

Prof. Klemm 562.

Über Metallverdrängungsgleichgewichte
in Schmelzen von Halogeniden,
Oxyden und Pyrophosphaten

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

Dissertation

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Hermann Siewers
aus Gleiwitz

Referent: Prof. Dr. K. Jellinek
Korreferent: Prof. Dr. W. Klemm
Tag der Promotion: 20. Oktober 1934

1934
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

II 38339



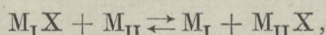
Erschienen in der
„Zeitschrift für Elektrochemie“ 40, 871 bis 884 (1934).

B-ka GPG

D/9-238056

Untersuchungen über Metallverdrängungsgleichgewichte in Salz- und Oxydschmelzen sind bereits in größerer Zahl durchgeführt worden. Außer den älteren Arbeiten von K. Jellinek, R. Lorenz¹⁾ und ihren Mitarbeitern liegen neuere Gleichgewichtsmessungen vor von H. zur Strassen²⁾, W. Krings³⁾, F. Körber und W. Oelsen⁴⁾, W. Jander⁵⁾, D. Hewskyj und K. Jellinek⁶⁾ und E. Rinck⁷⁾.

Unter einem Metallverdrängungsgleichgewicht verstehen wir ein heterogenes Gleichgewicht vom Typus



wobei wir die Metalle durch M_I , M_{II} und die Salze bzw. Oxyde durch $M_I X$, $M_{II} X$ symbolisieren.

Betrachten wir das Gleichgewichtssystem vom Standpunkte der Gibbsschen Phasenregel

$$F + P = K + 2,$$

wo

F = Zahl der Freiheiten,

P = Zahl der Phasen,

K = Zahl der Komponenten

ist, so haben wir 4 Stoffgattungen und, da das Reaktionsgleichgewicht erfüllt sein soll, 3 Komponenten. Ist die Salzschnmelze und die Metallschnmelze homogen, so haben wir 2 Phasen und 3 Freiheiten. Besteht aber in einer Phase nicht völlige Mischbarkeit über den ganzen Mischungs-

¹⁾ Eine Zusammenstellung befindet sich bei K. Jellinek, Lehrbuch der Physikalischen Chemie 4, 584, 595 (1933).

²⁾ H. zur Strassen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 200, 46 (1931). $Fe + NiSiO_3 \rightleftharpoons Ni + FeSiO_3$.

³⁾ W. Krings und H. Schackmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202, 99 (1931); 206, 337 (1932); $FeO + Mn \rightleftharpoons Fe + MnO$.

⁴⁾ F. Körber und W. Oelsen, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 14, 119 (1932). $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + CdCl_2$; $Pb + SnCl_2 \rightleftharpoons Sn + PbCl_2$.

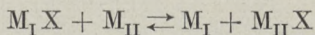
⁵⁾ W. Jander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 210, 316 (1933); $FeO + Ni \rightleftharpoons NiO + Fe$.

⁶⁾ D. Hewskyj und K. Jellinek, Ztschr. Elektrochem. 39, 444 (1933). $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + CdCl_2$, ebenso Bromide und Jodide; $Pb + 2 AgCl \rightleftharpoons PbCl_2 + Ag_2$, desgl. Bromid und Jodid.

⁷⁾ E. Rinck, Ann. Chim. 18, 395 (1932). $NaOH + K \rightleftharpoons Na + KOH$; $K + NaCl \rightleftharpoons Na + KCl$; desgl. Bromid, Jodid, Fluorid.

bereich (wie beim Stoffpaar Zn-Pb), dann haben wir innerhalb der Mischungslücke 3 Phasen und daher nur 2 Freiheiten. Hat das System 3 Freiheiten und verfügen wir beispielsweise über den Druck, die Temperatur und die Zusammensetzung der Metallphase, dann ist damit auch die im Gleichgewicht befindliche Zusammensetzung der Salzphase festgelegt. Zu jedem bestimmten Mischungsverhältnis des Metallschmelzflusses gehört im Gleichgewicht nur ein bestimmtes Mischungsverhältnis der Salzschmelze. Verfügen wir bei einem System mit 2 Freiheiten, also z. B. inhomogener Metallschmelze wieder über den Druck und die Temperatur, dann liegt die Zusammensetzung aller 3 Phasen fest.

Bezeichnen wir die Aktivität der Reaktionsteilnehmer mit a , so muß bei einer bestimmten Temperatur T entsprechend der Reaktionsgleichung



für die Gleichgewichtskonstante K gelten

$$K = \frac{a_{M_I} \cdot a_{M_{II} X}}{a_{M_{II}} \cdot a_{M_I X}}$$

Wenn die Schmelzen ideale Lösungen im Sinne von G. N. Lewis sind, dann gilt definitionsgemäß über den ganzen Temperaturbereich, Druckbereich und Mischungsbereich das allgemeine Raoult'sche Gesetz. Wir können dann die Aktivität eines Stoffes seinem Molenbruch N gleichsetzen.

$$a = N.$$

Führt man diesen Ausdruck in das Aktivitäts-Massenwirkungsgesetz ein, so bekommt man

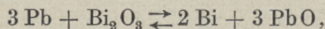
$$K = \frac{N_{M_I} \cdot N_{M_{II} X}}{N_{M_{II}} \cdot N_{M_I X}}$$

Die Konstante wird nun durch die Molenbrüche der reagierenden Stoffe bestimmt.

Ändert sich die Molzahl bei der Reaktion nicht, so ist der Molenbruchquotient mit dem Konzentrationsquotienten des idealen Massenwirkungsgesetzes identisch:

$$K = \frac{[M_I] \cdot [M_{II} X]}{[M_{II}] \cdot [M_I X]} = \frac{\frac{[M_I]}{C} \cdot \frac{[M_{II} X]}{C'}}{\frac{[M_{II}]}{C} \cdot \frac{[M_I X]}{C'}} = \frac{N_{M_I} \cdot N_{M_{II} X}}{N_{M_{II}} \cdot N_{M_I X}}$$

wo C bzw. C' die Anzahl aller Mole in 1 cm^3 der beiden Gleichgewichtsmischungen ist. Wenn sich dagegen die Molzahl mit der Reaktion ändert, wie z. B. bei der Reaktion



dann ist der Molenbruchquotient K_N mit dem Konzentrationsquotienten K_C nicht mehr identisch. Es gilt

$$K_N = \frac{N_{\text{Bi}}^2 \cdot N_{\text{PbO}}^3}{N_{\text{Pb}}^3 \cdot N_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}$$

Dagegen ist

$$\begin{aligned} K_C &= \frac{[\text{Bi}]^2 \cdot [\text{PbO}]^3}{[\text{Pb}]^3 \cdot [\text{Bi}_2\text{O}_3]} = \frac{\frac{[\text{Bi}]^2}{C^2} \cdot \frac{[\text{PbO}]^3}{(C')^3} (C')^2}{\frac{[\text{Pb}]^3}{C^3} \cdot \frac{[\text{Bi}_2\text{O}_3]}{C}} \\ &= \frac{N_{\text{Bi}}^2 \cdot N_{\text{PbO}}^3}{N_{\text{Pb}}^3 \cdot N_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{(C')^2}{C} = K_N \cdot \frac{(C')^2}{C} \end{aligned}$$

Hierbei bedeuten wieder C bzw. C' die gesamten Molkonzentrationen in den beiden Gleichgewichtsmischungen. Nennen wir allgemein die Änderung der Metallmolzahlen bei der Reaktion Δn und die Änderung der Salzmolzahlen $\Delta n'$, so gilt

$$K_C = K_N \cdot (C')^{\Delta n'} \cdot C^{-\Delta n}$$

Bei idealen Lösungen im Sinne von Lewis ist also nur K_N eine Konstante, nicht aber K_C , da im allgemeinen die gesamten Molzahlen C und C' in 1 cm^3 mit dem Mischungsverhältnis mehr oder minder stark variieren werden.

Bei einigen der anfangs erwähnten Gleichgewichtsmessungen wurde gefunden, daß das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz gut erfüllt wird. (H. zur Strassen, Körber und Oelsen, Jander, Hewskyj), bei anderen Untersuchungen war es nicht der Fall (Tubandt, Lorenz und Mitarbeiter).

G. Tammann¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß man aus den genannten Gleichgewichten unter gewissen Vernachlässigungen die Metallnormalpotentiale in Salzschnmelzen ermitteln kann. Wir²⁾ leiten das Resultat Tammanns in modifizierter Weise ab.

Eine Metallmischung mit einem einwertigen Metall I und einem zweiwertigen Metall II habe sich mit der Mischung der geschmolzenen Chloride ins Gleichgewicht gesetzt. Würde man die Metallmischung als Elektrode gegen irgendeine Bezugs elektrode mit geschmolzener Salzlösung schalten, so würde (nach Eliminierung der Potentialdifferenz an der Grenze beider Salzschnmelzen) eine bestimmte Potentialdifferenz gegen die Bezugs elektrode auftreten. Nun muß im Gleichgewicht Mischelektrode-Schnmelze die Potentialdifferenz beider Metalle gegen ihre

¹⁾ G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **133**, 267 (1924); **216**, 288 (1933).

²⁾ K. Jellinek, Lehrb. d. Physik. Chem. Bd. 4 S. 570, 619.

Schmelze (oder auch gegen die Bezugselektrode) gleich groß sein. Es gilt daher:

$$E = E_{0,I} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_I}}{a_{M_I}} = E_{0,II} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{M_{II}}}{a_{M_{II}}},$$

oder

$$E_{0,I} - E_{0,II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M_I} \cdot a_{M_{II}}^{1/2}}{a_{M_I} \cdot a_{M_{II}}^{1/2}}. \quad (1)$$

Hier bedeuten $E_{0,I}$ und $E_{0,II}$ die Metallpotentiale, wenn die Aktivitäten von Metall und Metallion gleich sind¹⁾. Wir können für die reine Salzschnmelze $M_I Cl$, in der das Salz in die Ionen dissoziiert sein wird, setzen:

$$a_{M_I Cl} = K_I \cdot a_{M_I} \cdot a_{Cl'}$$

Wir setzen nun die Aktivität des $M_I Cl$, des M_I -Ions und des Cl -Ions in der reinen Salzschnmelze von $M_I Cl$ gleich 1, da wir ja willkürlich über den Bezugszustand der Aktivitäten verfügen können. Es wird dann K_I gleich 1. Für die zweite reine Salzschnmelze $M_{II} Cl_2$ gilt dann analog

$$a_{M_{II} Cl_2} = K_{II} \cdot a_{M_{II}} \cdot a_{Cl'}^2$$

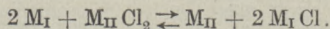
Wir können auch hier willkürlich die Aktivitäten von $M_{II} Cl_2$ und vom M_{II} -Ion gleich 1 setzen. Über den Bezugszustand des Cl -Ions haben wir aber bereits verfügt. Wir setzen ja $a_{Cl'} = 1$ in der reinen Schmelze des anderen Salzes $M_I Cl$. Wir werden aber nur eine kleine Vernachlässigung begehen, wenn wir $a_{Cl'}$ in der Salzschnmelze von reinem $M_{II} Cl_2$ ebenso groß wie in der Salzschnmelze von reinem $M_I Cl$ setzen²⁾. Es wird dann also auch in reinem geschmolzenen $M_{II} Cl_2$ die Größe $a_{Cl'} = 1$ und $K_{II} = 1$.

Dann wird aus Gleichung (1) wegen

$$a_{M_I} = \frac{a_{M_I Cl}}{a_{Cl'}} \quad \text{und} \quad a_{M_{II}} = \frac{a_{M_{II} Cl_2}}{a_{Cl'}^2}$$

$$\begin{aligned} E_{0,I} - E_{0,II} &= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{M_{II}}^{1/2}}{a_{M_I}} \cdot \frac{a_{M_I Cl} \cdot a_{Cl'}}{a_{Cl'} \cdot a_{M_{II} Cl_2}^{1/2}} \right) \\ &= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{M_{II}}^{1/2}}{a_{M_I}} \cdot \frac{a_{M_I Cl}}{a_{M_{II} Cl_2}^{1/2}} \right) \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{M_{II}} \cdot a_{M_I Cl}^2}{a_{M_I}^2 \cdot a_{M_{II} Cl_2}} \right). \end{aligned}$$

Der Aktivitätsquotient der Gleichgewichtsmischungen unter dem natürlichen Logarithmus ist aber nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion



¹⁾ Wir setzen für reines Metall $a_M = 1$.

