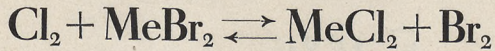


Über Halogenverdrängungsgleichgewichte  
in Schmelzen der Chloride und Bromide  
von Ag, K und Pb.



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

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hugo Weberbauer  
aus Penzig in Schlesien

Referent: Prof. Dr. K. Jellinek  
Korreferent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg

Tag der Promotion: 14. Februar 1933

1 9 3 3

---

---

L e o p o l d V o s s i n L e i p z i g

11 38815



1937  
1934

*Sonderabdruck  
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie  
Band 212 (1933), Heft 4*

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 147

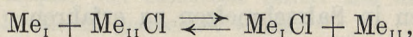
B-ka GPG

Z/G · 133 / 57

# Meinen lieben Eltern



Metallverdrängungsgleichgewichte in Salzschnmelzen, wie



sind in größerer Zahl von K. JELLINEK<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Betreffs der Konstitution der Metallionen in den Schmelzen der Chloride hat sich dabei ergeben, daß nur das kleinste Atom Li als  $\text{Li}_2^{++}$  auftrat, dagegen alle anderen Metallionen einatomig waren. Aus Metallverdrängungsversuchen von R. LORENZ, W. FRAENKEL und J. SILBERSTEIN<sup>2)</sup> über das Gleichgewicht von Cd, Tl und ihren geschmolzenen Chloriden konnte K. JELLINEK die Existenz von  $\text{Tl}_2^{++}$  wahrscheinlich machen; dasselbe fand er aus Versuchen von R. LORENZ und H. SCHMITT<sup>3)</sup> über die Gleichgewichte von Pb, Tl und ihren geschmolzenen Chloriden. Aus den Versuchen von C. TUBANDT und E. MÜNZING<sup>4)</sup> über die Gleichgewichte von Pb, Ag und ihren geschmolzenen Chloriden ist die Einatomigkeit der Ag-Ionen wahrscheinlich. Dasselbe folgt auch aus Versuchen von K. JELLINEK und D. HEWSKYJ<sup>5)</sup>, betreffend die Ag-, Pb-Gleichgewichte in den Schmelzen ihrer Chloride, Bromide und

<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. G. TOMOFF, Z. phys. Chem. **111** (1924), 234 [Na + KCl  $\rightleftharpoons$  NaCl + K]; K. JELLINEK u. J. CZERWINSKI, Z. phys. Chem. **110** (1924), 192 [Na, Ba; Na, Sr, Na, Ca und ihre Chloride]; K. JELLINEK u. J. WOLFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **146** (1925), 329 [K, Ba und ihre Chloride]; K. JELLINEK u. J. CZERWINSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **139** (1924) 233 [Li, Ba und ihre Chloride]; vgl. auch die Zusammenstellung und Neuberechnung aller Versuche in K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie **4**, 595.

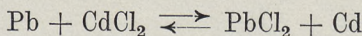
<sup>2)</sup> R. LORENZ, W. FRAENKEL u. J. SILBERSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924), 204.

<sup>3)</sup> R. LORENZ u. H. SCHMITT, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 129.

<sup>4)</sup> C. TUBANDT u. E. MÜNZING, Z. anorg. u. allg. Chem. **160** (1928), 323.

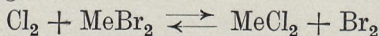
<sup>5)</sup> K. JELLINEK u. D. HEWSKYJ, Z. Elektrochem. 1933.

Jodide. Aus den zahlreichen Metallverdrängungsgleichgewichten mit gleichwertigen Metallen (wie z. B. Cd, Pb; Sn<sup>II</sup>, Pb; Zn, Cd; Sn<sup>II</sup>, Cd) und ihren geschmolzenen Chloriden, die R. LORENZ<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter untersuchten, ist kein Hinweis auf die Mehratomigkeit der Schwermetallionen zu entnehmen. Dies gilt auch insbesondere für die genaue Untersuchung des Gleichgewichtes



VON F. KÖRBER und W. OELSEN.<sup>2)</sup>

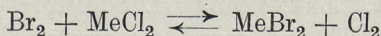
Es war nun von besonderem Interesse, auch Gleichgewichte der Halogenverdrängung



zu untersuchen, um unter anderem auch etwas über die Konstitution der Halogenionen in Salzschmelzen zu erfahren.

In der Literatur liegen kaum Angaben über Untersuchungen von Chlor-Bromgleichgewichten mit Metallchloriden und Metallbromiden vor. Nur bei E. J. SALSTROM und J. H. HILDEBRAND<sup>3)</sup> findet sich ein Hinweis, daß Br<sub>2</sub> aus Mischungen von PbCl<sub>2</sub> und PbBr<sub>2</sub>, in denen der Molenbruch von PbCl<sub>2</sub> wenigstens 0,6 ist, bei 500° C merklich Cl<sub>2</sub> in Freiheit zu setzen beginnt.

