

Prof. Sommer

Über die Chlortensionen von Metallchloriden und die chemischen Konstanten des Chlors

Von der
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Robert Uloth

Referent: Prof. Dr. K. JELLINEK
Korreferent: Prof. Dr. H. v. WARTENBERG

Promotionstag: 26. Januar 1926


Leipzig 1926
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Über die Chlortensionen von Metallchloriden und die chemischen Konstanten des Chlors

Von der
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Robert Uloth



Referent: Prof. Dr. K. JELLINEK

Korreferent: Prof. Dr. H. v. WARTENBERG

Promotionstag: 26. Januar 1926

Leipzig 1926

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

II 38 694

Sonderdruck der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Band 119. 1926. S. 161—200



B-ka GPG

D/G-239/57

In der vorliegenden Arbeit wurden die Gleichgewichte der fundamentalen Reaktion: $Me + Cl_2 \rightleftharpoons MeCl_2$ untersucht. Befinden sich das Metall bzw. das Metallchlorid im kondensierten (festen oder flüssigen) Zustand, während das Chlor die Gasphase bildet, so gehört nach der Phasenregel, da wir es mit zwei Bestandteilen (Me und Cl_2) und drei Phasen (zwei kondensierten und einer gasförmigen) zu tun haben, zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Chlordruck. Da das Chlor aber nach der Reaktion: $Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl$ dissoziiert ist, so ist aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Chlordissoziation und der Anwendung der Phasenregel auf das Metallchloridgleichgewicht ersichtlich, dass zu jeder Temperatur im Gleichgewicht sowohl ein ganz bestimmter Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen wie einatomigen Chlors gehört.

I. Experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors.

Bei sehr edlen Metallen, z. B. Au , bei denen schon bei niedrigen Temperaturen hohe Chlordrucke auftreten, kann man diese Gleichgewichtsdrucke direkt manometrisch bestimmen [F. Meyer¹⁾, F. Ephraim²⁾]. Von den so erhaltenen Zahlenwerten bei $AuCl$ wird noch weiter unten die Rede sein. Bei weniger edlen Metallen kann man die EMK von Ketten messen, bei denen eine Metallelektrode und eine Chlorelektrode von 1 Atm. Druck in eine gesättigte wässrige Lösung des Metallchlorides tauchen. Ist das Metall z. B. zweiwertig und nennt man die gemessene EMK π , so ist die bei Bildung eines Moles festen Metallchlorides zu gewinnende Arbeit auf elektrischem Wege

¹⁾ Compt. rend. **133**, 817 (1901).

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 241 (1919).

$2F\pi$ und auf dem Wege über den van'ten Hoff'schen Gleichgewichtskasten: $RT \ln \frac{1}{p_{Cl_2}}$, wo p_{Cl_2} der Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen Chlors ist. Aus der Gleichung $2F\pi = RT \ln \frac{1}{p_{Cl_2}}$ ist also der Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen Chlors berechenbar. Die genauesten Messungen solcher Metallchlorketten sind wohl von L. Wolff¹⁾ und J. N. Brönsted²⁾ durchgeführt worden. Bei den Messungen an wässrigen Ketten ist man auf die Nähe der Zimmertemperatur beschränkt. Für höhere Temperaturen kann man die EMK von Ketten messen, bei denen eine Elektrode aus festem oder flüssigen Metall und eine von gasförmigem Chlor umspülte (Kohle)-Elektrode in Berührung mit dem geschmolzenen Metallchlorid stehen. Die Formel zur Berechnung der Chlorgleichgewichtsdrucke ist dieselbe wie bei den wässrigen Ketten. Derartige schwierige Messungen sind von R. Lorenz³⁾ und seinen Schülern durchgeführt worden. Wir kommen auf die Zahlenwerte der wässrigen und Schmelzketten ebenfalls weiter unten zurück.

Man kann aber auch zur Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors einen indirekten, experimentell gut zugänglichen Weg wählen und die Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride mit Wasserstoff, z. B. $2AgCl + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + 2HCl$, messen. Da in dem Gleichgewichtssystem drei Bestandteile (Ag , H und Cl), zwei kondensierte Phasen ($AgCl$ und Ag), sowie eine Gasphase vorhanden sind, so gehört zu jeder Temperatur und jedem Druck (z. B. 1 Atm.) eine ganz bestimmte Zusammensetzung der Gasphase. Wendet man auf die

Gasphase das Massenwirkungsgesetz an, so gilt: $\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2} = K_1$. Kombiniert man dies mit dem gut bekannten Dissoziationsgleichgewicht von HCl : $2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2$ bzw. $\frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2} = K_2$, so erhält man den Chlorgleichgewichtsdruck: $p_{Cl_2} = \frac{K_2}{K_1}$.

Die Reduktionsgleichgewichte lassen sich wieder entweder statisch oder dynamisch messen. Eine statische Methode ist von

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 754 (1913).

³⁾ R. Lorenz und V. Czepinski, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 208 (1899); R. Lorenz und O. H. Weber, Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 305 (1899); R. Lorenz und R. Suchy, Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 152 (1901); siehe auch R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, W. Knapp, Halle a. S. 1906.

A. H. Jouniaux¹⁾ beim $AgCl$ und von E. Berger und G. Crut²⁾ beim $NiCl_2$ angewendet worden. Jouniaux brachte $AgCl$ in ein Glasgefäß, das er mit reinem, trockenen Wasserstoff von bekanntem Druck bei bekannter Temperatur füllte und zuschmolz. Nachdem das Reaktionsgemisch längere Zeit auf der Versuchstemperatur war, wurde es plötzlich abgekühlt und das Gasgemisch analysiert. Wir werden weiter unten auf die von Jouniaux gefundenen Zahlen eingehen; es ist aber von vornherein klar, dass bei der Abkühlung des ganzen Reaktionsgemisches von hohen Temperaturen auf Zimmertemperatur leicht Gleichgewichtsverschiebungen eintreten können, sowie dass bei kleinen HCl -Drucken die volumetrischen Analysen schwierig werden. Berger und Crut erhitzen $NiCl_2$ und H_2 in einem Quarzgefäß, das mit einem Quecksilbermanometer verbunden war. Gemessen wurden die Temperatur und der Druck des Reaktionsgemisches, sowie bald die Zusammensetzung der Gasphase auf analytischem Wege, bald die Volumvergrößerung der Gasphase ($2 HCl$ aus H_2)³⁾.

Auf die Zahlendaten von Berger und Crut werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Wir selbst haben eine dynamische Methode zur Bestimmung der Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride verwendet, die auch bei kleinen HCl -Drucken gut brauchbar ist. Diese Methode benötigt allerdings zur Feststellung eines einzigen Gleichgewichtes drei bis vier Versuche und wird für leicht flüchtige Chloride unbrauchbar.

a) Apparatur und Arbeitsweise⁴⁾.

Die Gleichgewichte wurden fast ausschliesslich von der Wasserstoffseite, beim $AgCl$ jedoch von der HCl -Seite untersucht. Der Wasserstoff wurde aus Zn und HCl entwickelt. Er passierte zunächst die Kapillare eines Kapometers, an deren Enden ein mit Paraffinöl gefülltes Manometer lag. Mit dem geeichten Kapometer konnte die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs (etwa 1 bis 10 $cm^3/Min.$) auf etwa 2% genau gemessen bzw. auf etwa 5% konstant gehalten werden. Es ist am zweckmässigsten, das Kapometer nur als Indikator für die momentane Strömungsgeschwindigkeit zu benutzen und den Wert

¹⁾ Compt. rend. **129**, 883 (1899); **132**, 1270 (1901); **136**, 1003 (1903); Journ. Chim. phys. **1**, 609 (1903).

²⁾ Compt. rend. **173**, 977 (1921).

³⁾ Die Apparatur ist von Berger und Crut nur sehr kurz angedeutet, so dass genaueres aus der Abhandlung nicht entnommen werden kann.

⁴⁾ Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe, wie sie von Jellinek und Zakowski verwendet wurde und Zeitschr. f. anorg. Chemie **142**, 5 (1924) abgebildet ist.

der durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit für die Dauer des Versuches aus der Summe der hindurchgegangenen, auf Normalbedingungen reduzierten Gasvolumina¹⁾ dividiert durch die Versuchsdauer zu berechnen. Der Wasserstoff passierte zur Reinigung eine Waschflasche mit $KMnO_4$ und zur Entfernung kleinster Sauerstoffmengen ein Rohr mit glühenden Kupferschnitzeln (Wasserbildung) und endlich zwecks Trocknung Röhren mit $CaCl_2$ bzw. P_2O_5 .

Chlorwasserstoff wurde durch Eintropfenlassen von konz. HCl in konz. H_2SO_4 mit Hilfe der ausgezeichneten von F. W. Küster und F. Abegg²⁾ angegebenen Apparatur entwickelt. Nur wenn man konz. HCl in konz. H_2SO_4 fließen lässt (nicht umgekehrt!), erhält man einen kontinuierlichen, ganz regelmässigen Strom von HCl , der ebenfalls ein Kapometer, sodann eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 und ein Trockenrohr mit $CaCl_2$ passierte, um dann die gleiche Apparatur zu durchströmen, wie sie bei Verwendung von Wasserstoff vorhanden war.

Der verwendete elektrische Ofen bestand aus einem Cu -Rohr (30 cm lang, 35 mm Durchmesser), auf welches, in geeigneter Weise isoliert, Nickelchromdraht gewickelt war. Das Heizrohr war in Magnesia eingebettet. Die Temperatur wurde mittels eines $Pt/Pt-Rh$ -Thermoelementes, das bei manchen Versuchen innerhalb, bei manchen ausserhalb des Reaktionsrohres in der Ofenmitte sich befand, und eines Millivoltmeters von Siemens & Halske gemessen. Das Thermoelement war durch die folgenden Fixpunkte geeicht worden: Schmelzpunkt von Pb (327°), Siedepunkt von Schwefel (444°), Schmelzpunkt von $NaCl$ (800°), Schmelzpunkt von Cu unter Luftabschluss (1083°). Die Enden des Thermoelementes befanden sich auf der gemessenen Zimmertemperatur; ihre Differenz gegen die Temperatur der Enden bei den Eichversuchen, die stets sehr geringfügig war (höchstens $\pm 2^\circ$), wurde bei Feststellung der Temperatur stets berücksichtigt. Die Temperaturangaben sind auf 0.5% genau.

Der Wasserstoff oder Chlorwasserstoff passierte ein im Ofen liegendes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase. Die beiden Enden des Rohres waren durch Füllröhren aus hartgebranntem Porzellan ausgefüllt, welche die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in den Zonen variabler Temperatur beträchtlich erhöhten. Die Mitte des Reaktionsrohres wurde durch ein Porzellanschiffchen (10 cm lang) eingenommen, welches etwa 8–10 g der zu untersuchenden Metallchloride aufnehmen

¹⁾ Bei der Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit sind die Volumina H_2 und $\frac{HCl}{2}$ zu addieren und durch die Versuchsdauer zu dividieren.

²⁾ Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1, 89 (1906).

konnte. Wenn etwas von den kondensierten Phasen in die Abströmungszone hinübersublimierte, dann konnte möglicherweise eine Gleichgewichtsverschiebung nach tieferen Temperaturen hin eintreten. Auf Abwesenheit solcher Sublimation wurde stets sorgfältig geachtet. An das Heizrohr war mit Schliff ein Dreiweghahn angesetzt, der entweder zu einer Waschflasche mit Natronlauge oder zu einem Absorptionsgefäß bzw. einem mit Wasser gefüllten Messkolben führte. In dem Absorptionsgefäß befand sich eine bekannte Menge $\frac{1}{10}$ norm. NaOH , welche die HCl zurückhielt und nach Schluss des Versuches mit $\frac{1}{10}$ norm. HCl zurücktitriert wurde (Methylorange). In dem Messkolben wurde der Wasserstoff über Wasser aufgefangen. Es wurden stets runde Mengen Wasserstoff gemessen, z. B. 100 cm^3 oder 50 cm^3 usw., die dann auf Normalbedingungen reduziert wurden.

Da das Volumen des toten Raumes vom Dreiweghahn bis zur Flüssigkeit des Absorptionsgefäßes nur etwa 1 cm^3 betrug und meistens 250 bis 100 cm^3 Wasserstoff aufgefangen wurden, so betrug der Fehler in den meisten Fällen höchstens 1%.

Gemessen wurden also die Versuchsdauer (meistens etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 2% genau), die Temperatur (0.5% genau), der Druck (Barometerstand), stets nahezu 1 Atm. (Abweichungen höchstens 1%), die Menge der HCl (Genauigkeit in den meisten Fällen 0.2%) und die Menge des Wasserstoffs (Genauigkeit in den meisten Fällen 1%).

Um die Zusammensetzung des Gasgemisches für das Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur und 1 Atm. Gesamtdruck zu erhalten, muss man den Versuch bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durchführen und auf unendlich kleine Strömungsgeschwindigkeit extrapolieren. Je langsamer man z. B. den Wasserstoff über das Metallchlorid, z. B. NiCl_2 strömen lässt, um so näher kommt die auf der Ausströmungsseite liegende Partie des kondensierten Reaktionsgemisches in ihrem Oberflächenverhältnis dem Gleichgewichtszustand¹⁾ und dasselbe gilt dann für die Zusammensetzung des abziehenden Gasgemisches.

¹⁾ Bei der heterogenen Reaktion: $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + 2 \text{HCl}$ z. B. wird offenbar die Geschwindigkeit v_1 der Reduktion des NiCl_2 gegeben sein durch: $v_1 = k_1 \cdot p_{\text{H}_2} \cdot O_{\text{NiCl}_2}$, wo k_1 ein Proportionalitätsfaktor und O_{NiCl_2} die Oberfläche des festen NiCl_2 bedeutet. Andererseits wird die Bildungsgeschwindigkeit v_2 des NiCl_2 gegeben sein durch: $v_2 = k_2 \cdot p_{\text{HCl}}^2 \cdot O_{\text{Ni}}$. Im Gleichgewicht wird gelten:

$$\frac{O_{\text{NiCl}_2}}{O_{\text{Ni}}} = \frac{k_2 \cdot p_{\text{HCl}}^2}{k_1 \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{K_1} = \text{const.},$$

wobei K_1 die auf S. 162 eingeführte Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist. Es muss sich also im Gleichgewicht automatisch ein konstantes Oberflächenverhältnis der Bodenkörper einstellen.