²⁾ Man könnte diese Hypothese angenähert prüfen, wenn man 2 Chlorelektroden von 1 at Druck einmal in $M_I Cl$ und das zweitemal in $M_{II} Cl_2$ gegeneinanderschaltet und die elektromotorische Kraft mißt. Abgesehen von der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle beider Salzschnmelzen sollte sie Null sein.

Aus diesem Grund wird dann endlich

$$E_{0,I} - E_{0,II} = \frac{RT}{2F} \ln K. \quad (2)$$

Es ist also möglich, aus der Gleichgewichtskonstanten K unserer Reaktion die Differenz der Metallnormalpotentiale in ihren reinen geschmolzenen Chloriden zu berechnen. Wenn wir bei einer Reaktion statt $2F$ im allgemeinen nF schreiben, es sich also um die Umsetzung von n Grammäquivalenten handelt, dann heißt es

$$E_{0,I} - E_{0,II} = \frac{RT}{nF} \ln K.$$

Die ermittelten Werte von $E_{0,I} - E_{0,II}$, die wir kurz ΔE nennen wollen, können wir mit den Einzelpotentialen der Metalle vergleichen. Man kann nämlich die elektromotorischen Kräfte von Ketten messen, die aus einer Metallelektrode, einer Chlorelektrode von 1 at Cl_2 -Druck und dem reinen geschmolzenen Metallchlorid bestehen. Da hier die Metallnormalpotentiale stets gegen die gleiche Chlorelektrode gemessen werden¹⁾, müssen ihre Differenzen mit unserer Größe ΔE identisch sein. Eine Tabelle der elektromotorischen Kräfte der Bildungsketten von Metallhalogeniden stammt von G. Devoto²⁾.

Schalten wir die beiden reinen Metalle in ihren reinen Salzschnmelzen gegeneinander, so gilt für die um die Flüssigkeitskontaktdifferenz korrigierte elektromotorische Kraft ΔE die Gleichung

$$\Delta E = - \frac{\Delta W_0}{23050} + T \frac{d\Delta E}{dT}. \quad (4)$$

Für die Größe ΔE können wir, wenn auch nicht ganz streng, $E_{0,I} - E_{0,II}$ setzen.

Die Änderung des Wärmehaltes ΔW_0 durch die Reaktion von 1 Grammäquivalent Metall kann annähernd gleich der Differenz der Bildungswärmen der Metallchloride pro 1 Grammäquivalent bei

¹⁾ Wir haben ja $a_{\text{Cl}_2} = 1$ und unter wahrscheinlich kleiner Vernachlässigung $a_{\text{Cl}^-} = 1$ in allen reinen geschmolzenen Metallchloriden bei gleichem T .

²⁾ G. Devoto, Atti del III Congresso nat. di chim. pura ed applic. Firenze 1929 VII 322; siehe auch K. Jelinek, Lehrb. d. phys. Chem. Bd. 4, S. 615.

Zimmertemperatur gesetzt werden. Genauer kann man auch ΔW_0 für die Versuchstemperatur T berechnen aus

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta W_0}{RT^2},$$

$$\text{bzw. } \ln K_{a_2} - \ln K_{a_1} = \frac{\Delta W_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5)$$

Hier sind in K die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer zu beziehen auf die Aktivitäten der reinen Metalle bzw. reinen geschmolzenen Salze gleich 1. Es ergibt sich dann ΔW_0 als Änderung des Wärmeinhaltes bei der Reaktion der reinen Stoffe.

Wir können dann mittels Gleichung (4) zu sehen, ob die Größen ΔE und $\frac{\Delta W_0}{23050}$ nennenswert verschieden sind bzw. die Größe des Temperaturkoeffizienten $\frac{d\Delta E}{dT}$ beurteilen.

Versuchsordnung und Arbeitsweise.

Die Messung der Gleichgewichte erfolgte in der gleichen Weise wie bei Hewskyj und Jellinek (l. c.). Die Versuche wurden in einem elektrischen Ofen (Fig. 1) aus-

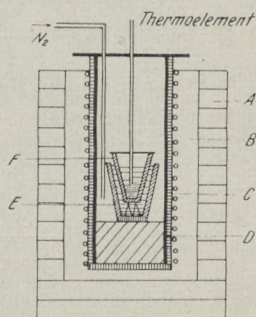


Fig. 1.

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| A = Schamottezylinder | D = Eisenmantel |
| B = Magnesiaschicht | E = Tiegel mit Salzbad |
| C = Heizkörper | F = Tiegel mit Schmelze |

geführt, der aus einem Schamottezylinder A (220 mm hoch, 210 mm breit) und einer kreisförmigen Schamotteplatte als Boden bestand. Als Heizquelle diente eine mit Chromnickeldraht umwickelte Zelle C (80 mm Durchmesser) aus hartgebranntem Porzellan (Haldenwanger, Spandau). Zur Wärmeisolation wurde die Heizquelle in

Magnesia *B* eingebettet und zwecks Temperatenausgleichs von innen mit einem Eisenmantel *D* ausgekleidet. Der Versuchstiegel *F* befand sich in einem Salzbad *E*, um so eine möglichst gute Temperaturkonstanz zu erzielen. Die Temperatur wurde mit einem durch den Schwefelsiedepunkt (444,5° C) und Kochsalzschmelzpunkt (800° C) geeichten Pt/PtRh-Thermoelement und einem Millivoltmeter von Siemens und Halske gemessen. Die Temperatur der Versuchsschmelze konnte bei 600° C auf $\pm 3^{\circ}$ C und bei 1000° C auf $\pm 5^{\circ}$ C konstant gehalten werden. Versuchstiegel und Heizzylinder waren mit Asbestdeckeln zugedeckt. Um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen, wurde der Schmelzfluß oft mit dem in einem Schutzrohr aus Pythagorasmasse befindlichen Thermoelement durchgerührt. Wie Versuche zeigten, hatte sich das Gleichgewicht bei gutem Rühren in etwa 1 Stunde eingestellt. Das benutzte Tiegelmaterial bestand mit Ausnahme von einem Fall, der später besprochen werden wird, aus Porzellan der Porzellanmanufaktur Berlin (Tiegelgröße 80 cm³ und 35 cm³ Inhalt). Der oxydierende Einfluß des Luftsauerstoffes wurde dadurch ausgeschaltet, daß in einer Atmosphäre von trockenem N₂ oder CO₂ gearbeitet wurde.

Körber und Oelsen haben experimentell nachgewiesen, daß es zwecks Erzielung richtiger Gleichgewichtswerte von größter Wichtigkeit ist, für eine rasche Abkühlung der Schmelzen Sorge zu tragen. Wird der Schmelzfluß nicht plötzlich abgeschreckt, dann treten leicht Verschiebungen des Gleichgewichtes ein. Wir haben deshalb nach Beendigung jedes Versuches die Schmelze schnell auf eine Kupferplatte gegossen, die sich in einem mit indifferentem Gas gefüllten Eisenkasten befand und haben dadurch die Gleichgewichtsverschiebung auf ein Minimum herabgesetzt. Schließlich wurden die Metallphase und die Salzphase analytisch untersucht.

1. $\text{AgCl} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CuCl}$ bei 1000° C.

Nach dem Schmelzdiagramm¹⁾ bilden die Metalle Cu-Ag in beschränktem Maße Mischkristalle. Bei der eutektischen Temperatur löst Silber etwa 9 Gew.-% (14 Atom.-%) Cu und Kupfer ungefähr 3 Gew.-% (1,8 Atom.-%) Ag. Sodann haben wir bei 72 Gew.-% (60,3 Atom.-%) Ag und 778° C ein Eutektikum, das aus einem Gemenge der Mischkristalle von oben genannter Zusammensetzung besteht. Verbindungen zwischen den Metallen treten nicht auf. Bei 1000° C sind die Mischungen von 0 bis 83 Gew.-% (89,2 Atom.-%) Cu homogen gelöst. Das Zustandsdiagramm²⁾

¹⁾ Friedrich und Leroux, Metall 4, 298 (1907); Hansen, Ztschr. Metallkunde 21 181 (1929).

²⁾ Sandonini in Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen Bd. 1, S. 614.

des Salzpaars AgCl—CuCl zeigt keine Verbindungen zwischen den Salzen an. Die beiden Komponenten bilden Mischkristalle (AgCl löst bis 12 Mol-% CuCl und CuCl bis 9 Mol AgCl auf) und diese ein Eutektikum bei 46 Mol-% AgCl und 260° C. Bei der Versuchstemperatur (1000° C) liegen die Salze in jedem Mischungsverhältnis als homogene Schmelze vor.

Bei den Versuchen wurde von Ag, AgCl und CuCl ausgegangen. Ag (Schmelzpunkt 962° C) war analysenrein. CuCl (Schmelzpunkt 422° C) wurde hergestellt durch Reduktion von CuCl₂ mit metallischem Kupfer in salzsaurer Lösung. Nach eingetretener Entfärbung wurde die Lösung verdünnt, das ausgefallene CuCl im Dunklen abfiltriert und schnell getrocknet. Das so hergestellte Präparat war rein weiß und enthielt 99,6% CuCl. Das AgCl (Schmelzpunkt 455° C) wurde aus einer AgNO₃-Lösung und verdünnter Salzsäure in der bekannten Weise erhalten (99,9% AgCl). G. Tubandt und E. Münzing¹⁾ haben dieses Gleichgewicht bereits bei 1100° C nach der Methode von Lorenz in einem geschlossenen Gefäß und einer besonderen Schüttelvorrichtung untersucht. Da nach dieser Methode nur langsam abgekühlt werden kann, sollte die Untersuchung im offenen Gefäß unter Abschrecken wiederholt werden. Wir konnten die Messung im offenen Gefäß aber nicht bei 1100° C machen, da bei dieser Temperatur der Dampfdruck des CuCl schon sehr groß ist, und viel CuCl herausdampft. Es wurde daher bei 1000° C gearbeitet.

Die in den Schmelztiigel gebrachten Stoffe wurden in etwa 3 Stunden auf die Versuchstemperatur erhitzt und unter häufigem Umrühren des Schmelzflusses ungefähr 1 Stunde bei der Versuchstemperatur gehalten. Nach Beendigung des Versuches wurden die Schmelzen in der erwähnten Weise abgeschreckt und dann nach folgender Methode analysiert.

Die Metallschmelze wurde in HNO₃ gelöst, zum Trocknen eingedampft, mit Wasser aufgenommen und das Silber durch Versetzen mit verdünnter HCl als AgCl ausgefällt, abfiltriert, bei 130° C getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde das Kupfer durch Einleiten von H₂S als CuS gefällt, abfiltriert und durch Verglühen als CuO gewogen. Die Analyse der Salzschmelze erfolgte in ähnlicher Weise. Da das aus dem Schmelzfluß erstarrte AgCl in verdünnter HNO₃ vollkommen unlöslich ist, das CuCl sich aber leicht auflöst, wurde das Salzgemisch mit heißer verdünnter HNO₃ behandelt, wobei das CuCl in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde das AgCl abfiltriert, wie vorher getrocknet und zur Wägung gebracht. Das CuCl wurde als CuO wie vorher gewogen. Die Probeanalysen ergaben folgende Resultate.

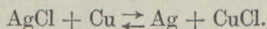
Vorhanden.	Probeanalysen.	Gefunden.
269,2 mg Ag + 187,8 mg Cu		268,7 mg Ag + 187,4 mg Cu
209,6 mg Ag + 143,9 mg Cu		209,0 mg Ag + 143,7 mg Cu

¹⁾ G. Tubandt u. E. Münzing, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **160**, 331 (1927).

Daß CuCl während der Versuche sich nicht in CuCl₂ oder Oxychlorid verwandelte, wurde folgendermaßen nachgewiesen. In der abgewogenen Analysenprobe der abgekühlten Salzschnmelze wurde Ag und Cu bestimmt und das nötige Cl nach AgCl und CuCl berechnet. Die Summe beider Salze ergab dann auf 0,3% genau die abgewogene Analysenprobe.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 2 graphisch aufgetragen. In Fig. 2 sind auch die von Tubandt und Münzing (l. c.) bei 1100° C gefundenen Gleichgewichtswerte eingezeichnet. Wie man sieht, haben die Kurven einen ähnlichen Verlauf. Von 0 bis 70 Mol-% CuCl stimmen die Kurven gut miteinander überein. Von da ab gehen sie dann allerdings auseinander.

