

Zur Thermochemie der Halogensilane. IV¹⁾

Experimentelle Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{f}) = 2 \text{SiCl}_2(\text{g})$ nach der Strömungsmethode

Von R. TEICHMANN und E. WOLF

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Das Reaktionsgleichgewicht $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{f}) = 2 \text{SiCl}_2(\text{g})$ wurde im Temperaturbereich von 950–1300 °C nach der Strömungsmethode mit Argon als Trägergas untersucht. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p wird die Gleichung

$$\log K_p (\text{Torr}) = 13,27 - 16770/T$$

angegeben. Für die Reaktionsenthalpie und -entropie, die Bildungsenthalpie und die Normalentropie von $\text{SiCl}_2(\text{g})$ unter Standardbedingungen werden die ermittelten Werte angegeben.

Summary

The equilibrium of the reaction $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{SiCl}_2(\text{g})$ was studied in the temperature range of 950–1300 °C with the flowing method in argon atmosphere. For the dependence of the equilibrium constant on temperature the equation $\lg K_p (\text{Torr}) = 13.27 - 16770/T$ was found. The values resulting for the reaction enthalpy and entropy, the enthalpy of formation and the entropy of $\text{SiCl}_2(\text{g})$ under standard conditions are given.

Das Reaktionsgleichgewicht $\text{SiCl}_4 + \text{Si} = 2 \text{SiCl}_2$ wurde zuerst von SCHÄFER und NICKL²⁾ nach der statischen Methode eingehend untersucht. Es wurde der Nachweis erbracht, daß Nebenreaktionen unter Beteiligung von SiCl oder SiCl_3 im untersuchten Temperaturbereich bis 1300 °C praktisch nicht ablaufen. ANTIPIIN und SERGEEV³⁾ untersuchten das gleiche System nach der Strömungsmethode durch Chlorierung von Silicium und anschlie-

¹⁾ E. WOLF u. C. HERBST, III. Mitt. Z. anorg. allg. Chem. **347**, 113 (1966).

²⁾ H. SCHÄFER u. J. NICKL, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 250 (1953).

³⁾ P. F. ANTIPIIN u. V. V. SERGEEV, Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem. [UdSSR]) **27**, 784 (1954).

Bende Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung an SiCl_2 und SiCl_4 . Die Ergebnisse beider Arbeiten unterscheiden sich beträchtlich. Da die Kenntnis des Temperaturverhaltens von SiCl_2 von erheblicher praktischer Bedeutung für die Darstellung von halbleiterreinem Silicium und für das Verständnis der dabei auftretenden Begleiterscheinungen ist, hielten wir eine Neubestimmung des Reaktionsgleichgewichtes für erforderlich.

1. Experimentelles

Die Gleichgewichtsmessungen wurden nach der Strömungsmethode mit Argon als Trägergas durchgeführt. Die Methode und der prinzipielle Aufbau der Apparatur wurden bereits beschrieben¹⁾.

a) Substanzen

Silicium: In die Reaktionszone wurde nadelförmiges, durch Reduktion von SiCl_4 mit Zinkdampf hergestelltes Silicium mit einem spezifischen Widerstand von 0,1 bis 1 Ohm · cm eingesetzt. Geringe metallische Verunreinigungen wurden durch mehrstündiges Ausheizen im Vakuum (10^{-3} Torr) bei 1000 °C ausgedampft. Danach war der Gesamtgehalt an metallischen Verunreinigungen $<10^{-4}\%$.

SiCl_4 : Herkunft VEB Chemiewerk Nünchritz. Die Reinigung erfolgte durch doppelte Destillation in einer Füllkörperkolonne (Siedepunkt der Mittelfraktion 57,0 °C).

