

66. Zur Kenntnis der Entropiewerte in homologen Reihen
salzartiger fester Körper
von W. D. Treadwell und B. Mauderli.
(21. II. 44.)

Zur Berechnung chemischer Gleichgewichte steht ein umfangreiches Beobachtungsmaterial über Wärmetönungen zur Verfügung, während nur eine beschränkte Zahl von Entropiedaten vorhanden ist. Es besteht daher das Bedürfnis, von vielen chemischen Verbindungen zunächst einmal Näherungswerte der Entropie zu erhalten. Zur Lösung der gestellten Aufgabe schiene es vielleicht am nächstliegendsten, von den Formeln für die spez. Wärme fester Körper auszugehen und nach deren Abhängigkeit vom Gitterbau der betrachteten Salze zu fragen. Durch Bestimmung von:

$$\int_0^T \frac{c_v dT}{T}$$

müsste dann versucht werden, zu Näherungsformeln für die Entropie zu gelangen, in welchen eine gut bekannte Stoffeigenschaft der betrachteten Salze als unabhängige Variable auftritt. Hierzu müsste nun offenbar das Schwingungsspektrum der Atome des Körpers aus seinen elastischen Eigenschaften abgeleitet werden. Derartige Berechnungen hat *M. Blackman*¹⁾ mit einfachen Modellkörpern von Salzen durchgeführt. Hierbei zeigte es sich aber, dass schon mit dem einfachsten Modell eines kubischen Gitters diese Berechnungen äusserst kompliziert werden, so dass keine Hoffnung besteht, auf diesem Wege zu brauchbaren Näherungsformeln für die Entropie bestimmter Salze zu gelangen.

Viel aussichtsreicher ist der Weg über die Gasphase, indem wir näherungsweise die Entropie des Dampfes berechnen und von diesem Wert die Entropie der Kondensation zum Salz in Abzug bringen.

Dem Umstände entsprechend, dass die Entropie der Sublimation ebenso wie die Entropie der Verdampfung (*Trouton'sche Regel*) für Körper von ähnlicher Konstitution praktisch konstant ist, werden die Entropien der festen Körper weitgehend durch diejenigen Glieder der Entropieformeln des entsprechenden Dampfes bestimmt, in welchem das Molekulargewicht resp. die Konstitution des Körpers in der Form seines Trägheitsmomentes zum Ausdruck kommt. Auf diesem Wege hat *W. M. Latimer*²⁾, ausgehend von der Entropie eines Gases, nach der Gleichung:

$$S = 3/2 R \ln M + S_0' \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad 1)$$

¹⁾ Proc. Roy. Soc. [A] 148, 365 (1935).

²⁾ Am. Soc. 43, 818 (1921).

für einfach gebaute Salze die Näherungsformel:

$$S = 3/2 R \ln (M_A + M_K) + S_0' \quad \dots \dots \dots \quad 2)$$

vorgeschlagen.

Zur Ermittlung von S_0' in Gleichung (2) verwendet *Latimer* den gut bekannten Entropiewert von Kaliumchlorid $S_{KCl} = 19,70$ und setzt:

$$19,70 = 3/2 R \cdot \ln 35,45 + 3/2 R \cdot \ln 39,1 + 2 S_0' \quad \dots \dots \quad 3)$$

woraus sich $S_0' = -0,94$ ergibt. Nun kann Gleichung (2) nach dem Muster von (3) zur Berechnung unbekannter Entropiewerte verwendet werden.

*E. D. Eastman*¹⁾ weist darauf hin, dass die in *Latimer's* Formel vorkommende Konstante S_0' bei den verschiedenen Salzen merkliche Variationen aufweist. Er versucht, dieselben durch ein Zusatzglied von der Form $k \cdot \log M$ zu beseitigen, wobei k eine empirische Konstante und M das Molekulargewicht des Salzes darstellt.