Tabelle 1¹⁾. $NiCl_2$.

t	HCl ccm	H_2 ccm	Strömungs- geschwindigkeit ccm/Min.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^2$
300	5.2	229.5	10.5	2.3
	9.05	229.2	5.7	3.95
	4.4	91.75	3.1	4.8
	4.6	92.3	2.0	5.0
			0	5.3 (extrapol.)
350	36.6	232.6	12.6	15.7
	41.5	230.1	8.1	18.3
	19.6	91.7	2.0	21.2
			0	22.1 (extrapol.)
450	239.6	229.6	10.0	104
	106.3	92.3	6.1	115
	109.9	91.2	4.4	121
			0	130 (extrapol.)

In Tabelle 1 sind die Zahldaten verzeichnet, aus welchen für das $NiCl_2$ bei $300^\circ C$ und 1 Atm. Druck der Quotient $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^2$ extrapoliert wurde. Die Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit

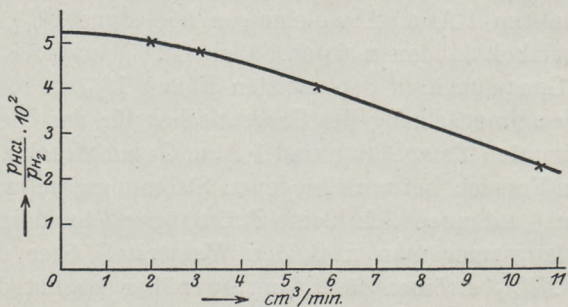


Fig. 1.

0 cm³/Min. ist graphisch vorgenommen worden und aus Fig. 1 ersichtlich. Sie ist bei obigen Versuchen ($300^\circ C$) auf 2% genau, bei 350° ebenfalls auf 2% genau, bei $450^\circ C$ auf 4% genau²⁾.

¹⁾ In den Tabellen sind die cm³ HCl und H_2 stets für Normalbedingungen angegeben.

²⁾ Vergleichbar sind im allgemeinen nur die Versuche bei ein und derselben Temperatur. Bei verschiedenen Temperaturen sind als kondensierte Phasen im allgemeinen neue Füllungen des Schiffchens verwendet worden. Würde man die gleiche Füllung von gleicher Grösse und gleicher Oberflächenbeschaffenheit bei verschiedenen Temperaturen verwenden, so sollten die Fig. 1 entsprechenden Kurven bei höheren Temperaturen immer flacher verlaufen. Da aber bei den verschiedenen Temperaturen verschiedene Füllungen von im allgemeinen verschiedener Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächengrösse Verwendung fanden, braucht obige Forderung nicht erfüllt zu sein.

Dass die dynamische Methode mit der statischen Methode übereinstimmt, ist aus den Reduktionsversuchen mit $NiCl_2$ zu ersehen, die von uns dynamisch und von Berger und Crut statisch durchgeführt wurden.

Bezeichnen wir das Verhältnis $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ mit α , so folgt aus:

$$p_{HCl} + p_{H_2} = 1 \text{ für die Konstante } K_1: K_1 = \frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2} = \frac{1 + \alpha}{\alpha^2}.$$

Unsere Werte von K_1 für $NiCl_2$ sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Beobachter: Jellinek und Uloth.

t	p Gesamtdruck Atm.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^2$	$K_1 = \frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2}$	$\log K_1$
300	1	5.3	375	2.574
350	1	22.1	25.0	1.398
450	1	130.0	1.36	0.136

Die Werte von Berger und Crut sind in Tabelle 3 verzeichnet.

Tabelle 3. Beobachter: Berger und Crut.

t	p Atm.	α Volum- prozent HCl	$K_1 = \frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2}$	$\log K_1$
310	0.117	18.5	204.2?	2.310?
	0.460	11.6	142.7	2.155
	0.750	8.9	153.5	2.186
	0.949	7.8	159.7	2.203
	Mittel: 2.214			
340	0.102	39.7	37.52	1.574
	0.237	25.2	49.82	1.697
	0.853	15.6	40.67	1.609
	0.946	14.6	42.33	1.627
	Mittel: 1.627			
395	0.153	65.5	5.273	0.722
	0.365	47.7	6.307	0.800
	0.674	37.9	6.419	0.808
	0.882	34.2	6.379	0.805
	Mittel: 0.784			
445	0.395	74.4	1.171	0.0688
	0.488	71.0	1.179	0.0717
	0.499	72.2	1.069	0.0289
	0.961	60.4	1.130	0.0531
	Mittel: 0.0556			

Die von Berger und Crut nicht berechnete Gleichgewichtskonstante K_1 in Tabelle 3 wird aus den Volumprozenten α von HCl und dem Gesamtdruck p nach der Formel $K_1 = \frac{100(1-\alpha)}{\alpha^2 p}$ erhalten.

Man erkennt, dass die Gleichgewichtskonstanten von Berger und Crut bei derselben Temperatur mit variablem Druck nicht unbeträchtlich schwanken.

Fig. 2 zeigt die Mittelwerte von $\log K_1$ von Berger und Crut in Abhängigkeit von der Temperatur, ebenso wie unsere Werte der Tabelle 2.

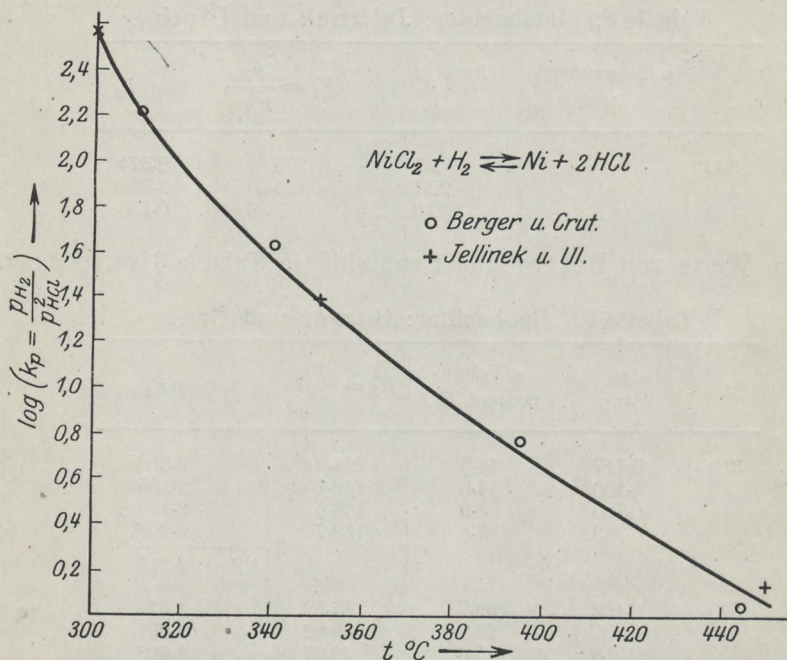


Fig. 2.

Unsere Zahlenwerte lassen sich mit den ungenaueren Werten von Berger und Crut innerhalb der Versuchsfehler zu einer glatten Kurve vereinigen. Nur bei der höchsten Temperatur liegen Abweichungen vor, welche die Versuchsfehler ein wenig zu übersteigen scheinen.

b) Experimentelle Daten für die Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride.

Im folgenden sind nun die experimentellen Daten mitgeteilt, wie sie für die verschiedenen Metallchloride ermittelt wurden. Es sei gleich

im voraus bemerkt, dass in allen Fällen zwei verschiedene Bodenkörper (Metall und Metallchlorid) vorliegen, welche nach allem, was bekannt ist, sich weder im festen noch im geschmolzenen Zustand in einander in praktisch merklichem Grade zu lösen vermögen.

AgCl. Das Chlorsilber wurde durch Fällung einer analysenreinen $AgNO_3$ -Lösung mit verdünnter HCl in der Wärme gewonnen und sorgfältig ausgewaschen. Der abgesaugte Niederschlag wurde 2 Stunden im Trockenschrank bei $150^\circ C$ getrocknet.

Tabelle 4¹⁾. $AgCl$. Beobachter: Jellinek und Uloth.

t	HCl cm ³	H_2 cm ³	Strömungs- geschwindigkeit cm ³ /Min.	$\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}} \cdot 10^2$	$K_1 = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2} \right) \cdot 10^3$
540	491	5.5	9.1	1.12	20.4
540	581	9.35	6.1	1.60	
			0	2.0 (extrapol.)	
640	809	9.23	11.8	1.14	11.1
640	399	4.21	4.1	1.06	
			0	1.10 (extrapol.)	

Die $AgCl$ -Versuche wurden derart durchgeführt, dass über ein Gemenge von je 6 g $AgCl$ und 6 g, aus $AgCl$ durch Reduktion erhaltenem, feinen Ag -Pulver HCl -Gas geleitet wurde²⁾. Die aufgefangenen Wasserstoffvolumina sind in dem einzigen Fall des $AgCl$, als eines besonders edlen Metallchlorides im Verhältnis zu den HCl -Volumina sehr klein. Wir verwendeten in diesem Falle zum Auffangen des Wasserstoffs statt der Messkolben graduierte Reagenzgläser. Der schädliche Raum des bei diesen Versuchen verwendeten Absorptionsgefässes war in diesem Falle kleiner als bei den anderen Metallchloriden. Ausserdem wurde mit dem Auffangen des Wasserstoffs erst angefangen, nachdem der grösste Teil der Luft aus dem schädlichen Raum durch HCl ausgespült war. Der Fehler in der Messung der kleinen Wasserstoffvolumina dürfte 5% kaum übersteigen³⁾.

1) Bei Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit wird zu v_{HCl} addiert $2v_{H_2}$ und durch die Versuchsdauer dividiert.

2) Schickt man über $AgCl$ reinen Wasserstoff, so muss sich dieser fast vollständig in HCl bei Erreichung des Gleichgewichtes verwandeln. Es treten dann offenbar infolge Krustenbildung leicht Reaktionshemmungen ein, was bei obigen Versuchen, in denen sich nur wenig H_2 aus HCl zu bilden hat, nicht der Fall ist.

3) Trägt man sich die beiden Werte von $\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}}$ für 540° in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit graphisch auf, so zeigt die gerade Verbindungslinie noch eine

Die dynamisch gewonnenen Werte von K_1 lassen sich nun mit den statischen Daten von Jouniaux¹⁾ für $AgCl$ vergleichen. Jouniaux hat bei der absoluten Zimmertemperatur Θ , die nicht näher angegeben ist und die wir zu 291 annehmen, über $AgCl$ Wasserstoff vom Druck π Atm. in ein Glasgefäß eingefüllt, abgeschmolzen, auf die absolute

Tabelle 5. $AgCl$. Beobachter: Jouniaux.

t	π Atm.	α Volumprozent HCl in Bruchteilen des Gesamtolumens	$\left(K_1 = \frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2} \right) \cdot 10^3$
540	0.500	0.918	47.4
540	0.342	0.923	50.9
540	0.211	0.942	58.7
540	0.079	0.950	131.8
640	0.500	0.940	22.9
640	0.342	0.946	29.6
640	0.211	0.957	37.0
640	0.079	0.975	54.4

Temperatur T bis zur Erreichung des Gleichgewichtes mehrere Stunden erhitzt und nach rascher Abkühlung den Wert α des gebildeten Volumens HCl in Bruchteilen des gesamten Gasvolumens bestimmt. Es

gilt dann:
$$K_1 = \frac{(2 - \alpha)(1 - \alpha)}{2\alpha^2} \frac{\Theta}{T} \frac{1}{\pi}.$$

Wie man aus Tabelle 5 erkennt, ist die Konstante K_1 des Massenwirkungsgesetzes bei den Versuchen von Jouniaux mit variablem Druck nicht unveränderlich, sondern sie wächst mit sinkendem Druck stark an. Dieser systematische Fehler kommt vielleicht daher, dass bei der Abkühlung des Reaktionsgemisches eine Gleichgewichtsverschiebung eintritt. Diese wirkt dann so, dass H_2 sich bildet. Diese Verschiebung fällt offenbar um so mehr ins Gewicht, je geringer die H_2 -

beträchtliche Neigung gegen die Geschwindigkeitsachse (Abszissenachse). Verlängert man die Verbindungslinie bis zum Schneiden der Ordinatenachse, so erhält man den Wert $2.5 \cdot 10^{-2}$. Zwischen dem grösstmöglichen Wert $2.5 \cdot 10^{-2}$ und dem unmöglich kleinen

Wert $1.6 \cdot 10^{-2}$ muss der richtige Wert liegen. Wir nehmen für $\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2}$ $2.0 \cdot 10^{-2}$, welcher

Wert weiter unten aus Daten an Schmelzketten bestätigt wird. Er ist mindestens auf 20% sicher. Bei 640° ist der Wert bei der kleineren Strömungsgeschwindigkeit etwas kleiner als bei der grösseren. Offenbar ist bei der höheren Temperatur das Gleichgewicht bei beiden Strömungsgeschwindigkeiten nahezu erreicht. Es wird deshalb der Mittelwert als Gleichgewichtswert genommen. Er wird auf etwa 5% genau sein.

¹⁾ Journ. Chim. phys. 1, 615 (1908).

Menge in der Gleichgewichtsmischung ist, d. h. je kleiner der Gesamtdruck ist. Vielleicht wird auch HCl vom Glas adsorbiert oder reagiert auch HCl mit dem Glase. Extrapoliert man die K -Werte graphisch auf 1 Atm. Druck, so kommt man bei $T = 813$ auf $K_1 = \text{etwa } 37 \cdot 10^{-3}$, während wir $25 \cdot 10^{-3}$ finden und bei $T = 913$ auf $K_1 = 11 \cdot 10^{-3}$, welchen Wert wir auch dynamisch gefunden haben.

Cu_2Cl_2 . Das verwendete Cuprochlorid war ein analysenreines Mercksches Präparat, das im Ofen im H_2 -Strom bei tieferer Temperatur vollständig entwässert wurde. Die Zahlendaten sind in Tabelle 6 verzeichnet. Das Cu_2Cl_2 wurde zu rosenrotem Cu reduziert¹⁾, eine geringe Sublimation von Cu_2Cl_2 in kältere Ofenpartien trat ein²⁾.

Tabelle 6. Cu_2Cl_2 .

t	HCl cm ³	H_2 cm ³	Strömungs- geschwindigkeit cm ³ /Min.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$
447	47.0	220.2	10.2	0.21
447	68.5	220.5	6.5	0.32
447	34.5	88.5	4.4	0.38
			0	0.45 (extrapol.)
500	131.5	220.4	11.0	0.65
500	112.3	88.3	6.9	1.27
500	138.2	88.3	3.8	1.57
			0	1.70 (extrapol.)