Argon: Schweißargon wurde zur Entfernung des Sauerstoffs bei 200 °C über Kupfer-Kontaktmasse geleitet und durch P_2O_5 und eine Kühlfalle (−78 °C) getrocknet.

b) Apparative Anordnung (Abb. 1)

Im thermostatierten Kolben 1 wird SiCl_4 durch hindurchperlegendes Argon verdampft. Die Strömungsgeschwindigkeit vor dem Kölbchen wird mit einem Kapillarströmungsmesser mit Paraffinfüllung gemessen und mittels eines Reduzierventils so geregelt, daß

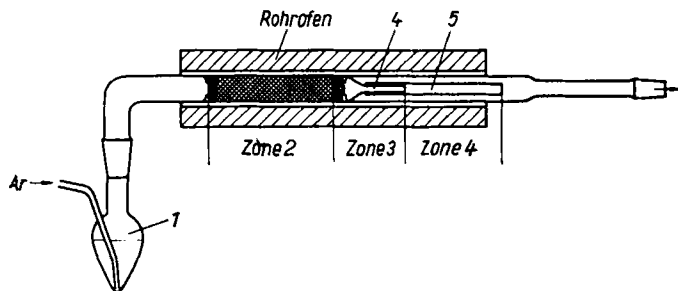


Abb. 1. Apparatur zur Gleichgewichtsmessung nach der Strömungsmethode (schematisch).
1 Verdampferkölbchen, 2 temperaturkonstante Reaktionszone, 3 passive Übergangszone,
4 Gasaustrittsrohr, 5 Einlegerohr

Sättigung mit SiCl_4 erfolgt (s. Abschn. 1c). Das Gas passiert in einem Quarzrohr einen temperaturkonstanten Reaktionsbereich 2 von 15–20 cm Länge mit feinverteiltem Silicium. Das nach der Reaktion $\text{SiCl}_4 + \text{Si} = 2 \text{SiCl}_2$ entstehende Gasgemisch aus SiCl_4 , SiCl_2 und

Argon durchströmt eine mit Quarzwolle gefüllte passive Zone 3 von etwa 7 cm Länge mit der Austrittskapillare 4 und gelangt in ein 15 cm langes Einlegerohr 5, in dem die Rückreaktion unter Siliciumabscheidung verläuft. Die Quarzwolle hält eventuell mitgerissenen Siliciumstaub zurück. Von Zone 5 aus wird das Gas direkt in den Abzug geleitet.

Da die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse maßgeblich durch die Temperaturführung im Ofen bestimmt wird, wurde auf dessen Ausführung besonderer Wert gelegt. Er bestand aus einem Quarzrohr von 30 mm \varnothing mit aufgebrachter Heizwicklung aus Kantaldraht und Wärmeisolation durch Asbest. Die Temperaturverteilung wurde durch entsprechende Wicklung und Varriierung der Asbestlagen erreicht. Abb. 2 zeigt die Eichkurve des Ofens. Im Bereich der Zone 2 betrug die Temperaturkonstanz über eine Länge von $22 \text{ cm} \pm 2^\circ$. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes eine 10–15 cm lange Zone ausreicht. Im Bereich 3 lag das Temperaturmaximum etwa 10° über der mittleren Temperatur der Zone 2. Dadurch wird die vorzeitige Disproportionierung des SiCl_2 vermieden. Das Einlegerohr 5 war so bemessen, daß es etwa 1 cm aus dem Ofen herausragte. Der Temperaturgradient garantierte die quantitative Disproportionierung des mitgeführten SiCl_2 zu SiCl_4 und Silicium.

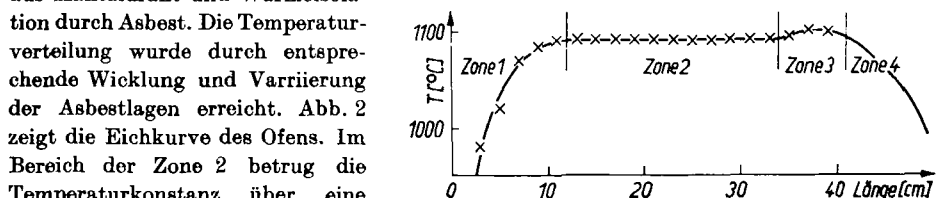


Abb. 2. Eichkurve des Rohrofens der Gleichgewichtsapparatur

Zur Temperaturmessung wurden gegen den Schmelzpunkt von Zink, Antimon und Silber geeichte Pt–Pt/Rh-Thermoelemente verwendet. Die Temperatur im Verdampferkölbchen wurde von einem Umlaufthermostaten auf $\pm 0,2^\circ$ konstant gehalten.

