entnimmt man, daß die Transformationsgleichungen auch für DMSO recht gut erfüllt sind: die maximale Abweichung beträgt etwa 9%. Die Abweichungen sind wohl zum Teil auf numerische Effekte zurückzuführen. Einmal kann die Anpassungsrechnung nur mit unterschiedlicher Genauigkeit für die beiden Darstellungen durchgeführt werden: dies zeigt sich z. B. an der größeren relativen Genauigkeit der berechneten Zentrifugalparameter in der IIIr-Darstellung sowie an der größeren Determinante des Normalgleichungssystems und den geringeren Korrelationen. Zum anderen ist der Übergang von den d-Konstanten zu den  $\Delta$ -Konstanten in der IIIr-Darstellung mit großem Stellenverlust verbunden; insofern wirkt sich die größere relative Genauigkeit bei sekundären Größen nicht aus. Dies zeigt sich auch bei den mitangegebenen  $\tau$ -Konstanten. Schließlich kann man die schlechtere Übereinstimmung als weiteren Hinweis dafür ansehen, daß die verwendete Störungsrechnung nicht mehr ausreichend ist.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. ZEIL, der die Anregung zu dieser Untersuchung gegeben hat. Herrn Prof. H. DREIZLER danke ich für die Unterstützung bei der Korrektur der Frequenzangaben und für Diskussionen. Die numerischen Rechnungen wurden an der IBM/360-65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

### Thermodynamics of the System Ruthenium – Oxygen. Determination of the Free Energy of Formation of RuO<sub>2</sub> by Means of emf Measurements

S. PIZZINI and L. ROSSI

Istituto di Elettrochimica e Metallurgia dell'Università  
Milano, Italy

(Z. Naturforsch. **26 a**, 177–179 [1971]; received 28 October 1970)

SCHÄFER in his paper<sup>1</sup> on the thermodynamics of the system ruthenium-oxygen described and discussed the preparation and the thermodynamic properties of RuO<sub>2</sub>. The thermogravimetric method, the glowing filament and a direct manometric method were used throughout for carrying out the determination of the dissociation pressure.

Due to the use of these methods, which require relatively high pressures to be measured, in order to obtain reasonable reliability, a temperature interval has been chosen, which roughly ranges between 900 and 1250 °C. In this paper results are presented of an investigation carried out by measuring the emf of the

galvanic chain



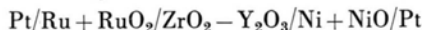
which allows the determination of the dissociation pressure of RuO<sub>2</sub> at temperatures as low as 450 °C.

#### Experimental

RuO<sub>2</sub> single crystals have been prepared by the method of SCHÄFER<sup>1</sup>, consisting of the oxidation at  $p_{\text{O}_2} = 1$  atm, under a continuous gas flow, of Ru metal in an horizontal silica tube inside a furnace held at 1200 °C.

The smallest crystals were collected, crushed and milled together with Ru metal (1 : 1 in weight), pressed in a steel dye and sintered at 1000 °C under argon.

As preliminary results showed that the emf of a cell like the following one



shifts with the time unless the compartements are separated by a gas tight diaphragm, measurements have been carried out on the cell shown in Fig. 1.

A new type of metal to zirconia seal was used<sup>2</sup> which avoids the use of very long tubes or the use of

Reprints request to Dr. S. PIZZINI, Istituto di Elettrochimica e Metallurgia dell'Università, via G. Venezian 21, I-20 133 Milano, Italy.

<sup>1</sup> H. SCHÄFER, G. SCHNEIDERREIT, and W. GERHARD; Z. Anal. allg. Chem. **319**, 327 [1963].

<sup>2</sup> S. PIZZINI, A. BONOMI, and P. COLOMBO, J. Phys. E: Sci. Instrum. **3**, 832 [1970].