$NiCl_2$. Eine verdünnte Lösung von $NiSO_4$ (Kahlbaum), das insbesondere Co -frei war, wurde in der Wärme mit Na_2CO_3 gefällt, der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, mit konz. HCl mehrere Male abgeraucht und im Wasserstoffstrom bei $250^\circ C$ getrocknet. Das grüne $NiCl_2$ wurde zu fein verteiltem schwarzen Ni reduziert. Die Zahlendaten sind bereits in der Tabelle 1 mitgeteilt.

$CoCl_2$. Eine Lösung von analysenreinem $Co(NO_3)_2$ (Kahlbaum), die insbesondere frei von Ni war, wurde mit Na_2CO_3 gefällt und, wie bei $NiCl_2$ beschrieben, behandelt. Das rotviolette $CoCl_2$ ergab bei den

1) Um jede Spur $CuCl_2$ zu entfernen, wurde erst längere Zeit H_2 über das erhitzte Präparat geleitet, bevor der Versuch begann.

2) Bei 447° ergibt die lineare Extrapolation den maximalen Wert von $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ 0.51, während der kleinste Wert 0.38 ist. Wir haben den Mittelwert 0.45 genommen (Genauigkeit 15%). Bei 500° ist der extrapolierte Wert auf 5% genau.

Reduktionsversuchen fein verteiltes schwarzes *Co*. Die Zahlendaten sind aus Tabelle 7 ersichtlich¹⁾.

Tabelle 7. $CoCl_2$.

t	HCl cm^3	H_2 cm^3	Strömungs- geschwindigkeit $cm^3/Min.$	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$
400	24.3	225.7	12.0	0.108
400	25.5	225.7	7.5	0.113
400	9.54	90.1	4.1	0.106
			0	0.110 (extrapol.)
500	153	225.6	13.1	0.678
500	176	220.3	7.0	0.800
500	66.7	88.2	3.8	0.757
			0	0.800 (extrapol.)
600	464	222.3	10.8	2.09
600	284.5	91.0	6.9	3.13
600	347.4	91.1	4.0	3.81
			0	4.40 (extrapol.)

$PbCl_2$. Das Bleichlorid wurde durch Fällen einer Lösung von analysenreinem $Pb(NO_3)_2$ mit verdünnter HCl gewonnen. Der Niederschlag wurde gut gewaschen, abgesaugt und im Trockenschrank 2 Stunden bei $150^\circ C$ getrocknet. Das bei der Reduktion auftretende fein verteilte Blei ist schwarz gefärbt. Die Zahlendaten gibt Tabelle 8²⁾.

$CdCl_2$. Das analysenreine $CdCl_2$ (Kahlbaum) wurde im Wasserstoffstrom entwässert und dann bei höherer Temperatur durch Wasserstoff teilweise zu fein verteiltem schwarzem Cd reduziert. Es sublimierte sowohl $CdCl_2$ als auch etwas Cd in die Abkühlungszone. Infolgedessen trat hier bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit ein kleinerer HCl -Wert als bei grösserer Strömungsgeschwindigkeit auf, indem sich das Gleichgewicht etwas nach Seite der tieferen Temperatur verschob. Für unendlich kleine Strömungsgeschwindigkeit wurde der Mittelwert von $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ über die gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten

1) Bei 400 und $500^\circ C$ sind die Gleichgewichte bei den geringeren Strömungsgeschwindigkeiten offenbar erreicht. Sie sind auf mindestens 5% sicher. Bei 600° ist die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar infolge Änderung der Oberflächenbeschaffenheit oder verschiedener Oberflächengrösse der Füllung wieder geringer geworden. Der extrapolierte Wert ist auf 5% sicher.

2) Bei 560° muss der extrapolierte Wert zwischen 7.8 und $8.2 \cdot 10^{-2}$ liegen. Der angenommene Wert $8.0 \cdot 10^{-2}$ ist auf 2.5% unsicher. Bei 650° ist die Extrapolation des Wertes $2.0 \cdot 10^{-1}$ auf 5%, bei 760° auf 2% sicher.

Tabelle 8. $PbCl_2$.

t	HCl cm^3	H_2 cm^3	Strömungs- geschwindigkeit $cm^3/Min.$	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^2$
560	2.50	90.6	7.7	2.8
560	5.73	90.7	4.1	6.3
560	6.65	89.3	1.9	7.5
			0	8.0 (extrapol.)
650	12.0	92.3	9.4	13.0
650	36.6	225.6	8.2	16.2
650	38.1	224.4	7.6	16.9
650	43.1	221.8	4.0	19.4
			0	20.0 (extrapol.)
760	97.2	225.5	9.1	43.1
760	46.6	92.7	6.5	50.2
760	52.6	92.4	3.4	55.5
			0	57.0 (extrapol.)

genommen. Bei den kleinen HCl -Konzentrationen wurde im Absorptionsgefäß nur Wasser vorgelegt und die absorbierte HCl mit $1/_{100}$ norm.

$NaOH$ titriert. Der Wert $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ dürfte auf 30% richtig sein.

Tabelle 9. $CdCl_2$.

t	HCl cm^3	H_2 cm^3	Strömungs- geschwindigkeit $cm^3/Min.$	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^3$
550	1.66	223.5	11.3	7.44
550	0.23	223.5	6.6	5.51
550	0.35	89.9	3.75	3.90
			0	5.7 (extrapol.)

$MnCl_2$. Mercksches analysenreines $MnCl_2$ wurde im Wasserstoffstrom entwässert und bei höheren Temperaturen reduziert. Das entstehende fein verteilte schwarze Mangan war deutlich zu sehen. Wegen der kleinen HCl -Drucke wurde im Absorptionsgefäß nur reines Wasser vorgelegt und die gebildete HCl mit $1/_{100}$ norm. $NaOH$ titriert.

Der Wert $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ dürfte auf 5% richtig sein.

Tabelle 10. $MnCl_2$.

t	HCl cm^3	H_2 cm^3	Strömungs- geschwindigkeit $cm^3/Min.$	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^3$
700	0.47	223.3	10.2	2.11
700	0.47	223.1	6.2	2.11
700	0.18	89.3	4.3	2.02
			0	2.08 (extrapol.)

c) Berechnung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors aus den gefundenen Gleichgewichtsdaten.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors müssen nun, wie S. 162 auseinandergesetzt, die Dissoziationsgleichgewichte des Chlorwasserstoffs herangezogen werden. Für die Dissoziationskonstante des HCl hat W. Nernst¹⁾ aus der Bildungswärme von HCl bei Zimmertemperatur, den nach steigenden Potenzen von t entwickelten Molekularwärmen von H_2 , Cl_2 und HCl , sowie einer den Versuchsdaten angepassten Integrationskonstanten die folgende Gleichung (Reaktionsisochore) aufgestellt²⁾:

$$\log K_2 = \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2} = -\frac{9554}{T} + 0.553 \log T - 2.42. \quad (1)$$

K. Wohl³⁾ hat für dieselbe Reaktion eine etwas andere Formel aufgestellt, die auf neueren Ausdrücken für die Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer basiert. Dieser Ausdruck lautet:

$$\left. \begin{aligned} \log K_2 = \log \frac{p_{H_2} p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2} &= \int \frac{2 \cdot U}{2.3 R T^2} dT \\ &= -\frac{43900}{4.571 T} + \frac{F_{H_2} + F_{Cl_2} - 2 F_{HCl}}{4.571 T} - 0.96, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

WO

$$F = T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT, \quad E = \int_0^T \frac{R \cdot e^{\frac{\beta \nu}{T}} \cdot \left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2} dT = R \frac{\beta \nu}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)}$$

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 687 (1909).

²⁾ Da die HCl -Dissoziation ohne Änderung der Molekülzahl verläuft, braucht zwischen K_c und K_p nicht unterschieden zu werden.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 53 (1924).

und 0.96 eine den Versuchsdaten angepasste Integrationskonstante ist¹⁾. Die Formeln von Nernst und Wohl geben so gut wie identische Zahlenwerte, zumindest für die uns interessierenden Temperaturen, wie folgende Daten zeigen:

T	$\log K_2$ (Wohl)	$\log K_2$ (Nernst)
625	—16.20	—16.16
1851	— 5.81	— 5.77
2600	— 4.285	— 4.21

Wir haben mit der einfacher zu handhabenden Formel von Nernst gerechnet.

Die Formeln umfassen die EMK der Chlorknallgaskette für normale Säurekonzentration $E = 1.3660$ Volt bei $T = 298$ [E. Müller²⁾] und die von Vogel von Falckenstein³⁾ und G. Lunge und E. Marmier⁴⁾ von $T = 703$ bis $T = 923$ untersuchten Gleichgewichte des Deaconprozesses. Der Deaconprozess ergibt bekanntlich mit dem Gleichgewicht der Wasserdampfdissoziation, welche von W. Nernst und H. v. Wartenberg⁵⁾ genau untersucht wurde, kombiniert das Gleichgewicht der HCl -Dissoziation. Der von L. Löwenstein⁶⁾ bei $T = 1829$ gemessene Wert der HCl -Dissoziation kann hier nicht herangezogen werden, da nur ein einziger Versuch vorliegt und der Chlorpartialdruck wegen Reaktion des Cl_2 mit Pt nicht genügend genau bekannt ist.

Bei der Verwertung der EMK der Chlorknallgaskette braucht eine Dissoziation von H_2 oder Cl_2 in die Atome nicht berücksichtigt zu werden, da sie bei 1 Atm. und Zimmertemperatur keine Rolle spielt. Bei der von Nernst und v. Wartenberg aus Versuchen zwischen 1100° und 2000° C und 1 Atm. Druck aufgestellten Formel für die H_2O -Dissoziation spielt die Dissoziation von H_2 oder O_2 in die Atome ebenfalls noch keine Rolle. Wendet man diese Formel auf den Deacon-

1) Der Ausdruck für E stellt die Energie der Atomschwingungen der Reaktionsteilnehmer dar. Er ist für 2 Freiheitsgrade der Schwingungen berechnet. Für die Atomschwingungen des Cl_2 -Moleküls, deren Energie rascher als nach der Einsteinfunktion wächst, nimmt Wohl 2.2 Freiheitsgrade an. Für Wasserstoff ist $\beta\nu = 5340$, für Chlor 902 und für HCl 3420.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 158 (1902).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 313 (1907).

4) Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 105 (1897).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 543 (1906).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 727 (1906).

prozess bei relativ niedriger Temperatur ($T = 700$ bis $T = 900$) an, bei denen die Cl_2 -Dissoziation zu vernachlässigen ist, so bekommt man trotz des kleinen Wasserstoffpartialdruckes, also der dabei etwa möglichen H_2 -Dissoziation richtige Zahlen für p_{H_2} , da aus den beträchtlichen, experimentell bestimmten H_2O - und O_2 -Partialdrucken des Deaconprozesses bei Anwendung der Nernst-v. Wartenbergschen Formel eben nur der Partialdruck des zweiatomigen Wasserstoffs folgt, der mit den beträchtlichen experimentell bestimmten Partialdrucken von Cl_2 und HCl des Deaconprozesses kombiniert, die Konstante der HCl -Dissoziation richtig ergibt.

Tabelle 11.

Stoff	T	$\log \left(K_2 = \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2} \right)$	$\log \left(\frac{1}{K_1} = \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2}} \right)$	$\log p_{Cl_2}$ Atm.	Bodenkörper	Beobachter
$AgCl$	813	— 12.570	+ 1.690	— 10.88	} Ag f., $AgCl$ fl.	Jellinek u. Uloth Jouniaux Jellinek u. Uloth, Jouniaux
	813	— 12.570	+ 1.430	— 11.14		
	913	— 11.246	+ 1.955	— 9.29		
Cu_2Cl_2	720	— 14.114	+ 0.145 — 1	— 14.97	} Cu f., Cu_2Cl_2 fl.	Jellinek u. Uloth
	773	— 13.183	+ 0.030	— 13.15		
$NiCl_2$	573	— 17.569	+ 0.426 — 3	— 20.14	} Ni f., $NiCl_2$ f.	Jellinek u. Uloth
	623	— 16.211	+ 0.602 — 2	— 17.61		
	723	— 14.054	+ 0.864 — 1	— 14.19		
	583	— 17.290	+ 0.786 — 3	— 19.50	} Ni f., $NiCl_2$ f.	Berger u. Crut
	613	— 16.470	+ 0.373 — 2	— 18.10		
	668	— 15.170	+ 0.216 — 1	— 15.95		
	718	— 14.074	+ 0.944 — 1	— 14.13		
$CoCl_2$	673	— 15.052	+ 0.037 — 2	— 17.02	} Co f., $CoCl_2$ f.	Jellinek u. Uloth
	773	— 13.183	+ 0.551 — 1	— 13.63		
	873	— 11.738	+ 0.555	— 11.18		
$PbCl_2$	833	— 12.275	+ 0.773 — 3	— 14.50	} Pb fl., $PbCl_2$ fl.	Jellinek u. Uloth
	923	— 11.131	+ 0.523 — 2	— 12.61		
	1033	— 10.002	+ 0.316 — 1	— 10.69		
$CdCl_2$	823	— 12.425	+ 0.502 — 5	— 16.92	Cd fl., $CdCl_2$ f.	Jellinek u. Uloth
$MnCl_2$	973	— 10.586	+ 0.635 — 6	— 15.95	Mn f., $MnCl_2$ fl.	Jellinek u. Uloth

In Tabelle 11 sind nun die dekadischen Logarithmen des Gleichgewichtsdruckes vom zweiatomigen Chlor berechnet nach der Formel:

$$\log p_{Cl_2} = \log \left(K_2 \cdot \frac{1}{K_1} \right),$$

wo $K_2 = \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2}$ die nach der Nernstschen Formel berechnete Kon-

stante der HCl -Dissoziation und $\frac{1}{K_1} = \frac{a^2}{1+a}$ ist, wenn $a = \frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ für 1 Atm. Druck ist¹⁾.