Bezeichnen wir mit *a* die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer, so muß für eine bestimmte Temperatur *T* entsprechend der Reaktionsgleichung



gelten:

$$\frac{a_{\text{MeBr}_2}}{a_{\text{MeCl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Br}_2}} = \frac{a_{\text{MeBr}_2}}{a_{\text{MeCl}_2}} \cdot \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Br}_2}} = K,$$

da die Aktivitäten von Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> bei Drucken bis zu 1 Atm. gleich den Partialdrucken gesetzt werden können. Für die Gasphase interessiert also nur das Verhältnis  $\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Br}_2}}$ .

Vom Standpunkt der Phasenregel ergeben sich bei drei Komponenten (Me, Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub>) und zwei Phasen (homogene Schmelze und Gasphase) drei Freiheiten. Wir können also über *T*, weiter den

<sup>1)</sup> Literatur in K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 584.

<sup>2)</sup> F. KÖRBER u. W. OELSEN, Z. Elektrochem. 38 (1932), 557 und Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung Düsseldorf, Abhandlung 205 und 210 (1932).

<sup>3)</sup> R. J. SALSTROM u. J. H. HILDEBRAND, Journ. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 4646.

gesamten Druck  $p$  und die Zusammensetzung der Schmelze verfügen, dann liegt auch die Zusammensetzung der Gasphase fest.

Zunächst wurden qualitative Versuche vorgenommen. Über geschmolzenes reines  $\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{MnCl}_2$  wurde längere Zeit Stickstoff übergeleitet, der vorher eine Waschflasche mit flüssigem Brom passiert hatte, wo er sich mit Bromdampf aufsättigte. In allen Fällen ließ sich alsdann Brom in den Salzschmelzen qualitativ nachweisen, es mußte also Chlor durch Brom aus der Salzschmelze in Freiheit gesetzt worden sein.

### Apparatur und Arbeitsweise

Die Anwendung eines indifferenten Gases zur Verdünnung erwies sich als zweckmäßig. Als indifferentes Gas wurde Stickstoff verwendet, der durch Überleiten über erhitztes Kupfer von Sauerstoff befreit und durch konzentrierte Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet wurde.

Der Stickstoff gelangte dann an einen Dreiweghahn. Von diesem konnte er entweder durch ein mit flüssigem Brom gefülltes Gefäß oder durch ein parallel geschaltetes Glasrohr zu einem zweiten Dreiweghahn strömen. Der zweite Dreiweghahn war mittels Glasschliffs mit einer Glaskappe verbunden, die auf das eine Ende des elektrisch geheizten Reaktionsrohres aufgesetzt war. Auch das andere Ende des Reaktionsrohres wurde in derselben Weise von einer Glaskappe umschlossen. Die Abdichtung der Kappen geschah durch Gummiringe bzw. durch Marineleim. Daß durch den Angriff des Halogens auf den Gummi die Resultate etwa gefälscht sein könnten, war nicht zu befürchten, da die Angriffsflächen sehr klein waren und die Kappen ein ziemliches Stück über das Reaktionsrohr reichten, wodurch das Gas an diesen Stellen stagnierte.

Nach Passieren des Reaktionsrohres gelangte das Gas zu einem weiteren Dreiweghahn und konnte von hier entweder zwecks Vernichtung in verdünnte Natronlauge geleitet werden, oder es strömte weiter in ein mittels Glasschliffs angesetztes Absorptionsgefäß, das mit wäßriger schwefliger Säure gefüllt war, die Brom und Chlor zurückhielt. Zwecks ungefährer Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit wurde der Stickstoff schließlich noch in einem umgekehrten, mit Wasser gefüllten Meßkolben von  $500 \text{ cm}^3$  aufgefangen.

Der verwendete Ofen war ein elektrisch geheizter Nickelchromdrahtofen von 60 cm Länge, der in der Mitte eine auf etwa  $2^\circ$  konstante Temperaturzone von 18 cm aufwies.

Das Reaktionsrohr bestand aus Pythagorasmasse und hatte einen inneren Durchmesser von 20 mm. Seine beiden Enden wurden mit Bleirohr umwickelt, durch welches zur Kühlung Wasser hindurchgeschickt wurde.

Um die Strömungsgeschwindigkeit der Gase in den Zonen variabler Temperatur zu erhöhen, wurden die Enden des Reaktionsrohres durch kapillar durchbohrte Füllrohre aus hart gebranntem Porzellan ausgefüllt.

Die Salzschmelzen befanden sich in drei Schiffchen in der Mitte des Ofens. Um möglichst viel Schmelze in die Schiffchen zu bekommen, wurde folgendermaßen verfahren. Die für die Schmelzen berechneten Mengen der reinen Salze wurden genau abgewogen und gut vermischt, die Salzmischung in die Schiffchen

gefüllt und in einer Stickstoffatmosphäre vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Nach dem Abkühlen im Stickstoffstrom wurde nochmals frische Substanz aufgefüllt und zum Schmelzen gebracht. Die durch die Reaktionen während des Versuches verursachte Veränderung der Zusammensetzung der Schmelze war auf diese Weise gering und lag, wie durch Stichproben festgestellt wurde, innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches. Wo auf Grund besonderer Versuchsbedingungen eine stärkere Veränderung zu erwarten war, wurden die Salzschnmelze nach dem Versuch analysiert und die Werte für die molprozentische Zusammensetzung korrigiert.

