

## 267. Absorptionsspektrographische Untersuchung über das Auftreten von Aluminium-Monohalogeniden, insbesondere von AlCl, im thermischen Gleichgewicht

von M. Heise und K. Wieland<sup>1)</sup>.

(22. IX. 51.)

### I. Einleitung.

Seitdem es *Willmore*<sup>2)</sup> gelungen ist, Aluminium in Gegenwart von Fluorsalzen bei unerwartet tiefen Temperaturen zu raffinieren — eine überraschende Erscheinung, die man dem Auftreten von niederen Aluminiumfluoriden zugeschrieben hat —, haben die Subhalogenide des Aluminiums ein steigendes industrielles Interesse gewonnen<sup>3)</sup>. Die Arbeiten von *Klemm, Voss & Geiersberger*<sup>4)</sup> sowie von *Gross, Campbell, Kent & Levi*<sup>5)</sup> machen es wahrscheinlich, dass diese Raffination des Aluminiums über die Monohalogenide führt. Der Nachweis dieser Radikale in einem thermischen Gleichgewicht müsste sich am unmittelbarsten auf absorptionsspektrographischem Wege erbringen lassen. Die zweiatomigen Radikale AlX (X = Halogen) sind bisher vorwiegend auf Grund ihrer Emissionsspektren untersucht worden<sup>6)</sup> 7). *Miescher*<sup>8)</sup> hat indessen die im U.V. liegenden Bandensysteme ( $^1\Pi - ^1\Sigma^+$ ) von AlCl, AlBr und AlI, unmittelbar nach Abschaltung einer elektrischen Entladung, auch in Absorption erhalten können.

Beim Aluminiumbromid gelang es uns zum ersten Mal, das entsprechende Radikal in einem thermischen Gleichgewicht absorptionsspektrographisch nachzuweisen<sup>9)</sup>. Eingehender haben wir uns dann mit der absorptionsspektrographischen Untersuchung des AlCl-Radikals befasst. Kurz nach Abschluss des experimentellen Teils der vorliegenden Untersuchung ist eine Arbeit von *Foster, Russel & Cochran*<sup>10)</sup> erschienen, in welcher in analoger Weise das Absorptionsspektrum von AlCl quantitativ untersucht worden ist. Da sich unsere Untersuchungsmethoden und Resultate in manchen Punkten mit den Ergebnissen der amerikanischen Autoren decken, werden wir auf deren Arbeit wiederholt Bezug nehmen. Inzwischen sind noch weitere thermochemische Arbeiten über das Auftreten des AlCl-Radikals erschienen<sup>11) 12)</sup>, auf die wir, soweit sie unsere eigene Untersuchung berühren, noch zurückkommen werden.

1) Zur Zeit: University of California, Dept. of Physics, Berkeley 4.

2) *C. B. Willmore*, U.S. Pat. 2 184 705 (1939).

3) *P. Gross*, Brit. Pat. 582 579; A/S Årdal Verk, Norw. Pat. 73995 (1945).

4) *W. Klemm, E. Voss & K. Geiersberger*, Z. anorg. Ch. **256**, 15 (1948); s. a. *E. Voss*, Diss. TH Danzig 1944.

5) *P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent & D. L. Levi*, Discuss. Farad. Soc. **4**, 206 (1948).

6) *G. Herzberg*, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. 1, (Diatomic Molecules). Van Nostrand Comp., New York 1950.

7) *R. W. B. Pearse & A. G. Gaydon*, The Identification of Molecular Spectra, 2 edit. 1950, Chapman & Hall, London.

8) *E. Miescher*, Helv. phys. Acta **9**, 693 (1936).

9) *K. Wieland & M. Heise*, Chim. **3**, 151 (1949).

10) *L. M. Foster, A. S. Russel & C. N. Cochran*, Am. Soc. **72**, 2580 (1950).

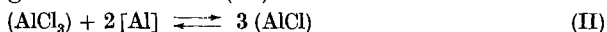
11) *P. Weiss*, Erzmetall **3**, 241 (1950).

12) *A. S. Russel, K. E. Martin & C. N. Cochran*, Am. Soc. **73**, 1466 (1951).

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, das Auftreten der AlCl-Radikale sowohl in der homogenen Zerfallsreaktion (I):



als auch in der heterogenen Reaktion (II):



auf absorptionsspektrographischem Wege quantitativ zu verfolgen. Aus der Abhängigkeit der Intensitäten der AlCl-Banden von der Temperatur bei konstantem Druck des AlCl<sub>3</sub>-Dampfes sollten sich die Wärmetönungen  $\Delta H_1$  und  $\Delta H_2$  der beiden Reaktionen (I) und (II) ermitteln lassen. Aus den folgenden Ausführungen wird sich aber zeigen, dass auf diesem Wege die Wärmetönungen nicht oder nur sehr ungenau bestimmt werden können. Dagegen ist es uns schliesslich gelungen, die Bildungswärme von AlCl- und damit rückwärts auch die Wärmetönungen  $\Delta H_1$  bzw.  $\Delta H_2$  — durch Vergleich der Extinktionswerte E der in den beiden Reaktionen auftretenden AlCl-Banden ziemlich zuverlässig zu ermitteln.

## II. Experimentelle Untersuchungen.

A. Methodik: Bei den von uns verwendeten kleinen Partialdrucken an AlCl darf die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes ohne weiteres vorausgesetzt werden. Dass auch das *Lambert-Beer*'sche Gesetz in unserem Falle, trotz Vorliegen eines Bandenspektrums, noch einigermaßen als erfüllt gelten darf, hat der eine von uns in seiner Dissertation<sup>2)</sup> eingehend begründet.

Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Extinktion E:

$$E = \log \frac{i_0}{i} = \epsilon_v \cdot C_v \cdot d = \frac{\epsilon_v \cdot p_v \cdot d}{RT}$$

oder für den in unseren Rechnungen benötigten Partialdruck von AlCl

$$p_{\text{AlCl}} = \left( \frac{E T}{f_v} \right) \frac{R}{\epsilon_v d} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten:

$i_0/i$  = Intensität des eintretenden bzw. austretenden monochromatischen Lichtes.

$d$  = Schichtdicke (in cm),  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = abs. Temperatur ( $^{\circ}\text{K}$ ).

$\epsilon_v$  = mittlerer, molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient der durch die Vibrationsquantenzahlen  $v'$ ,  $v''$  charakterisierten Bande.

$C_v/p_v$  = Konzentration (in Mol/l) bzw. Partialdruck (in atm.) der AlCl-Radikale im  $v^{\text{ten}}$  Schwingungsterm des Grundzustandes ( $^1\Sigma_0^+$ ).

$$p_{\text{AlCl}} = \sum_v p_v \text{ oder } p_v = f_v \cdot p_{\text{AlCl}}$$

$f_v$  = *Boltzmann*-Faktor für einen harmonischen Oszillator:

$$f_v = \frac{N_v}{N_0} = \left[ \exp. \left( -v \frac{hc}{k} \cdot \frac{\omega_0}{T} \right) - \exp. \left( -(v+1) \frac{hc}{k} \cdot \frac{\omega_0}{T} \right) \right]$$

$N_v$  = Besetzungszahl im  $v^{\text{ten}}$  Schwingungsterm.

$hc/k$  = 1,439 [grad. cm] (bekannte universelle Konstanten).

$\omega_0$  = Schwingungsfrequenz von AlCl.

<sup>1)</sup> Hier und im folgenden bedeutet ( ) gasförmige, [ ] kondensierte Phase.

<sup>2)</sup> *M. Heise*, Dissertation der Universität Zürich (1951), im folgenden kurz als „Dissertation“ zitiert.

B. Apparatur: Die Anordnung, welche wir schliesslich für unsere Versuche verwendet haben, ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Für Einzelheiten sei auf die Dissertation verwiesen.