Tabelle 1.



Menge der Salze ca. 25 g. Menge der Metalle ca. 12 g.
Temperatur 1000° C. Versuchsdauer 1 Stunde.

Salzschnmelze nach dem Versuch				Metallschnmelze nach dem Versuch			
Mol-% CuCl	Mol-% AgCl	Mol-% Cu ₂ Cl ₂	Mol-% AgCl	Atom-% Cu	Atom-% Ag	$K = \frac{N_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{CuCl}}}{N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{AgCl}}}$	$K = \frac{N_{\text{Ag}}^2 \cdot N_{\text{CuCl}_2}}{N_{\text{Cu}}^2 \cdot N_{\text{AgCl}}}$
28,5	71,5	16,6	83,4	4,5	95,5	8,47	1,078
54,5	45,5	37,5	62,5	16,3	83,7	6,15	0,254
60,8	39,2	43,7	56,3	20,3	79,7	6,10	0,212
67,3	32,7	50,7	49,3	24,3	75,7	6,42	0,202
76,4	23,6	61,8	38,2	38,0	62,0	5,27	0,113
84,8	15,2	73,6	26,4	49,6	50,4	5,68	0,109
88,0	12,0	78,6	21,4	57,6	42,4	5,40	0,093
Mittel						5,9 ± 0,5	

Nach Messungen von H. von Wartenberg¹⁾ bildet Cuprochlorid im Dampfzustande Doppelmoleküle. Aus kryoskopischen Untersuchungen von O. Sackur²⁾ (Lösungen von Cuprochlorid in NaCl oder KCl) geht dagegen hervor, daß dem gelösten Cuprochlorid das einfache Molekulargewicht zukommt. Man sollte eigentlich gerade umgekehrt erwarten, daß das Cuprochlorid im dampfförmigen Zustande einfache Moleküle bildet und im flüssigen Zustande als Doppelmolekül auftritt. Vielleicht löst

¹⁾ H. von Wartenberg u. O. Bosse, Ztschr. Elektrochem. 28, 384 (1922).

²⁾ O. Sackur, Ztschr. physikal. Chem. 83, 297 (1913); siehe auch bei K. Jellinek, Lehrb. d. physik. Chem. Bd. 4, S. 519.

sich der Widerspruch dadurch, daß das Lösungsmittel KCl oder NaCl stark dissoziierend auf Cu_2Cl_2 wirkt. Die flüssigen Metalle Kupfer und Silber sind wohl als 1atomig anzusehen.

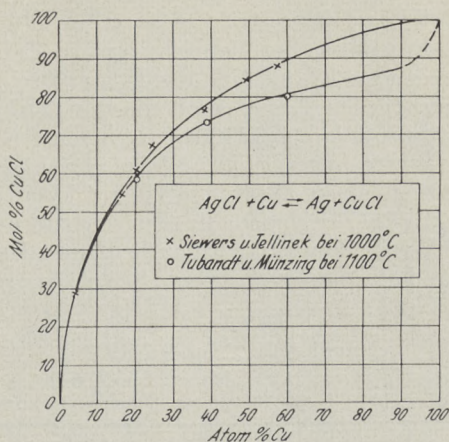
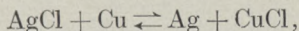


Fig. 2.

Formulieren wir das Gleichgewicht nach dem Schema

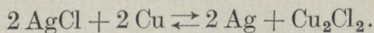


so gilt unter der Voraussetzung, daß die Salzschmelze und die Metallschmelze ideale Mischungen sind, für die Gleichgewichtskonstante das Molenbruchmassenwirkungsgesetz

$$K = \frac{N_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{CuCl}}}{N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{AgCl}}}.$$

Wie man aus Tabelle 1 ersieht, bekommt man für die verschiedenen K-Werte eine ganz gute Konstanz. Die einzelnen Werte weichen vom Mittelwert $K = 5,9$ um etwa 8% ab.

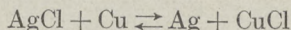
Nehmen wir dagegen an, das Cuprochlorid bestehe im flüssigen Zustande aus Doppelmolekülen, dann lautet die Reaktionsgleichung



Für die Gleichgewichtskonstante gilt dann unter der Annahme idealer Mischungen der Ausdruck

$$K = \frac{N_{\text{Ag}}^2 \cdot N_{\text{Cu}_2\text{Cl}_2}}{N_{\text{Cu}}^2 \cdot N_{\text{AgCl}}^2}.$$

Die in Tabelle 1 eingetragenen Werte lassen erkennen, daß bei dieser Formulierung der Quotient von K wie 1:11,6 variiert. Damit ist bewiesen, daß beim Cuprochlorid, das in AgCl gelöst ist, keine Assoziation zu Doppelmolekülen eintritt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion entsprechend der Gleichung



verläuft, und daß die Schmelzen ideale Mischungen im Sinne von G. N. Lewis bilden.

Setzen wir den Wert für die Gleichgewichtskonstante K in die Formel der Mischelektrode ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} E_{0, \text{Cu}} - E_{0, \text{Ag}} &= \frac{RT}{nF} \ln K = 1,983 \cdot 10^{-4} T \log K \\ &= 1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 1273 \log 5,9 \\ &= 0,195 \pm 0,010 \text{ V.} \end{aligned}$$

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß bei einem Mischungsverhältnis der Salzphase von 1:1 etwa 88 Atom-% Silber mit 12 Atom-% Kupfer im Gleichgewicht stehen. Hieraus geht hervor, daß das Silber das edlere Metall ist. Nach unseren Gleichgewichtsmessungen beträgt die Spannungsdifferenz der Kette Cu/CuCl/AgCl/Ag bei 1000° C im Mittel 0,195 V, wobei Silber das edlere Metall ist. R. Lorenz¹⁾ und B. Devoto²⁾ haben die elektromotorischen Kräfte der galvanischen Ketten Ag, AgCl, Cl₂ (1 at) bzw. Cu, CuCl, Cl₂ (1 at) bei 700° C zu 0,84 V bzw. 0,74 V gefunden. Demnach würde die EK der Kette Cu/CuCl/AgCl/Ag bei 700° C 0,10 V sein, wobei Kupfer das edlere Metall wäre. Dieser Befund steht mit unseren Versuchsergebnissen im Widerspruch. Die Differenz der Normalpotentiale von Silber und Kupfer beträgt bei Zimmertemperatur 0,28 V, wobei bekanntlich Silber edler als Kupfer ist. In Salzschnmelzen von 1000° C verringert sich die Differenz auf 0,195 V. Die Metalle sind sich also ähnlicher geworden.

Bedenkt man weiter, daß bei Zimmertemperatur beim Zerreißen von 1 Mol AgCl in die Elemente

¹⁾ R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze III. Halle 1906.

²⁾ B. Devoto, Gazz. chim. Ital. 58, 360 (1928); siehe auch die Tabelle bei K. Jellinek, Lehrb. d. physik. Chem. Bd. 4, S. 615.

der Wärmeinhalt um 30600 cal steigt, bei der Bildung von 1 Mol CuCl aus den Elementen aber um 32900 cal sinkt¹⁾, also ΔW der Reaktion $\text{Cu} + \text{AgCl} \rightarrow \text{CuCl} + \text{Ag}$ bei Zimmertemperatur -2300 ist, so folgt aus der Gleichung

$$E_{0, \text{Cu}} - E_{0, \text{Ag}} = \Delta E = -\frac{\Delta W}{23050} + T \frac{d\Delta E}{dT}$$

der Wert $\Delta E = 0,10$ V, wenn wir die Temperaturabhängigkeit von ΔW und ΔE vernachlässigen. Hier ist Ag edler als Cu. Diese Rechnung spricht zugunsten unserer Messungen.

2. $\text{AgBr} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CuBr}$ bei 1000°C .

Das Schmelzdiagramm Cu—Ag ist schon beim Chloridgleichgewicht besprochen worden. H. Reinhold und R. Schulz²⁾ haben kürzlich das Zustandsdiagramm des Salzpaars AgBr—CuBr aufgenommen.

Verbindungen der Salze untereinander kommen nicht vor. Die beiden Komponenten bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Bei einem Konzentrationsverhältnis der beiden Salze von 1:1 hat die Schmelzpunktskurve ein Minimum (330°C). Bei der Versuchstemperatur waren die Salzphase über den ganzen Konzentrationsbereich und die Metallphase in Mischungen von 0 bis 83 Gew.-% (89,2 Atom-%) Cu homogen gelöst.

Die Ausgangsstoffe bei den Versuchen waren AgBr, CuBr und Ag. Das CuBr (Schmelzpunkt 491°C) wurde hergestellt durch Einleiten von SO_2 in eine verdünnte Lösung von $\text{CuSO}_4 + \text{KBr}$; der ausgefallene Niederschlag wurde mit SO_2 -haltigem Wasser gewaschen und schnell getrocknet (Reinheit 99,7% CuBr). Das AgBr (Schmelzpunkt 422°C) wurde aus einer ganz schwach salpetersauren AgNO_3 -Lösung durch KBr gefällt (99,8% AgBr). Ag war ein analysenreines Metall.

Die Versuche wurden nach der gleichen Methodik wie beim Chloridgleichgewicht durchgeführt. Infolge der indifferenten Atmosphäre trat freies Brom nur in Spuren auf. Die Analyse der Salzschnmelze erfolgte in analoger Weise wie bei den Chloriden. In der gleichen Weise wie beim Chlorid wurde auch hier durch Analyse bewiesen, daß in der Salzschnmelze CuBr vorlag.

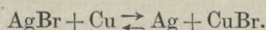
Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 2 und Fig. 3 zu ersehen.

Es ist anzunehmen, daß die flüssigen Metalle Ag und Cu 1atomig sind. Cuprobromid ist im Dampfzustande nach Beobachtungen von H. v. War-

¹⁾ G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **216**, 294 (1933), Tab. 2.

²⁾ H. Reinhold u. R. Schulz, Ztschr. physikal. Chem. **164**, 241 (1933).

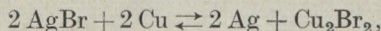
Tabelle 2.



Menge der Salze ca. 25 g. Menge der Metalle ca. 12 g.
Temperatur 1000°C. Versuchsdauer 1 Stunde.

Salzschmelze nach dem Versuch				Metallschmelze nach dem Versuch		$K = \frac{N_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{CuBr}}}{N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{AgBr}}}$	$K = \frac{N_{\text{Ag}}^2 \cdot N_{\text{Cu}_2\text{Br}_2}}{N_{\text{Cu}}^2 \cdot N_{\text{AgBr}}^2}$	
Mol-% CuBr	Mol-% AgBr	Mol-% Cu ₂ Br ₂	Mol-% AgBr	Atom-% Cu	Atom-% Ag			
25,0	75,0	14,3	85,7	10,0	90,0	3,00	0,157	
35,3	64,7	21,6	78,4	16,9	83,1	2,68	0,085	
47,1	52,9	30,9	69,1	24,0	76,0	2,82	0,065	
50,8	49,2	34,0	66,0	26,5	73,5	2,86	0,060	
53,4	46,6	36,5	63,5	28,8	71,2	2,84	0,055	
59,6	40,4	42,5	57,5	37,4	62,6	2,47	0,036	
78,9	21,1	65,1	34,9	62,9	37,1	2,21	0,018	
Mittel 2,7 ± 0,3								

tenberg und O. Bosse (l. c.) dimolekular. K. Jellinek und A. Rudat¹⁾, die Dampfdruckbestimmungen nach der Mitführungsmethode ausführten, bestätigen diese Angabe. Über den Molekularzustand des Cuprobromids im flüssigen bzw. gelösten Zustand ist nichts bekannt. Formulieren wir die Reaktion

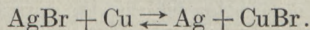


so gilt unter der Voraussetzung von idealen Mischungen das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{N_{\text{Ag}}^2 \cdot N_{\text{Cu}_2\text{Br}_2}}{N_{\text{Cu}}^2 \cdot N_{\text{AgBr}}^2}.$$

Tabelle 2 enthält die einzelnen Werte der Gleichgewichtskonstanten, die dieser Formulierung entsprechen. Wie man sieht, variieren die Einzelwerte wie 1:8,7. Von einer Konstanz ist keine Rede.

