

ZUR THERMOCHEMIE DER TRITHIOKARBONATE*

G. GATTOW

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen, Deutschland

Kürzlich konnte durch Bestimmung der Dampfdrucke von Zn, Se und Te gezeigt werden¹, daß das modifizierte Verfahren zur Messung von Dampfdrücken nach Baur und Brunner² allgemein anwendbar ist und größenordnungsmäßig gleich genau zu sein scheint wie die bisher bekannten Verfahren.

Dieses statische Verfahren beruht auf der Ermittlung des Siedepunktes einer Substanz bei vorgegebenem Druck. Das Füllgas des Verdampfungsgefäßes, das die Substanz enthält, ist durch einen Quecksilber-Tropfen, der sich in einer horizontalen Glaskapillare (mit eingätzter mm-Strichteilung) befindet, von einem großen Vorratsvolumen abgetrennt (nähere Einzelheiten siehe¹). Bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung bewegt sich der Hg-Tropfen nur sehr wenig (entsprechend der thermischen Ausdehnung des Füllgases), bis die Siedetemperatur unter dem vorgegebenen Druck erreicht ist, worauf der Tropfen mit einer ziemlich schnellen, aber konstanten Bewegung antwortet. Zur Auswertung der Versuche wird die Lage des Hg-Tropfens (in Skalenteile) gegen die jeweilige Temperatur aufgetragen; die Siedetemperatur wird graphisch ermittelt (*Abb. 1*).

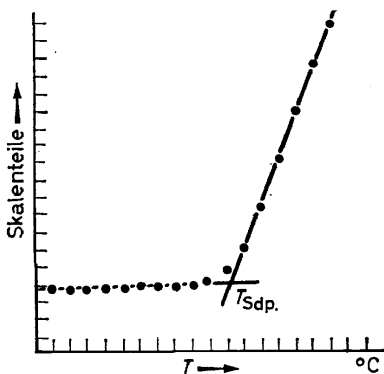
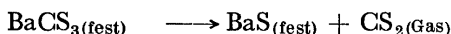
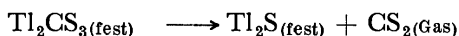
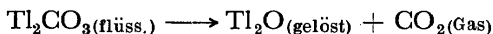


Abb. 1. Lage des Hg-Tropfens mit steigender Temperatur

Die Methode ist sowohl für tiefere³ (30°C) als auch für hohe Temperaturen⁴ (1300°C) und im Druckbereich zwischen etwa 5 und 150 mm Hg anwendbar; sie liefert reproduzierbare Ergebnisse, sofern die Aufheizgeschwindigkeit nicht 5,5°C/min überschreitet. Die benötigte Substanzmenge ist von Substanz zu Substanz verschieden und beträgt *ca.* 100 bis 500 mg; Dauer einer Messung: *ca.* 30 min.

* Bestimmung von Dissoziationsdrücken nach dem Verfahren von Baur und Brunner².

Untersuchungen an Tl_2CO_3 zeigten, daß diese Methode universell für die Ermittlung von Dissoziationsdrücken anwendbar ist. Neben Tl_2CO_3 wurden die Dissoziationsdrücke von Tl_2CS_3 und BaCS_3 bestimmt, nachdem thermogravimetrisch der Zersetzungsmechanismus und durch isobaren Abbau die Gleichgewichtseinstellung der Systeme gesichert werden konnte:



Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsdrücke wurden die freien Reaktionsenergien, die Bildungswärmen und Normalentropien dieser Verbindungen errechnet; die dafür notwendigen Daten wurden, soweit keine neueren Werte bekannt sind, dem Tabellenwerk von Kubaschewski und Evans⁵ entnommen. Die Normalentropien von Tl_2O , Tl_2S und BaS wurden nach Latimer⁶ und Turkdogan⁷ berechnet und gemittelt (Tl_2O : $33,6 \pm 1,5$; Tl_2S : $39,0 \pm 0,5$; BaS : $21,5 \pm 1,0 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$).

