

## Orientierende Berechnung der Bildungswärmen von Aluminium(I,II)-chalkogeniden\*

Von Dr. G. GATTOW

Anorganisch-chemisches und Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen

Da von den Chalkogen-Verbindungen des niederwertigen Aluminiums lediglich die Bildungswärmen von  $\text{Al}_2\text{O}(\text{Gas})^1$ ,  $\text{Al}_2\text{Se}(\text{Gas})^2$  und  $\text{AlO}(\text{Gas})^3$  experimentell bestimmt worden sind<sup>4)</sup> und eine sichere Extrapolation der Daten der übrigen Chalkogenide nicht möglich ist, haben wir die Bildungswärmen von festen und gasförmigen Chalkogen-Verbindungen mit +1- bis +3-wertigem Aluminium bei 298 °K näherungsweise berechnet.

Die Berechnung der Bildungswärmen  $-\Delta H_B$  von festen, kristallisierten Aluminiumchalkogeniden erfolgte nach dem Born-Haberschen Kreisprozeß: Für die Sublimationsenergie und die Ionisierungsenthalpie des Aluminiums und für die Elektronenaffinitäten und die Bildungswärmen der einatomigen Gase der Chalkogene verwendeten wir die neuesten, kritisch gesichteten Literatur-Werte<sup>5)</sup>. Die elektrostatische Gitterenergie  $\mathcal{O}_{el}$  wurde nach dem Ansatz von M. Born und A. Landé<sup>6</sup> unter Verwendung der Abstoßungsexponenten von L. Pauling<sup>7</sup>) berechnet. Die Ionenradien des +1- und +2-wertigen Aluminiums ermittelten wir nach L. Pauling<sup>8</sup>); die Madelung-Konstante des Gitters für die entspr. hypothetischen Strukturtypen (erhalten aus den Radienquotienten) entnahmen wir der Arbeit von J. Sherman<sup>9</sup>). Um den homöopolaren Bindungsanteil und die Ionendeformation zu berücksichtigen, muß die elektrostatische Gitterenergie  $\mathcal{O}_{el}$  noch mit einem Korrekturglied  $\mathcal{O}_C$  versehen werden. Dieses Glied erhält man aus der Differenz zwischen der Gitterenergie  $\mathcal{O}_{Kr}$  (errechnet aus dem Kreisprozeß) und der rein elektrostatischen Gitterenergie  $\mathcal{O}_{el}$  von analogen Chalkogen-Verbindungen derselben Wertigkeit, wie sie die entsprechenden Al-Verbindungen besitzen. Eine solche Berechnung ist erlaubt, sofern die Chalkogen-Verbindungen isovalenzelektronisch zu den entsprechenden Al-Verbindungen sind und denselben Bornschen Abstoßungsexponenten<sup>7</sup>) haben. — In der Tabelle 1 (vgl. Bild 1) sind die berechneten Bildungswärmen  $-\Delta H_B$  der kristallisierten Aluminium(I, II)-chalkogenide<sup>10</sup>)

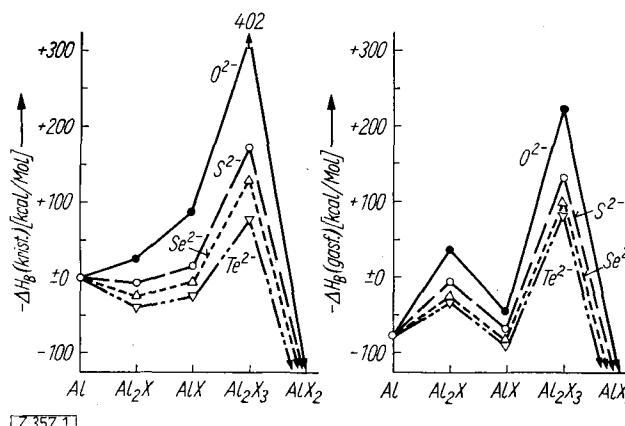


Bild 1

Bildungswärmen kristallisierter und gasförmiger Aluminium(I-IV)-chalkogenide

wiedergegeben; die Schwankungsbreite der Werte beträgt maximal  $\pm 50$  kcal/Mol ( $d$  = Schwerpunktsabstand;  $\mathcal{O}_{el}$  = elektrostatische Gitterenergie;  $\mathcal{O}_C$  = Korrekturglied).

\* ) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird.

<sup>1)</sup> L. Brewer u. A. W. Searcy, J. Amer. chem. Soc. 73, 5308 [1950], R. F. Porter, P. Schissel u. M. G. Inghram, J. chem. Physics 23, 339 [1955].

<sup>2)</sup> Vgl. vorsteh. Mitteilung G. Gattow u. A. Schneider, diese Ztschr. 68, 520 [1956].

<sup>3)</sup> G. Herzberg: „Molecular Spectra and Molecular Structure I“, New York 1950.

<sup>4)</sup> Außerdem sind die Bildungswärmen der festen Aluminium(III)-chalkogenide bekannt; vgl. A. Schneider u. G. Gattow, Z. anorgan. allg. Chem. 277, 41, 49 [1954].

<sup>5)</sup> Näheres G. Gattow, Dissertation Göttingen 1956.

<sup>6)</sup> M. Born u. A. Landé, Verh. dtsch. Physik. Ges. 20, 202, 210 [1918]; 21, 533 [1919].

<sup>7)</sup> L. Pauling, Z. Kristallogr. 67, 377 [1928].

<sup>8)</sup> L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 49, 765 [1927].

<sup>9)</sup> J. Sherman, Chem. Rev. 17, 93 [1932].

<sup>10)</sup> Auf eine Wiedergabe der berechneten Werte für die  $\text{Al}^{4+}$ -Chalkogenide wird hier verzichtet, da diese erwartungsgemäß stark endotherm sind<sup>5)</sup>; vgl. Bild 1.

|                              | d<br>(Å) | $\mathcal{O}_{el}$<br>(kcal/Mol) | $\mathcal{O}_C$<br>(kcal/Mol) | $-\Delta H_B$<br>(kcal/Mol) |
|------------------------------|----------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}$ .....  | 2,12     | 657                              | + 13                          | + 25                        |
| $\text{Al}_2\text{S}$ .....  | 2,58     | 567                              | - 1                           | - 7                         |
| $\text{Al}_2\text{Se}$ ..... | 2,72     | 544                              | + 10                          | - 23                        |
| $\text{Al}_2\text{Te}$ ..... | 2,96     | 506                              | + 27                          | - 37                        |
| $\text{AlO}$ .....           | 1,86     | 1004                             | - 50                          | + 88                        |
| $\text{AlS}$ .....           | 2,28     | 837                              | - 27                          | + 16                        |
| $\text{AlSe}$ .....          | 2,40     | 802                              | - 13                          | - 6                         |
| $\text{AlTe}$ .....          | 2,62     | 744                              | + 25                          | - 22                        |

Tabelle 1

Bildungswärmen der kristallisierten Aluminium(I, II)-chalkogenide

Die Bildungswärmen der gasförmigen Verbindungen wurden, analog den Kristallen, aus dem Kreisprozeß erhalten, wobei jedoch an Stelle der Gitterenergie die Molekulenergie verwendet werden muß, welche beim Zusammentreten der gasförmigen Ionen zur Gasmolekel frei wird. Die Molekulenergie  $U_{el}$  wurde elektrostatisch unter der vereinfachten Annahme des Vorliegens gestreckter Moleküle in monomerer Form berechnet. Für die Berechnung des Schwerpunktsabstandes verwenden wir die Stabilitätsquotiententheorie von R. T. Sanderson<sup>11</sup>), woraus für den effektiven Radius  $r_a$  des Atoms a in der gasförmigen Molekel die Gleichung:

$$r_a = \left( \frac{Z}{4/3 \pi \cdot SR_M \cdot \Theta_i} \right)^{1/3}$$

folgt ( $Z$  = Anzahl der Elektronen des Atoms a;  $SR_M$  = geometrisches Mittel der Stabilitätsquotienten  $SR$  aller Atome in der Molekel;  $\Theta_i$  = Hypothetische Elektronendichte zu der Elektronenzahl  $Z$ ). Da das Vorliegen gestreckter Moleküle vorausgesetzt und rein elektrostatisch gerechnet wurde und eine Polarisierbarkeit der Chalkogene unberücksichtigt blieb, müssen für die Molekulenergien Korrekturglieder  $U_C$  angebracht werden. Diese Glieder erhält man aus dem Kreisprozeß, wenn man für die Bildungswärmen die experimentell bestimmten Werte für  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{Se}$  und  $\text{AlO}$  einsetzt und die Molekulenergien elektrostatisch unter Verwendung der Abstandsdaten nach R. T. Sanderson<sup>11</sup>) berechnet; die Korrekturglieder der übrigen Aluminiumchalkogenide lassen sich grafisch ermitteln<sup>5</sup>). — Der Tabelle 2 (vgl. Bild 1) sind die berechneten Bildungswärmen  $-\Delta H_B$  der gasförmigen Aluminium(I-III)

|                                | d<br>(Å) | $U_{el}$<br>(kcal/Mol) | $U_C$<br>(kcal/Mol) | $-\Delta H_B$<br>(kcal/Mol) |
|--------------------------------|----------|------------------------|---------------------|-----------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}$ .....    | 1,97     | 591                    | + 94                | + 40 <sup>12</sup>          |
| $\text{Al}_2\text{S}$ .....    | 2,29     | 508                    | + 60                | - 5                         |
| $\text{Al}_2\text{Se}$ .....   | 2,46     | 473                    | + 76                | - 25                        |
| $\text{Al}_2\text{Te}$ .....   | 2,65     | 439                    | + 98                | - 33                        |
| $\text{AlO}$ .....             | 1,86     | 716                    | + 104               | - 46                        |
| $\text{AlS}$ .....             | 2,19     | 608                    | + 120               | - 66                        |
| $\text{AlSe}$ .....            | 2,35     | 568                    | + 144               | - 83                        |
| $\text{AlTe}$ .....            | 2,56     | 520                    | + 180               | - 91                        |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....  | 1,80     | 3420                   | + 69                | + 226                       |
| $\text{Al}_2\text{S}_3$ .....  | 2,15     | 2971                   | + 307               | + 133                       |
| $\text{Al}_2\text{Se}_3$ ..... | 2,30     | 2676                   | + 473               | + 100                       |
| $\text{Al}_2\text{Te}_3$ ..... | 2,51     | 2450                   | + 675               | + 87                        |

Tabelle 2

Bildungswärmen der gasförmigen Aluminium(I-III)-chalkogenide

chalkogenide<sup>10</sup>) zu entnehmen; die durchschnittliche Fehlerbreite beträgt  $\pm 10$  bis  $\pm 20$  kcal/Mol und ist somit geringer als die der kristallisierten Verbindungen, da bei den gasförmigen Verbindungen die Rechengrößen den experimentellen Daten angeschlossen wurden ( $d$  = Schwerpunktsabstand;  $U_{el}$  = elektrostatisch berechnete Molekulenergie;  $U_C$  = Korrekturglied).

Prof. Dr. J. Zemann und Prof. Dr. A. Schneider danke ich für wertvolle Diskussionen.

Eingegangen am 20. Juni 1956 [Z 357]

<sup>11)</sup> R. T. Sanderson, Science [Washington] 114, 670 [1951]; J. Amer. chem. Soc. 74, 272, 4792 [1952]; 75, 238 [1953]; vgl. R. Schrauzer, Naturwissenschaften 42, 43, 44, 438 [1955].

<sup>12)</sup> Aus dem Wert von L. Brewer u. A. W. Searcy<sup>1</sup>), bzw. R. F. Porter, P. Schissel u. M. G. Inghram<sup>1</sup>) ergibt sich als Mittelwert für 2  $\text{Al}$ fest +  $\frac{1}{2}$   $\text{O}_2$ Gas  $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}$ Gas:  $-\Delta H = 40 \pm 5$  kcal/Mol  $\text{Al}_2\text{O}$ Gas (293 °K).