Das transportierte Silicium schied sich stets in Form feinsten Nadeln oder als kompakter Belag ab. Die abgeschiedene Siliciummenge und das Gewicht des verdampften SiCl_4 wurden durch Wägungen vor und nach dem Versuch bestimmt.

c) Nachweis der Gleichgewichtseinstellung

Die Gleichgewichtseinstellung in der Reaktionszone hängt ab von der Verweilzeit des Gasgemisches und der Sättigung des Trägergases mit SiCl_4 im Verdampferkölbchen. Zum Nachweis der Sättigung des durch das SiCl_4 perlenden Argons wurden bei konstanter Temperatur (0°C) und gleichbleibendem Durchmesser des Einleitungsröhrchens 0,5 bis 10 l Argon/h eingeleitet und die verdampfte SiCl_4 -Menge mit der Dampfdruckgleichung von SCHACHPARONOW⁴⁾ verglichen. Die Abweichungen lagen unter 2%, so daß praktisch Sättigung angenommen werden kann.

Die Gleichgewichtseinstellung in der Reaktionszone wurde in zwei Versuchsreihen geprüft.

Bei konstanter Temperatur und konstantem SiCl_4 -Partialdruck wurde in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit die Gaszusammensetzung in der Reaktionszone bestimmt. Ein Maß dafür ist das Atomverhältnis $A_{\text{Cl}}:A_{\text{Si}}$ der gasförmigen Siliciumchloride

⁴⁾ SCHACHPARONOW, Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem. [UdSSR]) **33**, 2699 (1960).

in der Reaktionszone. Das Verhältnis läßt sich bei Kenntnis der verdampften SiCl_4 -Menge und abgeschiedenen Siliciummenge leicht berechnen. Bei einer Versuchstemperatur von 1128°C und $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 389$ Torr (Thermostatentemperatur 38°C) wurde die verdampfte

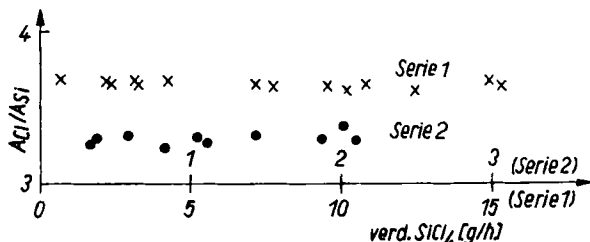


Abb. 3. Abhängigkeit des Atomverhältnisses $A_{\text{Cl}}:A_{\text{Si}}$ von der Strömungsgeschwindigkeit für die Partialdrücke $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 389$ Torr (Serie 1) bzw. $51,5$ Torr (Serie 2)

SiCl_4 -Menge zwischen $0,64$ und $15,2$ g SiCl_4/h variiert. Das entspricht Verweilzeiten in der Reaktionszone von 13 bis $0,5$ min. Die Meßreihe bestand aus 14 Versuchen. Eine analoge Reihe mit 10 Versuchen wurde bei 1097°C mit einem SiCl_4 -Partialdruck von $51,5$ Torr (Thermostat $-8,2^\circ\text{C}$) durchgeführt. Die Verdampfungsrates betrug $0,33$ bis $2,1$ g SiCl_4/h , entsprechend Verweilzeiten von 3 bis $0,5$ min.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt; die graphische Darstellung zeigt Abb. 3.

Wie ersichtlich, ist das Verhältnis $A_{\text{Cl}}:A_{\text{Si}}$ für jede Meßreihe im Rahmen der Fehlergrenzen konstant, so daß im untersuchten Bereich Gleichgewichtseinstellung angenommen werden kann⁵⁾. Entsprechend diesen Ergebnissen wurden die Serienversuche mit Verdampfungsrates von $0,8$ bis $8,0$ g SiCl_4/h durchgeführt, die in jeder Versuchsreihe konstant gehalten wurden.