Wir können nunmehr bei $AgCl$, $PbCl_2$ und $CdCl_2$ die aus den Reduktionsgleichgewichten gefundenen Gleichgewichtsdrucke p_{Cl_2} mit den aus den EMK von Schmelzketten folgenden vergleichen. Zwischen p_{Cl_2} und der EMK π der Kette in Volt besteht für den Fall, dass das Chlor unter 1 Atm. Druck steht, die Beziehung:

$$2 \cdot 23046 \pi = -4571 T \log p_{Cl_2}.$$

1) Der Fehler von $\log p_{Cl_2}$, der sich aus den Fehlern von $\log K_2$ und $\log \frac{1}{K_1}$ zusammensetzt, lässt sich etwa folgendermassen schätzen. K_2 hängt mit der EMK der Chlorknallgaskette π nach der Gleichung:

$$\pi = \frac{0.0001983 \cdot T}{2} \left(2 \log \frac{p}{p'} - \log K_2 \right) \quad \text{oder} \quad \log K_2 = 2 \log \frac{p}{p'} - \frac{\pi}{0.03}$$

zusammen, in der p den gleichen Druck von H_2 und Cl_2 und p' den des HCl bedeutet. E. Müller hat $\pi = 1.3660$ Volt bei $T = 298$ beobachtet, während nach Gahl $p = 750$ mm und $p' = 2.25 \cdot 10^{-4}$ mm war. π ist mindestens auf 1 Millivolt sicher und p' mindestens auf 100/0. (Siehe W. Nernst, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1909, S. 265.) Der

Ausdruck $2 \log \frac{p}{p'}$ ist also um 0.05 und der Ausdruck $\frac{\pi}{0.03}$ um 0.03 unsicher, daher der aus der EMK der Chlorknallgaskette berechnete $\log K$ um $\sqrt{(0.05)^2 + (0.03)^2} = 0.06$ unsicher. Da weiter der Nernstsche Ausdruck S. 174 die gefundene EMK auf 1 Millivolt genau wiedergibt, könnte der Fehler des aus diesem Ausdruck berechneten $\log K_2$ bis ± 0.07 bei Zimmertemperatur betragen. Bei höheren Temperaturen $T = 700$ bis $T = 900$ ist $\log K_2$ mit der Konstante K' des Deaconprozesses und dem Dissoziationsgrad γ des Wasserdampfes bei 1 Atm. durch die Gleichung verknüpft: $\log K' = 2 \log K_2 - 3 \log \gamma + \log 2$. Wir nehmen an, dass die direkt bestimmte Konstante K' des Deaconprozesses im Verhältnis zu den indirekt bestimmten Grössen K_2 und γ der HCl - und H_2O -Dissoziation fehlerfrei sei. Die aus K_2 mittels des Nernst-schen Ausdrucks S. 174 und aus γ mittels der Nernst-Wartenberg'schen Formel [Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 543 (1906)] berechneten Werte von $\log K'$ weichen von den direkt beobachteten im Mittel um 0.2 ab. Der maximale Fehler von $\log K_2$ zwischen $T = 700$ bis $T = 900$ ist daher ± 0.1 , wahrscheinlich ist er aber noch kleiner, da auch γ nicht fehlerfrei ist.

Der Fehler von $\log \left(\frac{1}{K_1} = \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2}} \right)$ wird, wenn wir T vorläufig (siehe später) als fehlerfrei ansehen, durch die Unsicherheit der Extrapolation von $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ auf die Strömungsgeschwindigkeit Null bedingt.

Wie Tabelle 12 lehrt, ist die Unsicherheit von $\log \frac{1}{K_1}$ in den meisten Fällen beträchtlich kleiner als 0.1, bei $AgCl$ (540°) und Cu_2Cl_2 (447°) ist sie 0.1 bzw. 0.11 und nur bei $CdCl_2$ (550°) ist sie 0.27.

Die Fehler von $\log p_{Cl_2} = \log \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$ wird dann mit Ausnahme von $CdCl_2$ im

R. Lorenz und R. Suchy¹⁾, sowie R. Lorenz und V. Czepinski²⁾ haben die EMK von Ketten gemessen, bei denen eine Silberelektrode und eine mit Cl_2 umspülte Kohlelektrode in geschmolzenes $AgCl$ tauchten; sie fanden für $T = 813$ den Wert $\pi = 0.890$ Volt, bzw. 0.886 Volt, woraus wir den Mittelwert 0.888 Volt nehmen und für $T = 913$ den Wert $\pi = 0.856$ Volt, bzw. 0.860 Volt, woraus der Mittelwert 0.858 Volt folgt. R. Lorenz und O. H. Weber³⁾ haben die EMK von Ketten gemessen, bei denen geschmolzenes Blei von einer Schmelze von $PbCl_2$ überschichtet war und eine Chlorkohlenanode in die Schmelze tauchte. Weiter haben noch Lorenz und Weber⁴⁾ analoge Ketten mit geschmolzenem $CdCl_2$ gemessen, für welche sich aus dem im Temperaturbereich von $t = 590^\circ$ bis $t = 778^\circ$ gemessenen Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dt} = -0.000580$ Volt für $t = 560$ (Schmelzpunkt des

Mittel nicht grösser sein als $\sqrt{(0.1)^2 + (0.1)^2} = 0.14$, er wird sogar in der weit überwiegenden Mehrzahl der Fälle 0.1 nicht übersteigen.

Tabelle 12.

Stoff	t	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$	$\log \left(\frac{1}{K_1} = \frac{p_{HCl}^0}{p_{H_2}} \right)$
$AgCl$	540	50 ± 10	1.690 ± 0.1
	640	90.9 ± 3.3	1.955 ± 0.016
$PbCl_2$	560	$(8.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(0.773 \pm 0.02) - 3$
	650	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	$(0.523 \pm 0.04) - 2$
	760	$(5.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	$(0.316 \pm 0.012) - 1$
Cu_2Cl_2	447	0.45 ± 0.07	$(0.145 \pm 0.11) - 1$
	500	1.70 ± 0.1	0.030 ± 0.035
$NiCl_2$	300	$(5.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(0.426 \pm 0.016) - 3$
	350	$(22.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$(0.602 \pm 0.014) - 2$
	450	1.30 ± 0.05	$(0.864 \pm 0.024) - 1$
$CoCl_2$	400	0.110 ± 0.006	$(0.037 \pm 0.04) - 2$
	500	0.80 ± 0.04	$(0.551 \pm 0.035) - 1$
	600	4.4 ± 0.2	0.555 ± 0.015
$CdCl_2$	550	$(5.7 \pm 1.7) \cdot 10^{-3}$	$(0.502 \pm 0.27) - 5$
$MnCl_2$	700	$(2.08 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(0.635 \pm 0.04) - 6$

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 152 (1901); R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, S. 214.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 208 (1899); R. Lorenz, Elektrolyse, Bd. III, S. 215.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 305 (1899); R. Lorenz, Elektrolyse, Bd. III, S. 203.

⁴⁾ Siehe Anmerkung 3 und R. Lorenz, Elektrolyse, Bd. III, S. 226.

$CdCl_2$) der Wert $\pi = 1.385$ Volt und für $t = 550^\circ$ der Wert $\pi = 1.391$ Volt berechnet. Ausserdem haben R. Lorenz und R. Suchy¹⁾ noch die EMK von Ketten mit geschmolzenem $ZnCl_2$ gemessen.

Tabelle 13. Vergleich von Cl_2 -Gleichgewichtsdrucken aus Reduktionsversuchen und EMK von Schmelzketten.

Stoff	T	EMK π Volt	$\log p_{Cl_2}$ aus π Atm.	Beobachter	$\log p_{Cl_2}$ aus Reduktion Atm.	Beobachter
$AgCl$	813	0.888	— 11.01	R. Lorenz, R. Suchy u. V. Czepinski	— 10.88	Jellinek u. Uloth Jouniaux Jellinek u. Uloth
	813	—	—		— 11.14	
	913	0.858	— 9.48		— 9.29	
$PbCl_2$	833	1.250	— 15.10	R. Lorenz und O. H. Weber	— 14.50	Jellinek u. Uloth
	923	1.192	— 13.02		— 12.61	
	1033	1.136	— 11.09		— 10.69	
	1130	1.081	— 9.65		—	
$CdCl_2$	823	1.391	— 17.04	R. Lorenz und O. H. Weber	— 16.92	Jellinek u. Uloth — —
	923	1.331	— 14.54		—	
	1023	1.280	— 12.62		—	
$ZnCl_2$	703	1.661	— 23.82	R. Lorenz und O. H. Weber	—	— — —
	803	1.588	— 19.94		—	
	903	1.513	— 16.90		—	

Wie man aus Tabelle 13 erkennt, stimmen die aus den Reduktionsversuchen und aus den EMK der Schmelzketten ermittelten Gleichgewichtsdrücke (insbesondere bei $AgCl$ und $CdCl_2$) so gut überein, als man es für die ganz verschiedenen Messmethoden und in Anbetracht der möglichen Versuchsfehler nur erwarten kann.

Wir können das Versuchsmaterial für die p_{Cl_2} -Drücke der Chloride erweitern, wenn wir noch das direkt statisch-manometrisch gemessene $AuCl$ heranziehen und ferner die an verschiedenen wässrigen Metallchloridlösungen gemessenen EMK auswerten.

In Tabelle 14 (S. 184) sind die $\log p_{Cl_2}$ aus den von F. Meyer bzw. F. Ephraim gemessenen Daten für $AuCl$ berechnet.

d) Berechnung der Gleichgewichtsdrücke p_{Cl_2} aus den EMK wässriger Ketten.

Wir wollen nun noch die EMK von Ketten auswerten, die aus einer Metall- und einer Chlorelektrode bestehen, die in eine wässrige Metallchloridlösung tauchen. Die wässrige Lösung muss an Metall-

¹⁾ Siehe S. 178, Anmerkung 1 und R. Lorenz, Elektrolyse, Bd. III, S. 223.

chlorid gesättigt sein; dann passiert beim Arbeiten der Kette nichts anderes, als dass Metall und Chlor verschwinden und festes Metallchlorid aus ihnen in reversibler Weise sich bildet.

AgCl. Für wasserfreies $AgCl$ als Bodenkörper liegen sehr genaue Beobachtungen von L. Wolff¹⁾ vor, welche für $T = 295.4$ die EMK = 1.1301 Volt und einen Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dT} = 0.000671$ Volt, d. h. z. B. für $T = 300$, $\pi = 1.127$ Volt beobachtete. Daraus berechnen sich nach der Formel: $2 \cdot 23046 \cdot \pi = -4.571 \cdot T \cdot \log p_{Cl_2}$ die Werte

T	$\log p_{Cl_2}$ Atm.
295.4	— 38.58
300	— 37.88

Hg₂Cl₂. Für wasserfreies Hg_2Cl_2 als Bodenkörper beobachtete ebenfalls L. Wolff¹⁾ bei $T = 298$ den Wert $\pi = 1.0843$ und weiter einen Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dT} = -0.00100$ Volt. Daraus folgt²⁾:

T	$\log p_{Cl_2}$ Atm.
298	— 36.69
300	— 36.37

PbCl₂. Von Brönsted³⁾ wurde für die wasserfreie $PbCl_2$ als Bodenkörper enthaltende Kette $Ag | \text{gesättigt } AgCl, \text{ gesättigt } PbCl_2 | Pb$ die Formel $\pi = 0.4917 - 0.000165 t$ festgestellt. Brönsted verwandte bei seinen Messungen einen mit $AgCl$ überzogenen Ag -Draht (nach Hans Jahn). Für $T = 290$ folgt dann $\pi = 0.4889$ Volt. Es ergibt sich also:

$Ag AgCl, PbCl_2 Pb$	0.4889 Volt	$T = 290$
$Ag AgCl Cl_2 : 1.1301 + 0.0036 = 1.1337$	„	$T = 290$
$Pb PbCl_2 Cl_2$	1.6226 Volt	$T = 290$

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

²⁾ Die EMK der Kette $Ag | \text{gesättigt } AgCl | Cl_2$ ergibt sich auch gut aus $Hg | \text{gesättigt } Hg_2Cl_2 | Cl_2$ bei $T = 298$, $\pi = 1.0843$ Volt und der von Brönsted [Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 481 (1904); Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 755 (1913)] mitgeteilten EMK für $Ag | AgCl$ gesättigt, $0.1 KCl$, gesättigt $Hg_2Cl_2 | Hg$, nämlich $\pi = 0.0365 + 0.000362 t$ Volt, woraus für $T = 298$, $\pi = 0.0456$ Volt folgt. Durch Kombination beider EMK erhält man endlich für $Ag | \text{gesättigt } AgCl | Cl_2$ $\pi = 1.0843 + 0.0456 = 1.1299$ Volt bei $T = 298$, während direkt 1.1283 Volt beobachtet wurde.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 668 (1906).

Aus der von Babinski¹⁾ gemessenen Kette $Hg | Hg_2Cl_2$ gesättigt, $PbCl_2$ gesättigt $| Pb$ $\pi = 0.5274 + 0.00018 t$ folgt für $T = 290$ der Wert $\pi = 0.5305$ Volt. Somit wird weiter:

$Hg Hg_2Cl_2, PbCl_2 Pb$	0.5305 Volt	$T = 290$
$Hg Hg_2Cl_2 Cl_2$	1.0923 „	$T = 290$
$Pb PbCl_2 Cl_2$	1.6228 Volt	$T = 290$

in vollkommener Übereinstimmung mit obigem Wert. Es ergibt sich daher für $T = 290$ der Wert $\log p_{Cl_2} = -56.43$ Atm.

Cu_2Cl_2 . Brönsted²⁾ hat für die Kette $Cu_x^-Hg | Cu_2Cl_2$, wasserfrei, gesättigt, $NaCl$ gesättigt, Hg_2Cl_2 gesättigt $| Hg^+$ bei $T = 298$ den Wert $\pi = 0.1405$ Volt gemessen. Die Kupferelektrode war ein an Cu hochprozentiges Cu -Amalgam. Wenn wir sein Potential gleich dem des reinen Cu setzen, begehen wir keinesfalls einen grossen Fehler³⁾. Wir erhalten so:

$Cu_x^-Hg Cu_2Cl_2, NaCl, Hg_2Cl_2 Hg$	0.1405 Volt	$T = 298$
$Cl_2 Hg_2Cl_2 Hg$	1.0843 „	$T = 298$
$Cu Cu_2Cl_2 Cl_2$	1.2248 Volt	$T = 298$

und daher $\log p_{Cl_2} = -41.6$ Atm.