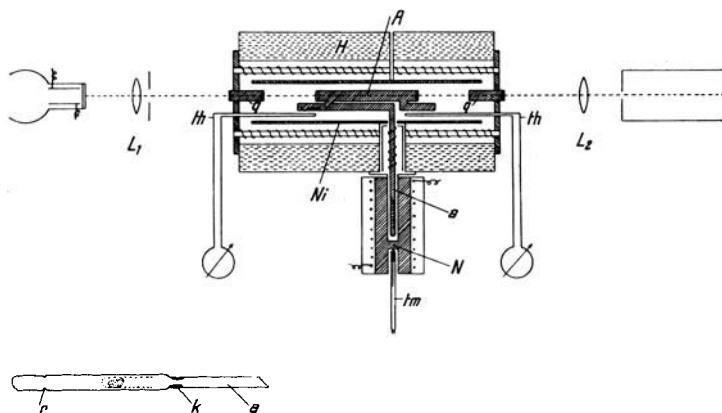


Fig. 1.  
Apparatur.

H = Hauptofen	th = Thermoelemente
N = Nebeofen zur Temperatureinstellung	tm = Thermometer
A = Quarzabsorptionsrohr	L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> = Quarzsammellinsen
Ni = Nickelrohr zum Temperatureausgleich	r = geritzte Stelle zum Aufbrechen von a
a = Quarzansatzrohr	k = Kapillare
q = evakuierte Quarzrohre	

Die Temperatur des zweiteiligen Hauptofens wurde mit geeichten Pt/Pt-Rd-Thermoelementen, diejenige des kleinen Nebeofens, welche den Sättigungsdruck bestimmt, mit einem auf  $\pm 0,02^{\circ}$  genau ablesbaren, geeichten Thermometersatz gemessen. Als Beleuchtungsquelle diente eine stabilisierte Wasserstofflampe mit punktförmigem Lichtfleck nach *Almasy*<sup>1)</sup>, als Spektrograph ein *Hilger*-Modell mittlerer Grösse mit Quarzoptik. Für die photometrische Auswertung bewährten sich die unempfindlichen, aber sehr feinkörnigen *Ilford*-Halftone-Platten. Schwärzungsmarken wurden mit Hilfe von rotierenden Sektoren erhalten.

### C. Vorversuche mit Aluminiumjodid und -bromid.

Einige erste qualitative Versuche führten wir mit Aluminiumjodid aus, da diese Substanz selbst bei den höchsten von uns benützten Temperaturen ( $\sim 1150^{\circ}$  C) keine merkliche Trübung der Quarzrohre verursachte. Dagegen machte sich das starke kontinuierliche Absorptionsspektrum dieser Molekel ( $\text{AlJ}_3$ ) unangenehm bemerkbar. Es reichte, von kurzen Wellen herkommend, bei kleinen Drucken (einige mm) bis  $\sim 3500 \text{ \AA}$  und bei grossen Drucken (ca. 200 mm) bis  $\sim 4200 \text{ \AA}$ . Um daher das Spektralgebiet  $3200\text{--}3400 \text{ \AA}$ , in welchem die diffusen Banden von  $\text{AlJ}$  liegen<sup>2)</sup>, überhaupt beobachten zu können, durfte ein maximaler Nulldruck<sup>3)</sup> von 0,5 mm an  $\text{AlJ}_3$ -Dampf nicht überschritten werden. Mit dieser kleinen Konzentration konnte aber selbst bei  $1150^{\circ}$  C das Radikal  $\text{AlJ}$  absorptionsspektrographisch nicht nachgewiesen werden. Versuche mit Aluminium im Überschuss wurden nicht angestellt.

<sup>1)</sup> F. Almasy, *Helv. phys. Acta* **10**, 471 (1937).

<sup>2)</sup> E. Miescher, *Helv. phys. Acta* **9**, 693 (1936).

<sup>3)</sup> Unter Nulldruck soll hier und im folgenden der auf  $0^{\circ}$  C reduzierte Druck  $p_0 = p_T \cdot 273/T$  verstanden werden.

Auch der Dampf von Aluminiumbromid verursachte bis  $1150^{\circ}\text{C}$  keine wesentliche Trübung der Quarzrohre. Andererseits störte das kontinuierliche Absorptionsspektrum dieses Dampfes weniger stark; es reichte bei einem Nulldruck von 23 mm nur bis  $\sim 2600\text{ \AA}$ . Bei diesem Nulldruck und einer Temperatur von  $1150^{\circ}\text{C}$  gelang es uns denn auch, die bei  $2789\text{ \AA}$  liegende 0,0-Bande des AlBr-Radikals schwach zu erhalten. Der Zerfall verlief also nach der homogenen Reaktion:  $(\text{AlBr}_3) \rightleftharpoons (\text{AlBr}) + (\text{Br}_2)$ . Leichter und sehr viel stärker aber liess sich AlBr durch Zufügen von metallischem Aluminium in das Reaktionsrohr nachweisen, also zufolge der heterogenen Reaktion:  $(\text{AlBr}_3) + 2[\text{Al}] \rightleftharpoons 3(\text{AlBr})$ . Hier erschienen die Banden von AlBr bereits bei einer Temperatur von  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  und bei einem Dampfdruck an  $\text{AlBr}_3$  von nur  $\sim 10^{-2}$  mm, wie er sich bei Zimmertemperatur einstellt (vgl. hierzu Fig. 2). In der heterogenen Reaktion bildete sich allerdings bei niederen Temperaturen allmählich, bei höheren ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ) in verstärkter Masse, ein bräunlicher, metallisch glänzender Niederschlag an der Wand des Quarzgefässes, der vermutlich aus Silizium oder aus einer Siliziumverbindung bestand (siehe später).

Nach den vielversprechenden Vorversuchen mit Aluminiumbromid haben wir die analogen Verhältnisse bei  $\text{AlCl}_3$  eingehend und, soweit möglich, quantitativ untersucht. Davon handeln die folgenden Kapitel.

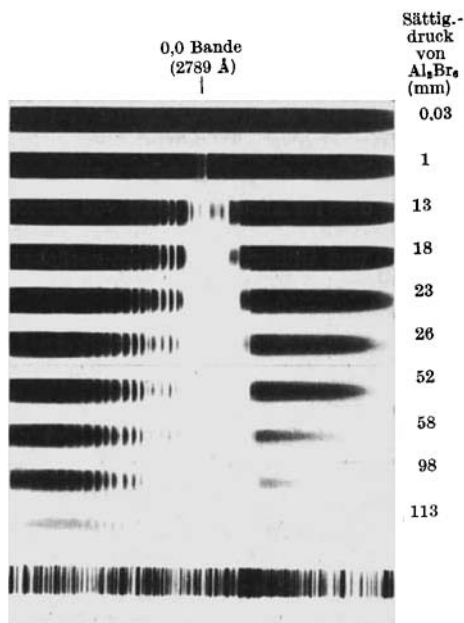


Fig. 2.

Banden von AlBr ( $^1I \leftarrow ^1\Sigma_0^+$ ) im heterogenen Gleichgewicht  
 $(\text{AlBr}_3) + 2[\text{Al}] \rightleftharpoons 3(\text{AlBr})$   
 in Abhängigkeit vom Druck an  $\text{AlBr}_3$  bei  $t = 730^{\circ}\text{C}$ .

#### D. Hauptversuche mit Aluminiumchlorid.

##### 1. Die homogene Gasreaktion $(\text{AlCl}_3) \rightleftharpoons (\text{AlCl}) + (\text{Cl}_2)$ (I).

Im Gegensatz zu den Versuchen mit  $\text{AlJ}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  hatten wir anfangs grosse Schwierigkeiten infolge Trübung der Quarzfenster durch Einwirkung der verschiedenen reaktionsfreudigen Gase ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}$ ). Erst später machten wir die wichtige Erfahrung,

dass zweistündiges Ausglühen der Rohre im Vakuum bei ca. 1150° C eine nachherige Trübung praktisch völlig verhinderte<sup>1)</sup>. Mit dieser verbesserten Vorbehandlung des Rohres konnten wir dann mit einer einzigen Füllung zahlreiche Absorptionsaufnahmen machen, ohne je durch Trübung gestört zu werden. Dadurch waren wir instande, Absorptionsrohre bestimmter Schichtlänge, die keinem Temperaturgradienten ausgesetzt waren, zu benutzen, was für unsere quantitativen Extinktionsmessungen eine unentbehrliche Voraussetzung bildete. *Foster* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> dagegen verwendeten Quarzrohre, deren Fenster zur Vermeidung einer Trübung eine wesentlich tiefere Temperatur aufwiesen als die Ofenmitte. Die absorbierende Schichtlänge blieb bei ihnen also unbestimmt und hing ausserdem von der Temperatur ab.