Nehmen wir nun an, das flüssige in AgBr gelöste Cuprobromid sei wie das gelöste Cuprochlorid monomolekular, dann gilt die Gleichung



Für die Gleichgewichtskonstante gilt unter der Annahme von idealen Lösungen

$$K = \frac{N_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{CuBr}}}{N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{AgBr}}}.$$

¹⁾ K. Jellinek u. A. Rudat, Ztschr. physikal. Chem. 143, 59 (1929).

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß für diese Formulierung der Reaktion eine genügende Konstanz von K erhalten wird. Die Einzelwerte schwanken um den Mittelwert von 2,7 um etwa 11%. Hierdurch ist also bewiesen, daß das Cuprobromid ähnlich dem Cuprochlorid zwar im Dampfzustande dimolekular, in AgBr gelöst aber monomolekular ist.

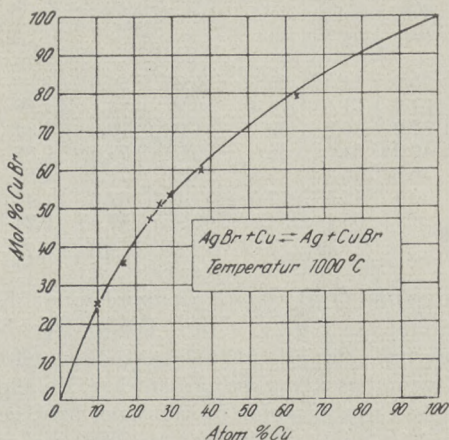
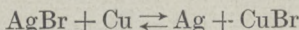


Fig. 3.

Ferner ist wahrscheinlich gemacht, daß die Schmelzen als ideale Mischungen anzusprechen sind, und daß die Reaktionsgleichung



die richtige ist.

Führt man den numerischen Wert von K in die Formel der Mischelektrode ein, so ist

$$\begin{aligned}
 E_{0, \text{Cu}} - E_{0, \text{Ag}} &= \frac{RT}{nF} \ln K = 1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 1273 \cdot 0,43 \\
 &= 0,110 \pm 0,010 \text{ V.}
 \end{aligned}$$

Aus Fig. 3 ist erkennbar, daß das Silber in der Bromidschmelze edler ist als das Kupfer. Die EK der Kette Cu/CuBr/AgBr/Ag beträgt bei 1000° C nach unseren Gleichgewichtsmessungen im Mittel 0,110 V, wobei Silber das edlere Metall ist. Die von Lorenz und Devoto (l. c.) ausgeführten Messungen der Ketten Ag, AgBr, Br₂ (1 at) bzw. Cu, CuBr, Br₂ (1 at) ergaben bei 700° C 0,72 bzw. 0,69 V. Für die Kette Cu/CuBr/AgBr/Ag ergibt sich dann bei 700° C eine EK von 0,03 V, wobei

Kupfer das edlere Metall ist. Diese Angaben stehen, ähnlich wie beim Chloridgeleichgewicht, mit unseren Resultaten nicht im Einklang. Aus den Bildungswärmen des CuBr und AgBr bei Zimmertemperatur, d. h. 25000 cal und 24000 cal ergibt sich ΔW der Reaktion $\text{Cu} + \text{AgBr} \rightarrow \text{CuBr} + \text{Ag}$ zu -1000 cal bei Zimmertemperatur

$$E_{0, \text{Cu}} - E_{0, \text{Ag}} = - \frac{\Delta W}{23050} = \frac{1000}{23050} = 0,04 \text{ V.}$$

Es ist auch hier Ag das edlere Metall und auch diese Überlegung spricht zu unseren Gunsten. Besonders interessant ist es, daß die beiden Normalpotentiale in den Bromidschmelzen näher liegen als in den Chloridschmelzen.

3. $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ bei 600°C und 500°C .

Dieses Gleichgewicht ist schon von R. Lorenz und G. Schulz¹⁾ untersucht worden. Um den Einfluß des jähen Abschreckens zu konstatieren, und weil die Lage des analogen Bromidgeleichgewichts festgestellt werden sollte, wiederholten wir die Messung.

Das Zustandsdiagramm des Stoffpaares Cd—Zn ist gut bekannt²⁾. Zwischen den festen Stoffen besteht eine geringe Löslichkeit. Eine neuere röntgenographische Untersuchung von W. Boas³⁾ bestätigt die von Jenkins⁴⁾ gemachten Angaben, wonach bei 250°C etwa 1,8% Cd und 2% Zn durch das andere Metall in fester Lösung zurückgehalten werden. G. Grube und A. Burckhart⁵⁾ haben Temperatur-Widerstandskurven aufgenommen und dabei gefunden, daß die Zn-reichen gesättigten Mischkristalle bei 263°C 3,7% Cd enthalten. Bei 16,6 Gew. % Zn und 263°C haben wir ein Eutektikum. Bei Temperaturen von über 418°C (Schmelzpunkt von Zn) sind die Metalle in allen Mischungsverhältnissen homogen gelöst. Das Zustandschaubild der beiden Salze⁶⁾ CdCl_2 — ZnCl_2 zeigt, daß wir bei fast reinem ZnCl_2 ein Eutektikum haben. Der Schmelzpunkt für ZnCl_2 wird in der Literatur verschieden

¹⁾ R. Lorenz u. G. Schulz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, 324 (1928).

²⁾ R. Lorenz u. D. Plumbridge, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **83**, 232 (1913).

³⁾ W. Boas, Chem. Ztrbl. **1933**, I, 3.

⁴⁾ C. H. M. Jenkins, Ztrbl. **1927** I, 3132.

⁵⁾ G. Grube u. A. Burekhart, Ztschr. Metallkunde **21**, 231 (1929).

⁶⁾ Herrmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **71**, 257 (1911).

angegeben. Ganz reines, vollkommen wasserfreies $ZnCl_2$ soll¹⁾ bei $318^\circ C$ schmelzen. Bei $600^\circ C$ bildet der Salzschnmelzfluß in allen Mischungsverhältnissen eine homogene Schmelze. Bei $500^\circ C$ sind die Mischungen von 0 bis 72 Gew.-% (77,5 Mol.-%) $CdCl_2$ homogen gelöst.

Die Versuchsmethodik war die gleiche wie bei den vorherigen Messungen. Die Ausgangsstoffe waren reines Zn (Schmelzpunkt $418^\circ C$), Cd (Schmelzpunkt $318^\circ C$) und $CdCl_2$ (Schmelzpunkt $565^\circ C$). Da das $ZnCl_2$ sehr hygroskopisch ist, so ist es zweckmäßig, das $ZnCl_2$ während des Versuches entstehen zu lassen. Aus dem gleichen Grunde wird die Salzschnmelze beim Ausgießen auf die Kupferplatte leicht feucht. Doch schadet das bei der nachfolgenden Analyse nichts, da es ja nur auf das Verhältnis $ZnCl_2 : CdCl_2$ in der Salzphase ankommt. Bei den bei $500^\circ C$ durchgeführten Versuchen wurden die Stoffe zunächst bis auf den Schmelzpunkt des $CdCl_2$ ($565^\circ C$) erhitzt, und dann erst wurde die Versuchstemperatur eingestellt. Das Gemisch reagierte inzwischen unter Bildung von $ZnCl_2$ und so erreichten wir es, daß der Schmelzfluß flüssig blieb. Die Analysen wurden in der folgenden Weise ausgeführt.

Die Salzschnmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert und H_2S eingeleitet. Dabei fällt das Cd quantitativ als CdS mit etwas ZnS verunreinigt aus. Das ausgefallene, durch mitgerissenes ZnS verunreinigte CdS wurde abfiltriert, alles in HCl gelöst und nochmals H_2S eingeleitet. Das nun ausfallende reine CdS wurde abfiltriert, in HCl gelöst, mit H_2SO_4 eingedampft, abgeraucht und als $CdSO_4$ gewogen. Die beiden Filtrate wurden vereinigt, auf etwa 150 cm^3 eingengt und die schwach salzsaure Lösung mit einem Überschuß von $(NH_4)_3PO_4$ -Lösung bei Siedehitze versetzt. Das zunächst amorph ausfallende $ZnNH_4PO_4$ wird bald kristallin. Nach 15 Min. langem Sieden wurde heiß filtriert, der trockene Filtrerrückstand geglüht und als $Zn_2P_2O_7$ zur Wägung gebracht. Die Metallphase wurde in Salzsäure gelöst und dann wie die Salzschnmelze weiterbehandelt. Probeanalysen ergaben folgende Resultate.

Probeanalysen.

Vorhanden.	Gefunden.
178,5 mg Cd + 164,2 mg Zn	178,0 mg Cd + 163,8 mg Zn
210,2 mg Cd + 225,1 mg Zn	209,5 mg Cd + 224,7 mg Zn

In der Salzschnmelze hatten wir reines $ZnCl_2$ und kein Oxychlorid, da wir in indifferenten, trockener Atmosphäre arbeiteten und, wie analytisch festgestellt, von reinem, trockenem $CdCl_2$ ausgingen.

Die gefundenen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 eingetragen und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

In Fig. 4 haben wir auch die von R. Lorenz und G. Schulz (l. c.) bei $600^\circ C$ gefundenen Werte ein-

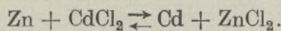
¹⁾ W. Klemm u. Rockstroh, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**, 152 (1926).

gezeichnet. Sie stimmen mit unseren Ergebnissen gut überein. Unter der Annahme von idealen Mischungen gilt für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{N_{Cd} \cdot N_{ZnCl_2}}{N_{Zn} \cdot N_{CdCl_2}}$$

Bei 600° C streuen die einzelnen Werte vom Mittelwert $K = 170$ um etwa 7,5%, bei 500° C weichen sie vom Mittelwert $K = 360$ um ungefähr 1,5% ab. Assoziation zu Doppelmolekülen tritt

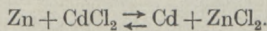
Tabelle 3.



Menge der Salze ca. 10 g. Menge der Metalle ca. 10 g.
Temperatur 600° C. Versuchsdauer 1 Stunde.

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch		$K = \frac{N_{Cd} \cdot N_{ZnCl_2}}{N_{Zn} \cdot N_{CdCl_2}}$	In Metallschmelze Aktivität des		$K = \frac{a_{Cd} \cdot N_{ZnCl_2}}{a_{Zn} \cdot N_{CdCl_2}}$
Mol-% ZnCl ₂	Mol-% CdCl ₂	Atom-% Zn	Atom-% Cd		Zn a _{Zn}	Cd a _{Cd}	
86,1	13,9	3,2	96,8	187	7,5	97	80
89,3	10,7	4,6	95,4	173	11	96	73
90,2	9,8	5,0	95,0	175	12	96	74
94,8	5,2	10,0	90,0	164	23	91	72
99,0	1,0	38,3	61,7	160	54	70	128
Mittel				173 ± 13			

Tabelle 4.



Menge der Salze ca. 15 g. Menge der Metalle ca. 12 g.
Temperatur 500° C. Versuchsdauer 1 Stunde.

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch		$K = \frac{N_{Cd} \cdot N_{ZnCl_2}}{N_{Zn} \cdot N_{CdCl_2}}$	In Metallschmelze Aktivität des		$K = \frac{a_{Cd} \cdot N_{ZnCl_2}}{a_{Zn} \cdot N_{CdCl_2}}$
Mol-% ZnCl ₂	Mol-% CdCl ₂	Atom-% Zn	Atom-% Cd		Zn a _{Zn}	Cd a _{Cd}	
94,6	5,4	4,7	95,3	355	11	96	153
98,7	1,3	17,2	82,8	365	34	86	192
Mittel				360 ± 5			

nicht ein. Nun haben K. Jellinek und E. Burmeister¹⁾ durch Dampfdruckbestimmungen nachgewiesen, daß das Metallpaar ZnCd im Schmelzfluß keine idealen Mischungen bildet. Wir sind

¹⁾ K. Jellinek u. E. Burmeister, Ztschr. physikal. Chem. 165, 121 (1933).

also eigentlich nicht berechtigt, statt der Aktivitäten die Molenbrüche einzusetzen. Da die Aktivitäten der Metalle bekannt sind, so haben wir in den Tabellen 3 und 4 gleichfalls die Aktivitätswerte eingetragen, wie sie sich nach noch unveröffentlichten Messungen von H. A. Wannow und K. Jellinek ergeben. Wie man sieht, sind die Abweichungen der Aktivität vom Molenbruch beim

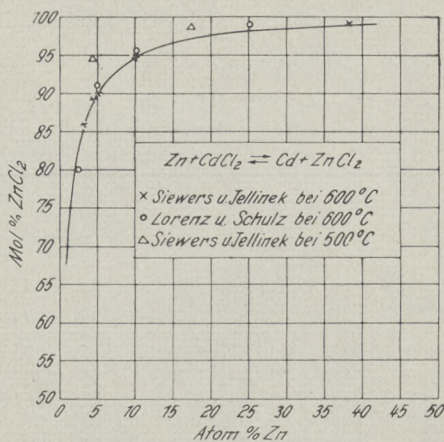


Fig. 4.