Anknüpfend an die Überlegungen von *W. Schottky*²⁾ hat *H. Zeise*³⁾ eine zusammenhängende Darstellung der quantenstatistischen Berechnungen von Gasentropien mitgeteilt. Für die Entropie eines zweiatomigen, idealen Gases gilt nach *Zeise* die Gleichung:

$$S^0 = 2,303 R \left(7/2 \log T + 3/2 \log M + \log I_0 + \log \frac{Z_E \cdot Z_K}{s} + 38,335 \right) \quad \dots \quad 4)$$

Hierin bedeutet I_0 das Trägheitsmoment, Z_E die elektronische Zustandssumme, Z_K die Kernspin-Zustandssumme, s die Zahl der äquivalenten Orientierungsmöglichkeiten im Raum.

Z_E und Z_K sind durch folgende Beziehungen bestimmt:

$$Z_E = g_0^{(E)} = 4 + 2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}}, \text{ wobei } \Theta_E = \frac{h \cdot c \cdot \nu}{k} \quad \dots \dots \quad 5)$$

$$Z_K = (2 i_1 + 1) (2 i_2 + 1); \text{ für gleiche Kerne: } Z_K = (2 i_1 + 1)^2 \quad \dots \quad 6)$$

Durch den empirischen Ansatz von *Latimer* wird das erste, zweite und letzte Glied der theoretischen Gleichung (4) berücksichtigt. Das Glied mit dem Trägheitsmoment, $\log I_0$, liesse sich durch einen Zusatz von $2,303 R (\log A + \log K) + C'$ berücksichtigen. Zu wenig Beachtung erfährt noch der „Strukturfaktor“ des Salzes, der sich in einem deutlichen Gang der beiden Konstanten von *Latimer's* Gleichung bemerkbar macht. Die vorkommenden kleinen Änderungen der Konstanten S_0' von Gleichung (1) röhren wohl zum grössten Teil von den Unterschieden in der Entropie der Sublimation der betrachteten Salze her, die dann besonders gross sein dürften, wenn beträchtliche Unterschiede in der Dampftension der betrachteten Salze bestehen.

¹⁾ Am. Soc. 45, 80 (1923).

²⁾ Physikal. Z. 22, 1 (1921); siehe ferner *W. Schottky, H. Ulich und C. Wagner*, Thermodynamik, Berlin (1929), 252ff. ³⁾ Z. El. Ch. 39, 767 (1933).

Damit die genannten Schwankungen der Konstanten möglichst klein bleiben, muss man offenbar die empirischen Ansätze für die Entropie jeweils auf homologe Salzreihen beschränken. Es war somit zu erwarten, dass sich mit *Latimer's* Ansatz noch merklich genauere Entropiewerte berechnen lassen, wenn man auch im ersten Gliede von Gleichung (2) eine empirische Konstante einführt, die nur für eine homologe Salzreihe gelten soll. Beide Konstanten müssen dann jeweils aus zwei bekannten Gliedern einer Reihe ermittelt werden.

Wir setzen daher für die Entropie einer homologen Salzreihe:

$$S_{298} = a (\log K + \beta \cdot \log A) + b \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

wobei a und b charakteristische Konstanten dieser Reihe sind. K bedeutet das Molekulargewicht des Kations, A dasjenige des Anions, β ist ein Wertigkeitsfaktor. Bei gleicher Wertigkeit von Anion und Kation wird $\beta = 1$. Bei einem 2,1-Salz, wie z. B. den Erdalkalihalogeniden, setzen wir $\beta = 2$. Stehen drei Entropiewerte einer Reihe zur Verfügung, so könnte auch β empirisch bestimmt werden.

Um die Konstanten a und b für eine homologe Reihe zu bestimmen, müssen je zwei Entropiewerte gegeben sein, worauf die übrigen Entropien der Reihe mit Hilfe der Gleichung (7) unter Annahme des gewählten Wertes von β berechnet werden können.

In Fig. 1 sind die Entropiewerte von einigen homologen Reihen gegen die Summe der Logarithmen der Molgewichte von Anion und Kation im Sinne von Gleichung (7) aufgetragen. Wie man sieht, liegen die Entropiewerte der homologen Reihen mit nur geringen Abweichungen auf geraden Linien, welche durch ein charakteristisches Steigungsmass gekennzeichnet sind.