Ein Auftreten von Salzkondensaten in der Abkühlungszone war in keinem Falle zu beobachten.

Zur Temperaturmessung diente ein Pt-PtRh-Thermoelement, das mit dem Schwefelsiedepunkt  $444^{\circ}\text{C}$  und dem Kochsalzschnmelzpunkt  $801^{\circ}\text{C}$  geeicht war. Bei allen Versuchen befand sich dasselbe außerhalb des Reaktionsrohres in der Ofenmitte.

Beim Arbeiten von der Bromseite wurde wie folgt verfahren: Der Ofen wurde zunächst mit Stickstoff ausgespült und auf die gewünschte Temperatur geheizt. Dann wurde mit  $\text{Br}_2$  beladener  $\text{N}_2$  hindurchgeschickt. Das flüssige  $\text{Br}_2$  enthaltende Gefäß war von Eis oder Wasser bestimmter Temperatur umgeben. Auf diese Weise konnte die Aufsättigung des Stickstoffs mit Bromdampf nach Belieben variiert werden. Nach Einstellung des stationären Zustandes im Ofen ließ man das  $\text{N}_2\text{-Cl}_2\text{-Br}_2$ -Gemisch in das mit schwefeliger Säure gefüllte Absorptionsgefäß strömen, wo Chlor und Brom zu Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff reduziert wurden.

Beim Arbeiten von der Chlorseite wurde wie folgt verfahren: Eine Flasche von  $2\frac{1}{2}$  Liter Inhalt wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führte ein Tropftrichter, durch die andere ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, an welches ein einfacher Glashahn und ein Dreiweghahn nacheinander durch Gummischlauch angeschlossen wurden. Der Dreiweghahn stand einerseits mit einem Quecksilbermanometer zur ungefähren Druckschätzung und andererseits mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Nachdem das Gefäß evakuiert war, wurde die Verbindung mit der Pumpe gelöst, die Flasche mit Stickstoff gefüllt, nochmals evakuiert, um die Luft so weit wie möglich zu entfernen, und nunmehr das Gefäß je nach den gewünschten Versuchsbedingungen zu  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{20}$  Atm. mit Chlor, zum restlichen Teil mit Stickstoff gefüllt. Das Stickstoff-Chlorgemisch konnte durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure mittels des Tropftrichters aus der Flasche verdrängt werden.

Das reine Chlor war einer Bombe entnommen und zur bequemen Hantierung erst in ein Vorratsgefäß mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Sperrflüssigkeit übergeführt worden.

Die Reinheit des Chlors wurde auf folgende Weise bestimmt: Das Gas wurde in einen mit Natronlauge gefüllten, vorher gewogenen Absorptionsapparat geleitet, der oben in ein in Kubikzentimeter geteiltes enges Meßrohr auslief. Die nicht absorbierten Verunreinigungen konnte man so direkt volumetrisch ablesen, während die Gesamtgasmenge durch die Gewichtszunahme des Apparates bestimmt wurde. So konnte festgestellt werden, daß die Verunreinigung nicht mehr als  $0,1\frac{0}{00}$  betrug.



### Analytisches

Die Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , welche  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  absorbiert hatte, wurde nach dem Versuch mit einer Mischung von  $\text{NaOH}$  (etwa 2 n) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%) erhitzt, um  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$  in  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  zu verwandeln und die überschüssige schweflige Säure in Schwefelsäure bzw. Natriumsulfat überzuführen; der Überschuß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde durch Kochen zerstört und auf  $100\text{ cm}^3$  aufgefüllt.

Mit  $20\text{ cm}^3$  dieser Lösung wurde die Summe Chlor + Brom durch Titration mit  $n/10$ -Silbernitratlösung und Kaliumchromat als Indikator ermittelt.

Um das  $\text{Br}_2$  allein zu bestimmen, wurde die Methode von K. ENGEL<sup>1)</sup> angewandt.  $50\text{ cm}^3$  der Analysenflüssigkeit wurden in einer Waschflasche mit Salpetersäure und Methylorange neutralisiert, etwa 3 g Ammoniumpersulfat zugegeben und das in Freiheit gesetzte Brom bei etwa  $85^\circ$  mittels hindurchgesaugter Luft in ein Absorptionsgefäß mit KJ-Lösung getrieben; das Absorptionsgefäß war mittels Glasschliff angesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit  $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Auf diese Weise konnte das Brom mit einer Genauigkeit von etwa 0,3% ermittelt werden.