Cadmium nur gering, beim Zink aber ziemlich beträchtlich. Die Aktivitäten des Salzpaars $ZnCl_2$, $CdCl_2$ sind leider bisher noch unbekannt. In den Tabellen 3 und 4 haben wir schließlich noch die Werte für K ausgerechnet, wenn statt der Molenbrüche der Metalle ihre Aktivitäten eingesetzt werden.

Man erkennt, daß die K-Werte nun weniger gut konstant sind. Es muß dies daran liegen, daß wir bei den Salzschnmelzen statt der unbekanntes Aktivitäten mit den Molenbrüchen gerechnet haben. Es werden also auch die Salzschnmelzen nur angenähert ideale Mischungen darstellen. Die Abweichungen der Aktivitäten von den Molenbrüchen werden bei den Salzen im gleichen Sinne liegen wie bei den Metallen. Nimmt man aber für die Metallschnmelze und Salzschnmelze die Molenbrüche statt der Aktivitäten, dann heben sich die Abweichungen gegenseitig auf und wir erhalten konstante und annähernd richtige Ergebnisse. Wir rechnen daher mit dem Molenbruchquotienten weiter, obwohl wir uns

bewußt sind, daß die Schmelzen nur annähernd ideale Lösungen sind.

Setzen wir den Wert für K in die Gleichung der Mischelektrode ein, so ergibt sich:

bei 600° C:

$$E_{0, \text{Zn}} - E_{0, \text{Cd}} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{1,983 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot 873 \cdot 2,238$$

$$= 0,193 \pm 0,003 \text{ V,}$$

bei 500° C:

$$E_{0, \text{Zn}} - E_{0, \text{Cd}} = \frac{1,983 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot 773 \cdot 2,556$$

$$= 0,196 \pm 0,001 \text{ V.}$$

Der Temperaturkoeffizient der EK ist, wie man sieht, sehr klein. Aus Fig. 4 ist zu ersehen, daß das Cadmium das edlere Metall ist. Die EK der Kette Zn/ZnCl₂/CdCl₂/Cd beträgt nach unseren Gleichgewichtsmessungen bei 600° C 0,193 ± 0,003 V mit Cadmium als edleres Metall. Lorenz (l. c.) hat die EK der Ketten Zn, ZnCl₂, Cl₂ (1 at) und Cd, CdCl₂, Cl₂ (1 at) bei 700° C zu 1,45 bzw. 1,30 V ermittelt. Danach würde die EK der Kette Zn/ZnCl₂/CdCl₂/Cd bei 700° C 0,15 V sein, wobei gleichfalls Cadmium das edlere Metall ist.

Da wir die Metallverdrängungsgleichgewichte bei 2 verschiedenen Temperaturen gemessen haben, wir also den Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten kennen, so können wir nach Gleichung (5) die Wärmetönung der Reaktion berechnen. Es ist:

$$\text{bei } T_2 = 600^\circ \text{ C} = 873^\circ \text{ abs. } K_2 = 173,$$

$$\text{bei } T_1 = 500^\circ \text{ C} = 773^\circ \text{ abs. } K_1 = 360.$$

Setzt man diese Zahlenwerte ein, so erhält man

$$\log 173 - \log 360 = \frac{\Delta W}{4,579} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{873} \right)$$

$$\Delta W = -9830 \text{ cal.}$$

Wenn 1 Grammatom Cadmium aus der Chloridschmelze durch 1 Grammatom Zink verdrängt wird, gibt das System 9830 cal nach außen ab. Wir können die Änderung des Wärmeinhalts auch mittels Gleichung (4) berechnen

$$\Delta E = -\frac{\Delta W_0}{n \cdot 23050} + T \frac{d\Delta E}{dT}.$$



Nach Einsetzen der Zahlenwerte bekommt man

$$0,193 = - \frac{\Delta W}{2 \cdot 23050} - 873 \cdot \frac{0,003}{100},$$

$$\Delta W = - 7700 \text{ cal.}$$

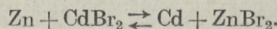
Schließlich ergibt sich aus den Bildungswärmen des ZnCl_2 und CdCl_2 bei Zimmertemperatur (nämlich 98400 cal und 92200 cal) für die Reaktion $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightarrow \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ bei Zimmertemperatur $\Delta W = - 6200 \text{ cal.}$

4. $\text{Zn} + \text{CdBr}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnBr}_2$ bei 550°C und $450^\circ \text{C}.$

Das Zustandsdiagramm Cd—Zn wurde bereits bei dem Chloridgleichgewicht behandelt. Ein Schmelzdiagramm des Salzpaars ZnBr_2 — CdBr_2 ist nicht bekannt, dürfte aber ähnlich dem von ZnCl_2 — CdCl_2 sein. Das Gemisch der Ausgangsstoffe (reines Zn, Cd, CdBr_2) wurde zunächst bis auf den Schmelzpunkt des CdBr_2 (570°C) erhitzt, so daß alles homogen flüssig war, und einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Inzwischen reagierte der Schmelzfluß unter Verbrauch von CdBr_2 und Bildung von ZnBr_2 (Schmelzpunkt 394°C). Danach erst wurde die Versuchstemperatur eingestellt. Wir erreichten dadurch, daß die Schmelzen homogen gelöst blieben. Die weitere Durchführung der Messungen geschah in der gleichen Art wie bei den Chloriden. Freies Brom trat wegen der CO_2 -Atmosphäre nur in Spuren auf. Das Salzgemisch CdBr_2 — ZnBr_2 wurde analog dem Salzgemisch CdCl_2 — ZnCl_2 analysiert. Was die Möglichkeit einer Hydrolyse der Bromide zu Oxybromiden im Salzsammelzfluß während des Versuchs anbetrifft, so sei auf das beim analogen Chloridgleichgewicht Gesagte hingewiesen.

Die Versuchsdaten sind in den Tabellen 5, 6 und in Fig. 5 verzeichnet.

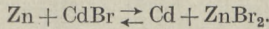
Tabelle 5.



Menge der Salze ca. 10 g. Menge der Metalle ca. 12 g.
Temperatur $550^\circ \text{C}.$ Versuchsdauer 1 Stunde

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch		$\frac{N_{\text{Cd}} \cdot N_{\text{ZnBr}_2}}{N_{\text{Zn}} \cdot N_{\text{CdBr}_2}}$ K	In Metallschmelze Aktivität des		$\frac{a_{\text{Cd}} \cdot N_{\text{ZnBr}_2}}{a_{\text{Zn}} \cdot N_{\text{CdBr}_2}}$ K
Mol-% ZnBr_2	Mol-% CdBr_2	Atom-% Zn	Atom-% Cd		Zn a_{Zn}	Cd a_{Cd}	
51,4	48,6	1,8	98,2	57,8	4,5	98	23,0
74,5	25,5	5,1	94,9	54,2	12	96	23,4
84,3	15,7	10,0	90,0	48,4	23	91	21,2
96,1	3,9	36,7	63,3	42,5	53	72	33,4
				Mittel 50 ± 7			

Tabelle 6.



Menge der Salze ca. 10 g.
Temperatur 450° C.

Menge der Metalle ca 11 g.
Versuchsdauer 1 Stunde

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch		$\frac{N_{\text{Cd}} \cdot N_{\text{ZnBr}_2}}{N_{\text{Zn}} \cdot N_{\text{CdBr}_2}}$ K	In Metallschmelze Aktivität des		$\frac{a_{\text{Cd}} \cdot N_{\text{ZnBr}_2}}{a_{\text{Zn}} \cdot N_{\text{CdBr}_2}}$ K
Mol-% ZnBr ₂	Mol-% CdBr ₂	Atom-% Zn	Atom-% Cd		Zn a _{Zn}	Cd a _{Cd}	
96,2	3,8	29,2	70,8	61,4	47	77	41,5
98,7	1,3	54,0	46,0	64,7	65	60	70,2
				Mittel 62 ± 2			

Wir sehen, daß analog dem Chloridgleichgewicht das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz ungefähr gültig ist. Die Einzelwerte der Gleichgewichtskonstanten weichen vom Mittel $K = 50$ bei 550° C um 14% ab. In den Tabellen 5 und 6 haben wir ähnlich wie beim Chloridgleichgewicht für die Metalle neben

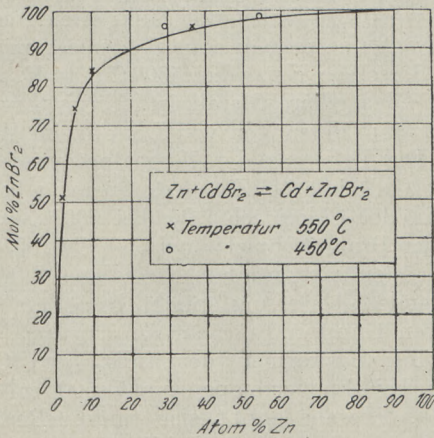


Fig. 5.

den Molenbrüchen, die nach H. Wannow und K. Jellinek bekannten Aktivitäten eingetragen. Die Aktivitäten der Salze sind nicht bekannt. Sodann haben wir den Ausdruck $K = \frac{a_{\text{Cd}} \cdot N_{\text{ZnBr}_2}}{a_{\text{Zn}} \cdot N_{\text{CdBr}_2}}$ gebildet, der ebenso wie bei den Chloriden weniger gut konstant ist als der reine Molenbruchquotient. Die Ursache hierfür wird die gleiche wie bei den Chloriden sein. Auch hier rechnen wir daher mit dem Molenbruchquotienten weiter.

Die EK der Kette $\text{Zn}/\text{ZnBr}_2/\text{CdBr}_2/\text{Cd}$ ergibt sich nach der Formel der Mischelektrode bei 550°C zu $0,138 \pm 0,005\text{ V}$ und bei 450°C zu $0,128 \pm 0,001\text{ V}$.

550°C :

$$E_{0,\text{Zn}} - E_{0,\text{Cd}} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 723 \cdot 1,699}{2} \\ = 0,138 \pm 0,005\text{ V}.$$

450°C :

$$E_{0,\text{Zn}} - E_{0,\text{Cd}} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 723 \cdot 1,792}{2} \\ = 0,128 \pm 0,001\text{ V}.$$

Hierbei ist Cadmium das edlere Metall. Nach Messungen von Lorenz (l. c.) betragen bei 700°C die EK der Ketten Cd , CdBr_2 , Br_2 (1 at) und Zn , ZnBr_2 , Br_2 (1 at) 1,09 V bzw. 0,83 V. Hiernach würde die Kette $\text{Zn}/\text{ZnBr}_2/\text{CdBr}_2/\text{Cd}$ bei 700°C eine EK von 0,26 V haben und Zink wäre das edlere Metall. Nach unseren Gleichgewichtsmessungen ist die EK derselben Kette bei 550°C 0,14 V, wobei Cadmium das edlere Metall ist. Unser Ergebnis steht mit den Messungen von Lorenz im Widerspruch. Die Differenz der Normalpotentiale von Zink und Cadmium bei Zimmertemperatur beträgt 0,36 V, in der Chloridschmelze bei 600°C 0,19 V und in der Bromidschmelze bei 550°C 0,14 V, wo in allen Fällen das Cadmium das edlere Metall ist. Die folgende Überlegung spricht besonders stark zu unseren Gunsten.

Die Bildungswärmen des ZnBr_2 und CdBr_2 betragen bei Zimmertemperatur 78500 cal bzw. 74700 cal. Hieraus ergibt sich für die Reaktion $\text{Zn} + \text{CdBr}_2 \rightarrow \text{Cd} + \text{ZnBr}_2$ bei Zimmertemperatur eine Wärmetönung von $\Delta W = -3800\text{ cal}$. Vernachlässigen wir die Temperaturabhängigkeit von ΔW und ΔE , so folgt aus der Gleichung

$$\Delta E = E_{0,\text{Zn}} - E_{0,\text{Cd}} = -\frac{\Delta W}{2 \cdot 23050} + T \cdot \frac{d\Delta E}{dT} \\ E_{0,\text{Zn}} - E_{0,\text{Cd}} = \frac{3800}{46100} = 0,08\text{ V}.$$

Dieses Resultat stimmt mit unseren Messungen gut überein.