$NiCl_2$. Die EMK einer Kette

$-Ni | NiCl_2 \cdot 0.5 \text{ mol. norm.} | KCl \text{ 1.0 norm.} | Hg_2Cl_2 \text{ gesättigt} | Hg^+$ wurde von Schweitzer⁴⁾ bei Zimmertemperatur zu 0.596 Volt bestimmt. Wie bei den folgenden Chloriden können wir auch bei $NiCl_2$ die gefundenen elektrochemischen Daten nur in angenäherter Weise verwerten. Die Lösung müsste für unsere Zwecke an $NiCl_2$ gesättigt sein. Bei Zimmertemperatur ist als Bodenkörper nur $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ möglich, also kein wasserfreies Chlorid. Die gesättigte Lösung hat bei Zimmertemperatur ein spez. Gewicht von etwa 1.50 (siehe Landolt-Börnstein) und enthält 39 Gewichtsprozent an wasserfreiem $NiCl_2$. Sie ist daher an $NiCl_2$ 4.5 mol. norm. Eine an $NiCl_2$ gesättigte Lösung würde daher bei Berücksichtigung der verschiedenen Dissoziationsgrade schätzungsweise eine um etwa $0.029 \log 5 =$ etwa 0.020 Volt kleinere EMK, d. h. 0.576 Volt aufweisen, da sie etwa fünfmal reicher an Ni^{++} sein dürfte. Andererseits würde die Cl^- -Konzentration bei vollständiger Dissoziation von $NiCl_2$ und KCl neunmal grösser sein, wir schätzen

¹⁾ Diss., Leipzig 1906; siehe auch Brönsted, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 754 (1913).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 206 (1912).

³⁾ Siehe auch R. Kremann, Elektrochemische Metallkunde S. 181. Berlin, Gebr. Bornträger 1921.

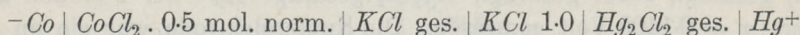
⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 607 (1909).

sie jedoch nur auf das 4.5fache. Da im selben Masse die Konzentration an Hg^+ sinkt, so verkleinert sich die EMK um $0.058 \log 4.5 = 0.038$ Volt, d. h. sie ist nunmehr: 0.538 Volt. Wir erhalten somit:

$Ni NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ gesättigt	$ Hg_2Cl_2$ gesättigt	$ Hg$	0.538 Volt	$T = 298$
$Cl_2 Hg_2Cl_2 Hg$			1.084 „	$T = 298$
$Ni NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ gesättigt	$ Cl_2$		1.622 Volt	$T = 298$

Daher wird $\log p_{Cl_2} = -54.88$ Atm. Der Logarithmus von p_{Cl_2} dürfte auf 1.0 richtig sein.

$CoCl_2$. Die Kette



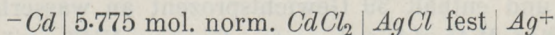
ist bei Zimmertemperatur von Schildbach¹⁾ zu 0.576 Volt gemessen worden. Eine an $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ gesättigte Lösung hat bei $20^\circ C$. 33 Gewichtsprozent wasserfreies $CoCl_2$, ein spez. Gewicht von etwa 1.50 und ist an $CoCl_2$ 3.8 mol. norm. Sie dürfte etwa viermal reicher an Co^{++} sein als eine 0.5 norm. $CoCl_2$ -Lösung, also ist die EMK um $0.029 \log 4 = 0.018$ Volt zu verringern, d. h. nur mehr 0.558 Volt. Die Cl^- in der an $CoCl_2$ gesättigten Lösung dürfte etwa viermal grösser als in 1.0 norm. KCl , also die $[Hg^+]$ viermal kleiner sein und die EMK verkleinert sich um $0.058 \log 4 = 0.036$ Volt, sie wird also: 0.522 Volt.

Es wird somit:

$-Co CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ ges., Hg_2Cl_2 ges.	$ Hg^+$	0.522 Volt	$T = 298$
$Cl_2 Hg_2Cl_2 Hg$		1.084 „	$T = 298$
$Co CoCl_2 \cdot 6 H_2O Cl_2$		1.606 Volt	$T = 298$

Endlich bekommen wir für $\log p_{Cl_2} = -54.34$ Atm. Der Logarithmus von p_{Cl_2} dürfte auf 1.0 richtig sein.

$CdCl_2$. Für eine Kette



fanden Biron und Afanasjew²⁾ bei $T = 293$ den Wert 0.6743 Volt. Eine Lösung von 5.78 mol. norm. hat ein spez. Gewicht 1.826 bei $20^\circ C$ und enthält 58 Gewichtsprozent wasserfreies $CdCl_2$. Sie ist an dem instabilen Bodenkörper $CdCl_2 \cdot 1 H_2O$ eben gesättigt. Man erhält so:

$Cd CdCl_2 \cdot 1 H_2O$ gesättigt, $AgCl Ag$	0.6743 Volt	$T = 293$
$Cl_2 AgCl Ag$	1.1320 „	$T = 293$
$Cd CdCl_2 \cdot 1 H_2O Cl_2$	1.806 Volt	$T = 293$

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 967 (1910).

2) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 1175—1182 (1909).

Weiter hat Öholm¹⁾ für die Kette:

$-Cd_{12.5\%}Hg | CdCl_2 \cdot 2.5 H_2O$ ges., $Hg_2Cl_2 | Hg^+$ 0.6712 Volt bei $T = 298$ gefunden. Nun ist nach Bijl²⁾ reines Cd noch um 0.050 Volt unedler als 12.5%iges Kadmiumamalgam. Es wird daher:

$Cd CdCl_2 \cdot 2.5 H_2O$ gesättigt, $Hg_2Cl_2 Hg$	0.7212 Volt	$T = 298$
$Cl_2 Hg_2Cl_2 Hg$	1.0843 „	$T = 298$
$Cd CdCl_2 \cdot 2.5 H_2O$ gesättigt $ Cl_2$	1.8055 Volt	$T = 298$

was mit dem obigem Wert trotz des geänderten Bodenkörpers³⁾ übereinstimmt. Für die mittlere Temperatur $T = 296$ ergibt $\pi = 1.806$ Volt den $\log p_{Cl_2} = -61.52$ Atm.

MnCl₂. Die Kette

$-Mn_xHg | MnCl_2 \cdot 0.5 \text{ mol. n.} | \text{indifferent. Elektrolyt} | KCl \cdot 1.0 \text{ n.}, Hg_2Cl_2 | Hg^+$ hat B. Neumann⁴⁾ bei Zimmertemperatur zu 1.384 Volt gemessen. Welche Korrektur etwa wegen Verwendung des Amalgams statt des reinen Mn anzubringen ist, ist nicht bekannt. Eine an $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ gesättigte Lösung enthält bei 25° C 41 Gewichtsprozent wasserfreies $MnCl_2$, hat ein spez. Gewicht von 1.45 und ist an $MnCl_2$ 4.7 mol. norm. Die $[Mn^{++}]$ dürfte in der gesättigten Lösung etwa fünfmal grösser als in 0.5 mol. norm. sein, so dass die EMK um $0.029 \log 5 = 0.020$ Volt zu verkleinern ist, d. h. nur mehr 1.364 Volt beträgt. $[Cl^-]$ dürfte etwa fünfmal grösser, bzw. $[Hg^+]$ fünfmal kleiner als in 1 norm. KCl -Lösung sein, so dass die EMK noch um $0.058 \log 5 = 0.040$ Volt zu verkleinern ist, also 1.324 Volt beträgt. Es wird also:

$Mn MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ gesättigt, $Hg_2Cl_2 Hg$	1.324 Volt	$T = 298$
$Cl_2 Hg_2Cl_2 Hg$	1.084 „	$T = 298$
$Mn MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ gesättigt $ Cl_2$	2.408 Volt	$T = 298$

Endlich bekommen wir für $\log p_{Cl_2} = -81.5$ Atm.

e) Übersicht über die Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors.

In Tabelle 14 sind nun die Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors (und die des einatomigen, siehe weiter unten) zusammengestellt, wie sie durch Reduktionsversuche, Schmelzketten und wässrige Ketten gefunden worden sind. Wie man aus Tabelle 14 ersieht, sind bei

¹⁾ Act. Soc. Scient. Fenn. Nr. 31, 1912.

²⁾ Siehe z. B. R. Kremann, Elektrochemische Metallkunde, S. 184.

³⁾ Die Löslichkeit des instabilen Bodenkörpers $CdCl_2 \cdot 1 H_2O$ ist nur sehr wenig von der des stabilen Bodenkörpers $CdCl_2 \cdot 2.5 H_2O$ verschieden.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 193 (1894).

Tabelle 14.

Stoff	T	$\log \left(K_p = \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}} \right)$	$\log p_{Cl_2}$ Atm.	$\log p_{Cl}$ Atm.	Bodenkörper	Methode	Beobachter	
$AuCl$	458	—	—1.56	—	} $Au \text{ f.}, AuCl \text{ f.}$	Statisch-manometrisch	F. Meyer, Compt. rend. 133 , 817 (1901) bis $T = 513$; F. Ephraïm, Ber. d. D. Chem. Ges. 52 , 241 (1919) von $T =$ 520 bis $T = 562.5$	
	463	—	—1.47	—				
	480	—20.67	—1.07	—10.87				
	506	—	—0.65	—				
	513	—	—0.54	—				
	520	—	—0.44	—				
	532.5	—	—0.30	—				
	543	—	—0.19	—				
	552	—	—0.11	—				
	560	—	—0.03	—				
562.5	—16.68	—0.00	—8.39					
$AgCl$	295.4	—37.16	—38.58	—37.87	} $Ag \text{ f.}, AgCl \text{ f.}$	Wässrige EMK	L. Wolff	
	300	—36.51	—37.88	—37.20				
	813	—	—10.88	—10.34		Reduktion Schmelzkette		
		—	—11.01	—10.40				
	913	—	—9.29	—8.68		Reduktion Schmelzkette		
		—	—8.07	—9.48				—8.78
Hg_2Cl_2	300	—36.51	—36.57	—36.44	$Hg \text{ fl.}, Hg_2Cl_2 \text{ f.}$	Wässrige EMK	L. Wolff	
Cu_2Cl_2	298	—36.79	—41.6 (unkorr.)	—39.19	$Cu \text{ f.}, Cu_2Cl_2 \text{ f.}$	Wässrige EMK	Brönsted	
	720	—11.68	—14.97	—13.33	} $Cu \text{ f.}, Cu_2Cl_2 \text{ fl.}$	Reduktion	Jellinek und Uloth	
	773	—10.61	—13.15	—11.88				
$NiCl_2$	298	—36.79	—54.88	—45.84	$Ni \text{ f.}, NiCl_2, 6 H_2O \text{ f.}$	Wässrige EMK Reduktion	Schweitzer Jellinek und Uloth	
	573	—16.37	—20.14	—18.26	$Ni \text{ f.}, NiCl_2 \text{ f.}$			

$NiCl_2$	583	— 16.00	— 19.50	— 17.75	$\left. \begin{array}{l} Ni f., NiCl_2 f. \\ Ni f., NiCl_2 f. \\ Ni f., NiCl_2 f. \\ Ni f., NiCl_2 f. \end{array} \right\}$	Reduktion	Berger und Crut
	613	— 14.92	— 18.10	— 16.51		Reduktion	Jellinek und Uloth
	623	— 14.58	— 17.61	— 16.11		Reduktion	Berger und Crut
	668	— 13.21	— 15.95	— 14.56		Reduktion	Jellinek und Uloth
	718	— 11.88	— 14.13	— 13.01			
	723	— 11.75	— 14.19	— 12.97			
$CoCl_2$	298	— 36.79	— 54.34	— 45.57	$Co f., CoCl_2, 6 H_2O f.$	Wässrige EMK	Schildbach
	673	— 13.06	— 17.02	— 15.04			
	773	— 10.61	— 13.63	— 12.12	$\left. \begin{array}{l} Co f., CoCl_2 f. \end{array} \right\}$	Reduktion	Jellinek und Uloth
	873	— 8.71	— 11.18	— 9.95			
$PbCl_2$	290	— 37.96	— 56.43	— 47.20	$Pb f., PbCl_2 f.$	Wässrige EMK	Brönsted
	833	— 9.42	— 14.50	— 11.96	$\left. \begin{array}{l} Pb n., PbCl_2 n. \end{array} \right\}$	Reduktion	Jellinek und Uloth
			— 15.10	— 12.26		Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
	923	— 7.92	— 12.61	— 10.27	$\left. \begin{array}{l} Pb n., PbCl_2 n. \end{array} \right\}$	Reduktion	Jellinek und Uloth
			— 13.02	— 10.47		Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
	1033	— 6.44	— 10.69	— 8.57	$\left. \begin{array}{l} Pb n., PbCl_2 n. \end{array} \right\}$	Reduktion	Jellinek und Uloth
			— 11.09	— 8.77		Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
	1130	— 5.38	— 9.65	— 7.52	$\left. \begin{array}{l} Pb n., PbCl_2 n. \end{array} \right\}$	Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
$CdCl_2$	296	— 37.08	— 61.52	— 49.30	$Cd f., CdCl_2, 2.5 H_2O f.$	Wässrige EMK	Biron u. Afanasjew, Öholm
	823	— 9.61	— 16.98	— 13.30	$\left. \begin{array}{l} Cd n., CdCl_2 f. \end{array} \right\}$	Mittelwert aus Redukt. und Schmelzkette EMK	Jellinek und Uloth, Lorenz und Weber
	923	— 7.92	— 14.54	— 11.23			
	1023	— 6.58	— 12.62	— 9.60	$\left. \begin{array}{l} Cd n., CdCl_2 n. \end{array} \right\}$	Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
$ZnCl_2$	703	— 12.28	— 23.82	— 18.05			
	803	— 9.98	— 19.94	— 14.96	$\left. \begin{array}{l} Zn n., ZnCl_2 n. \end{array} \right\}$	Schmelzkette EMK	Lorenz und Suchy
	903	— 8.28	— 16.90	— 12.59			
$MnCl_2$	298	— 36.79	— 81.5	— 59.15	$Mn f., MnCl_2, 4 H_2O f.$	Wässrige EMK	Neumann
	973	— 7.21	— 15.95	— 11.58	$\left. \begin{array}{l} Mn f., MnCl_2 n. \end{array} \right\}$	Reduktion	Jellinek und Uloth

Metallen verschiedener Wertigkeit nur solche Chloride herangezogen worden, die den kleinsten Chlorgehalt haben. Ihre Chlortensionen sind für die betreffenden Metalle bzw. für ihre Affinität zu Chlor am meisten charakteristisch. Ferner kommen in Tabelle 13 nur relativ edle Metalle vor; für unedlere Metalle, wie die Erdmetalle, alkalischen Erden und Alkalimetalle lassen sich die Chlortensionen wegen ihrer Kleinheit weder direkt noch durch Reduktionsgleichgewichte messen. Ausserdem sind die EMK von wässerigen Ketten oder Schmelzketten mit diesen unedlen Metallen nur sehr schwierig oder gar nicht messbar.