In Tabelle I sind die charakteristischen Konstanten der Entropiegeraden nach Gleichung (7) aufgeführt.

Tabelle I.
Konstanten der Entropiegeraden homologer Reihen nach Gleichung (7).

Homologe Reihe	a (Steigung)	b
CuJ—AgJ	17,703	- 46,354
Zn—Hg	17,422	- 22,412
NaF—KF	14,286	- 25,244
MgCO ₃ —BaCO ₃	13,333	- 25,852
CaSO ₄ —BaSO ₄	11,420	- 15,371
BeO—BaO	11,219	- 22,310
Be—Ba	9,855	- 5,849
B—Tl	9,687	- 7,811
NaCl—KCl	9,579	- 10,564
Li—Cs	9,394	- 0,109
NaBr—KBr	8,054	- 5,608
BeCl ₂ —BaCl ₂	7,550	+ 2,698
Cu—Au	6,920	- 4,041
NaJ—KJ	3,913	+ 8,965

Wie die obige Tabelle zeigt, verlaufen die Geraden von CuJ—AgJ und Zn—Hg am steilsten. Auffallend gross ist die Neigung der Geraden NaF—KF. Die hierfür eingetragenen Entropien aus den Tabellen von *H. Miething*¹⁾ sind aber vielleicht noch mit kleinen Fehlern behaftet. Insbesondere scheint die Entropie von Natriumfluorid $S_{\text{NaF}} = 12,4$ etwas zu niedrig zu sein.

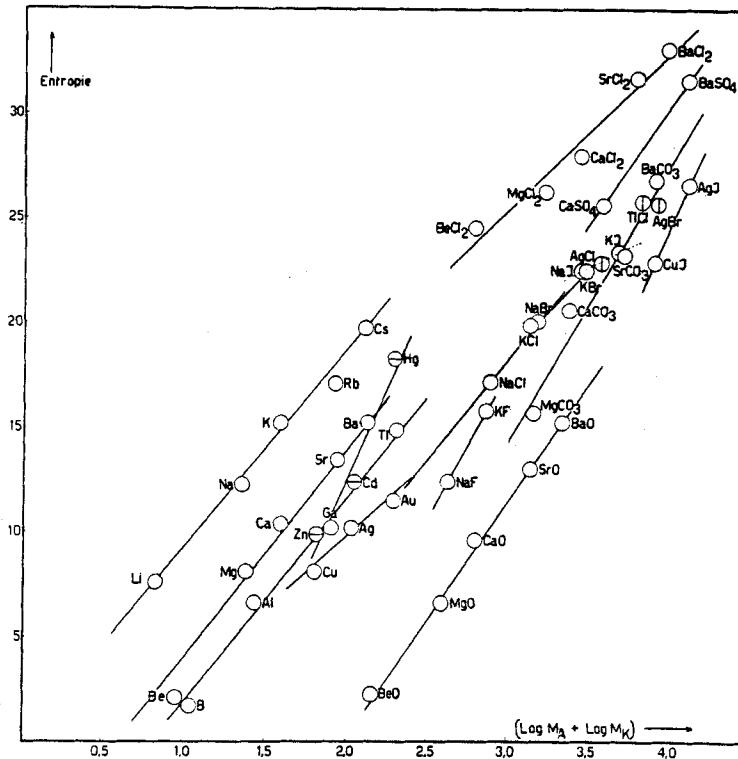


Fig. 1.

Dann folgen die Geraden der Erdalkalcarbonate, der Erdalkalisulfate und der Erdalkalioxyde. Die weiter folgenden Geraden zeigen eine merklich geringere Neigung: eine Gruppe mit ganz ähnlichen Neigungen bilden $\text{Be}-\text{Ba}$, $\text{B}-\text{Tl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{Li}-\text{Cs}$.

Deutlich flacher verlaufen die Geraden von $\text{NaBr} - \text{KBr}$, $\text{BeCl}_2 - \text{BaCl}_2$ und $\text{Cu} - \text{Au}$. Die gestrichelte Linie, welche die Entropiewerte von NaJ und KJ verbindet, verläuft offensichtlich zu flach und scheint darauf hinzudeuten, dass der von *Latimer*²⁾ berechnete Entropiewert von KJ merklich zu niedrig ist.