Wir können die Wärmetönung der Reaktion bei der Versuchstemperatur nach Gleichung (4) berechnen

$$\Delta E = - \frac{\Delta W_0}{n \cdot 23050} + T \frac{d\Delta E}{dT}$$

Setzt man die gefundenen Werte ein, so ist:

$$0,135 = - \frac{\Delta W_0}{2 \cdot 23050} + 823 \cdot \frac{0,138 - 0,128}{100},$$

$$\Delta W_0 = - 2580 \text{ cal.}$$

Schließlich berechnen wir noch nach Gleichung 5 die Wärmetönung ΔW der Reaktion:

$$\log 50 - \log 62 = \frac{\Delta W}{4,579} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{823} \right),$$

$$\Delta W = - 2540 \text{ cal.}$$

Wenn also 1 Grammatom Cadmium aus der Bromidschmelze durch Zink verdrängt wird, so nimmt der Wärmeinhalt des Systems um 2540 cal ab.

5. $\text{Zn} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{ZnCl}_2$ bei 500°C und 580°C .

Das Zustandsdiagramm¹⁾ des Salzpaars PbCl_2 — ZnCl_2 ist ähnlich dem der Salze CdCl_2 — ZnCl_2 . Verbindungen der Salze untereinander treten nicht auf. Wir haben lediglich ein Eutektikum, das aus den reinen Stoffen besteht, und das ganz in der Nähe von reinem ZnCl_2 liegt. Bei den Versuchstemperaturen sind die Salzgemische aller Zusammensetzungen homogen geschmolzen. Das Schmelzdiagramm²⁾ der Metalle Pb—Zn zeigt an, daß die beiden Metalle nur beschränkt ineinander mischbar sind. Eine neuere Untersuchung über die gegenseitige Löslichkeit von Blei und Zink liegt von K. Haß und K. Jellinek³⁾ vor. Nach ihnen vermag Zink bei 500°C etwa 3 Gew.-% (1 Atom-%) Pb und bei 580°C 6 Gew.-% (2 Atom-%) Pb zu lösen. Blei hält bei 500°C ungefähr 3 Gew.-% (9 Atom-%) Zn und bei 580°C etwa 5 Gew.-% (14,3 Atom-%) Zn in Lösung. Es besteht also eine Mischungslücke bei 500°C zwischen 1 und 91 Atom-% Pb und bei 580°C zwischen 2 und 85,7 Atom-% Pb. Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur von 945°C sind die Metalle in allen Mischungsverhältnissen vollständig ineinander gelöst.

¹⁾ G. Herrmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **71**, 282 (1911).

²⁾ Landolt-Börnstein-Roth, Physik.-chem. Tabellen Bd. I, S. 582.

³⁾ K. Haß und K. Jellinek, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **212**, 356 (1933).

Bei den Versuchen wurde Zink, Blei und Bleichlorid verwendet. Zn (Schmelzpunkt 419° C) und Pb (Schmelzpunkt 327° C) waren analysenreine Metalle. Das PbCl₂ wurde aus einer Lösung von Pb(NO₃)₂ mit HCl ausgefällt und durch Umkristallisieren aus salzsaurer Lösung gereinigt (99,8%).

Die Versuchsmethodik war die gleiche wie früher. Die Analysen der Schmelzen wurden in folgender Weise durchgeführt.

Das Blei wurde als PbSO₄ gefällt und bestimmt. Im Filtrat wurde aus schwach saurer Lösung das Zink mit überschüssigem (NH₄)₂PO₄, wie früher bereits geschildert, als Zn(NH₄)PO₄ gefällt und als Zn₂P₂O₇ zur Wägung gebracht. Die Probeanalysen ergaben eine Genauigkeit von 0,3%.

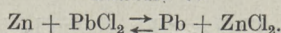
Probeanalysen.

Vorhanden	Gefunden
215,1 mg Pb + 188,4 mg Zn	214,5 mg Pb + 188,0 mg Zn
201,7 mg Pb + 164,9 mg Zn	201,5 mg Pb + 164,4 mg Zn

Eine Hydrolyse des ZnCl₂ zu Oxychlorid ist aus den gleichen Gründen wie früher erwähnt während des Versuches nicht möglich.

Die Versuchsergebnisse sind aus den Tabellen 7 bzw. 8 und aus Fig. 6 zu ersehen.

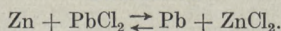
Tabelle 7.



Menge der Salze ca. 12 g. Menge der Metalle ca. 15 g.
Temperatur 500° C. Versuchsdauer 1 Stunde.

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch	
Mol-% ZnCl ₂	Mol-% PbCl ₂	Atom-% Zn	Atom-% Pb
99,4	0,6	45,3	54,7
99,4	0,6	71,6	28,4
99,4	0,6	88,7	11,3

Tabelle 8.



Menge der Salze ca. 8 g. Menge der Metalle ca. 18 g.
Temperatur 580° C. Versuchsdauer 1 Stunde.

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch	
Mol-% ZnCl ₂	Mol-% PbCl ₂	Atom-% Zn	Atom-% Pb
97,3	2,7	1,2	98,8
99,2	0,8	37,6	62,4
99,1	0,9	46,0	54,0

Bei allen bisherigen Gleichgewichten hatten wir eine einzige Metallphase und eine Salzphase. Die

Systeme hatten nach der Gibbsschen Phasenregel 3 Freiheiten. Variierte die Zusammensetzung der Metallschmelze, so variierte auch die Zusammensetzung der Salzschnmelze. Wir haben bei dem Zn-Pb-Gleichgewicht innerhalb der Mischungslücke 2 Metallphasen und 1 Salzphase und das System hat nur 2 Freiheiten. Verfügen wir über den Druck und die Temperatur, dann liegt die Zusammensetzung der Salzschnmelze und der Metallphasen fest. Wie wir aus Tabelle 7 entnehmen können, bleibt die Zusammensetzung der Salzschnmelze konstant 0,6 Mol-% PbCl_2 , obwohl bei konstant bleibender Zusammensetzung der einzelnen Metallphasen die (Durchschnitts-)Zusammensetzungen des Metallschnmelzflusses sich von 11,3 bis 54,7 Atom-% Pb ändern. Auch Tabelle 8 zeigt, daß die Zusammensetzung der Salzschnmelze innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt, solange wir uns innerhalb der Mischungslücke befinden. Bei 1,2 Atom-%

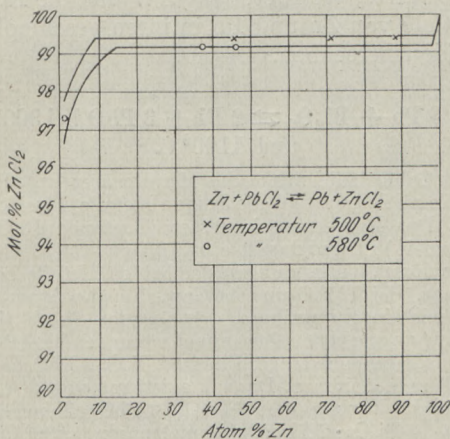
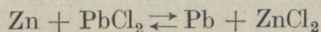


Fig. 6.

Zn sind wir außerhalb der Mischungslücke. Wir haben nur eine Metallphase und jetzt liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den anderen untersuchten Gleichgewichten. In Fig. 6 sind die Endpunkte der horizontalen Isothermenstücke aus den Daten von Haß und Jellinek eingetragen.

Was nun die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



anlangt, so muß, wie immer, gelten

$$K_a = \frac{a_{\text{Pb}} \cdot a_{\text{ZnCl}_2}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{PbCl}_2}}$$

Die Aktivitäten in Mischungen von ZnCl_2 und PbCl_2 sind von J. A. Wachter und J. H. Hildebrand¹⁾ gemessen worden. Sie bilden keine idealen Lösungen. Dagegen ist über die Aktivitäten von Pb-Zn-Mischungen nichts bekannt. Ideale Lösungen können es nicht sein, da die beiden Metalle nur beschränkt mischbar sind. Da z. B. bei 500° C eine Bleiphase mit 9 Atom-% Zn mit einer Zinkphase mit 99 Atom-% Zn im Gleichgewicht steht, also die Aktivitäten des Zn in beiden Phasen gleich groß sein müssen, so erkennt man, daß trotz Variation der Atombrüche von 0,09 auf 0,99 die Aktivität sich gar nicht ändert. Die Abweichung von der Idealität ist daher eine sehr starke. Erst wenn die Aktivitäten von Zn und Pb bekannt wären, könnte man die K_a -Werte, Wärmetönung ΔW und die Normalpotentiale von Zn und Pb in ihren geschmolzenen Chloriden berechnen.

6. $3 \text{ Pb} + \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{ Bi} + 3 \text{ PbO}$ bei 900° C und 1100° C.

Das Schmelzdiagramm des Metallpaares Pb—Bi zeigt nach Herold²⁾ an, daß die beiden Metalle Mischkristalle bilden. Das Bi vermag in festem Zustande 10 Gew.-% (10 Atom-%) Pb und das Pb etwa 10 Gew.-% (10 Atom-%) Bi aufzulösen. Verbindungen der beiden Metalle kommen nicht vor. Bei 125° C und 44 Gew.-% (44,6 Atom-%) Pb haben wir ein Eutektikum, das aus den Mischkristallen der oben angegebenen Zusammensetzungen besteht. Das Zustandsdiagramm des Stoffpaares Bi_2O_3 —PbO hat Belladen³⁾ aufgenommen. Danach existieren von den beiden Oxyden die Verbindungen $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ PbO}$ (Schmelzpunkt 625° C), $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ PbO}$ (Schmelzpunkt 686° C) und $4 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ (Schmelzpunkt 695° C). Die Eutektika liegen bei 74 Mol.-% PbO und 580° C, 64 Mol.-% PbO und 610° C, 36 Mol.-% PbO und 680° C. Bei den Versuchstemperaturen waren beide Phasen in allen Mischungsverhältnissen homogen geschmolzen.

In der älteren Literatur⁴⁾ befinden sich Angaben über ein Wismutoxyd BiO mit 2wertigem Wismut. Doch ist

¹⁾ J. A. Wachter u. J. H. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 4655 (1930).

²⁾ Herold, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **112**, 160 (1920).

³⁾ Belladen, Gazz. chim. Ital. **52**, 160 (1922).

⁴⁾ W. Herz u. A. Guttmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **53**, 63 (1907).

neuerdings¹⁾ sicher nachgewiesen, daß diese angebliche Verbindung eine Gemenge von Bi und Bi₂O₃ darstellt. Bei tieferen Temperaturen soll angeblich auch ein Bleisuboxyd Pb₂O existieren. Bei höheren Temperaturen jedenfalls zerfällt²⁾ dieses Oxyd in Pb und PbO.

Die bei den Versuchen verwendeten Stoffe Pb (Schmelzpunkt 327° C), Bi (Schmelzpunkt 268° C), PbO (Schmelzpunkt 880° C) und Bi₂O₃ (Schmelzpunkt 817° C) waren analysenreine Präparate. Die Versuchsmethodik war die gleiche wie sonst. Allerdings konnten die Versuchstiegel aus Porzellan und das Thermoelementschutzrohr aus Pythagorasmasse nicht verwendet werden, da diese Stoffe von der Oxydschmelze stark angegriffen und aufgelöst werden. Wir benutzten daher bei dieser Versuchsreihe Tiegel und Schutzrohre aus calciniertem MgO (Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M.). Dieses Material wurde nur wenig angegriffen und erwies sich als gut brauchbar.

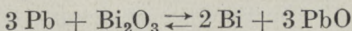
Die Analysen der Schmelzen wurden in folgender Weise ausgeführt. Die Metalle (0,5 g) wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 35 cm³ konz. H₂SO₄ versetzt und eingedampft, bis Schwefelsäurenebel entweichen. Die klare Sulfatlösung wurde dann mit 30 cm³ H₂SO₄ (1:1) verdünnt und mit 70 cm³ 10%igem H₂SO₄ versetzt und solange gerührt, bis alles flockige Wismutsulfat gelöst war. Das ausgefallene PbSO₄ wurde abfiltriert, gut mit verd. H₂SO₄ (10% ig) gewaschen und in bekannter Weise weiterbehandelt. Im Filtrat wurde das Bi durch doppelte Fällung mit NH₃ gefällt, abfiltriert, schwach geglüht und als Oxyd zur Wägung gebracht. Die Oxydschmelze wurde nach der gleichen Methode analysiert.