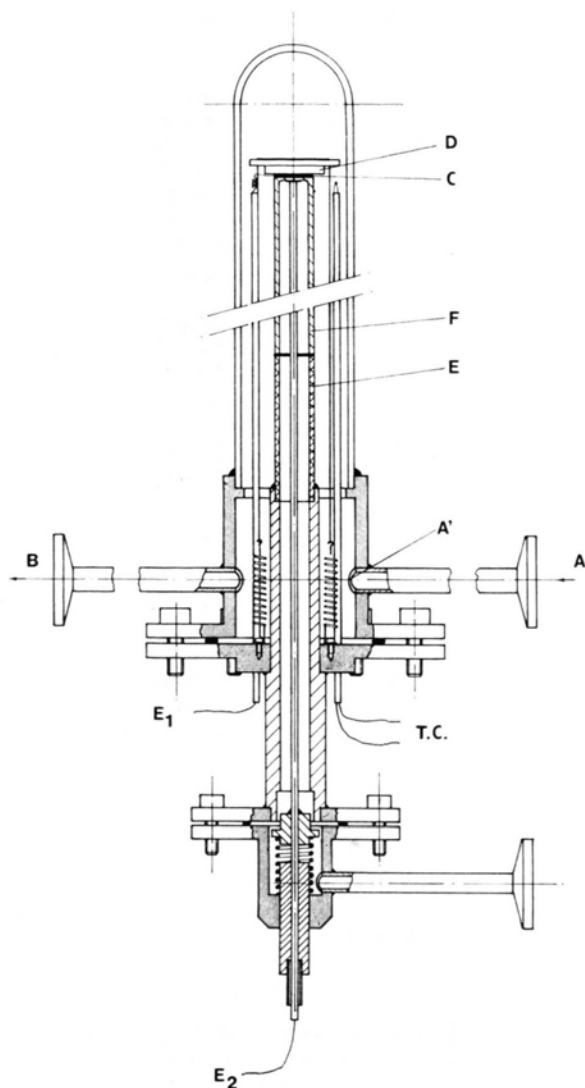


Fig. 1. Section of the cell used for emf measurements. A: inlet port for inert gas (inside the cell—A'—a silica glass tube, which reaches the top of the cell, is fixed with epoxy resin and serves for circulating gas); B: gas outlet; C: Ru+RuO<sub>2</sub> pellet (the Pt disc for contact is also indicated); D: Corundum disc for insulation; E: VAC 511 (Fe—Ni alloy) tube; F: ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 wt %) tube; T.C.: Thermocouple; E<sub>1</sub>—E<sub>2</sub>: Cell terminals.

viscous seals<sup>3</sup>. As the second electrode an oxygen electrode was chosen, consisting of a Pt disc loaded with the spring shown in Fig. 1 on the bottom of the cell.

Oxygen gas or air flows through the tube containing the oxygen electrode, whereas the Ru—RuO<sub>2</sub> electrode is maintained in a static nitrogen atmosphere.

<sup>3</sup> H. SCHMALZRIED and H. G. SOCKEL, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 745 [1968].