In einem Rohr von 30 cm Länge und bei einem konstanten Sättigungsdruck des  $\text{AlCl}_3$  von 0,52 atm. erschienen die  $\text{AlCl}$ -Banden bei einer Temperatur von ca. 1000° C und ihre Intensitätszunahme konnte bis 1170° C verfolgt werden. Bei jeder Temperatur wurden zwei Aufnahmen gemacht, um die Extinktionen (E) der drei Banden 0,0 (2614 Å), 1,1 (2617 Å) und 2,2 (2620 Å) zu bestimmen, wobei jeweils nur die intensiven Q-Zweige ausgewertet wurden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Extinktionen (E) ergäbe sich für die Wärmetönung  $\Delta H_1$  der Reaktion I der Wert + 136 kcal/Mol. *Foster* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> haben unter weitgehend gleichartigen Bedingungen ähnliche Ergebnisse erhalten und sie ebenfalls mit der Reaktion (I)  $(\text{AlCl}_3) \rightleftharpoons (\text{AlCl}) + (\text{Cl}_2)$  erklärt. Verschiedene Gründe, auf die wir hier nicht näher eingehen können (siehe Dissertation), liessen uns aber zweifeln, ob das Auftreten der  $\text{AlCl}$ -Banden tatsächlich der homogenen Reaktion zugeschrieben werden darf.

Wir vermuteten nämlich, dass im Absorptionsrohr von unseren früheren Versuchen her (heterogener Versuch mit  $\text{AlBr}_3$ ) Spuren des braunen Niederschlages (Silizium?) trotz Reinigung mit Flusssäure und Glühen im Vakuum zurückgeblieben sein könnten. Deshalb erhitzen wir jetzt das ganze Rohr längere Zeit in Luft bei etwa 1100° C, um eventuelle letzte Spuren von Si zu oxydieren.

Bei Wiederholung der Versuche mit einem in Luft ausgeglühten Rohr erschienen die  $\text{AlCl}$ -Banden tatsächlich erst bei merklich höheren Temperaturen ( $\gtrsim 1150^\circ \text{C}$ ), gerade an der Grenze des uns zugänglichen Temperaturbereichs. Erst jetzt hat sich, unserer Meinung nach, das homogene Gleichgewicht I eingestellt. Allerdings waren wir nicht mehr in der Lage, die Intensität der  $\text{AlCl}$ -Banden über ein grösseres Temperaturintervall zu verfolgen, um daraus die Wärmetönung der Reaktion  $\Delta H_1$  zu bestimmen. Dagegen liessen sich die Extinktionswerte E bei 1160° C noch einwandfrei ermitteln. Ein Vergleich dieser in Tabelle V A angegebenen Werte mit den aus der heterogenen Reaktion (II) ermittelten wird später (Teil IV) ausführlich besprochen werden.

## 2. Die heterogene Reaktion: $2 [\text{Al}] + (\text{AlCl}_3) \rightleftharpoons 3 (\text{AlCl})$ (II).

Hier zeigten sich die gleichen Schwierigkeiten, wie bei der analogen Reaktion mit  $\text{AlBr}_3$ : nach einigem Gebrauch wies das ganze Rohr jeweils einen braunen Beschlag auf, der wohl zum grössten Teil aus amorphem Si bestand.

<sup>1)</sup> Es scheint, dass die an der Quarzoberfläche hartnäckig haftenden Spuren von Wasser die Reaktion mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlCl}$  begünstigen.

<sup>2)</sup> L. M. *Foster*, A. S. *Russel* & C. N. *Cochran*, Am. Soc. **72**, 2580 (1950).

An den Stellen, die besonders stark den Aluminium- und Subchloriddämpfen ausgesetzt waren, z. B. in der Nähe des mit Al beschickten Korundschiffchens, konnten sogar Siliziumkristalle nachgewiesen werden<sup>1)</sup>.

Versuche mit reinem Al, ohne Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ , ergaben gleichfalls Bräunung der Gefäßwand, jedoch erst bei viel höheren Temperaturen (über  $1000^\circ\text{C}$ ). Zufügen von Helium bewirkte, dass die Fenster des Absorptionsrohres sogar bis  $1200^\circ\text{C}$  vollständig klar blieben<sup>2)</sup>. Dies lässt darauf schliessen, dass die Reaktion mit dem Quarz weniger vom Aluminiumdampf als vielmehr vom Subchlorid bewirkt wird.

Glücklicherweise liess sich der braune Beschlag in der Gebläseflamme wieder fortsublimieren, so dass man nicht gezwungen war, nach jedem Absorptionsversuch eine neue Füllung vorzunehmen. Die Füllung der Absorptionsrohre erfolgte in analoger Weise wie früher, wobei jetzt zusätzlich ein mit Al beschicktes Korundschiffchen in den weiten Ansatz des Absorptionsrohres gebracht und das Rohr mit dem Al zusammen ausgeheizt wurde. In einem Rohr von 30 cm Schichtdicke und bei einem Dampfdruck des  $\text{AlCl}_3$  von etwa  $10^{-2}$  mm Hg traten die Banden erstmals schwach bei ca.  $480^\circ\text{C}$  auf und nahmen sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem  $\text{AlCl}_3$ -Druck zu (Fig. 3a und b).

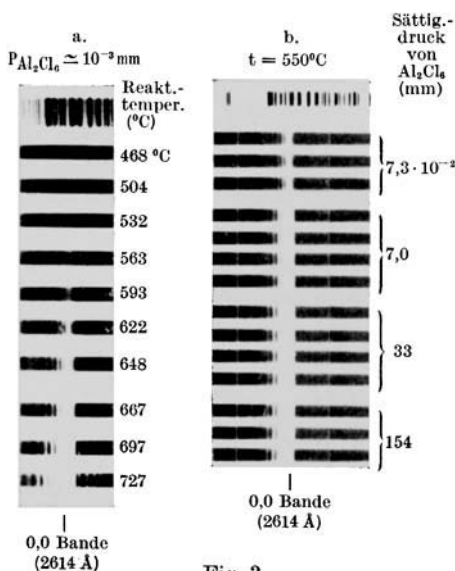


Fig. 3.

Banden von  $\text{AlCl}$  ( $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma_0^+$ ) im heterogenen Gleichgewicht  
 $(\text{AlCl}_3) + 2[\text{Al}] \rightleftharpoons 3(\text{AlCl})$ .

- a) in Abhängigkeit von der Temperatur,  
 b) in Abhängigkeit vom Druck an Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ).

Für unsere quantitativen Messungen wurde zunächst das Anwachsen der Bandenintensität mit steigendem Dampfdruck des

<sup>1)</sup> Die röntgenographische Untersuchung führte das Röntgenlaboratorium der *Aluminium-Industrie A.G.*, Neuhausen, aus.

<sup>2)</sup> Eigenartigerweise konnten wir bei diesem Versuch die Resonanzlinien des Al bei 3080 und 3960 Å nicht erhalten, obwohl der Dampfdruck des Al bei  $1200^\circ\text{C}$  schon in der Grössenordnung von  $10^{-2}$  mm liegt.