In der Lösung, aus welcher das Brom so gut wie völlig ausgetrieben war, wurde zur Kontrolle das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt, der Niederschlag durch ein Asbestfilterrohr filtriert, bei  $130^\circ\text{ C}$  getrocknet und gewogen. Um festzustellen, ob der Niederschlag noch etwas Bromsilber enthielt, wurde über demselben anfangs unter mäßigem Erwärmen, dann unter Erhitzen bis zum Schmelzpunkt bis zur Gewichtskonstanz Chlor übergeleitet. Nur in einigen wenigen Fällen waren noch geringe Mengen Brom zurückgeblieben.

## Versuchsergebnisse

### AgCl–AgBr

AgCl wurde durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Salzsäure, AgBr durch Fällen einer Silbernitratlösung mit KBr in einer Reinheit von 99,8% hergestellt.

Nur bei der Mischung von 50 Mol.-% AgCl und 50 Mol.-% AgBr und  $594^\circ\text{ C}$  wurde von der Bromseite und der Chlorseite gearbeitet, die weiteren Untersuchungen wurden auf die Chlorseite beschränkt.

Für jede Mischung wurden in den meisten Fällen Parallelversuche angestellt, wobei eine und dieselbe Füllung in den Schiffchen verblieb.

In Tabelle 1 sind die Celsiustemperaturen, die Strömungsgeschwindigkeit (nicht reduzierter Stickstoff), die aus  $50\text{ cm}^3$  Analysenlösung erhaltenen Milligramm AgCl, die hieraus berechneten Milliäquivalente  $\text{Cl}_2$ , die durch Titration von  $20\text{ cm}^2$  Analysenlösung mit Silbernitrat ermittelte Summe der Milliäquivalente  $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$ , berechnet auf  $50\text{ cm}^3$  Analysenlösung, die sich als Differenz aus Spalte 5

<sup>1)</sup> K. ENGEL, Compt. rend. 118 (1894), 1263.

und 4 ergebenden Milliäquivalente  $\text{Br}_2$ , sowie das Verhältnis  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  für die verschiedenen Mischungen verzeichnet.

Tabelle 1  
AgCl–AgBr

Temp. °C	Ström.- geschw. cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /Min.	mg AgCl	Milli- äqui- valent Cl <sub>2</sub>	Milli- äqui- valent Cl <sub>2</sub> +Br <sub>2</sub>	Milli- äqui- valent Br <sub>2</sub>	$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$	Zusammen- setzung der Schmelze			
594	4,2	44,4	0,310	0,883	0,573	1,9	50 Mol-% AgBr	Chlorseite		
594	2,8	42,8	0,299	0,870	0,571	1,9			50 „ AgCl	„
594	2,1	45,2	0,315	0,883	0,568	1,8				
594	1,85	61,4	0,428	1,358	0,930	2,2	25 Mol-% AgBr	Bromseite		
594	2,8	81,0	0,565	1,050	0,485	0,9			75 „ AgBr	Chlorseite
594	2,0	59,4	0,415	0,883	0,468	1,1				
594	3,5	25,1	0,175	0,823	0,648	3,7	60 „ AgBr	„		
594	2,4	23,6	0,165	0,790	0,625	3,8	40 „ AgCl	„		
594	3,9	16,0	0,112	0,947	0,835	7,45	75 „ AgBr	„		
							25 „ AgCl	„		
804	3,3	54,4	0,380	0,910	0,530	1,4	50 „ AgBr	„		
804	2,3	57,4	0,400	0,910	0,510	1,3	50 „ AgCl	„		
804	4,0	28,4	0,198	0,848	0,650	3,3	75 „ AgBr	„		
804	2,4	32,2	0,225	0,940	0,715	3,2	25 „ AgCl	„		

Zunächst erkennt man aus allen Versuchen der Tabelle 1, daß bei den verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten die gefundenen

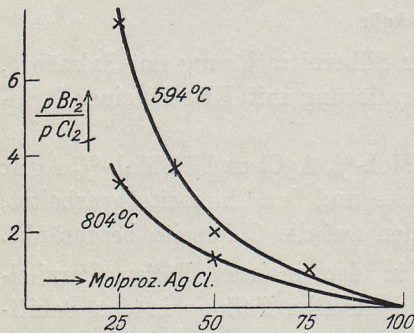


Fig. 1. AgCl–AgBr

Werte von  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  von der Strömungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig sind. Weiter ergibt sich aus dem Versuch bei 594° C und 50 Mol.-% AgCl bzw. 50 Mol.-% AgBr, daß das Gleichgewicht praktisch von beiden Seiten erreichbar ist.