2. Ergebnisse

Auf der Grundlage der Vorversuche wurde mit SiCl_4 -Partialdrücken von 389 , 265 , 203 und $51,5$ Torr die Abhängigkeit des Atomverhältnisses $A_{\text{Cl}}:A_{\text{Si}}$ von der Reaktionstemperatur untersucht. Bei einem Verhältnis $A_{\text{Cl}}:A_{\text{Si}} = 4$

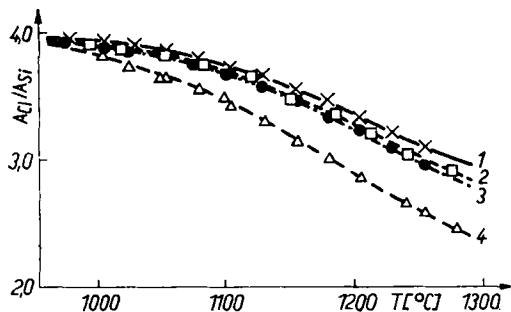


Abb. 4. Abhängigkeit des Atomverhältnisses $A_{\text{Cl}}:A_{\text{Si}}$ von der Temperatur für die Partialdrücke $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 389$ Torr (Kurve 1); 265 Torr (Kurve 2); 203 Torr (Kurve 3) und $51,5$ Torr (Kurve 4)

liegt in der Gasphase der Reaktionszone nur SiCl_4 vor, während das Verhältnis $A_{\text{Cl}}:A_{\text{Si}} = 2$ reinem SiCl_2 entspricht.

⁵⁾ Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten wurde die Bildung ölig gelber Produkte am Ende der Zone 5 beobachtet und gleichzeitig eine Abnahme des transportierten Siliciums. Offenbar handelt es sich dabei um höhermolekulare Siliciumchloride, durch deren Bildung die Ergebnisse der Messungen verfälscht werden.

Tabelle 1
Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Gleichgewichtseinstellung

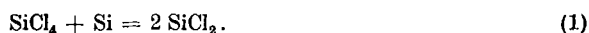
Bedingungen	Vers. Nr.	verd. SiCl_4 -Menge [g/h]	verd. SiCl_2 -Menge [g]	abgesch. Si-Menge [g]	$\text{A}_{\text{Cl}_2}:\text{A}_{\text{Si}}$
1128 °C $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 389 \text{ Torr}$	22	0,64	1,9127	0,0293	3,661
	20	2,21	4,4165	0,0665	3,666
	21	2,34	4,6800	0,0750	3,647
	11	3,15	4,7245	0,0694	3,674
	10	3,25	6,4889	0,1015	3,654
	12	4,23	7,3949	0,1076	3,676
	14	7,08	12,9912	0,2141	3,655
	15	7,64	14,6358	0,2412	3,629
	18	9,50	9,4974	0,1595	3,631
	24	10,13	10,1339	0,1892	3,594
	19	10,81	10,8090	0,1780	3,638
	23	12,39	12,3943	0,2247	3,605
	16	14,86	14,1160	0,2063	3,675
	17	15,23	14,4640	0,2414	3,633
1097 °C $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 51,5 \text{ Torr}$	27	0,33	1,6646	0,0625	3,260
	53	0,38	1,8775	0,0658	3,301
	28	0,58	1,7332	0,0593	3,311
	25	0,81	2,4277	0,0951	3,235
	26	1,03	2,0558	0,0721	3,330
	52	1,10	2,1965	0,0816	3,263
	57	1,42	1,4234	0,0493	3,308
	55	1,86	1,8600	0,0661	3,292
	56	2,00	2,0002	0,0605	3,382
	58	2,07	2,0728	0,0745	3,286

Im Bereich von 950—1300 °C betrug der Abstand der Meßpunkte 25 bis 50 °C. Zur Erhöhung der statistischen Sicherheit wurden jeweils 3 bis 4 Versuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Tab. 2 enthält die Ergebnisse der Meßreihe mit $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 203 \text{ Torr}$; Abb. 4 zeigt die erhaltenen Kurven für die verschiedenen Versuchsreihen. Es zeigt sich, daß bereits bei 950 °C merkliche Mengen an SiCl_2 im Gasgemisch enthalten sind. Erwartungsgemäß steigt der Anteil an SiCl_2 mit steigender Temperatur und abnehmendem Anfangspartialdruck an SiCl_4 .