$\text{AlCl}_3$ , bei konstant gehaltener Temperatur, untersucht. Hierfür gilt:

$$K_p = \frac{P_{\text{AlCl}}^3}{P_{\text{AlCl}_3}} = \text{const. oder } 3 \log P_{\text{AlCl}} = \log K_p + \log P_{\text{AlCl}_3}$$

und durch Differentiation:

$$\left( \frac{\partial (3 \log P_{\text{AlCl}})}{\partial (\log P_{\text{AlCl}_3})} \right)_T = 1.$$

Für  $p_{\text{AlCl}}$  kann wieder der Ausdruck  $(ET/f_v)$ , oder, da  $T$  konstant und  $f_v$  druckunabhängig ist, direkt  $E$  eingesetzt werden:

$$\left( \frac{\partial (3 \log E)}{\partial (\log P_{\text{AlCl}_3})} \right)_T = 1. \quad (2)$$

Im Diagramm sollte sich also eine Gerade mit dem Neigungswinkel  $45^\circ$  ergeben, wobei  $p_{\text{AlCl}_3}$  bei niederen Temperaturen, infolge des Gleichgewichtes  $(\text{Al}_2\text{Cl}_6) \rightleftharpoons 2 (\text{AlCl}_3)$ , nicht einfach gleich dem Sättigungsdruck  $p_s$ , sondern

$$p_{\text{AlCl}_3} = \frac{2\gamma}{1+\gamma} p_s \quad (3)$$

gesetzt werden muss, wo  $\gamma$  = Dissoziationsgrad<sup>1)</sup> von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_3$ .

Aus Fig. 4 ersieht man, dass unsere Voraussetzung (Neigungswinkel =  $45^\circ$ ) ziemlich schlecht erfüllt ist.

Trotz dieser wenig befriedigenden Resultate setzten wir einen Versuch an, um durch Variation der Temperatur, bei konstantem Aluminiumchloriddruck, die Reaktionswärme der Gleichgewichtsreaktion zu bestimmen, gemäss:

$$\left( \frac{\partial \log (K_p)}{\partial 1/T} \right)_p = \left( \frac{\partial 3 \log \left( ET/f_v \cdot \left( \frac{2\gamma}{1+\gamma} \right)^{1/2} \right)}{\partial 1/T} \right)_p = \frac{-\Delta H_T}{4,574}. \quad (4)$$

Hier ist wieder die bei tieferen Temperaturen noch unvollständige Dissoziation des  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  in  $\text{AlCl}_3$  durch den temperaturabhängigen Ausdruck  $\left( \frac{2\gamma}{1+\gamma} \right)^{1/2}$  (s. Formel (3)) berücksichtigt worden. Für die Ermittlung der Extinktionswerte  $E$  benützten wir hier nur die Q-Zweige der 1,1- und 2,2-Bande, die Maxima der 0,0-Bande sind bei höheren Temperaturen schon völlig wegabsorbiert.

Die Auswertung der in Fig. 5 graphisch dargestellten Extinktionsmessungen gemäss Gleichung (4) ergibt als Reaktionswärme der Reaktion II:

$$\Delta H_{800^\circ \text{K}} = 81,8 \text{ kcal/Mol} \quad (\text{aus der 1,1-Bande})$$

$$\Delta H_{800^\circ \text{K}} = 80,0 \text{ kcal/Mol} \quad (\text{aus der 2,2-Bande})$$

oder nach Umrechnung des Mittelwertes auf  $T = 298^\circ \text{K}$ :

$$\Delta H_{298^\circ} = 83,4 \text{ kcal/Mol.}$$

<sup>1)</sup> A. Smits & J. L. Meijering, Z. physikal. Ch. **B 41**, 98 (1938).

Wie die Messpunkte der Fig. 5 zeigen, ist die Genauigkeit im Falle unserer heterogenen Reaktion nicht sehr gross. Dies ist aber nicht der spektroskopischen Methode zuzuschreiben, sondern hängt sowohl mit den Schwierigkeiten, die allgemein bei heterogenen Reaktionen auftreten, als auch mit der Tatsache zusammen, dass das  $\text{AlCl}_3$ , wie früher erwähnt, das Quarzrohr angreift.

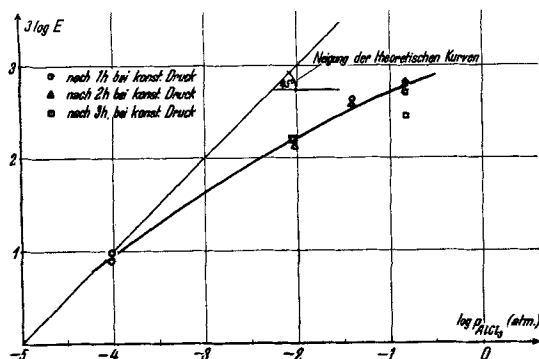


Fig. 4.

Heterogene Reaktion  $(\text{AlCl}_3) + 2 [\text{Al}] = 3 (\text{AlCl})$ .  
Variation der Extinktion E der  $\text{AlCl}$ -Banden  
mit dem Druck von  $\text{AlCl}_3$  bei konstanter  
Reaktionstemperatur ( $T = 823^\circ \text{ K}$ ).

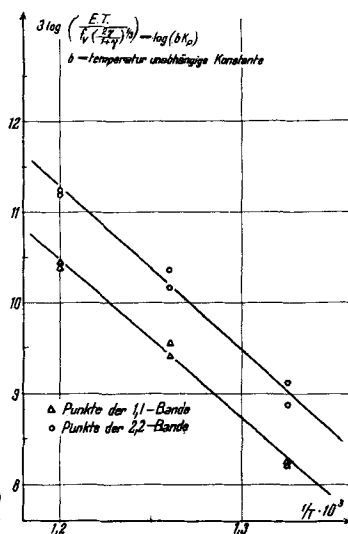


Fig. 5.

Heterogene Reaktion  
 $(\text{AlCl}_3) + 2 [\text{Al}] = 3 (\text{AlCl})$ .  
Variation der Extinktion E der  
 $\text{AlCl}$ -Banden mit der Temperatur  
bei konstantem Druck von  $\text{AlCl}_3$   
( $= 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ atm.}$ ).

### III. Thermodynamisch-statistische Gleichgewichtsberechnungen.

Im folgenden sollen, unabhängig von unseren Messungen, die Gleichgewichte unserer beiden Reaktionen I und II in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Dazu benötigen wir:

- die Bildungswärmen  $\Delta H_f^\circ$  der beteiligten Verbindungen aus den Elementen im Standardzustand ( $T = 298^\circ \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ atm}$ ) und
- die thermodynamischen Funktionen  $-(F_T^\circ - H_0^\circ)/T$  und  $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$  aller beteiligten Stoffe in ihrem jeweiligen Aggregatzustand.

#### A. Ermittlung der Bildungswärmen.

1.  $(\text{AlCl})$ . Für diese Bildungswärme findet man in der Literatur stark verschiedene Zahlenwerte:

- Aus der Reaktion  $[\text{NaCl}] + [\text{Al}] \rightleftharpoons (\text{AlCl}) + (\text{Na})$  nach Gross und Mitarbeitern<sup>1)</sup>:  
 $\Delta H_f^\circ = -11,58 \text{ kcal/Mol.}$

<sup>1)</sup> P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent & D. L. Levi, Discuss. Farad. Soc. **4**, 206 (1948).



- b) Aus thermochemischen Messungen am Gleichgewicht  
 $(\text{AlCl}_3) + 2 [\text{Al}] \rightleftharpoons 3 \text{AlCl}$  nach *Weiss*<sup>1)</sup>

$$\Delta H_f^0 = -17 \text{ kcal/Mol.}$$

- c) Aus der von *Miescher*<sup>2)</sup> spektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergie  $D_0$  von  $\text{AlCl}$ :

$$\Delta H_f^0 = -16,4 \text{ kcal/Mol}$$

(berechnet mit  $D_0(\text{AlCl}) = 122^3$ ),  $L_0(\text{Al}) = 77,0^3$ <sup>4)</sup>,  $D_0(\text{Cl}_2) = 57,0$ <sup>5)</sup>).