In Fig. 1 sind nun die Mol.-% AgCl als Abszissen und als Ordinaten

$$\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} = \frac{\text{Millimole Br}_2}{\text{Millimole Cl}_2} = \frac{\text{Milliäquivalente Br}_2}{\text{Milliäquivalente Cl}_2}$$

aufgetragen. Wie aus der Gleichung:

$$\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{AgCl}}^2}{a_{\text{AgBr}}^2} = K_a$$

ersichtlich ist, wird für reines AgCl, d. h.  $a_{\text{AgCl}} = 1$  und  $a_{\text{AgBr}} = 0$

der Quotient  $\frac{a_{\text{AgCl}}^2}{a_{\text{AgBr}}^2} = \infty$ , und daher muß für endliches  $K_a$  die Größe  $\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} = 0$  werden. Andererseits muß für reines AgBr wegen  $\frac{a_{\text{AgCl}}^2}{a_{\text{AgBr}}^2} = \frac{0}{1^2} = 0$  der Quotient  $\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} = \infty$  werden. Der Charakter der Kurven von Fig. 1 ist also der zu erwartende.

Wir können nun weiter versuchen, den Aktivitätsquotienten  $K_a$  der Gleichgewichtsmischung zu bilden. Zu diesem Zweck wollen wir annehmen, daß die Schmelze von AgCl und AgBr eine ideale Lösung im Sinne von LEWIS<sup>1)</sup> sei. Es würden dann die Aktivitäten von AgCl und AgBr gleich ihren Molenbrüchen sein. Dann würde sich ergeben:

$$\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{AgCl}}^2}{a_{\text{AgBr}}^2} = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right)^2 = K_a.$$

Man bekommt jedoch dann ganz und gar keine Konstanz von  $K_a$ , die doch thermodynamisch gefordert werden muß (vgl. Tabelle 2 unter  $K_a'$ ).

Tabelle 2  
AgCl—AgBr

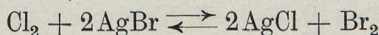
° C	$N_{\text{AgCl}}$	$N_{\text{AgBr}}$	$\frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}}$	$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$	$K_a' =$	$K_a =$
					$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right)^2$	$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right)$
594	0,75	0,25	3	1,0	9,0	3,0
	0,50	0,50	1	2,0	2,0	2,0
	0,40	0,60	$\frac{2}{3}$	3,7	1,7	2,5
	0,25	0,75	$\frac{1}{3}$	7,5	0,8	2,5
						Mittel 2,5
804	0,50	0,50	1	1,3	1,3	1,3
	0,25	0,75	$\frac{1}{3}$	3,3	0,4	1,1
						Mittel 1,2

Wohl aber bekommt man für beide Versuchstemperaturen eine ganz gute Konstanz, wenn man den Ausdruck

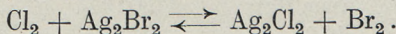
$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right) = K_a.$$

bildet.

Es fragt sich nun, wie dieser Befund zu deuten ist. Man wird wohl annehmen müssen, daß die Reaktion nicht nach



zu formulieren ist, sondern nach



<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 471.

Der Aktivitätsquotient für das Gleichgewicht wird dann lauten:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Ag}_2\text{Br}_2}} = K_a.$$

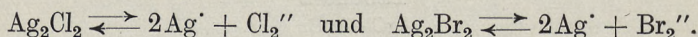
Nehmen wir weiter an, daß alles Chlor- und Bromsilber in Doppel-  
molekülen vorliegt und daß sie eine ideale Lösung bilden, so würde  
folgen:

$$\frac{a_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Ag}_2\text{Br}_2}} = \frac{N_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{N_{\text{Ag}_2\text{Br}_2}} = \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}},$$

da der Molenbruchquotient der gleiche ist, ob man mit doppelten  
oder einfachen Molekülen rechnet. Somit wird endlich:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} = K_a,$$

was tatsächlich, wie Tabelle 2 lehrt, gut konstant ist. Nun ist es  
schon wegen der ausgezeichneten Leitfähigkeit der Schmelzen von  
AgCl und AgBr unwahrscheinlich, daß diese Schmelzen hauptsächlich  
aus  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ - und  $\text{Ag}_2\text{Br}_2$ -Molekülen bestehen. Diese werden vielmehr  
praktisch fast völlig dissoziiert sein nach:



Die Einatomigkeit der Ag-Ionen geht mit Wahrscheinlichkeit  
aus der Gefrierpunktserniedrigung hervor, welche wenig AgCl in  
der Schmelze von KCl hervorruft.<sup>1)</sup> Ein fremdes Mol soll in 1000 g KCl  
nach der Theorie eine Gefrierpunktserniedrigung von 25,3° C geben,  
und ein Mol AgCl gibt 26° C. Das  $\text{Cl}_2''$  ist im KCl wirkungslos<sup>2)</sup>,  
und 1 Mol  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  liefert 2Ag', d. h. man bekommt auf 1 Mol AgCl  
gerechnet die normale Gefrierpunktserniedrigung von einem Ag',  
also nahe 25° C.