3. Thermochemische Auswertung

a) Ableitung der Arbeitsformel

Nach SCHÄFER und NICKL verläuft zwischen SiCl_4 und Silicium bei Temperaturen bis 1300 °C praktisch nur die Reaktion



Der entsprechende Gleichgewichtsdruck ist dann

$$K_p = p_{\text{SiCl}_2}^2 / p_{\text{SiCl}_4}. \quad (2)$$

Tabelle 2
Abhängigkeit des SiCl_4 -Gehaltes
von der Temperatur. Versuchsreihe mit $n_{\text{SiCl}_4}^0 = 203 \text{ Torr}$

Vers. Nr.	Reaktions- temperatur [°C]	verd. SiCl_4 - Menge [g]	abgeschiedene Si -Menge [g]	$\text{A}_{\text{Cl}}:\text{A}_{\text{Si}}$
100	950	21,6006	0,0708	3,923
101	950	15,8607	0,0465	3,931
104	950	16,4754	0,0550	3,919
102	974	15,2354	0,0800	3,877
123	975	11,7283	0,0541	3,892
124	975	11,6431	0,0600	3,880
131	975	15,6471	0,0765	3,886
95	997	12,1456	0,0836	3,841
96	997	10,2776	0,0626	3,859
98	997	15,2317	0,1062	3,839
115	1001	17,0400	0,1084	3,852
92	1020	8,2465	0,0665	3,814
93	1020	8,4612	0,0647	3,824
94	1020	8,7063	0,0731	3,807
89	1050	8,2500	0,0933	3,744
90	1050	7,3110	0,0841	3,740
99	1050	12,1680	0,1436	3,734
103	1070	4,2462	0,0712	3,632
107	1070	4,5522	0,0715	3,653
108	1070	4,8289	0,0702	3,643
76	1100	3,7813	0,0753	3,570
77	1100	3,9720	0,0867	3,534
106	1100	4,0928	0,0792	3,581
78	1125	3,9682	0,1000	3,472
81	1125	3,6606	0,0973	3,446
132	1125	2,0086	0,0532	3,448
79	1150	3,6595	0,1193	3,342
80	1150	3,9447	0,1359	3,310
134	1150	2,1828	0,0750	3,312
145	1175	1,9699	0,0748	3,254
146	1175	1,9172	0,0645	3,324
147	1175	1,6614	0,0698	3,190
148	1200	1,9821	0,1007	3,060
149	1200	2,3047	0,1110	3,098
150	1200	1,9902	0,1003	3,066
156	1225	3,9617	0,2382	2,933
157	1225	3,1151	0,1889	2,927
162	1250	2,1746	0,1518	2,813
163	1250	1,8081	0,1232	2,833
164	1250	1,6418	0,1132	2,833
173	1300	1,1864	0,0811	2,830
174	1300	1,2756	0,0952	2,756

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante aus den experimentellen Ergebnissen basiert auf folgenden Überlegungen:

Liegen vor Beginn der Reaktion im Reaktionsraum $n_{\text{SiCl}_4}^0$ und n_{Ar}^0 Mole an SiCl_4 und Argon vor, so sind es nach Gleichgewichtseinstellung unter Verwendung des Umsetzungsgrades x

$$n_{\text{SiCl}_4} = (1 - x) \cdot n_{\text{SiCl}_4}^0,$$

$$n_{\text{SiCl}_2} = 2 x n_{\text{SiCl}_4}^0,$$

$$n_{\text{Ar}} = n_{\text{Ar}}^0.$$

Die Gesamtmolzahl im Gleichgewichtszustand beträgt

$$n = n_{\text{SiCl}_4}^0 + x n_{\text{SiCl}_4}^0 + n_{\text{Ar}}^0.$$

Mit den entsprechenden Gleichgewichtspartialdrücken

$$p_{\text{SiCl}_4} = \frac{(1-x) \cdot n_{\text{SiCl}_4}^0 P}{n},$$

$$p_{\text{SiCl}_2} = \frac{2x n_{\text{SiCl}_4}^0 \cdot P}{n} \text{ und der Gl. (2)}$$