Die durchgeführten Probeanalysen stimmten bis auf 0,3%. Es ist bei dieser Trennung erforderlich, sich genau an die Vorschrift zu halten.

Vorhanden	Probeanalysen.	Gefunden
280,3 mg Pb + 225,7 mg Bi		279,5 mg Pb + 225,3 mg B
247,0 mg Pb + 238,1 mg Bi		246,4 mg Pb + 237,8 mg B

Die Ergebnisse unserer Versuche sind aus den Tabellen 9, 10 und aus Fig. 7 ersichtlich.

Nimmt man für die Reaktion die Gleichung



an, dann gilt unter der Voraussetzung von idealen Mischungen für die Gleichgewichtskonstante

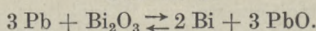
$$K = \frac{N_{\text{Bi}}^2 \cdot N_{\text{PbO}}^3}{N_{\text{Pb}}^3 \cdot N_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}$$

Aus Tabelle 9 ist zu ersehen, daß bei dieser Formulierung die Einzelwerte von K wie 1:8

¹⁾ E. Neußer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **138**, 180 (1924); Spencer, Chem. Ztrbl. **1931**, I, 3092.

²⁾ R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. physikal. Chem. **161**, 227 (1932).

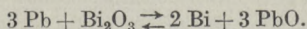
Tabelle 9.



Menge der Oxyde ca. 12 g. Menge der Metalle ca. 12 g.
Temperatur 900° C. Versuchsdauer 1 Stunde.

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch				$\frac{N_{\text{Bi}}^2 \cdot N_{\text{PbO}}^3}{N_{\text{Pb}}^3 \cdot N_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}$	$\frac{N_{\text{Bi}_2} \cdot N_{\text{PbO}}^3}{N_{\text{Pb}}^3 \cdot N_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}$
Mol-% PbO	Mol-% Bi ₂ O ₃	Atom-% Pb	Atom-% Bi	Atom-% Pb	Atom-% Bi ₂	K =	K =
19,6	80,4	2,7	97,3	5,3	94,7	45 100	59,4
35,0	65,0	5,3	94,7	10,1	89,9	39 300	57,1
58,3	41,7	10,7	89,3	19,3	80,7	31 100	53,8
72,3	27,7	15,2	84,8	26,4	73,6	28 160	55,0
86,4	13,6	25,0	75,0	40,0	60,0	17 070	44,8
92,8	7,2	32,8	67,2	49,5	50,5	14 200	46,4
99,1	0,9	63,3	36,7	77,5	22,5	5 700	52,1
						Mittel	53 ± 6

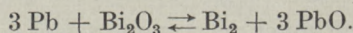
Tabelle 10.



Menge der Oxyde ca. 10 g. Menge der Metalle ca. 13 g.
Temperatur 1100° C. Versuchsdauer 2 Stunde.

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch				$\frac{N_{\text{Bi}}^2 \cdot N_{\text{PbO}}^3}{N_{\text{Pb}}^3 \cdot N_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}$	$\frac{N_{\text{Bi}_2} \cdot N_{\text{PbO}}^3}{N_{\text{Pb}}^3 \cdot N_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}$
Mol-% PbO	Mol-% Bi ₂ O ₃	Atom-% Pb	Atom-% Bi	Atom-% Pb	Atom-% Bi ₂	K =	K =
66,0	34,0	17,3	82,7	29,5	70,5	11 200	23,3
89,4	10,6	36,8	63,2	53,9	46,1	5 430	19,8
							22 ± 2

schwanken. Nun ist bekanntlich Wismut im dampfförmigen Zustande 2atomig. Das läßt vermuten, daß vielleicht auch im flüssigen Zustande das Bismut als Bi₂ vorkommt. Unter dieser Annahme würde die Reaktionsgleichung lauten

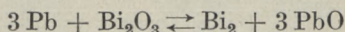


Bei Gültigkeit des Molenbruch-Massenwirkungsgesetzes bekommt man für die Konstante K den Ausdruck

$$K = \frac{N_{\text{Bi}_2} \cdot N_{\text{PbO}}^3}{N_{\text{Pb}}^3 \cdot N_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}.$$

Tabelle 9 läßt erkennen, daß bei dieser Formulierung die Einzelwerte von K um den Mittelwert K = 53 um 11,3% schwanken. Aus dieser Konstanz von K ist zu schließen, daß das Bismut nicht

nur im dampfförmigen, sondern auch im flüssigen Zustande zu Bi_2 assoziiert ist, daß also wahrscheinlich die Reaktionsgleichung



die richtige ist, und daß annähernd ideale Mischungen vorliegen. Die Berechnung der Differenz

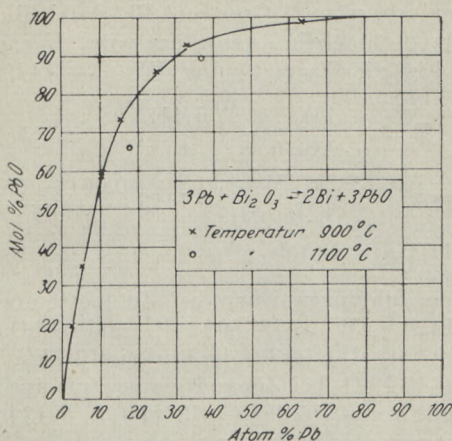


Fig. 7.

der Normalpotentiale von Blei und Wismut in den Oxydschmelzen ergibt folgende Werte nach der Formel der Mischelektrode.

Bei $T = 1173$ ist

$$E_{0,\text{Pb}} - E_{0,\text{Bi}} = \frac{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 1173}{6} \log 53$$

$$= 0,067 \pm 0,002 \text{ V}$$

und bei $T = 1373$ ist

$$E_{0,\text{Pb}} - E_{0,\text{Bi}} = \frac{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 1373}{6} \log 22$$

$$= 0,061 \pm 0,002 \text{ V.}$$

Der Temperaturkoeffizient von ΔE_0 ist sehr klein. Für dieselbe Differenz würde nach der Tabelle von Devoto folgen bei $T = 973$ in der Chloridschmelze 0,75 V, in der Bromidschmelze 0,65 V und in der Jodidschmelze 0,48 V, also stets viel größere Werte. Die Oxydschmelze nähert also die Potentiale von Blei und Wismut in starkem Maße.

Die Wärmetönung der Reaktion ΔW berechnet sich nach Gleichung 5 zu $\Delta W = -13800$ cal:

$$\log 53 - \log 22 = \frac{\Delta W}{4,579} \left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1173} \right),$$

$$\Delta W = -13800 \text{ cal.}$$

Der Wärmeinhalt des Systems nimmt um 13,8 kcal ab, wenn 1 Grammoll Bi_2 durch Blei aus dem Oxydschmelzfluß verdrängt wird. Nach Gleichung 4 ist die Wärmetönung $\Delta W = -14100$ cal.

$$\Delta E = \frac{\Delta W}{n \cdot 23050} + T \frac{d\Delta E}{dT},$$

$$0,067 = - \frac{\Delta W}{6 \cdot 23050} + 1173 \frac{0,061 - 0,067}{200},$$

$$\Delta W = -14100 \text{ cal.}$$

Aus den Bildungswärmen bei Zimmertemperatur von Bi_2O_3 ($\Delta W_1 = 137800$ cal) und PbO ($\Delta W_2 = +50300$ cal) folgt für die Reaktion $3 \text{Pb} + \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}_2 + 3 \text{PbO}$ bei Zimmertemperatur eine Wärmetönung von $-150900 + 137800 = -13100$ cal was gut mit obigen Zahlen stimmt.

7. $2 \text{Pb} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons 4 \text{Ag} + \text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 1000°C und 1200°C .

Das Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist nicht bekannt. Das Schmelzdiagramm¹⁾ des Metallpaars Ag—Pb zeigt, daß keine Bildung von Verbindungen eintritt. Wir haben lediglich ein aus den reinen Komponenten bestehendes Eutektikum bei 304°C und 2,5 Gew.-% (4,7 Atom-%) Silber. Bei den Versuchstemperaturen sind die Salzphase und die Metallphase homogen gelöst.

Die Gefrierkurve wird beherrscht durch die thermodynamische Beziehung

$$\frac{d \ln a_f}{dT} = \frac{q}{RT^2} = \frac{d \ln a_s}{dT}.$$

Unter a_f verstehen wir die Aktivität des festen kristallisierten Bodenkörpers, die gleich seiner Aktivität a_s in der gesättigten Lösung bei der gleichen Temperatur ist²⁾, unter q die molare Schmelzwärme und unter T die Schmelztemperatur der Lösung. Liegt eine ideale Mischung vor, dann ist die Aktivität a gleich dem Molenbruch, wobei wir die Aktivität des Bodenkörperstoffes im reinen flüs-

¹⁾ G. J. Petrenko, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **53**, 202 (1907).

²⁾ Siehe bei K. Jellinek, Lehrb. d. physik. Chem. Bd. 4, S. 518.

sigen Zustände bei gleicher Temperatur gleich 1 setzen. Wir bekommen dann bei der Integration

$$T_{1,0} - T = \frac{1,985 \cdot T \cdot T_{1,0}}{q} \cdot N_2$$

eine Formel, die ähnlich der van't Hoff'schen Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung in einer verdünnten Lösung ist. Auf das Eutektikum der Metallmischung (4,7 Atom-% Ag) angewendet, bekommt man

$$600 - 577 = \frac{1,985 \cdot 600 \cdot 577}{1110} \cdot N$$

für den Atombruch $N_2 = 3,7$ Atom-% Ag. Es wird also bereits Assoziation des Ag zu Ag_2 angedeutet.

Von den bei den Versuchen verwendeten Stoffen waren Ag und Pb analysenreine Metalle. Das $Pb_2P_2O_7$ (Schmelzpunkt $806^\circ C$) wurde aus Lösungen von $Na_4P_2O_7$ und überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ hergestellt (Gehalt 99,7% $Pb_2P_2O_7$). Das $Ag_4P_2O_7$ (Schmelzpunkt $585^\circ C$) wurde nach dem gleichen Verfahren aus $Na_4P_2O_7$ und $AgNO_3$ erhalten (99,7%). Die Versuchsmethodik war die gleiche wie früher.

Die Analyse der Schmelzen erfolgte in folgender Weise. Die Metallegierung wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und in der Hitze die verdünnte Lösung tropfenweise mit verdünnter HCl versetzt. Das ausgefallene $AgCl$ wurde in der üblichen Weise bestimmt. Im Filtrat wurde das Blei in der bekannten Weise als $PbSO_4$ gefällt und zur Wägung gebracht. Die Salzsäure wurde auch in verdünnter HNO_3 gelöst, die Acidität der Lösung durch Zusatz von Alkali abgeschwächt, durch Einleiten von H_2S das Ag_2S und PbS ausgefällt und diese abfiltriert. Die Phosphorsäure blieb im Filtrate.

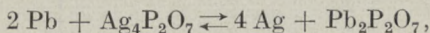
Danach wurden die Sulfide in HNO_3 gelöst, wobei ein Teil $PbSO_4$ ausfiel, der abfiltriert wurde. Durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter HCl wurde $AgCl$ ausgefällt und wie vorher bestimmt. Im Filtrat wurde durch Zusatz von H_2SO_4 das $PbSO_4$ abgeschieden, mit dem schon vorher abfiltrierten $PbSO_4$ vereinigt und gewogen. Die ausgeführten Probeanalysen stimmten auf 0,2%.

Probeanalysen.

Vorhanden	Gefunden
209,2 mg Ag + 301,0 mg Pb	208,9 mg Ag + 300,6 mg Pb
197,7 mg Ag + 284,3 mg Pb	197,4 mg Ag + 283,9 mg Pb

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 11 und 12 zusammengefaßt und in Fig. 8 dargestellt.

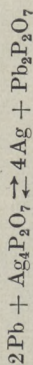
Nehmen wir an, die beiden Schmelzen bilden ideale Lösungen und befolgen das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz und formulieren wir die Reaktion durch



so gilt

$$K = \frac{N_{Ag}^4 \cdot N_{Pb_2P_2O_7}}{N_{Pb}^2 \cdot N_{Ag_4P_2O_7}}$$

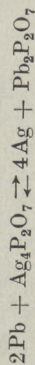
Tabelle 11.