Im Dampf von AgCl bei 1056—1268° C sind nur einfache  
Moleküle vorhanden. Dies folgt daraus, daß aus den direkten Dampf-  
druckmessungen des AgCl von v. WARTENBERG und BOSSE<sup>3)</sup>, sowie  
aus solchen Messungen von K. JELLINEK und K. HASS<sup>4)</sup> nach der  
Mitführungsmethode unter Zugrundelegung des einfachen Molekular-  
gewichtes dieselben Werte der Dampfdrucke sich ergeben.

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 579.

<sup>2)</sup> Auch KCl ist praktisch völlig in  $2\text{K}'$  und  $\text{Cl}_2''$  gespalten, vgl. weiter  
unten.

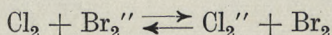
<sup>3)</sup> v. WARTENBERG u. O. BOSSE, Z. Elektrochem. 28 (1922), 384.

<sup>4)</sup> K. JELLINEK u. K. HASS fanden die Werte:

$t^0$ C	$p_{\text{AgCl}}$ (mm Hg)	$t^0$ C	$p_{\text{AgCl}}$ (mm Hg)
1056	10,0	1233	57,6
1154	27,9	1268	78,9

Das einfache Molgewicht ist auch für AgBr-Dampf zwischen 1000 und 1200° C nach Messungen von K. JELLINEK und A. RUDAT<sup>1)</sup> wahrscheinlich. Über Partialdrucke von Gemischen aus AgCl, AgBr liegen leider noch keine Messungen vor.

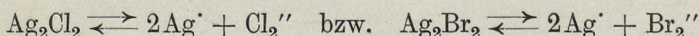
Durch unseren obigen Befund ist also wahrscheinlich gemacht, daß sich geschmolzene Mischungen von AgCl und AgBr wie ideale Lösungen verhalten, die aus Mischungen von Ag<sup>+</sup> und Cl<sub>2</sub>'', sowie Br<sub>2</sub>'' bestehen. Wir können unsere Reaktion also auch formulieren:



oder thermodynamisch:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{Cl}_2''}}{a_{\text{Br}_2''}} = K_a'' \quad (1)$$

Wegen des Dissoziationsgleichgewichtes:



muß aber auch gelten:

$$K_1 a_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}_2''} \quad \text{und} \quad K_2 a_{\text{Ag}_2\text{Br}_2} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{Br}_2''}$$

und für dieselbe Schmelze:

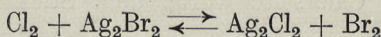
$$\frac{a_{\text{Cl}_2''}}{a_{\text{Br}_2''}} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{a_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Ag}_2\text{Br}_2}} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}}$$

Setzen wir dies in (1) ein, so wird wieder:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} = K_a$$

Wenn wir nun annehmen, daß für die wenigen Moleküle Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> der Quotient der Aktivitäten  $\frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}}$  ist, muß auch der Quotient der Aktivitäten von Cl<sub>2</sub>'' und Br<sub>2</sub>'' diesem Molenbruchquotienten proportional gehen. Plausibler wird es sein, umgekehrt zuerst anzunehmen, daß die Cl<sub>2</sub>'' und Br<sub>2</sub>'' in der Ag-Ionenschmelze eine ideale Lösung bilden, und sich daher ihre Aktivitäten wie  $\frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}}$  verhalten, und daß dann auch der Quotient der wenigen undissoziierten Moleküle Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> obigem Molenbruchquotienten proportional geht.

Wenn wir also annehmen, daß die Schmelzen von AgCl und AgBr eine ideale Lösung sind, so können wir auch leicht die Wärmetönung der Reaktion:



<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. A. RUDAT, Z. phys. Chem. 143 (1929), 61.

berechnen. Für ideale Mischungen, die beim Vermischen der reinen Komponenten keine Mischungswärmen zeigen, ist die Wärmetönung  $\Delta W$  von der Zusammensetzung der Mischung unabhängig. Es gilt dann einfach<sup>1)</sup>:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta W}{RT^2}.$$

Für kleinere Temperaturintervalle, wo  $\Delta W$  konstant gesetzt werden kann, ist dann:

$$\log K_{a,1} - \log K_{a,2} = -\frac{\Delta W}{4,57} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right].$$

Es wird somit:

$$\log 2,5 - \log 1,2 = -\frac{\Delta W}{4,57} \left[ \frac{1}{867} - \frac{1}{1077} \right]$$

und daher

$$\Delta W = -6570 \text{ cal.}$$

Es würden also, wenn 1 Mol  $\text{Cl}_2$  1 Mol  $\text{Br}_2$  aus der Schmelze verdrängt, 6570 cal von dem reagierenden System nach außen gegeben werden. Zu derselben Wärmetönung müßte dann der folgende Vorgang führen. Man zerlegt 1 Mol  $\text{Ag}_2\text{Br}_2$  in 2 Ag und  $\text{Br}_2$  (gasförmig) und vereint 2Ag mit  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ . Setzt man hierfür die Werte ein, welche bei Zimmertemperatur kalorimetrisch bestimmt wurden, so wird dies<sup>2)</sup> + 48200 + 6900 (Verdampfungswärme von 1 Mol  $\text{Br}_2$ ) minus  $2 \cdot 30500 \text{ cal} = \Delta W = -5900 \text{ cal}$ . Die Übereinstimmung ist also ausreichend.