erhält man die Arbeitsformel

$$K_p = \frac{4x^2 \cdot P}{(1-x)(1+x+p_{\text{Ar}}^0/p_{\text{SiCl}_4}^0)}$$

$p_{\text{Ar}}^0/p_{\text{SiCl}_4}^0 = n_{\text{Ar}}^0/n_{\text{SiCl}_4}^0$ Verhältnis der Partialdrücke von Argon und SiCl_4 im Ausgangszustand

P Gesamtdruck im Gleichgewichtszustand

$x = n_{\text{Si}}/n_{\text{SiCl}_4}^0$ Umsetzungsgrad der Reaktion $\text{SiCl}_4 + \text{Si} = 2 \text{SiCl}_2$

n_{Si} Grammatome an transportiertem Silicium

b) Ergebnisse

In Tab. 3 sind die Ergebnisse für die Meßreihe mit $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 203$ Torr zusammengestellt. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit des Logarithmus aller berechneten Werte für K_p von der reziproken Temperatur. Der lineare Verlauf

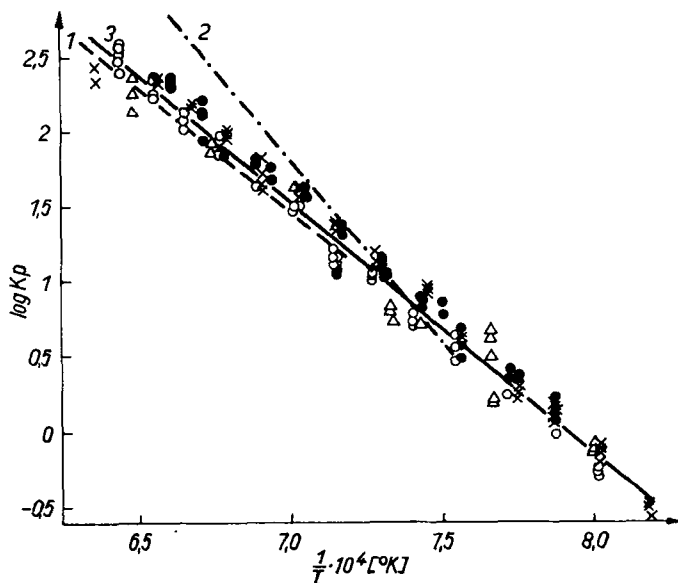


Abb. 5. Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. 1 nach SCHÄFER und NICKL, 2 nach ANTIPIN und SERGEW, 3 eigene Messungen. Die Symbole \circ , \triangle , \times , \bullet entsprechen den Meßreihen mit $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 389, 265, 203$ und $51,5$ Torr

Tabelle 3
Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-
konstante K_p . Meßreihe mit $p_{\text{SiCl}_4}^0 = 203 \text{ Torr}$