- d) Ebenfalls aus der spektroskopischen Dissoziationsenergie  $D_0$  von  $\text{AlCl}$  erhalten *Foster* und Mitarbeiter<sup>6)</sup>:

$$\Delta H_f^0 = -13,8 \text{ kcal/Mol.}$$

Ihrer Berechnung liegt aber ein veralteter Wert für die Sublimationswärme von  $\text{Al}$  ( $L = 66,9$ ) sowie der in unseren Augen nicht gerechtfertigte Wert  $D_0(\text{AlCl}) = 108,8 \text{ kcal/Mol}$  zugrunde.

Von diesen ziemlich weit auseinanderliegenden Werten halten wir den von *Gross*<sup>7)</sup> experimentell bestimmten Wert  $\Delta H_f^0 = -11,58 \text{ kcal/Mol}$  für den wahrscheinlichsten und haben ihn daher in den folgenden Rechnungen benützt.

2.  $(\text{AlCl}_3)$ . Die Bildungswärme kann ziemlich genau berechnet werden. Die Unsicherheit dürfte 1 kcal nicht überschreiten.

$$[\text{Al}] + \frac{3}{2} (\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} [\text{Al}_2\text{Cl}_6] \quad \Delta H_{298} = -166,5 \text{ kcal}^8)$$

$$\frac{1}{2} [\text{Al}_2\text{Cl}_6] = \frac{1}{2} (\text{Al}_2\text{Cl}_6) \quad \frac{1}{2} L_{298} = +14,4 \text{ kcal}^9)$$

$$\frac{1}{2} (\text{Al}_2\text{Cl}_6) = (\text{AlCl}_3) \quad \frac{1}{2} D^{10)} = +14,1 \text{ kcal}^{11)}$$

---


$$[\text{Al}] + \frac{3}{2} (\text{Cl}_2) = (\text{AlCl}_3) \quad \Delta H_f^0 = -138,0 \text{ kcal/Mol.}$$

3.  $(\text{AlBr}_3)$  Aus der von *Miescher*<sup>2)</sup> spektroskopisch ermittelten Dissoziationsenergie  $D_0(\text{AlBr}) = 96$  in Verbindung mit  $L_0(\text{Al}) = 77$  und  $D_0(\text{Br}_2) = 46 \text{ kcal/Mol}$  ergibt sich der ungefähre Wert:

$$\Delta H_f^0 = 8 \text{ kcal/Mol.}$$

(Eine auf einem *Born-Haber*'schen Kreisprozess beruhende Abschätzung nach *Irmann*<sup>12)</sup> liefert den unsicheren Wert:

$$\Delta H_f^0 = 12 \pm 10 \text{ kcal/Mol.})$$

<sup>1)</sup> *P. Weiss*, *Erzmetall* **3**, 241 (1950).

<sup>2)</sup> *E. Miescher*, *Helv. phys. Acta* **8**, 279 (1935).

<sup>3)</sup> *A. Eucken*, *Metallwirtsch.* **15**, 63 (1936).

<sup>4)</sup> *L. Brewer & A. W. Searcy*, University of California (Radiation Lab.) Paper UCRL 552 (1949).

<sup>5)</sup> *G. Herzberg*, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Bd. 1 (Diatomic Molecules), Van Nostrand Comp., New York 1950.

<sup>6)</sup> *L. M. Foster, A. S. Russel & C. N. Cochran*, *Am. Soc.* **72**, 2580 (1950).

<sup>7)</sup> *P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent & D. L. Levi*, *Discuss. Farad. Soc.* **4**, 206 (1948).

<sup>8)</sup> *W. A. Roth & E. Börger*, *Z. El. Ch.* **44**, 540 (1938).

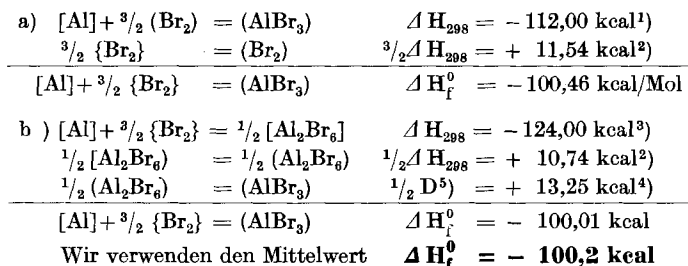
<sup>9)</sup> *K. Kelley*, *U.S. Bur. of Mines Bull. Nr.* 383 (1935).

<sup>10)</sup> Dies ist bei der ca. 703° K bestimmte Mittelwert. Eine Umrechnung auf 298 K ist wegen des Fehlens der  $C_p$ -Werte von  $(\text{Al}_2\text{Cl}_6)$  bzw.  $(\text{Al}_2\text{Br}_6)$  nicht möglich; die Temperaturabhängigkeit dürfte jedoch gering sein.

<sup>11)</sup> *A. Smits & J. L. Meijering*, *Z. physikal. Ch. B.* **41**, 98 (1938).

<sup>12)</sup> *F. Irmann*, *Helv.* **33**, 1449 (1950).

4. ( $\text{AlBr}_3$ ). Die Bildungswärme kann aus zwei verschiedenen Literaturwerten berechnet werden:



### B. Ermittlung der thermodynamischen Funktionen.

Die Größen  $(H_T^0 - H_0^0)/T$  und  $-(F_T^0 - H_0^0)/T$  der gasförmigen Stoffe wurden, soweit sie nicht wie im Falle von  $\text{Cl}_2^6)$  und  $\text{Br}_2^7)$  aus der Literatur entnommen werden konnten, mittels der bei *Wilson*<sup>8)</sup> angegebenen Formeln und Tabellen berechnet. Die für die Berechnungen benötigten molekularen Konstanten sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Substanz	Grund-term	s <sup>a)</sup>	r <sub>e</sub> (Å)	I <sup>b)</sup>	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$ bzw. $\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_4^c)$	Referenz
AlCl	$^1 \sum_0^+$	1	2,14	69,7			479,5		a)
AlBr	$^1 \sum_0^+$	1	2,30	107			376		
AlCl <sub>3</sub>	$^1 \sum$	6	2,13	305,5	350	215	130(2×)	615(2×)	d)
AlBr <sub>3</sub>	$^1 \sum$	6	2,27	778,7	210	170	70(2×)	505(2×)	

a) Symmetriezahl,

b) Trägheitsmoment in Mol  $\times \text{\AA}^2$ ,

c) Eigenschwingungen in cm<sup>-1</sup>,

d)  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$  wurden mit Hilfe der bekannten Daten von  $\text{BBr}_3, \text{BCl}_3, \text{Al}_2\text{Cl}_6, \text{Al}_2\text{Br}_6$  geschätzt.

Die Berechnung für (Al) erfordert die Kenntnis des Grundtermes  $^2P_{1/2, 3/2}$  mit Dublettaufspaltung  $\Delta\nu = 112 \text{ cm}^{-1}$  und mit den statistischen Gewichten  $g_0 = 2, g_1 = 4^{10)}$ . Die Werte für [Al] wurden teils

1) W. A. Roth & E. Börger, B. **70**, 48 (1937).

2) K. Kelley, U.S. Bur. of Mines Bull. Nr. 383 (1935).

3) W. Klemm & Tanke, Z. anorg. Ch. **200**, 364 (1931) und W. Klemm & Jakobi, Z. anorg. Ch. **207**, 186 (1932).

4) W. Fische & O. Rahlfs, Z. anorg. Ch. **205**, 1 (1932).

5) S. Anm. <sup>10)</sup> S. 2190.

6) W. F. Giauque & R. Overstreet, Am. Soc. **54**, 1731 (1932).

7) W. Gordon & Barnes, J. Chem. Phys. **1**, 692 (1933).

8) B. R. Wilson, Chem. Rev. **27**, 17 (1940).

9) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. 1, (Diatomic Molecules) Van Nostrand Comp., New York 1950.

10) G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover Publications, New York 1944.

den Messungen von *Giauque & Meads*<sup>1)</sup> entnommen, teils mit Hilfe dieser Daten und den  $C_p$ -Formeln von *Kelley*<sup>2)</sup> berechnet.