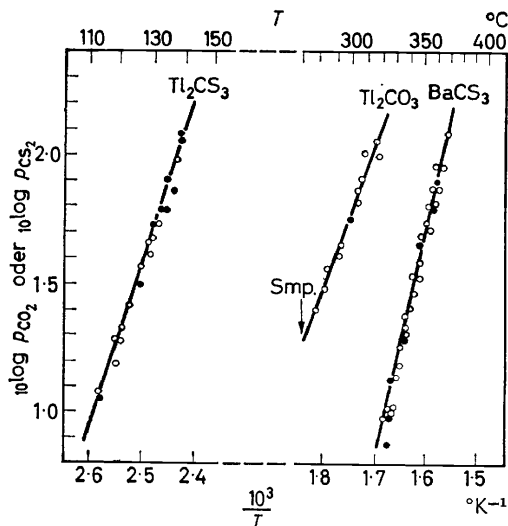


Abb. 2. Dissoziationsdrücke von Tl_2CO_3 , Tl_2CS_3 und BaCS_3 : \circ Füllgas: N_2 ; \bullet Füllgas: CO_2 bzw. CS_2

Zusammengefaßt ergeben sich für die Dissoziationsdrücke (in mm Hg)

$$10 \log p = - \frac{10^3 A}{T} + B$$

(Abb. 2), für die Reaktionswärmen ΔH_R , Reaktionsentropien ΔS_R , freie Energien $\Delta G = \Delta H_R - T\Delta S_R$ der Zersetzungsreaktionen im gemessenen Temperaturbereich und für die Bildungswärmen $\Delta H_{B298^\circ\text{K}}$ und Normalentropien $S_{298^\circ\text{K}}$ der festen Verbindungen die in *Tabelle 1* aufgeführten Werte.

ZUR THERMOCHEMIE DER TRITHIOKARBONATE

Die Messungen werden auf weitere Karbonate und Trithiokarbonate ausgedehnt.

Tabelle 1. Thermochemische Daten von Tl_2CO_3 , Tl_2CS_3 und $BaCS_3$

| | Tl_2CO_3 | Tl_2CS_3 | $BaCS_3$ |
|---|--------------------|------------------|------------------|
| Aufheizgeschwindigkeit ($^{\circ}C/min$) | $3,0 \pm 0,5$ | $3,0 \pm 0,5$ | $4,0 \pm 0,5$ |
| Füllgas | CO_2, N_2 | CS_2, N_2 | CS_2, N_2 |
| Anzahl der Messpunkte | 12 | 21 | 32 |
| Temperaturbereich ($^{\circ}C$) | 275–320 | 110–145 | 320–360 |
| A | 5,934 | 6,061 | 9,876 |
| B | 12,136 | 16,689 | 17,506 |
| ΔH_R (kcal/Mol) | $27,1_4 \pm 0,7$ | $27,7_2 \pm 0,7$ | $45,2 \pm 1,5$ |
| ΔS_R (cal $^{\circ}C^{-1}$ Mol $^{-1}$) | $42,3 \pm 1,2$ | $63,2 \pm 1,3$ | $66,9 \pm 2,0$ |
| $\Delta H_{B298^{\circ}K}$ (kcal/Mol) | $-168,1 \pm 1,7^*$ | $-21,0 \pm 2,0$ | $-130,1 \pm 3,0$ |
| $\Delta S_{298^{\circ}K}$ (cal $^{\circ}C^{-1}$ Mol $^{-1}$) | $34,3 \pm 3,0$ | $32,6 \pm 3,0$ | $11,2 \pm 5,0$ |

* Aus E.M.K.-Messungen erhielt Saegusa⁸ einen Wert von $-167,2$ kcal/Mol.

Literatur

- ¹ G. Gattow und A. Schneider. *Angew. Chem.*, **71**, 189 (1959)
- ² E. Baur und R. Brunner. *Helv. Chim. Acta*, **17**, 958 (1934)
- ³ G. Gattow. *Naturwissenschaften*, **46**, 72 (1959)
- ⁴ G. Gattow und A. Schneider. *Angew. Chem.*, **68**, 520 (1956)
- ⁵ O. Kubaschewski und E. Ll. Evans. *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London (1956)
- ⁶ W. M. Latimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1480 (1951)
- ⁷ E. T. Turkdogan. *J. Appl. Chem. (London)*, **5**, 101 (1955)
- ⁸ F. Saegusa. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **71**, 136 (1950)