Vers. Nr.	$1/T \cdot 10^4$ [°K]	$\frac{0}{\text{Pa}} / \frac{0}{p_{\text{SiCl}_4}}$	α	$\log K_p$
100	8,177	2,780	0,0198	−0,496
101	8,177	2,780	0,0177	−0,594
104	8,177	2,815	0,0202	−0,480
102	8,019	2,790	0,0318	−0,083
123	8,013	2,810	0,0279	−0,197
124	8,013	2,765	0,0312	−0,099
131	8,013	2,780	0,0296	−0,146
95	7,874	2,680	0,0416	0,156
97	7,874	2,720	0,0368	0,048
98	7,874	2,715	0,0422	0,167
115	7,868	2,740	0,0385	0,086
92	7,752	2,665	0,0488	0,296
94	7,752	2,665	0,0463	0,249
93	7,752	2,665	0,0508	0,204
89	7,558	2,665	0,0684	0,596
90	7,558	2,665	0,0696	0,611
99	7,558	2,780	0,0714	0,634
103	7,446	2,790	0,1014	0,950
107	7,446	2,845	0,0950	0,891
108	7,446	2,845	0,0981	0,920
76	7,283	2,785	0,1205	1,107
77	7,283	2,785	0,1320	1,191
116	7,283	2,740	0,1171	1,081
78	7,153	2,785	0,1524	1,324
81	7,153	2,765	0,1608	1,374
132	7,153	2,775	0,1602	1,370
79	7,027	2,765	0,1971	1,566
80	7,027	2,765	0,2084	1,619
134	7,027	2,775	0,2079	1,617
145	6,906	2,775	0,2295	1,712
146	6,906	2,775	0,2035	1,596
147	6,906	2,775	0,2541	1,812
148	6,789	2,775	0,3071	2,003
149	6,789	2,775	0,2912	1,949
150	6,789	2,775	0,3047	1,995
156	6,676	2,750	0,3637	2,181
157	6,676	2,750	0,3670	2,190
162	6,566	2,685	0,4221	2,345
163	6,566	2,685	0,4120	2,317
164	6,566	2,685	0,4169	2,331
173	6,357	2,685	0,4135	2,322
174	6,357	2,685	0,4515	2,423

läßt den Schluß zu, daß die experimentell ermittelten Ergebnisse tatsächlich dem Gleichgewichtszustand entsprechen und dem Reaktionsgleichgewicht $\text{SiCl}_4 + \text{Si} = 2 \text{SiCl}_2$ zugeordnet werden können. Für Reaktionen unter Beteiligung von SiCl oder SiCl_3 ergäben sich auf Grund anderer Molzahländerungen Abweichungen von der Geraden. Alle 153 erhaltenen Werte wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet. Für die Konstanten

wurden folgende Werte erhalten:

$$a = 13,27 \pm 0,14,$$

$$b = -1,677 \pm 0,02.$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p läßt sich im Temperaturbereich 950 bis 1300 °C durch die Gleichungen

$$\log K_p (\text{Torr}) = 13,27 - 16770/T$$

$$\log K_p (\text{atm}) = 10,38 - 16770/T$$

beschreiben. Die mittlere quadratische Abweichung von $\log K_p$ beträgt 0,018.

Zum Vergleich wurden in die Abb. 5 die von SCHÄFER und NICKL ermittelte Kurve sowie die aus den von ANTIPIN und SERGEEV angegebenen Werten berechnete Kurve eingetragen.

c) Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie

Aus den Konstanten a und b lassen sich für eine mittlere Reaktionstemperatur von 1400 °K die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie berechnen. Man erhält

$$(\Delta H_{1400}^0)_{\text{Reakt.}} = 76,7 \pm 1,1 \text{ kcal/Mol und}$$

$$(\Delta S_{1400}^0)_{\text{Reakt.}} = 47,5 \pm 0,8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad.}$$

Der Berechnung der Standardwerte für die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie aus

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{Reakt.}} = (\Delta H_{1400}^0)_{\text{Reakt.}} - \int_{298}^{1400} \Delta C_p^0 dT$$

und

$$(\Delta S_{298}^0)_{\text{Reakt.}} = (\Delta S_{1400}^0)_{\text{Reakt.}} - \int_{298}^{1400} \frac{\Delta C_p^0}{T} dT$$

wurden folgende Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität zugrunde gelegt:

$$C_{\text{PSi}}^0 = 5,76 + 0,56 \cdot 10^{-3} T - 1,09 \cdot 10^5/T^2 {}^{\circ})$$

$$C_{\text{PSiCl}_2}^0 = 12,57 {}^{\circ}).$$

$C_{\text{PSiCl}_4}^0$: Die Temperaturabhängigkeit wird von SCHNEIDER und PLIVA ⁸⁾ tabellarisch angegeben.

⁶⁾ K. K. KELLEY, Bull. U. S. Bur. Mines Nr. 476 (1949).

⁷⁾ H. ZEISE, Thermodynamik Bd. III/1 S. 8, Leipzig 1954.