Tabelle II enthält alle für unsere Berechnungen benötigten thermodynamischen Funktionen.

Tabelle II.

Die thermodynamischen Funktionen (in cal/Mol°K).

( ) = gasförmig; [ ] = kondensiert

T	(AlCl)		(AlCl <sub>3</sub> )		(AlBr)		(AlBr <sub>3</sub> )	
	$S_{298}^0 = 54,43$		$S_{298}^0 = 75,73$		$S_{298}^0 = 57,31$		$S_{298}^0 = 84,72$	
	$(H_T^0 - H_0^0)$	$-(F_T^0 - H_0^0)$	$(H_T^0 - H_0^0)$	$-(F_T^0 - H_0^0)$	$(H_T^0 - H_0^0)$	$-(F_T^0 - H_0^0)$	$(H_T^0 - H_0^0)$	$-(F_T^0 - H_0^0)$
	T	T	T	H	T	T	T	T
298	7,45	46,98	13,38	62,35	7,65	49,66	14,66	70,06
500	7,87	50,96	15,28	69,78	8,05	53,74	16,30	78,10
700	8,12	53,64	16,35	75,10	8,27	56,48	17,18	83,68
900	8,27	55,69	17,02	79,28	8,40	58,57	17,71	88,10
1100	8,38	57,36	17,50	82,78	8,49	60,27	18,05	91,71
1300	8,46	58,77	17,82	85,74	8,55	61,69	18,31	94,75
1500	8,51	59,99	18,05	88,28	8,60	62,93	18,49	97,35

T	(Cl <sub>2</sub> )		(Br <sub>2</sub> )		[Al]		(Al)	
	$S_{298}^0 = 53,31$		$S_{298}^0 = 58,67$		$S_{298}^0 = 6,77$		$S_{298}^0 = 39,33$	
	$(H_T^0 - H_0^0)$	$-(F_T^0 - H_0^0)$	$(H_T^0 - H_0^0)$	$-(F_T^0 - H_0^0)$	$(H_T^0 - H_0^0)$	$-(F_T^0 - H_0^0)$	$(H_T^0 - H_0^0)$	$-(F_T^0 - H_0^0)$
	T	T	T	T	T	T	T	T
298	7,36	45,95	7,80	50,87	3,67	3,10	4,97	34,36
500	7,80	49,87	8,18	55,01	4,64	5,26	4,97	36,96
700	8,07	52,53	8,39	57,80	5,24	6,92	4,97	38,63
900	8,24	54,58	8,53	59,92	5,72	8,31	4,97	39,88
1100	8,37	56,25	8,62	61,64	8,29	9,89	4,97	40,88
1300	8,48	57,66	8,68	63,09	8,09	11,25	4,97	41,72
1500	8,56	58,88	8,74	64,33	7,94	12,42	4,97	42,43

### C. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Sind die Bildungswärmen und die Funktionen  $-(F_T^0 - H_0^0)/T$  aller beteiligten Stoffe bekannt, so lassen sich die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  mit Hilfe bekannter Beziehungen berechnen. Es gilt:

$$-\frac{\Delta F_T^0}{T} = R \cdot \ln K_p = 4,574 \cdot \log K_p$$

$\Delta F_T^0$ , die freie Reaktionsenergie der betreffenden Reaktion bei T°K (bezogen auf den Standardzustand) kann wie folgt zerlegt werden:

$$-\frac{\Delta F_T^0}{T} = \sum -(F_T^0 - H_0^0)''/T - \sum -(F_T^0 - H_0^0)'/T - \frac{\Delta H_0^0}{T},$$

<sup>1)</sup> W. F. Giauque & P. F. Meads, Am. Soc. **36**, 1897 (1941).

<sup>2)</sup> K. Kelley, U.S. Bur. of Mines Bull. Nr. 371 (1934).

wobei sich das Zeichen " auf die Endprodukte, das Zeichen ' auf die Ausgangsprodukte bezieht.

Die Reaktionswärmen  $\Delta H_{298}^0$  (nach Umrechnung auf 0° K) bzw.  $\Delta H_0^0$  erhält man aus den Bildungswärmen  $\Delta H_f^0$  der einzelnen Komponenten nach dem *Hess'schen* Satz:

$$\Delta H_{298}^0 = \Sigma \Delta H_f^{0''} - \Sigma \Delta H_f^{0'}$$

In den folgenden Tabellen III u. IV sind die Gleichgewichtskonstanten aller interessierenden Reaktionen zusammengestellt.

**Tabelle III.**

Die Reaktionen mit Aluminiumchlorid.

I. $(\text{AlCl}_3) \rightleftharpoons (\text{AlCl}) + (\text{Cl}_2)$ $\Delta H_0^0 = 126,00 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta H_{298}^0 = 126,42 \text{ kcal/Mol}$				II. $2 [\text{Al}] + (\text{AlCl}_3) \rightleftharpoons 3 (\text{AlCl})$ $\Delta H_0^0 = 102,77 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta H_{298}^0 = 103,26 \text{ kcal/Mol}$		
T	$\Delta F_T^0/T$	$-\log K_p$	$K_p$	$\Delta F_T^0/T$	$-\log K_p$	$K_p$
298	392,24	85,9	$1,3 \cdot 10^{-86}$	272,47	59,6	$2,5 \cdot 10^{-60}$
500	220,94	48,4	$4,0 \cdot 10^{-49}$	132,96	29,1	$8,9 \cdot 10^{-30}$
700	148,93	32,6	$2,8 \cdot 10^{-33}$	74,83	16,4	$4,3 \cdot 10^{-17}$
900	109,01	23,9	$1,4 \cdot 10^{-24}$	43,01	9,4	$3,9 \cdot 10^{-10}$
1100	83,71	18,3	$4,9 \cdot 10^{-19}$	23,90	5,2	$5,9 \cdot 10^{-6}$
1300	66,24	14,5	$3,2 \cdot 10^{-15}$	10,98	2,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$
1500	53,41	11,7	$2,0 \cdot 10^{-12}$	1,66	0,36	$4,4 \cdot 10^{-1}$

**Tabelle IV.**

Die Reaktionen mit Aluminiumbromid.

I. $(\text{AlBr}_3) \rightleftharpoons (\text{AlBr}) + (\text{Br}_2)$ $\Delta H_0^0 = 115,6 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta H_{298}^0 = 115,8 \text{ kcal/Mol}$				II. $2 [\text{Al}] + (\text{AlBr}_3) \rightleftharpoons 3 (\text{AlBr})$ $\Delta H_0^0 = 123,7 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta H_{298}^0 = 124,0 \text{ kcal/Mol}$		
T	$\Delta F_T^0/T$	$-\log K_p$	$K_p$	$\Delta F_T^0/T$	$-\log K_p$	$K_p$
298	357,45	78,2	$6,4 \cdot 10^{-79}$	343,04	75,0	$1,0 \cdot 10^{-75}$
500	200,55	45,0	$1,0 \cdot 10^{-45}$	174,80	38,2	$6,3 \cdot 10^{-39}$
700	134,54	29,4	$4,0 \cdot 10^{-30}$	104,79	22,9	$1,3 \cdot 10^{-23}$
900	98,05	21,4	$4,0 \cdot 10^{-22}$	66,45	14,5	$3,2 \cdot 10^{-15}$
1100	74,89	16,4	$4,0 \cdot 10^{-17}$	43,13	9,4	$3,6 \cdot 10^{-10}$
1300	58,89	12,9	$1,3 \cdot 10^{-13}$	27,33	6,0	$1,1 \cdot 10^{-6}$
1500	47,16	10,3	$5,0 \cdot 10^{-11}$	15,84	3,5	$3,4 \cdot 10^{-4}$

#### IV. Vergleich der Extinktionsmessungen an den AlCl-Banden mit den thermodynamischen Berechnungen.

Dieser Vergleich lässt sich am zweckmässigsten durch Berechnung der Bildungswärme von AlCl durchführen.