Die Entropiewerte der Erdalkalichloride wurden aus den betreffenden Temperaturkoeffizienten der E.M.K.-Werte der Erdalkalichlorid-Ketten unter Zuziehung der bekannten Entropien der Erdalkalimetalle und des Chlors berechnet. Die übrigen Daten stammen aus den Zusammenstellungen von *H. Ulich*³⁾ und *K. K. Kelley*⁴⁾.

¹⁾ Abhdl. der Deutschen Bunsenges., Nr. 9 (1920).

²⁾ Am. Soc. **43**, 818 (1921); *ibid.* **44**, 90 (1922).

³⁾ Chemische Thermodynamik, Dresden (1930), S. 203 ff.

⁴⁾ Bur. of Mines, Bull. 394, 35ff. (1936).

Durch die Einreihung von im weiteren Sinne vergleichbaren Salzen in die Geraden der homologen Reihen von Fig. 1 sollte es möglich sein, auch für jene wenigstens rohe Näherungswerte der Entropie zu erhalten. Betrachtet man so z. B. das Calciumcarbid als ein mit den Erdalkalioxyden vergleichbares polares System, so lässt sich für dasselbe aus Fig. 1 ein Entropiewert von 11,0 ablesen, während wir kürzlich¹⁾ aus den wenigen vorhandenen Daten über die spez. Wärme für die Entropie des Calciumcarbids den Wert von 10,77 berechnet haben.

Wird an Stelle von $(\log A + \log K)$ der Logarithmus des Molekulargewichtes des Salzes, $\log M$ verwendet, so treten die Entropiegeraden der homologen Salzreihen in ähnlicher Weise, wenn auch nicht ganz so deutlich, in Erscheinung²⁾. Auch aus theoretischen Erwägungen wählen wir $(\log A + \log K)$ als unabhängige Veränderliche.

Es ist nun interessant zu beobachten, dass sich die Steigung der Geraden nach obiger Tabelle, welche durch die Konstante a gemessen wird, für eine Gruppe von Salzen näherungsweise aus der theoretischen Gleichung (4) ableiten lässt. Ohne Berücksichtigung des Trägheitsmomentes sollte die Steigung der Geraden nach Gleichung (4) $2,003 \times 3/2 R = 6,87$ betragen.

Durch die Berücksichtigung des Gliedes mit dem Trägheitsmoment $\log I_0$ wird die Konstante auf $a = 2,303 \times 5/2 R = 11,34$ erhöht. In der Tat wird ein Steigungsmass von diesem Betrag bei den Carbonaten, Sulfaten und Oxyden der Erdalkalien beobachtet. Eine Steigung in der Nähe von 6,78 kommt bei der Reihe der einatomigen Metalle Cu—Au vor.

Auffallend sind die hohen a -Werte der Reihen CuJ—AgJ und Zn—Hg. Die a -Werte der unteren Hälfte unserer Tabelle im Betrage von 9,855 bis 6,920 zeigen nur relativ kleine Abweichungen von 6,87. Immerhin sind die Abweichungen gross genug, um als charakteristisch für die betreffenden Salzreihen bezeichnet zu werden.

Zusammenfassung.

Es wird die Abhängigkeit der Entropiewerte einfacher Salze von \log Anion + \log Kation diskutiert und gezeigt, dass die Entropien homologer Salzreihen gerade Linien bilden.

Das Steigungsmass der Entropiegeraden der Salzreihen kann aus der Entropiegleichung für ein zweiatomiges Gas in grober Näherung berechnet werden. Die Entropiegeraden der verschiedenen Salzreihen unterscheiden sich jedoch in charakteristischer Weise durch kleine Unterschiede in ihrem Steigungsmass.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

¹⁾ Helv. **27**, 105 (1944).

²⁾ Siehe W. Hemmeler, Diss. E.T.H., Zürich (1940).