Mit Ausnahme des $AuCl$ sind die Tensionen des zweiatomigen Chlors bei den verschiedenen Metallchloriden in dem untersuchten Temperaturgebiet vielfach so klein, dass erst in vielen Litern Gasphase 1 Molekül Chlor enthalten sein würde. Diese Zahlenwerte sind also vom Standpunkt der Atomistik fiktiv, da die den Berechnungen zugrundegelegten Formeln nur bei grossen Molekülzahlen durch statistisch-kinetische Betrachtungen abgeleitet werden können. Vom rein energetisch-thermodynamischen Standpunkt aus sind jedoch diese Zahlen sehr wertvoll. Wie wir weiter unten sehen werden, stimmen sie ausgezeichnet mit den aus thermischen Daten berechneten Chlortensionen überein. Aus ihnen lassen sich die freien Energien von Reaktionen, an denen Metallchloride teilhaben, richtig berechnen, sie sind z. B. für die Gleichgewichte zwischen mehreren Metallen und Chlor, zwischen Metallchloriden und H_2 , Metallchloriden und CO oder H_2O usw. massgeblich. Sie stellen gewissermassen latente chemische Potentiale dar, die für den Ablauf der chemischen Reaktionen entscheidend sind, wenn sie auch nicht ohne weiteres atomistisch gedeutet werden können¹⁾.

Zeichnet man die Temperaturkurven der Tensionen des zweiatomigen Chlors für ein Temperaturbereich von $T = 400$ bis $T = 1200$ ²⁾, so erkennt man, dass man glatte, sich nicht kreuzende, fast geradlinige Kurvenzüge erhält³⁾. Die Metalle ordnen sich in der Folge der wässerigen Spannungsreihe an; auffallend ist nur, dass Ni und Co nach der Reihe der edlen Metalle verschoben sind. Es hat den Anschein, dass bei den hohen Temperaturen edlere Modifikationen von Ni und

1) Eine gewisse Ähnlichkeit mit obigen Chlortensionen haben z. B. die elektrochemisch ermittelten Sauerstofftensionen der Hypochlorite in wässerigen Lösungen, die nach vielen Millionen Atmosphären zählen, sich zwar nicht direkt durch Sauerstoffentwicklung einstellen, aber für energetische Betrachtungen und für Gleichgewichte, an denen Hypochlorite teilhaben, massgeblich sind.

2) In Fig. 3 sind als Abszissen zweckmässig die Werte von $\frac{1}{T}$, als Ordinaten die Logarithmen von p_{Cl_2} genommen.

3) Um die Fig. 3 nicht unnötig zu vergrössern, ist die Kurve für $AuCl$ fortgelassen.

Co durch Reduktion von $NiCl_2$ und $CoCl_2$ entstehen, als sie bei Zimmertemperatur gewöhnlich vorliegen. Auch in wässrigen Lösungen sind ja Passivierungserscheinungen bei den Metallen der Eisengruppe (Fe , Ni , Co) bekannt.

Die Zahlenwerte, die bei Zimmertemperatur aus den wässrigen Ketten gewonnen sind, fehlen in Fig. 3, um diese nicht zu gross werden zu lassen. Die Werte für Ag , Pb , Cu , Cd liegen fast in der gerad-

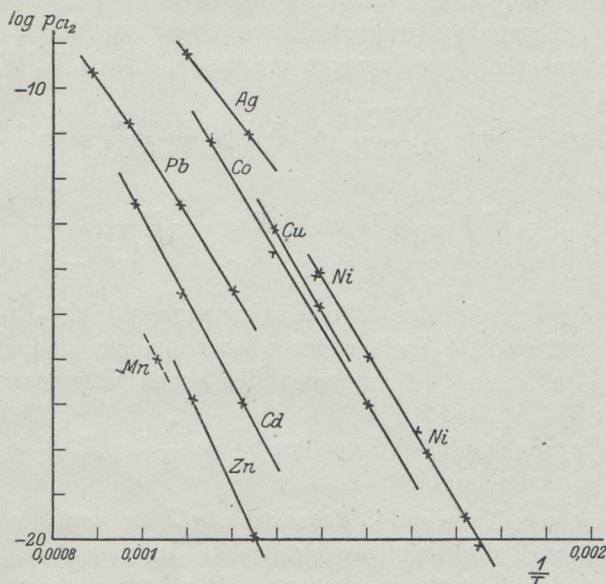


Fig. 3.

linigen Fortsetzung der Kurven von Fig. 3. Die Werte von Ni und Co bei Zimmertemperatur sind mit denen bei höherer Temperatur jedoch nicht vergleichbar, weil bei höherer Temperatur diese Metalle offenbar passiv, bei tiefer Temperatur unedel sind. Die Hydratisierung von $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$ und $CdCl_2$ bei Zimmertemperatur im Gegensatz zur höheren Temperatur scheint aber keinen nennenswerten Einfluss zu haben.

II. Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des einatomigen Chlors.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des einatomigen Chlors muss das Dissoziationsgleichgewicht des Cl_2 in die Atome herangezogen werden. Dieses ist in jüngster Zeit von F. A. Henglein¹⁾ zwischen

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 137 (1922).

700° und 900° C bei 10^{-5} Atm., von M. Trautz und F. Geissler¹⁾ zwischen 1150° und 1250° C und 1 Atm., von H. v. Wartenberg und D. Weigel²⁾ bei 1200° C und 1 Atm. und von K. Wohl³⁾ nach einer Explosionsmethode zwischen 1050° und 1700° C gemessen worden. Wie man aus einem von v. Wartenberg und Weigel (loc. cit., S. 342) mitgeteilten Diagramm am schnellsten erkennt, kommen die Werte von Henglein sowie v. Wartenberg und Weigel denen von Wohl nahe, während die von Trautz und Geissler stärker abweichen. Da K. Wohl ein grosses Temperaturintervall untersucht hat, legen wir seine Werte unseren Berechnungen zugrunde. Nach K. Wohl gilt:

$$\log K_p = \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}} = -\frac{57000}{4571 T} + 1.5 \log T - \frac{F}{4571 T} + 1.366,$$

wo
$$F = T \int \frac{E}{T^2} dT \quad \text{und} \quad E = \frac{2.2}{2} R \frac{\beta \nu}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)}$$

ist. E gibt die Energie der Atomschwingungen im Cl_2 -Molekül an, wobei $\beta \nu = 902$ und 2.2 Freiheitsgrade angenommen sind. F ist aus den Tabellen in Nernsts Grundlagen des neuen Wärmesatzes leicht zu berechnen.

Die Werte von $\log K_p$ und von $\log p_{Cl} = \frac{1}{2} (\log K_p + \log p_{Cl_2})$ sind in Tabelle 14 verzeichnet.

Man sieht aus Tabelle 14, dass bei $AuCl$ in dem untersuchten Temperaturintervall die Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors die des einatomigen stark überwiegen. Dies kommt daher, dass bei diesen tiefen Temperaturen und den infolge der edlen Natur des $AuCl$ hohen Chlordrucken die Chlordissoziation sehr gering ist. Bei $AgCl$ sind die beiden Chlortensionen in dem untersuchten Temperaturintervall von 600° von derselben Grössenordnung, bei Hg_2Cl_2 gilt für Zimmertemperatur das gleiche; bei allen anderen Metallchloriden überwiegt von Zimmertemperatur bis zu der untersuchten höchsten Temperatur⁴⁾ von etwa 800° C die Tension des einatomigen Chlors beträchtlich die des zweiatomigen und zwar um so mehr, je unedler das Metall des Chlorids ist.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 117 (1924).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **142**, 337 (1925).

3) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36 (1924).

4) Für die dynamische Untersuchung der Reduktionsgleichgewichte ist die Temperatur nach oben durch die Sublimation der Metallchloride begrenzt.

III. Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors.

Die chemischen Konstanten des zwei- und einatomigen Chlors.

Man kann die Abhängigkeit der Chlorgleichgewichtsdrucke von der Temperatur nun thermodynamisch berechnen, soweit die dazu nötigen thermischen Daten vorliegen. Wir wollen zunächst das Chlorsilber betrachten.

AgCl. Es gilt, für den Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen Chlors bei AgCl, wenn wir beide Bodenkörper zunächst als fest voraussetzen und die Reaktion auf 2 AgCl beziehen:

$$\log p_{Cl_2} = \frac{1}{4.571} \int \frac{U}{T^2} dT + J_{Cl_2}$$

und
$$U = U_0 + \int_0^T C_{Cl_2}^p dT + 2 \int_0^T C_{Ag} dT - 2 \int_0^T C_{AgCl} dT.$$

Die chemische Konstante J_{Cl_2} des zweiatomigen Chlors ist aus den elektromotorischen Daten der AgCl-Kette (S. 180) für Zimmertemperatur bereits von K. Wohl¹⁾ berechnet worden. Da wir U_0 auch für die Rechnungen bei höherer Temperatur benötigen und diese Grösse bei Wohl nicht angegeben ist, so soll sie im folgenden ermittelt werden.

Für $C_{Cl_2}^p$ können wir nach K. Wohl unter Annahme von 2.2 Freiheitsgraden für die Atomschwingungen des Cl_2 -Moleküls ($\beta\nu = 902$) setzen:

$$C_{Cl_2}^p = \frac{7}{2} R + 2.2 \frac{R}{2} \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2},$$

so dass wird
$$U = U_0 + \frac{7}{2} RT + E + 2 \int_0^T C_{Ag} dT - 2 \int_0^T C_{AgCl} dT,$$

wo
$$E = 2.2 \frac{R}{2} \frac{\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)} \text{ ist.}$$

In die Gleichung für U sind einzusetzen für U bei $T = 295.4$ und konstantem Druck der Wert 61020 cal.²⁾, der Wert für E ist aus der

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 169 (1924); siehe auch F. A. Henglein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 169 (1922).

²⁾ Mittelwert von Koref und Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 175 (1914) und L. Wolff, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914). Darüber, dass aus elektromotorischen Kräften nach der Helmholtzschen Gleichung: $E - W_p = T_s \left(\frac{dE}{dT} \right)_p$ sich Wärmetönungen bei konstantem Druck ergeben, siehe W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 173 f.

Miethingschen Tabelle in Nernsts Grundlagen¹⁾, die Integralwerte für C_{Ag} und C_{AgCl} aus den Tabellen der Miethingschen Dissertation²⁾ für $T = 295.4$ zu entnehmen. Es ergibt sich so:

$$61020 = U_0 + 2051 + 97 + 2698 - 5728 \quad \text{und} \quad \underline{U_0 = 61902 \text{ cal.}}$$

Somit wird weiter:

$$\begin{aligned} \log p_{Cl_2} = & -\frac{U_0}{4.571 T} + 3.5 \log T + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT \\ & + \frac{2}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \cdot \int_0^T C_{Ag} dT - \frac{2}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \cdot \int_0^T C_{AgCl} dT + J_{Cl_2}. \end{aligned}$$

Der Wert $\int_0^T \frac{E}{T^2} dT$, der in Nernstscher Bezeichnung $\frac{F}{T}$ ist und

die anderen Integralwerte sind aus den Miethingschen Tabellen in den beiden genannten Werken zu entnehmen.

Man bekommt so für $T = 295.4$ unter Verwendung von $\log p_{Cl_2} = -38.58$:

$$-38.58 = -45.84 + 8.65 + 0.023 + \frac{2}{4.571} \cdot [5.42 - 13.52] + J_{Cl_2}$$

und für J_{Cl_2} den Wohlschen Wert **2.13**. Wohl schätzt den maximalen Fehler dieser Grösse auf ± 0.43 .

Bei den Temperaturen oberhalb $T = 723$, d. h. dem Schmelzpunkt von $AgCl$, ist zu beachten, dass der eine Bodenkörper Ag zwar noch fest, der andere $AgCl$ aber bereits geschmolzen ist. Die Reaktionsisochore wird dann etwas komplizierter. Für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des einen Bodenkörpers gilt allgemein:

$\frac{d \log p_{Cl_2}}{dT} = \frac{U'}{4.571 T^2}$, wo U' die Wärmetönung der Reaktion mit der flüssigen Phase ist. Integriert gibt dies für irgendeine Temperatur T oberhalb des Schmelzpunkts T_s :

$$\log p_{Cl_2}^T - \log p_{Cl_2}^{T_s} = \int_{T_s}^T \frac{U'}{4.571 T^2} \cdot dT. \quad (1)$$

1) Siehe Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 202, Knapp, Halle 1918.

2) Miething, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmegehalts fester Körper, Diss., Univ. Berlin 1919.

Unterhalb des Schmelzpunkts gilt: $\log p_{Cl_2} = \int \frac{U}{4.571 T^2} \cdot dT + J_{Cl_2}$,

wo U die Wärmetönung der Reaktion mit ausschliesslich festen Phasen und J_{Cl_2} die chemische Konstante des zweiatomigen Chlors ist. Für den Schmelzpunkt gilt dann auch:

$$\log p_{Cl_2} = \int_0^{T_s} \frac{U}{4.571 \cdot T^2} dT + J_{Cl_2}. \quad (2)$$

Durch Einsetzen von (2) in (1) wird dann:

$$\log p_{Cl_2} = \int_{T_s}^T \frac{U'}{4.571 \cdot T^2} dT + \int_0^{T_s} \frac{U}{4.571 T^2} dT + J_{Cl_2}.$$

Nun springt die Wärmetönung U_{T_s} beim Schmelzpunkt des festen Bodenkörpers, wenn man von U nach U' geht, um die Schmelzwärme q , und zwar nimmt sie zu, wenn ein vor der Reaktion vorhandener Bodenkörper schmilzt, und nimmt ab, wenn ein durch die Reaktion entstehender Bodenkörper schmilzt. Nennen wir noch die Wärmekapazität des Systems vor und nach der Reaktion bei flüssigem Bodenkörper C_1 und C_2 , so wird weiter:

$$\log p_{Cl_2} = \int_{T_s}^T \frac{[U_{T_s} \pm q + \int_{T_s}^T (C_1 - C_2) dT]}{4.571 T^2} dT + \int_0^{T_s} \frac{U dT}{4.571 T^2} + J_{Cl_2}. \quad (3)$$

Für $AgCl$ (Schmelzpunkt $T = 723$) gilt speziell¹⁾:

$$\int_0^{723} \frac{U}{4.571 T^2} dT = -\frac{U_0}{4.571 \cdot 723} + 3.5 \log 723 + \frac{1}{4.571} \int_0^{723} \frac{E}{T^2} dT$$

$$+ \frac{2}{4.571} \int_0^{723} \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Ag} - C_{AgCl f.}) dT$$

und

$$\int_{723}^T \frac{[U_{723} - 2q_{AgCl} + \int_{723}^T (C_1 - C_2) dT]}{4.571 \cdot T^2} dT$$

$$= \int_{723}^T \frac{U_0 + \frac{7}{2} RT + E + 2 \int_0^{723} (C_{Ag} - C_{AgCl f.}) dT - 2q_{AgCl} + 2 \int_{723}^T (C_{Ag} - C_{AgCl fl.}) dT}{4.571 T^2} \cdot dT.$$

¹⁾ Im folgenden bedeutet der Index f. stets fest, fl. stets flüssig.