⁸⁾ B. SCHNEIDER u. J. PLIVA, Chem. Listy 48, 336 (1954).

Nachfolgende Werte wurden erhalten:

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{Reakt.}} = +82,5 \text{ kcal/Mol,}$$

$$(\Delta S_{298}^0)_{\text{Reakt.}} = +55,0 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad.}$$

Für die Temperaturfunktion der Wärmekapazität von $\text{SiCl}_2(\text{g})$ fehlen jegliche Literaturangaben. Nach einem Vergleich der Funktionen mehrerer dreiatomiger Gase, insbesondere von ClCN , BrCN , JCN , NOCl und $\text{NOBr}^?)$ wurde für die Berechnung ein geschätzter Wert von $12,5 \text{ cal/Mol}$ verwendet. Der damit verbundene Fehler kann bei der Reaktionsenthalpie auf maximal 1 kcal/Mol und bei der Reaktionsentropie auf maximal $2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$ abgeschätzt werden.

Aus der Bildungsenthalpie für $\text{SiCl}_4(\text{g})$ ($-159,0 \text{ kcal/Mol}^9$) und den Normalentropien für $\text{SiCl}_4(\text{g})$ ($79,1 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}^{10}$) und Silicium ($4,5 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}^{11}$) erhält man unter Berücksichtigung der ermittelten Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie unter Standardbedingungen folgende Werte für die Bildungsenthalpie und Normalentropie von $\text{SiCl}_2(\text{g})$:

$$\Delta H_{298}^0 = -38,3 \pm 2 \text{ kcal/Mol} \quad \text{und}$$

$$S_{298}^0 = 69,3 \pm 1,4 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad.}$$

In Tab. 4 sind diese Werte den Literaturwerten gegenübergestellt.

Tabelle 4
Vergleich der Standardwerte für $\text{SiCl}_2(\text{g})$ mit Literaturwerten

	SCHÄFER/ NICKL	SCHÄFER/ NICKEL umgerechn.	ANTIPIN/ SERGEEV	vorliegende Arbeit
$\Delta H_{298}^0 [\text{kcal/Mol}]$	-29,9	-39,5	-21,2	-38,3
$S_{298}^0 [\text{cal/Mol} \cdot \text{Grad}]$	71,1	69,0	81,7	69,3

Um einen exakten Vergleich zu ermöglichen, wurden die von SCHÄFER und NICKL erhaltenen Werte unter Verwendung der hier benützten neuen Hilfswerte umgerechnet. ANTIPIN und SERGEEV geben nur Werte für die Temperaturbeständigkeit von K_p an. Daraus wurde die entsprechende Temperaturfunktion zu

$$\log K_p (\text{Torr}) = 18,70 - 24 \cdot 140/T$$

ermittelt.

Aus dieser Gleichung erhält man für $\text{SiCl}_2(\text{g})$ die Standardwerte:

$$\Delta H_{298}^0 = -21,2 \text{ kcal/Mol;} \quad S_{298}^0 = 81,7 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad.}$$

⁹) E. WOLF, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 228 (1961). Die Bildungsenthalpie für SiCl_4 wurde unter Berücksichtigung des neuen Wertes für $\alpha\text{-Quarz}^{10})^{11})$ zu $-159,0 \text{ kcal/Mol}$ neu berechnet. Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit Messungen von H. SCHÄFER und H. HEINE [Z. anorg. allg. Chem. **332**, 25 (1965)].

¹⁰) W. D. GOOD u. Mitarb., J. physic. Chem. **68**, 579 (1964).

¹¹) S. S. WISE u. Mitarb., J. physic. Chem. **67**, 815 (1963).

Wie der Vergleich zeigt, stimmen die hier nach der Strömungsmethode ermittelten Werte gut mit den von SCHÄFER und NICKL nach der statischen Methode bestimmten Werten überein. Das beweist die Brauchbarkeit der Methoden. Die Ergebnisse von ANTIPIN und SERGEEV weichen dagegen stark ab.

Dresden, Institut für Metallphysik und Reinstmetalle der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1966.