Aus der Wärmetönung  $\Delta H_2$  der heterogenen Reaktion (II): Mit  $\Delta H_{298^\circ} = 83,4$  (vgl. S. 2188) und der Bildungswärme von  $\text{AlCl}_3 \Delta H_f^0 (\text{AlCl}_3) = -138 \text{ kcal/Mol}$  ergibt sich:

$$\Delta H_f^0 (\text{AlCl}) = -18 \text{ kcal/Mol}$$

Wir haben aber bereits früher darauf hingewiesen, dass unser Wert für  $\Delta H_2$  und damit auch der zugehörige  $\Delta H_f^0 (\text{AlCl})$ -Wert nur als grobe Näherung angesehen werden darf.

Zuverlässiger können wir die gesuchte Grösse  $\Delta H_f^0 (\text{AlCl})$  aus einem Vergleich der Extinktionswerte der homogenen Reaktion (I) und der heterogenen Reaktion (II) wie folgt ermitteln:

Für beide Reaktionen gilt (vgl. Gleichung (1))

$$\varepsilon_{v_i} = \left( \frac{E T}{f_v} \right)_i \frac{R}{p_i (\text{AlCl}) \cdot d_i} \quad (i = 1 \text{ bzw. } = 2^1) .$$

Da gemäss unserer Voraussetzung  $\varepsilon_v$  als temperaturunabhängige Materialkonstante angesehen werden darf, so muss gelten:

$$\varepsilon_{v_1} = \varepsilon_{v_2}$$

Durch Gleichsetzen der beiden Gleichungen ist zunächst das Druckverhältnis  $p_1(\text{AlCl})/p_2(\text{AlCl})$  bestimmt, was wir formal durch die Relation

$$\log p_1 (\text{AlCl}) - \log p_2 (\text{AlCl}) \equiv e \text{ (bekannte Grösse)}$$

zum Ausdruck bringen.

Da ferner die in den Gleichgewichtskonstanten

$$K_{p_1} = p_1^2 (\text{AlCl})/p_1 (\text{AlCl}_3) \text{ und } K_{p_2} = p_2^3 (\text{AlCl})/p_2 (\text{AlCl}_3)$$

auftretenden Partialdrucke von  $\text{AlCl}_3$  bei unseren Versuchen bekannt sind, können wir formal schreiben:

$$\log p_1 (\text{AlCl}_3) \equiv C_1 \text{ und } \log p_2 (\text{AlCl}_3) \equiv C_2^2)$$

( $C_1$  und  $C_2$  = bekannte Grössen.)

Andererseits sind  $\log K_{p_1}$  und  $\log K_{p_2}$  thermodynamisch bestimmt durch

$$\Delta H_1^0 = 3 \Delta H_f^0 (\text{AlCl}) - \Delta H_f^0 (\text{AlCl}_3) \text{ bzw.}$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_f^0 (\text{AlCl}) - \Delta H_f^0 (\text{AlCl}_3) ,$$

sowie durch die in Tabelle II berechneten thermodynamischen Funktionen —  $(F_T^0 - H_0^0)/T$  und  $(H_T^0 - H_0^0)/T$  sämtlicher Reaktionspartner. Bei Kenntnis der Bildungswärme  $\Delta H_f^0 (\text{AlCl}_3)$  sind daher  $\Delta H_1^0$  und  $\Delta H_2^0$  und damit auch die entsprechenden  $\log K_p$ -Werte bis auf die eine gesuchte Grösse  $\Delta H_f^0 (\text{AlCl})$  gegeben, so dass wir formal schreiben können:

$$\log K_{p_1} = a_1 \Delta H_f^0 (\text{AlCl}) + b_1 \text{ und } \log K_{p_2} = a_2 \Delta H_f^0 (\text{AlCl}) + b_2$$

( $a_1, b_1, a_2$  und  $b_2$  = bekannte Grössen).

Damit erhalten wir schliesslich folgende drei Gleichungen:

$$2 \log p_1 (\text{AlCl}) = a_1 \Delta H_f^0 (\text{AlCl}) + b_1 + C_1$$

$$3 \log p_2 (\text{AlCl}) = a_2 \Delta H_f^0 (\text{AlCl}) + b_2 + C_2$$

$$\log p_1 (\text{AlCl}) - \log p_2 (\text{AlCl}) = e ,$$

aus denen sich ausser den Partialdrucken  $p_1$  und  $p_2$  von  $\text{AlCl}$  die gesuchte Grösse  $\Delta H_f^0 (\text{AlCl})$  ermitteln lässt.

<sup>1)</sup> Index 1 bzw. 2 soll hier und im folgenden alle Grössen der Reaktion (I) bzw. (II) kennzeichnen.

<sup>2)</sup>  $p_2 (\text{AlCl}_3)$  ist erst aus dem Sättigungsdruck mittels Formel (3) (S. 2188) zu berechnen.

Tabelle V.

A										B				
Berechnung von $\Delta H_f^0$ (AlCl) durch Gleichsetzen der in den beiden Reaktionen I und II erhaltenen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_v$ . Es bedeuten: $T^0 K$ = Reaktionstemperatur; $p_s$ = Sättigungsdruck (atm.) und $\gamma$ = Dissoziationsgrad von $(Al_2Cl_6) \rightleftharpoons 2 (AlCl_3)$ ; $p_{AlCl}$ und $p_{AlCl} =$ Partialdrucke von $AlCl_3$ bzw. $AlCl$ ; $v', v''$ = Vibrationsquantenzahlen der Bande, an der die Extinktion E gemessen worden ist; $f_v$ = Boltzmann-Faktor im $v$ ten Schwingungsterm; $d$ = Schichtlänge (cm).										Berechnung von $K_{p_1} = \frac{p_{AlCl}^2}{p_{AlCl_3}}$ , $K_{p_2} = \frac{p_{AlCl}^3}{p_{AlCl_3}}$ , $p_{AlCl}$ und $\epsilon_v$ mit $\Delta H_f^0 (AlCl) = -11,58 \text{ kcal/Mol}$				
I. Homogenes Gleichgewicht $(AlCl_3) \rightleftharpoons (AlCl) + (Cl_2)$										$(AlCl_3) \rightleftharpoons (AlCl) + (Cl_2)$ I.				
Nr.	$T^0 K$	$p_s$	$\gamma$	$p_{AlCl_3}$	$v', v''$	E	$f_v$	d	ET/ $f_v$	$\Delta H_f^0 AlCl$ in kcal/Mol	$K_{p_1}$	$p_{AlCl}$	$\epsilon_v \cdot 10^{-5}$	
I a	1434	0,398	1	0,398	0,0	0,022	0,383	20	82,4	Berechnet durch Kombination der Messungen II mit	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-7}$	10,5	
b	1437	0,895	1	0,895	0,0	0,037	0,382	20	139		$2,6 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-7}$	12	
II. Heterogenes Gleichgewicht $(AlCl_3) + 2 [Al] \rightleftharpoons 3 (AlCl)$										$(AlCl_3) + 2 [Al] \rightleftharpoons 3 (AlCl)$ II.				
Nr.	$T^0 K$	$p_s$	$\gamma$	$p_{AlCl_3}$	$v', v''$	E	$f_v$	d	ET/ $f_v$	Ia	Ib	$K_{p_2}$	$p_{AlCl}$	$\epsilon_v \cdot 10^{-5}$
II a	833	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,930	$2,16 \cdot 10^{-2}$	1,1	0,885	0,245	10	3000	10,3	10,1	$5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-5}$	5
b	833	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,930	$2,16 \cdot 10^{-2}$	2,2	0,704	0,106	10	5530	11,7	11,5	$5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-5}$	9,5
c	795	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,858	$2,07 \cdot 10^{-2}$	1,1	0,453	0,243	10	1480	11,0	10,8	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-5}$	7
d	795	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,858	$2,07 \cdot 10^{-2}$	2,2	0,342	0,100	10	2560	12,1	12,0	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-5}$	12
e	755	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,725	$1,88 \cdot 10^{-2}$	1,1	0,188	0,240	10	590	11,9	11,7	$9 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	9
f	755	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,725	$1,88 \cdot 10^{-2}$	2,2	0,137	0,096	10	1070	13,1	13,0	$9 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	16
Mittel										11,7	11,5			10
II' a	823	$9,21 \cdot 10^{-3}$	0,965	$9,05 \cdot 10^{-3}$	2,2	0,731	0,105	30	5740	9,6	9,3	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-5}$	5,5
b	823	$4,35 \cdot 10^{-2}$	0,855	$4,00 \cdot 10^{-2}$	2,2	0,866	0,105	30	6790	9,7	9,4	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-5}$	4
c	823	$2,03 \cdot 10^{-1}$	0,605	$1,53 \cdot 10^{-1}$	2,2	0,936	0,105	30	7340	8,8	8,5	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-5}$	3
d	823	$4,61 \cdot 10^{-3}$	0,984	$4,57 \cdot 10^{-3}$	2,2	0,763	0,105	30	5980	11,0	10,7	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-5}$	7,5
e	823	$5,66 \cdot 10^{-2}$	0,825	$5,13 \cdot 10^{-2}$	2,2	1,167	0,105	30	9140	10,1	9,8	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-5}$	5
f	823	$2,04 \cdot 10^{-1}$	0,605	$1,54 \cdot 10^{-1}$	2,2	1,044	0,105	30	8180	9,0	8,7	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-5}$	3
Mittel										9,7	9,4			5