#### KCl-KBr

Zur Untersuchung gelangten analysenreine Präparate von SCHERING-KAHLBAUM.

Anfangs bestanden Schwierigkeiten bezüglich der Auswahl geeigneten Schiffchenmaterials. Bei Verwendung der bisher benutzten Schiffchen aus Pythagorasmasse besaß die Schmelze die Eigenschaft, bei der langen Dauer der Versuche langsam über den Schiffchenrand hinweg nach außen zu kriechen. Durch Anwendung von glasierten Porzellanschiffchen wurde dieser Übelstand beseitigt.

Um die absoluten Zahlen von  $\text{Br}_2$  und  $\text{Cl}_2$  bei der Analyse zu vergrößern (das Verhältnis  $\text{Br}_2$  zu  $\text{Cl}_2$  bleibt konstant), wurde die Temperatur des Brombades auf etwa 15—20° C gehalten, und beim Arbeiten von der Chlorseite wurde dem Stickstoff etwa  $\frac{1}{8}$  Atm.

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 543.

<sup>2)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN's Tabellen, 5. Aufl.

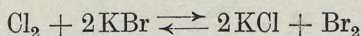
Chlor beigemischt. Allerdings änderten sich hierdurch, vor allem bei den Mischungen mit wenig KBr und wenig KCl, die Zusammensetzungen der Schmelzen. Dieselben wurden daher nach Beendigung des Versuches ermittelt und das Verhältnis  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  für den Mittelwert zwischen der Ausgangsmischung und der Endmischung eingetragen.

Tabelle 3  
KCl-KBr

Temp. °C	Strömungs- geschwindigkeit, cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /Min.	mg AgCl	Milliäqui- valent Cl <sub>2</sub>	Milliäquival. Cl <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub>	Milliäqui- valent Br <sub>2</sub>	$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$	Zusammen- setzung der Schmelze vor dem Versuch	Zusammen- setzung der Schmelze nach dem Versuch	
804	1,7	179,2	1,250	4,500	3,250	2,6	20 Mol.-% KBr	28,7 Mol.-% KBr	Bromseite
							80 „ KCl	71,3 „ KCl	„
804	1,7	78,4	0,547	1,477	0,930	1,7	20 „ KBr	16 „ KBr	Chlorseite
							80 „ KCl	84 „ KCl	„
804	1,8	78,6	0,548	3,658	3,110	5,7	50 „ KBr	—	Bromseite
							50 „ KCl	—	„
804	3,2	23,6	0,165	0,975	0,810	4,9	50 „ KBr	—	Chlorseite
							50 „ KCl	—	„
804	1,8	32,8	0,229	2,720	2,491	10,9	75 „ KBr	76,9 Mol.-% KBr	Bromseite
							25 „ KCl	23,1 „ KCl	„
804	2,1	18,2	0,127	2,119	1,992	15,7	75 „ KBr	72,2 „ KBr	Chlorseite
							25 „ KCl	27,8 „ KCl	„
905	2,0	74,4	0,519	3,073	2,554	4,9	50 „ KBr	—	Bromseite
							50 „ KCl	—	„
905	2,3	229,3	1,600	4,301	2,701	1,7	25 „ KBr	29,5 „ KBr	Bromseite
							75 „ KCl	70,5 „ KCl	„

Bei 804° C wurden alle Versuche von der Brom- und der Chlorseite gemacht. Man erkennt, daß man von den Gleichgewichten nicht mehr weit entfernt ist. Bei 900° C ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch größer, so daß wir uns mit der Bromseite begnügten. Die Daten sind in Fig. 2 (S. 12) veranschaulicht (vgl. Tabelle 4 S. 12).

Bildet man wieder nach der Reaktion:



unter der Annahme von idealen Schmelzen den Gleichgewichtsaktivitätsquotienten der völlig unausgeglichene Experimentaldaten, d. h. also:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{a_{\text{KCl}}}{a_{\text{KBr}}} \right)^2 = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Al}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{KCl}}}{N_{\text{KBr}}} \right)^2 = K_a,$$

so bekommt man Zahlen für  $K_a$ , welche um etwa das 20fache variieren. Bildet man dagegen den Quotienten:

Tabelle 4  
KCl-KBr

°C	N <sub>KCl</sub>	N <sub>KBr</sub>	$\frac{N_{KCl}}{N_{KBr}}$	$\frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}}$	$K_a =$	$K'_a =$
					$\frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}} \cdot \left(\frac{N_{KCl}}{N_{KBr}}\right)^2$	$\frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}} \cdot \frac{N_{KCl}}{N_{KBr}}$
804	0,756	0,244	3,1	2,6	25,0	8,06
	0,82	0,18	4,55	1,7	35,2	7,74
	0,50	0,50	1,0	5,7	5,7	5,70
	0,50	0,50	1,0	4,9	4,9	4,90
	0,24	0,76	0,32	10,9	1,1	3,49
	0,264	0,736	0,36	15,7	1,9	5,65
905	0,50	0,50	1,0	4,9	4,9	4,90
	0,727	0,273	2,7	1,7	12,4	4,60