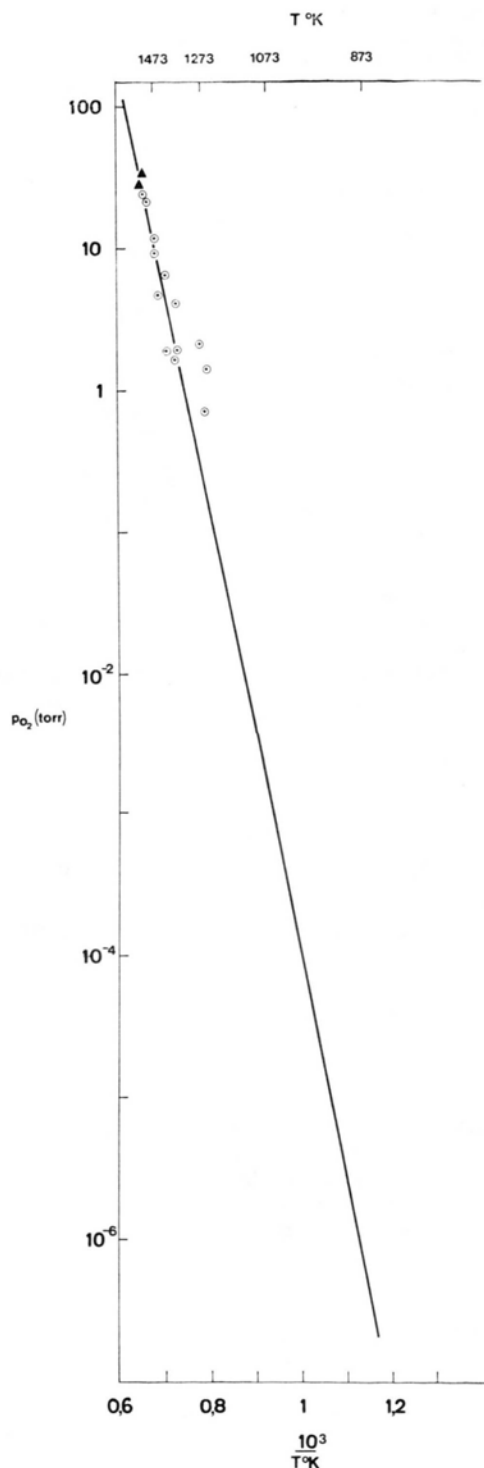


Fig. 3. Plot of the dissociation pressure of RuO<sub>2</sub> as a function of the temperature. ▲ and ○ SCHÄFER results<sup>1</sup>; ▲ thermogravimetric measurements; ○ manometric measurements.

The outside wall of the silica glass tube which contains the cell was normally covered with a thin film of Pt, obtained by decomposing a Pt paste painted on the wall of the tube and annealing at temperatures higher than 900 °C, in order to obtain diffusion of the Pt into the silica glass.

This layer has been proved successful for avoiding stray voltage effects, especially at the lowest temperatures when the impedance of the system is rather high.

### Results

A emf vs. temperature plot for the cell



is reported in Fig. 2.

Emf values of separate runs, carried out with different pellets of Ru + RuO<sub>2</sub> have been used for obtaining the emf dependance on the temperature with the last square method. The equation obtained is the following ( $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  in the reference compartment)

$$E(\text{mV}) = (795.3 \pm 3.7) - (0.435 \pm 0.005) T$$

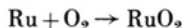
from which the equation for the partial pressure of oxygen

$$\log p(\text{atm}) = (9.177 \pm 0.1) - (16061.1 \pm 74.7)/T$$

is obtained.

Our present results are plotted as a solid line in Fig. 3 where also the Schäfer results are reported to show the excellent fit in the overlapping region.

From the emf values the standard free enthalpy values for the reaction



are obtained which are described by the equation

$$\Delta G^\circ_f = -(73.35 \pm 0.35) + (41.88 \pm 0.46) T \text{ (kcal/mole)}.$$

From these, the corresponding enthalpy values are

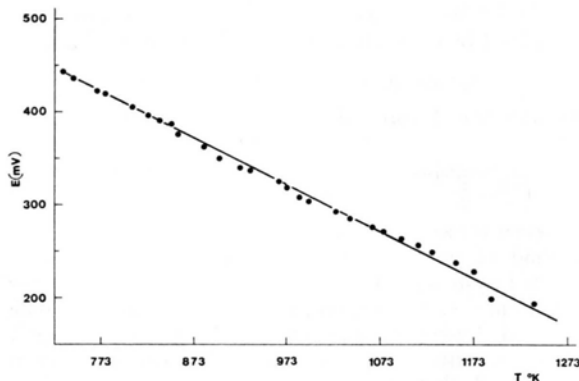


Fig. 2. Plot of the experimental emf values of the cell Pt/Ru + RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (0.21 atm)/Pt as a function of the temperature.

derived

$$\Delta H^\circ = -73.36 \text{ kcal/mole},$$

$$\Delta S^\circ = -41.88 \text{ e. u.}$$

This  $\Delta H$  value agrees within 2 kcal with the corresponding literature values

$$\Delta H^\circ_{f(298)} = -71.1_7 \text{ kcal/mole}^1; \quad -73 \pm 1^4;$$

$$-72.2 \pm 2^5$$

and practically corresponds with the calorimetric value ( $-73 \pm 1 \text{ kcal/mole}$ )<sup>4</sup>. Also the fit with the  $\Delta S_{298}$  ( $=41.4 \text{ e. u.}^1$ ) value is rather good.

### Acknowledgements

The authors are greatly indebted to Mr. P. COLOMBO for his skill assistance and for having greatly improved the original cell design.

<sup>4</sup> S. A. SHCHUKAREW and A. N. RYABOV, Russ. J. Inorg. Chem. (engl.) 5, 941 [1960].

<sup>5</sup> W. E. BELL and M. TAGANI, J. Phys. Chem. 67, 2432 [1963].