Bei der zahlenmässigen Auswertung ist zu berücksichtigen, dass im homogenen Gleichgewicht (sehr kleine Partialdrucke des  $\text{AlCl}$ ) die Extinktionen nur für die 0,0-Bande, im heterogenen Gleichgewicht (grosse Partialdrucke des  $\text{AlCl}$ ) dagegen für die 1,1- und 2,2-Bande ermittelt werden konnten. Wie in der Dissertation ausgeführt worden ist, darf man im System  ${}^1\text{II} \leftarrow {}^1\Sigma_0^+$  von  $\text{AlCl}$  die  $\epsilon_v$ -Werte ( $v = 0,1,2$ ) näherungsweise als gleich gross ansehen. Auf diese Weise sind mit Benützung der in den Tabellen I und II berechneten thermodynamischen Funktionen und mittels der in Tabelle V, A zusammengestellten Messdaten die  $\Delta H_f^0$ -Werte von  $\text{AlCl}$  einzeln berechnet worden (11. und 12. Kolonne von Tabelle V, A). Als Mittelwert für die Bildungswärme von  $\text{AlCl}$  erhalten wir aus unseren Messungen bei konstantem Druck (I kombiniert mit II): 11,6 kcal/Mol, bei konstanter Temperatur (I kombiniert mit II'): 9,55 kcal/Mol, insgesamt also

$$\Delta H_f^0(298^\circ)(\text{AlCl}) = -10,5 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$$

Die befriedigende Übereinstimmung mit dem wohl genaueren thermochemischen Wert von *Gross*<sup>1)</sup> ( $-11,58$  kcal/Mol) beweist, dass unsere Extinktionsmessungen ziemlich richtig sind. Man könnte daher mit derartigen Extinktionsmessungen, unter Zugrundelegung unseres Wertes  $\epsilon \sim 8,5 \cdot 10^5$  für die 0,0-, 1,1- oder 2,2-Bande von  $\text{AlCl}$ , den Partialdruck an  $\text{AlCl}$ -Radikalen einigermaßen zuverlässig ermitteln.

Unsere absorptionsspektrographischen Messungen lassen sich nicht unmittelbar mit den analogen von *Foster* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> vergleichen, da diese Autoren nur Extinktionswerte, aber keine Extinktionskoeffizienten bestimmt und ausserdem ihren Berechnungen andere Daten (z. B. für  $\Delta H_f^0(\text{AlCl}) = -13,3$  statt  $-11,6$  kcal/Mol) zugrunde gelegt haben.

Nun ist ganz kürzlich von derselben Forschergruppe<sup>3)</sup> die heterogene Reaktion  $\text{AlCl}_3 + 2 [\text{Al}] \rightleftharpoons 3 (\text{AlCl})$  auf rein thermochemischem Wege, mit der früher von *Weiss*<sup>4)</sup> benützten Methode, bestimmt worden. Die Resultate stehen in bester Übereinstimmung mit unseren und mit den Messdaten von *Gross*<sup>1)</sup>, die wir unseren Berechnungen zugrunde gelegt haben. Für die Bildungswärme von  $\text{AlCl}$  finden *Russel* und Mitarbeiter  $\Delta H_f^0 = -10,7$  kcal/Mol. Ihre graphisch mitgeteilten  $\log K_p$ -Werte decken sich innerhalb der Ablesegenauigkeit vollkommen mit unseren in Tabelle III berechneten Werten, sie weichen aber merklich von den früher von *Foster* und Mitarbeitern be-

1) *P. Gross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent & D. L. Levi, Discuss. Farad. Soc.* **4**, 206 (1948).

2) *L. M. Foster, A. S. Russel & C. N. Cochran, Am. Soc.* **72**, 2580 (1950).

3) *A. S. Russel, K. E. Martin & C. N. Cochran, Am. Soc.* **73**, 1466 (1951).

4) *P. Weiss, Erzmetall* **3**, 241 (1950).

rechneten Daten ab, wie die folgende Zusammenstellung (Tabelle VI) erkennen lässt.

Tabelle VI.

log  $K_p$ -Werte der Reaktion  $2 [\text{Al}] + (\text{AlCl}_3) \rightleftharpoons 3 (\text{AlCl})$ ,  $\left( K_p = \frac{(\text{AlCl})^3}{(\text{AlCl}_3)} \right)$

T° K	– log $K_p$		
	nach <i>Foster</i>	nach <i>Russel</i>	nach unserer Berechnung Tabelle III
1000° K. .	5,5	7,1	7,1
1100° K. .	3,8	5,3	5,2
1300° K. .	1,1	2,5	2,4
1500° K. .	0,9	0,4	0,4

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung und mit grosszügiger finanzieller Unterstützung der *Aluminium-Industrie Neuhausen* durchgeführt. Unser Dank gilt insbesondere den Herren Prof. *A. v. Zeerleder*, dem verstorbenen Vizedirektor Dr. *H. Hurter* und dem immer hilfsbereiten Dr. ing. *E. Moser* von der *AIAG* sowie auch dem Verwaltungsrat des *Aluminiumfonds Neuhausen*. Für nützliche Diskussionen danken wir ferner Herrn Dr. *Gross* vom *Fulmer Research Institute* (England).

### Zusammenfassung.

Die Absorptionsbanden des  $\text{AlCl}$ -Radikals erscheinen bei  $\approx 1100^\circ \text{C}$  infolge des homogenen Gleichgewichtes (I)  $(\text{AlCl}_3) \rightleftharpoons (\text{AlCl}) + (\text{Cl}_2)$  und bei  $\approx 500^\circ \text{C}$  infolge des heterogenen Gleichgewichtes (II)  $(\text{AlCl}_3) + 2 [\text{Al}] \rightleftharpoons 3 (\text{AlCl})$ . Die Banden werden photographiert und ihre Intensitätszunahme sowohl mit steigender Temperatur als mit steigendem  $\text{AlCl}_3$ -Druck gemessen. Aus dem Vergleich der Extinktionen der Banden in den beiden Gleichgewichten wird die Bildungswärme des  $\text{AlCl}$ -Gases zu  $\Delta H_f = -10,5 \pm 2$  kcal/Mol gefunden, was in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem Wert  $-11,6$  kcal/Mol von *Gross* und Mitarbeitern steht. Die thermodynamischen Funktionen aller an den beiden Reaktionen teilnehmenden Stoffe werden im Temperaturbereich  $298\text{--}1500^\circ \text{K}$  berechnet.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.