Menge der Salze ca. 20 g Menge der Metalle ca. 12 g
Temperatur 1000°C Versuchsdauer 1 Stunde

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch				K = $\frac{\text{N}_{\text{Ag}}^4 \cdot \text{N}_{\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{\text{N}_{\text{Pb}}^2 \cdot \text{N}_{\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7}}$	K = $\frac{\text{N}_{\text{Ag}_2}^2 \cdot \text{N}_{\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{\text{N}_{\text{Pb}}^2 \cdot \text{N}_{\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7}}$	Salzschmelze nach dem Versuch			K = $\frac{\text{N}_{\text{Ag}_2} \cdot \text{N}_{\text{Pb}}}{\text{N}_{\text{Pb}} \cdot \text{N}_{\text{Ag}_2}}$
Mol-% $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Mol-% $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Atom-% Ag	Atom-% Pb	Atom-% Ag_2	Atom-% Pb			Pb ^{..} Kationen %	Ag ^{..} Kationen %	N_{Ag_2} %	
86,7	13,3	99,9	0,1	99,8	0,2	$65,0 \cdot 10^9$	$1623 \cdot 10^3$	86,7	13,3	3260	
98,9	1,1	99,1	0,9	98,2	1,8	$10,7 \cdot 10^9$	$268 \cdot 10^3$	98,9	1,1	4910	
99,1	0,9	96,7	3,3	93,6	6,4	$8,8 \cdot 10^8$	$23,6 \cdot 10^3$	99,1	0,9	1610	
99,4	0,6	89,5	10,5	81,0	19,0	$9,6 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^3$	99,4	0,6	706	
99,8	0,2	83,3	16,7	71,4	28,6	$86,5 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^3$	99,8	0,2	1240	

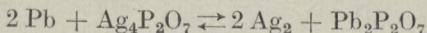
Tabelle 12.



Menge der Salze ca. 20 g Menge der Metalle ca. 12 g
Temperatur 1200°C Versuchsdauer 1 Stunde

Salzschmelze nach dem Versuch		Metallschmelze nach dem Versuch				K = $\frac{\text{N}_{\text{Ag}}^4 \cdot \text{N}_{\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{\text{N}_{\text{Pb}}^2 \cdot \text{N}_{\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7}}$	K = $\frac{\text{N}_{\text{Ag}_2}^2 \cdot \text{N}_{\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{\text{N}_{\text{Pb}}^2 \cdot \text{N}_{\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7}}$	Salzschmelze nach dem Versuch			K = $\frac{\text{N}_{\text{Ag}_2} \cdot \text{N}_{\text{Pb}}}{\text{N}_{\text{Pb}} \cdot \text{N}_{\text{Ag}_2}}$
Mol-% $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Mol-% $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Atom-% Ag	Atom-% Pb	Atom-% Ag_2	Atom-% Pb			Pb ^{..} Kationen %	Ag ^{..} Kationen %	N_{Ag_2} %	
96,7	3,3	89,5	10,5	81,0	19,0	$17,1 \cdot 10^6$	532	96,7	3,3	125	
97,0	3,0	88,2	11,8	78,9	21,1	$14,1 \cdot 10^6$	452	87,0	3,0	121	

Wir ersehen aus Tabelle 11, daß die Quotienten für K wie 1:750 variieren. Hewskyj und Jellinek (l. c.) haben wahrscheinlich gemacht, daß das Silber in geschmolzenem Blei gelöst, ähnlich wie die Alkalimetalle, als Ag_2 assoziiert anzunehmen ist. Unter dieser Annahme lautet das Reaktionsschema



und es ist

$$K = \frac{N_{\text{Ag}_2}^2 \cdot N_{\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{N_{\text{Pb}}^2 \cdot N_{\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7}}$$

Bei dieser Formulierung schwanken die Quotienten für K wie 1:540. In beiden Fällen ist von einer Konstanz für K keine Rede.

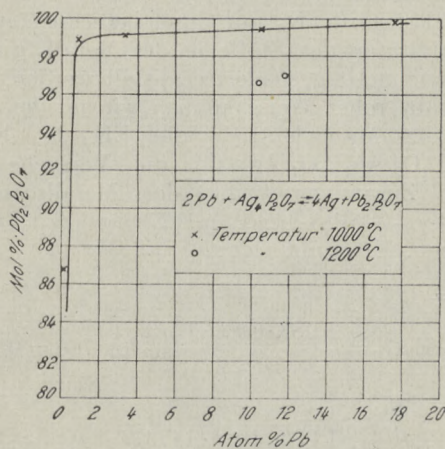
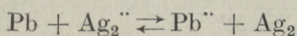


Fig. 8.

Nun ist anzunehmen, daß die geschmolzenen Salze weitgehend in Ionen dissoziiert sein werden. Aus 1 Molekül $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entstehen 2 Pb-Ionen und 1 P_2O_7 -Ion. Wir nehmen nun noch an, daß 1 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Molekül in 2 Ag_2 -Ionen und 1 P_2O_7 -Ion gespalten ist. Wir könnten dann das Gleichgewicht durch die Gleichung



ausdrücken:

Wir können nun die Annahme versuchen, daß die Aktivitäten der Ag_2 -Ionen und Pb-Ionen gleich ihren Ionenbrüchen sind. Unter Ionenbrüchen ver-

stehen wir die Grammionen bestimmter Sorte dividiert durch die gesamte Anzahl Kationen. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Molenbruch-Massenwirkungsgesetzes gilt dann für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{N_{Ag_2} \cdot N_{Pb}}{N_{Pb} \cdot N_{Ag_2}}$$

In den Tabellen 11 und 12 sind die nach dieser Formulierung ausgerechneten K-Werte eingetragen. Die einzelnen K-Werte variieren in Tabelle 11 jetzt nur noch wie 1 : 7. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß das Gleichgewicht stark nach einer Seite hin verschoben liegt und deshalb die unvermeidlichen Analysenfehler eine große Rolle spielen. Mit Sicherheit kann man in diesem Beispiel die Gleichgewichtskonstante K_a nur dann berechnen, wenn die Aktivitäten der Stoffe in der Metall- und in der Salzschnmelze gesondert ermittelt werden.

In ganz roher Weise können wir mit der Gleichung der Mischelektrode die EK der Kette Pb/Pb₂P₂O₇/Ag₄P₂O₇/Ag für die Versuche mit gleicher Zusammensetzung der Metallschnmelze (10,5 Atom-% Pb) bei T₂ = 1273 und T₁ = 1473 berechnen. Es ergibt sich:

bei T₂ = 1273

$$E_{0,Pb} - E_{0,Ag} = \frac{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 1273}{2} \log 706 = 0,36 \text{ V.}$$

bei T₁ = 1473

$$E_{0,Pb} - E_{0,Ag} = \frac{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot 1473}{2} \log 123 = 0,31 \text{ V.}$$

Nach der Tabelle von Devoto beträgt die Differenz der Normalpotentiale von Pb und Ag bei 700° C in der Chloridschnmelze 0,31 V und in der Bromidschnmelze 0,23 V.

Mittels Gleichung (5) berechnen wir noch ganz roh die ungefähre Größe der Wärmetönung der Reaktion

$$\log 706 - \log 123 = \frac{\Delta W}{4,579} \left(\frac{1}{1473} - \frac{1}{1273} \right),$$

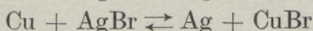
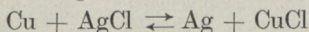
$$\Delta W = - 32600 \text{ cal.}$$

Wenn 1 Mol Ag₂ aus der Salzschnmelze durch 1 Mol Pb verdrängt wird, würde der Wärmeinhalt

des Systems um ca. 30000 cal abnehmen. Wir können diese Zahl leider nicht prüfen (z. B. durch Differenzbildung der Bildungswärmen von $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$), da die hierzu nötigen Unterlagen noch nicht vorhanden sind. Doch erscheint jedenfalls ΔW beträchtlich zu groß zu sein. Genauere Werte lassen sich aber erst ermitteln, wenn die Aktivitäten der Stoffe in der Gleichgewichtsmischung gemessen und zur Berechnung von K verwendet werden. Ein Vergleich des Verdrängungsgleichgewichtes Pb, Ag aus Pyrophosphatschmelzen mit denen in Halogenidschmelzen (Jellinek u. Hewskyj) zeigt, daß in den Pyrophosphatschmelzen ein viel größerer Unterschied in der Edelkeit dieser Metalle vorliegt als in Halogenidschmelzen.

Zusammenfassung.

1. Die Gleichgewichte



wurden bei 1000°C gemessen. Sie befolgen das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz, die Schmelzen bilden wahrscheinlich ideale Mischungen.

2. Das Normalpotential des Ag in AgCl ist bei 1000°C um 0,20 V edler als das von Cu in CuCl, für die Bromide ist das Ag-Potential nur um 0,11 V edler.

3. Das Gleichgewicht $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ wird bei 600°C und 500°C untersucht. Das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz ist gültig, obwohl die Schmelzen nur angenähert ideal sind. Die Differenzen der Normalpotentiale des Zn und Cd in der Chlorschmelze bei 600°C und 500°C werden zu 0,193 V und 0,196 V berechnet. ΔW der Reaktion $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightarrow \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ wird zu -10000 cal ermittelt.

4. Das Gleichgewicht $\text{Zn} + \text{CdBr}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnBr}_2$ wird bei 550°C und 450°C gemessen. Wie bei dem analogen Chloridgleichgewicht ist das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz gültig, obwohl nur angenähert ideale Mischungen vorliegen. Die Differenzen der Normalpotentiale des Zn und Cd in der Bromidschmelze bei 550°C bzw. 450°C sind 0,138 V und 0,128 V. Die Wärmetönung der Reaktion $\text{Zn} + \text{CdBr}_2 \rightarrow \text{Cd} + \text{ZnBr}_2$ beträgt -2600 cal.



5. Das Gleichgewicht $\text{Zn} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{ZnCl}_2$ wird bei 580°C und 500°C untersucht. Es wird die Konstanz der Zusammensetzung der Salzgleichgewichtsschmelze längs der Metallmischungslücke konstatiert. Das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz hat keine Gültigkeit.

6. Das Gleichgewicht $3\text{Pb} + \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2 + 3\text{PbO}$ wird bei 1100°C und 900°C gemessen. Das Molenbruch-Massenwirkungsgesetz wird befolgt. Das Wismut liegt im geschmolzenen Blei zweiatomig vor. Die Differenzen der Normalpotentiale des Pb und Bi in den geschmolzenen Oxyden bei 1100°C und 900°C sind $0,061 \text{ V}$ bzw. $0,067 \text{ V}$. Die Wärmetönung der Reaktion $3\text{Pb} + \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2 + 3\text{PbO}$ beträgt -14000 cal .

7. Das Gleichgewicht $2\text{Pb} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons 2\text{Ag}_2 + \text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wird bei 1000°C und 1200°C untersucht. Pb ist gegenüber Ag in Pyrophosphat-schmelzen viel unedler als in Halogenidschmelzen. Zur Berechnung von K_a , $E_{0,\text{Pb}} - E_{0,\text{Ag}}$ und ΔW fehlen die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer.

Danzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, November 1934.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Siewers, wurde am 1. November 1908 in Gleiwitz als Sohn des Chefchemikers Emil Siewers geboren und bin evangelischer Konfession.

Nach vorausgehendem Volksschulbesuch besuchte ich von Ostern 1919 bis Ostern 1924 die Oberrealschule in Königshütte und von Ostern 1924 bis Ostern 1928 die Oberrealschule in Beuthen O/S, wo ich die Reifeprüfung bestand. Danach arbeitete ich $\frac{1}{2}$ Jahr praktisch in einem Eisenhüttenwerk in Oberschlesien und studierte von Oktober 1928 ab Chemie an der Technischen Hochschule Danzig. Im April 1932 bestand ich hier die Diplom-Hauptprüfung. Von Juli 1932 bis Mai 1933 war ich in der Wärmestelle des Eisenhüttenwerkes Falvahütte in Oberschlesien als Betriebsingenieur tätig. Seit Mai 1933 beschäftigte ich mich im physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit.

Die mündliche Doktorprüfung fand am 20. Oktober 1934 statt.