Daher wird schliesslich:

$$\log p_{Cl_2} = - \frac{U_0}{4.571 T} + 3.5 \log T + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT \left. \begin{aligned} &+ \frac{2}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Ag} \cdot dT - \frac{2}{4.571} \left[\int_0^{723} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{AgCl f.} \cdot dT \right. \\ &\left. + \int_{723}^T \frac{dT}{T^2} \left(\int_0^{723} C_{AgCl f.} \cdot dT + q_{AgCl} + \int_{723}^T C_{AgCl f.} \cdot dT \right) \right] + J_{Cl_2} \cdot \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Für $T = 813$ wird:

$$\frac{-U_0}{4.571 T} = -16.66; \quad 3.5 \log T = 10.19; \quad \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT = 0.19.$$

Um das Glied mit C_{Ag} für Temperaturen über $T = 600$, d. h. der höchsten Temperatur der Miethingschen Tabellen auswerten zu können, wurden die von Schübel¹⁾ beobachteten mittleren Atomwärmen des Ag herangezogen: $C_m = 6.04$ zwischen 18° bis 100° C; $C_m = 6.13$ zwischen 18° bis 300° C und $C_m = 6.42$ zwischen 18° bis 600° C. Setzt man $C_w = a + bt + ct^2$, so wird:

$$C_m = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C_w \cdot dt \quad \text{bzw.} \quad C_m(t_2 - t_1) = \left[at + \frac{b}{2} t^2 + \frac{c}{3} t^3 \right]_{t_1}^{t_2}.$$

Aus den Zahlen von Schübel folgt dann:

$$C_{Ag}^w = 6.02 + 1.53 \cdot 10^{-4} t + 2.87 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Es wurden dann für C_{Ag}^w die Miethingschen Werte und die Werte von Schübel 6.54, 6.82, 7.14 für $t = 400^\circ$, 500° und 600° C in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet und eine Kurve für C_{Ag} hindurchgelegt. Aus dieser Kurve wurde für eine grössere Zahl von Temperaturen $\int_0^T C_{Ag} \cdot dT$ durch Ausmessen der von der Kurve, der T -Achse und der Ordinate bei T umschlossenen Fläche ausgewertet,

weiter der Quotient $\frac{\int_0^T C_{Ag} \cdot dT}{T^2}$ für verschiedene T berechnet, eine Kurve

mit T als Abszisse und der Ordinate $\frac{\int_0^T C_{Ag} \cdot dT}{T^2}$ gezeichnet und in

¹⁾ Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., Bd. II.

analoger Weise wieder $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Ag} \cdot dT$ ausgemessen. Mit anderen Worten die Miethingschen Tabellen wurden nach dem von Miething angewendeten Verfahren zu höheren Temperaturen fortgesetzt. Man erhält so:

$$\frac{2}{4.571} \int_0^{813} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Ag} \cdot dT = \frac{2}{4.571} \cdot 10.7 = 4.68.$$

Zur Extrapolation von $C_{AgCl f.}$ über die Miethingschen Tabellen ($T = 600$) kann man den Wert von Goodwin und Kalmus¹⁾ 14.3 ($t = 371$ bis 455, d. h. Mitteltemperatur 413) heranziehen und wie bei Ag verfahren. Man bekommt:

$$-\frac{2}{4.571} \int_0^{723} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{AgCl f.} \cdot dT = -\frac{2}{4.571} \cdot 23.8 = -10.41$$

$$\text{bzw.} \quad -\frac{2}{4.571} \int_{723}^{813} \frac{dT}{T^2} \int_0^{723} C_{AgCl f.} \cdot dT = \frac{2 \cdot 8700}{4.571} \left(\frac{1}{813} - \frac{1}{723} \right) = -0.57.$$

Weiter ist:

$$-\frac{2}{4.571} \int_{723}^{813} \frac{dT}{T^2} q_{AgCl} = \frac{2 \cdot 3700}{4.571} \left(\frac{1}{813} - \frac{1}{723} \right) = -0.24,$$

wobei $q_{AgCl} = 3700$ der Mittelwert der beiden von Kalmus bzw. Robertson beobachteten molekularen Schmelzwärmen ist.

Endlich wird noch:

$$\begin{aligned} -\frac{2}{4.571} \int_{723}^{813} \frac{dT}{T^2} \int_{723}^T C_{AgCl fl.} \cdot dT &= -\frac{2 C_{AgCl fl.}}{4.571} \int_{723}^{813} \frac{(T - 723)}{T^2} dT \\ &= -\frac{2 \cdot 18.5}{1.985} \log \frac{813}{723} - \frac{2 \cdot 18.5}{4.571} \left(\frac{923}{813} - 1 \right) = -0.95 + 0.90 = -0.05. \end{aligned}$$

Wir haben hierbei den Wert $C_{AgCl fl.}$ für $T = 723$ bis $T = 813$ konstant gleich den von Kalmus (Landolt-Börnstein) zwischen $T = 718$ bis $T = 806$ beobachteten Wert 18.5 gesetzt.

Wir erhalten endlich: $\log p_{Cl_2} = -12.81 + J_{Cl_2}$ und daher mit $\log p_{Cl_2} = -10.88$ aus unseren Reduktionsversuchen $J_{Cl_2} = 1.93$, mit $\log p_{Cl_2} = -11.01$ aus Schmelzketten $J_{Cl_2} = 1.80$.

Der mittlere Fehler von J_{Cl_2} lässt sich an Hand von Gleichung (4) folgendermassen angeben. Der Fehler von $\log p_{Cl_2}$ infolge Unsicherheit

¹⁾ Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., Bd. II.

der Extrapolation der Reduktionsversuche beträgt nach Tabelle 12: 0.1, infolge Unsicherheit von K_{HCl} ebenfalls 0.1 und infolge der Unsicherheit der Temperaturmessung ($1/2$ %, d. h. $\pm 4^\circ$) nach Fig. 3 oder Gleichung (4) ebenfalls 0.1. Der mittlere Fehler von $\log p_{Cl_2}$ ist also im ganzen $\sqrt{(0.1)^2 + (0.1)^2 + (0.1)^2} = \pm 0.17$. Auf der rechten Seite von Gleichung (4) ist das Glied mit U_0 infolge Unsicherheit dieser Grösse um 200 cal. mit einem Fehler von 0.05, das Glied mit C_{Ag} auf etwa 1 % unsicher (Fehler 0.05) und das erste Glied mit C_{AgCl} infolge 1 % Unsicherheit mit einem Fehler von 0.1 behaftet. Alle anderen Fehler sind zu vernachlässigen. Der mittlere Fehler von J_{Cl_2} würde daher ± 0.21 sein.

Für $T = 913$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} -\frac{U_0}{4.571 \cdot 913} &= -14.83; \quad 3.5 \log T = 10.36; \quad \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT = 0.22; \\ \frac{2}{4.571} \int_0^{913} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Ag} \cdot dT &= \frac{2}{4.571} \cdot 11.3 = 4.94. \\ -\frac{2}{4.571} \int_0^{723} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{AgCl} \cdot dT &= -10.41; \quad -\frac{2}{4.571} \int_{723}^{913} \frac{dT}{T^2} \int_0^{723} C_{AgCl} \cdot dT \\ &= \frac{2 \cdot 8700}{4.571} \left(\frac{1}{913} - \frac{1}{723} \right) = -1.07; \quad -\frac{2}{4.571} \int_{723}^{913} \frac{dT}{T^2} q_{AgCl} = -0.46; \\ -\frac{2}{4.571} \int_{723}^{913} \frac{dT}{T^2} \int_{723}^T C_{AgCl} \cdot dT &= -\frac{2 \cdot 18.5}{1.985} \log \frac{913}{723} - \frac{2 \cdot 18.5}{4.571} \left(\frac{723}{913} - 1 \right) \\ &= -1.89 + 1.69 = -0.20. \end{aligned}$$

Somit wird: $\log p_{Cl_2} = -11.45 + J_{Cl_2}$ und mit $\log p_{Cl_2} = -9.29$ aus Reduktionsversuchen $J_{Cl_2} = 2.16$ und mit $\log p_{Cl_2} = -9.48$ aus Schmelzketten $J_{Cl_2} = 1.97$. Der mittlere Fehler wird etwa ebenso gross wie bei $T = 813$ sein.

Hg_2Cl_2 . Für Hg_2Cl_2 hat Wohl¹⁾ aus der Bildungswärme²⁾ bei $T = 300$ und konstantem Druck: $2Hg + Cl_2 = Hg_2Cl_2 + 63640$ cal. aus den Miethingschen Tabellen für Hg und Hg_2Cl_2 und aus der S. 180 angeführten Kette²⁾, bzw. dem aus ihr für $T = 298$ folgenden $\log p_{Cl_2} = -36.69$ den Wert $J_{Cl_2} = 1.81$ berechnet, dessen maximalen Fehler Wohl zu ± 0.43 angibt.

$PbCl_2$. Die chemische Konstante J_{Cl_2} ist aus den elektromotorischen Daten der $PbCl_2$ -Kette (S. 180) für Zimmertemperatur bereits

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 168 (1924).

²⁾ L. Wolff, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

von K. Wohl (loc. cit.) berechnet worden. Da wir wieder U_0 für Rechnungen bei höherer Temperatur benötigen und diese Grösse von Wohl nicht angegeben ist, wollen wir sie ermitteln.

Es gilt, wie S. 189:

$$U = U_0 + \frac{7}{2} RT + E + \int_0^T C_{Pb} dT - \int_0^T C_{PbCl_2} \cdot dT.$$

Es ist nun zu setzen für U bei $T = 290$ und konstantem Druck¹⁾ pro 1 Mol $PbCl_2$ 85700 cal. Aus den Miethingschen Tabellen folgt dann: $85700 = U_0 + 2015 + 92 + 1593 - 4068$ und $U_0 = 86068$ cal.

Aus der Gleichung:

$$\left. \begin{aligned} \log p_{Cl_2} = & -\frac{U_0}{4.571 T} + 3.5 \log T + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT \\ & + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Pb} \cdot dT - \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbCl_2} dT + J_{Cl_2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

folgt für $T = 290$ unter Verwendung von $\log p_{Cl_2} = -56.43$:

$$-56.43 = -64.93 + 8.62 + 0.02 + \frac{1}{4.571} \cdot [9.91 - 19.38] + J_{Cl_2}$$

und für J_{Cl_2} der Wert 1.93, während Wohl 1.95 angibt. Der Fehler dieser Zahl wird etwa ebenso gross sein, wie bei $AgCl$ angegeben.

Für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Pb ($T = 600$) und des $PbCl_2$ ($T = 774$) werden die Formeln komplizierter. Für Temperaturen zwischen $T = 600$ und $T = 774$, d. h. solche mit flüssiger Bleiphasen gilt zunächst in Analogie zu Gleichung (4):

$$\left. \begin{aligned} \log p_{Cl_2} = & -\frac{U_0}{4.571 T} + 3.5 \log T + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT \\ & + \frac{1}{4.571} \left[\int_0^{600} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Pb f.} dT + \int_{600}^T \frac{dT}{T^2} \left(\int_0^{600} C_{Pb f.} dT + q_{Pb} \right. \right. \\ & \left. \left. + \int_{600}^T C_{Pb fl.} dT \right) \right] - \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbCl_2 f.} \cdot dT + J_{Cl_2}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Für den Schmelzpunkt des $PbCl_2$ (d. h. $T = 774$) ergibt Gleichung (6) mit fester $PbCl_2$ -Phase:

¹⁾ Koref und Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 175 (1914).

$$\log p_{Cl_2} = - \frac{U_0}{4.571 \cdot 774} + 3.5 \log 774 + \frac{1}{4.571} \int_0^{774} \frac{E}{T^2} dT + \frac{1}{4.571} \left[\int_0^{600} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Pb \text{ f.}} dT + \int_0^{774} \frac{dT}{T^2} \left(\int_0^{600} C_{Pb \text{ f.}} \cdot dT + q_{Pb} + \int_0^T C_{Pb \text{ fl.}} \cdot dT \right) \right] - \frac{1}{4.571} \int_0^{774} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbCl_2 \text{ f.}} dT + J_{Cl_2}. \quad (7)$$

Für Temperaturen oberhalb $T = 774$, d. h. auch mit flüssiger $PbCl_2$ -Phase gilt:

$$\log p_{Cl_2} - \log p_{Cl_2}^T = \frac{\int_{774}^T U_0 + \frac{7}{2} RT + E + \int_0^{600} C_{Pb \text{ f.}} \cdot dT + q_{Pb} + \int_{600}^T C_{Pb \text{ fl.}} dT - \int_0^{774} C_{PbCl_2 \text{ f.}} dT - q_{PbCl_2} - \int_{774}^T C_{PbCl_2 \text{ fl.}} dT}{4.571 \cdot T^2} \cdot dT. \quad (8)$$

Durch Addition der Gleichungen (7) und (8) erhalten wir endlich¹⁾:

$$\log p_{Cl_2} = - \frac{U_0}{4.571 T} + 3.5 \log T + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT + \frac{1}{4.571} \int_0^{600} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Pb \text{ f.}} \cdot dT + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \left[\int_0^{600} C_{Pb \text{ f.}} \cdot dT + q_{Pb} \right] + \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Pb \text{ fl.}} \cdot dT - \frac{1}{4.571} \int_0^{774} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbCl_2 \text{ f.}} \cdot dT - \frac{1}{4.571} \int_{774}^T \frac{dT}{T^2} \left[\int_0^{774} C_{PbCl_2 \text{ f.}} \cdot dT + q_{PbCl_2} \right] - \frac{1}{4.571} \int_{774}^T \frac{dT}{T^2} \int_{774}^T C_{PbCl_2 \text{ fl.}} dT + J_{Cl_2}. \quad (9)$$

¹⁾ In Gleichung (9) sind die einzelnen Glieder der ersten Seite fortlaufend numeriert, um unten auf sie in kürzester Weise Bezug zu nehmen.

Für $T = 833$ bekommen die einzelnen Glieder von Gleichung (9) die folgenden Werte:

1. -22.60 ; 2. 10.22 ; 3. 0.20 ; 4. 3.09^1);
5. $\frac{1}{4.571} \int_{600}^{833} \frac{dT}{T^2} \cdot 3672 = 0.38$; 6. 0.11^2);
7. $\frac{7.04}{1.985} \log \frac{833}{600} + \frac{7.04}{4.571} \left(\frac{600}{833} - 1 \right) = 0.07^3$);
8. $-\frac{1}{4.571} \cdot 35.1 = -7.68^4$);
9. $\frac{13650}{4.571} \left(\frac{1}{833} - \frac{1}{774} \right) = -0.27^5$); 10. -0.11^6);
11. $-\frac{33.7}{1.985} \log \frac{833}{774} - \frac{33.7}{4.571} \left(\frac{774}{833} - 1 \right) = -0.54 + 0.52 = -0.02^7$).

Wir erhalten somit: $\log p_{Cl_2} = -16.61 + J_{Cl_2}$ und für $\log p_{Cl_2} = -14.50$ aus Reduktionsversuchen $J_{Cl_2} = 2.11$, und für $\log p_{Cl_2} = -15.10$ aus Schmelzketten $J_{Cl_2} = 1.51$. Der mittlere Fehler für J_{Cl_2} aus Reduktionsversuchen lässt sich folgendermassen schätzen. Der Fehler für $\log p_{Cl_2}$ infolge Extrapolation ist etwa ± 0.02 , infolge $K_{HCl} \pm 0.1$, infolge des Temperaturfehlers ± 0.1 , der mittlere Fehler für $\log p_{Cl_2}$ daher ± 0.14 . Der Fehler des Gliedes mit U_0 wird ± 0.04 , der des Gliedes

$$\frac{1}{4.571} \int_0^{600} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Pb f.} \cdot dT$$

gleich ± 0.03 , der des Gliedes

$$-\frac{1}{4.571} \int_0^{774} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbCl_2 f.} \cdot dT$$

¹) Nach Miethings Tabelle 20.

²) q_{Pb} nach Landolt-Börnstein 1100 cal.

³) $C_{Pb f.} = 7.04$ cal. nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., die als genügend genau konstant angenommen ist.

⁴) Graphisch aus der Miethingschen Kurve für

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbCl_2 f.} \cdot dT$$

(Tabelle 35) unter Kontrolle mittels der Kurven für

$$C_{PbCl_2 f.} \text{ und } \int_0^T C_{PbCl_2 f.} \cdot dT \text{ bzw. } \frac{\int_0^T C_{PbCl_2 f.} \cdot dT}{T^2} \text{ extrapoliert.}$$

⁵) Graphisch aus den Miethingschen Kurven extrapoliert, siehe Anmerkung 4.

⁶) $q_{PbCl_2} = 5500$ cal. nach Landolt-Börnstein.

⁷) $C_{PbCl_2 f.}$ nach Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl.

± 0.1 sein. Der mittlere Fehler für J_{Cl_2} aus Reduktionsversuchen wird daher ± 0.18 sein.

Für $T = 923$ werden die einzelnen Glieder von Gleichung (9):

1. -20.40 ; 2. 10.38 ; 3. 0.23 ; 4. 3.09 ;
5. $-\frac{3672}{4.571} \left(\frac{1}{923} - \frac{1}{600} \right) = 0.47$; 6. 0.14 ;
7. $\frac{7.04}{1.985} \log \frac{923}{600} + \frac{7.04}{4.571} \left(\frac{600}{923} - 1 \right) = 0.66 - 0.54 = 0.12$;
8. -7.68 ; 9. $\frac{13650}{4.571} \left(\frac{1}{923} - \frac{1}{774} \right) = -0.63$; 10. -0.25 ;
11. $-\frac{33.7}{1.985} \log \frac{923}{774} - \frac{33.7}{4.571} \left(\frac{774}{923} - 1 \right) = -1.30 + 1.19 = -0.11$.

Somit wird: $\log p_{Cl_2} = -14.64 + J_{Cl_2}$ und für $\log p_{Cl_2} = -12.61$ aus Reduktionsversuchen wird $J_{Cl_2} = 2.03$ und für $\log p_{Cl_2} = -13.02$ (aus Schmelzketten) wird $J_{Cl_2} = 1.62$. Der Fehler von J_{Cl_2} ist etwa derselbe wie bei $T = 833$.

Für $T = 1033$ werden die einzelnen Glieder von Gleichung (9):

1. -18.23 ; 2. 10.55 ; 3. 0.26 ; 4. 3.09 ;
5. 0.56 ; 6. 0.17 ; 7. $0.84 - 0.68 = 0.16$;
8. -7.68 ; 9. $\frac{13650}{4.571} \left(\frac{1}{1033} - \frac{1}{774} \right) = -0.96$;
10. -0.39 ; 11. $-2.13 + 1.85 = -0.28$.

Somit wird: $\log p_{Cl_2} = -12.75 + J_{Cl_2}$ und für $\log p_{Cl_2} = -10.69$ aus Reduktionsversuchen wird $J_{Cl_2} = 2.06$ und für $\log p_{Cl_2} = -11.09$ aus Schmelzketten wird $J_{Cl_2} = 1.66$. Auch hier wird der Fehler noch etwa ebenso gross wie bei $T = 833$ sein.

Tabelle 15. Chemische Konstante des zweiatomigen Chlors.

Stoff	Absolute Temperatur	Wässrige Kette	Schmelzkette	Reduktionsgleichgewicht
<i>AgCl</i>	295.4	2.13	—	—
	813.0	—	1.80	1.93
	913.0	—	1.97	2.16
<i>Hg₂Cl₂</i>	300.0	1.81	—	—
<i>PbCl₂</i>	290.0	1.93	—	—
	833.0	—	1.57	2.11
	923.0	—	1.62	2.03
	1033.0	—	1.66	2.06
Mittelwert	—	1.96	1.72	2.06

In Tabelle 15 sind nun die chemischen Konstanten des zweiatomigen Chlors, wie sie sich aus den Versuchen nach verschiedenen

Methoden ergeben, für $AgCl$, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ übersichtlich zusammengestellt. Man erkennt, dass die Mittelwerte für J_{Cl_2} aus den wässrigen Ketten und aus den Reduktionsversuchen so gut übereinstimmen, wie man dies nach der Genauigkeit der Messungen erwarten kann, und dass dies auch noch für die Schmelzketten mit $AgCl$ gilt. Der Wert von J_{Cl_2} aus den Schmelzketten mit $PbCl_2$ ist dagegen merklich zu klein¹⁾. Aus den Messungen der wässrigen Ketten und der Reduktionsgleichgewichte von $AgCl$, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ sowie den Schmelzketten an $AgCl$ folgt als **Generalmittelwert für $J_{Cl_2} = 1.99$** . Die äussersten Abweichungen der genannten Zahlenwerte vom Generalmittel sind ± 0.18 ²⁾.

K. Wohl gibt aus den wässrigen Ketten für J_{Cl_2} den Wert 1.96 mit einem maximalen Fehler von ± 0.29 an. Der Wohlsche Mittelwert wird also durch unsere Reduktionsgleichgewichte und durch die $AgCl$ -Schmelzketten aufs beste bestätigt bzw. durch sie gestützt. Mittels der von Wohl bestimmten Integrationskonstante J der Cl_2 -Dissoziation: $J = 2J_{Cl} - J_{Cl_2}$ folgt mittels der Werte $J = 1.366$ und $J_{Cl_2} = 1.99$ der Wert $J_{Cl} = 1.68$. Den maximalen Fehler von J gibt Wohl zu ± 0.34 an, die maximale Abweichung von J_{Cl_2} ist nach obigem ± 0.18 , die maximale Abweichung von J_{Cl} wäre dann ± 0.26 . Wohl gibt für J_{Cl} den Wert 1.66 mit einem maximalen Fehler von ± 0.30 .

Die Tatsache, dass die chemische Konstante des zwei-atomigen Chlors bei den drei genau untersuchten Chloriden $AgCl$, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ durch ein grosses Temperaturintervall innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche denselben konstanten Wert aufweist, ist ein ausgezeichneter Beweis für die Richtigkeit des Nernstschen Wärmetheorems.

Verschiedene Forscher³⁾ fanden aus theoretischen Überlegungen, dass die chemische Konstante eines einatomigen Stoffes den Wert: $J = -1.59 + 1.5 \log M$ haben solle, wo M das Atomgewicht des ein-

1) Die am geschmolzenen $PbCl_2$ gemessenen EMK sind vielleicht deshalb etwas zu gross, weil die vor der Messung polarisierte Zelle bei der Messung noch nicht ganz depolarisiert war.

2) Wenn es erlaubt wäre, die Formeln $\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{S}{(n-1)}}$ und $E = \frac{\varepsilon}{\sqrt{n}}$ anzuwenden, wo ε und E die mittleren Fehler der Einzelbestimmung bzw. des Mittelwertes, S die Summe der Fehlerquadrate und n die Zahl der Beobachtungen sind, so würde sein: $\varepsilon = \pm 0.13$ und $E = \pm 0.04$.

3) O. Sackur, Nernst-Festschrift 1912, S. 405; Ann. d. Phys. **40**, 67 (1913); Tetrode, Ann. d. Phys. **38**, 434 (1912); **39**, 255 (1912); O. Stern, Physik. Zeitschr. **14**, 629 (1913); Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 135 und 219, 2. Aufl., W. Knapp, Halle 1924; F. Simon, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 572 (1924).

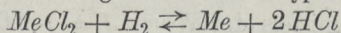
atomigen Stoffes ist. Für Cl würde dies ergeben: $1.59 + 1.5 \cdot 1.5497 = 0.74$. Die Abweichung gegenüber dem gefundenen Wert 1.68 ist, wie bereits K. Wohl hervorgehoben hat, eine sehr grosse; doch sind die Überlegungen, die zur obigen theoretischen Formel führen, keineswegs sicher.

Für die weiteren untersuchten Chloride liessen sich die thermodynamischen Berechnungen nur mehr oder minder näherungsweise durchführen, da die thermischen Daten nicht vollständig vorliegen. Es soll daher von dieser Berechnung abgesehen werden. Die Verfasser haben keinen Zweifel, dass bei genauer Kenntnis der thermischen Daten die thermodynamische Auswertung der übrigen von ihnen gemessenen Reduktionsgleichgewichte mit dem Nernstschen Wärmesatz eine gleich gute Übereinstimmung zeigen wird.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind die folgenden:

1. Es wurden die Gleichgewichte des Typus:



bei $AgCl$, Cu_2Cl_2 , $NiCl_2$, $CoCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $MnCl_2$ zwischen etwa $300^\circ C$ und $750^\circ C$ und 1 Atm. Druck bestimmt.

2. Es wurden die Tensionen des zweiatomigen Chlors über den genannten Chloriden, sowie über $AuCl$, $HgCl$ und $ZnCl_2$ aus Reduktionsgleichgewichten und elektromotorischen Kräften von wässrigen Ketten und Schmelzketten sowie die zugehörigen Tensionen des einatomigen Chlors mittels der von K. Wohl bestimmten Cl_2 -Dissoziation berechnet.

3. In dem untersuchten Temperaturintervall überwiegen bei $AuCl$ die Tensionen des zweiatomigen Chlors stark die Tensionen des einatomigen Chlors, bei $AgCl$ und $HgCl$ sind sie von gleicher Grössenordnung, bei den übrigen überwiegen die Tensionen des einatomigen Chlors stark.

4. Bei $AgCl$, $HgCl$ und $PbCl_2$ liegen die thermischen Daten mit genügender Genauigkeit vor, so dass die thermodynamische Berechnung der Chlortensionen streng durchführbar ist. Die Messungen an den drei genannten Chloriden ergaben die chemische Konstante des zweiatomigen Chlors zu 1.99 ± 0.18 (maximale Abweichung), die des einatomigen Chlors zu 1.68 ± 0.26 (maximale Abweichung). Die Übereinstimmung der Konstanten bei den drei genannten Chloriden durch ein grosses Temperaturintervall stellt eine sehr gute Bestätigung des Nernstschen Wärmetheorems dar.

Lebenslauf.

Ich, Robert Uloth, wurde am 18. Juli 1896 zu Floh als Sohn des Bauunternehmers Georg Friedrich Uloth geboren. Vom Jahre 1906 an besuchte ich die Oberrealschule zu Schmalkalden. Bei Kriegsbeginn meldete ich mich freiwillig und machte den Feldzug bis zu Ende mit. Im Februar 1916 wurde ich Offizier, im Jahre 1917 Flieger und war dann als Fliegerbeobachter an der Westfront tätig.

Nach dem Abschluss des Waffenstillstandes bereitete ich mich für die Reifeprüfung an der erwähnten Schule vor und erhielt im Februar 1919 das Reifezeugnis. Vom Sommersemester 1919 bis zum Wintersemester 1923 studierte ich Chemie an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe und an der Universität Freiburg i. Br. Hier bestand ich die beiden Verbandsexamen und das Doktorandum. Dann nahm ich eine Stellung in der chemischen Industrie an und war als Betriebschemiker beschäftigt.

Im Wintersemester 1924 liess ich mich an der Technischen Hochschule zu Danzig immatrikulieren, fertigte eine Diplomarbeit und eine Dissertation an und legte im Dezember 1925 das Diplomingenieur-Examen ab.



Chenelard

1. Robert Hottel, son de M. R. Hottel, a été nommé
notaire à la Cour de Cassation, le 10 Mars 1880.
2. M. Hottel a été nommé à la Cour de Cassation,
le 10 Mars 1880, par le Sénat, sur la proposition
du Conseil d'Etat, en remplacement de M. Hottel,
démissionnaire. M. Hottel a été nommé à la Cour
de Cassation, le 10 Mars 1880, par le Sénat,
sur la proposition du Conseil d'Etat, en rempla-
cement de M. Hottel, démissionnaire. M. Hottel
a été nommé à la Cour de Cassation, le 10 Mars
1880, par le Sénat, sur la proposition du Conseil
d'Etat, en remplacement de M. Hottel, démission-
naire. M. Hottel a été nommé à la Cour de Cas-
sation, le 10 Mars 1880, par le Sénat, sur la
proposition du Conseil d'Etat, en remplacement
de M. Hottel, démissionnaire. M. Hottel a été
nommé à la Cour de Cassation, le 10 Mars 1880,
par le Sénat, sur la proposition du Conseil d'Etat,
en remplacement de M. Hottel, démissionnaire.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II 38694

Politechniki Gdańskiej