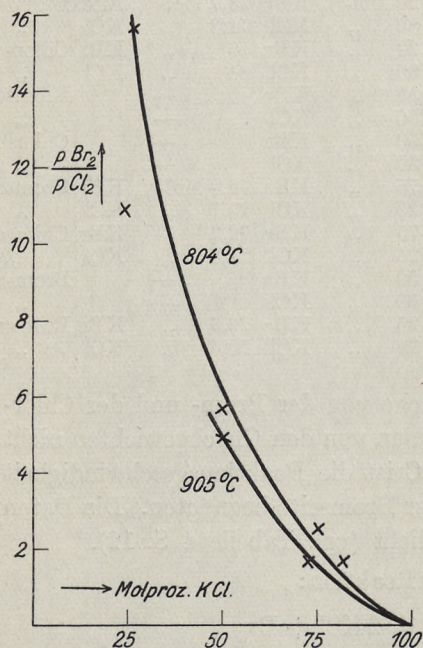
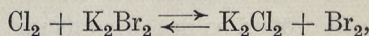


Fig. 2. KCl-KBr

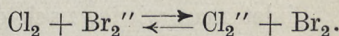
$$\frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}} \cdot \frac{N_{KCl}}{N_{KBr}} = K'_a,$$

so erhält man Zahlen, die vom Mittel 5,92 nur mehr um etwa  $\pm 30\%$  abweichen. Würde man die Zahlen ausgleichen, so würde die Konstanz erheblich besser sein.

Es kann somit wieder keinem Zweifel unterliegen, daß ganz analog wie beim AgCl, AgBr auch hier die Reaktion zu formulieren ist:



oder besser:



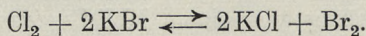
Der Quotient der Aktivitäten der wenigen undissoziierten Moleküle von  $K_2Cl_2$ ,  $K_2Br_2$  oder der

vielen Ionen  $Cl_2''$  und  $Br_2''$  wird proportional gehen dem Quotienten der Molenbrüche von KCl und KBr. Daß die K-Ionen einatomig sind, geht wieder aus den Gefrierpunktniedrigungen verdünnter Salzschnmelzen hervor, in denen Kaliumsalze gelöst sind.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 574.



Die Partialdrucke über Schmelzen von KCl und KBr sind von K. JELLINEK und H. HINTZ bei 1250° C gemessen worden.<sup>1)</sup> Diese Schmelzen befolgen nahezu das RAOULT'sche Gesetz der Partialdrucke, die Schmelzen sind also nahezu ideal und in Dämpfen sind praktisch nur einfache Mole vorhanden. Es könnte auf den ersten Blick scheinen, daß zwischen diesem Befund der Partialdrucke und den vorliegenden Gleichgewichtsmessungen ein Widerspruch besteht. Denken wir uns unsere Reaktion in der Dampfphase sich abspielend



Alle vier Dämpfe sind ideale, die Molekularformeln von KCl und KBr einfache. Es muß dann gelten:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{p_{\text{KCl}}}{p_{\text{KBr}}} \right)^2 = K. \quad (3)$$

Nun ist aber wegen Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes:

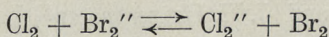
$$p_{\text{KCl}} = N_1 \cdot p_{\text{KCl}, r} \quad \text{und} \quad p_{\text{KBr}} = N_2 \cdot p_{\text{KBr}, r},$$

wo  $N_1$  und  $N_2$  die Molenbrüche von KCl und KBr in den Schmelzen, und  $p_{\text{KCl}, r}$  und  $p_{\text{KBr}, r}$  die Dampfdrucke der reinen Salze bei der Versuchstemperatur sind. Somit wird aus Gleichung (3)

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_1}{N_2} \right)^2 = K \cdot \left( \frac{p_{\text{KBr}, r}}{p_{\text{KCl}, r}} \right)^2 = K'.$$

Es müßte also das Produkt von  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  mit dem Quadrat von  $\frac{N_1}{N_2}$  und nicht mit der ersten Potenz von  $\frac{N_1}{N_2}$  konstant sein. Der Widerspruch löst sich, wenn man bedenkt, daß die Gleichgewichtsmessungen bei 800—900° C, die Partialdruckmessungen bei 1250° C durchgeführt wurden. Über die Partialdrucke von KCl, KBr-Schmelzen bei 800 bis 900° C ist nichts bekannt. Es können sehr wohl bei den tieferen Gleichgewichtstemperaturen Moleküle  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Br}_2$  bzw. Ionen  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  bestehen, die bei den wesentlich höheren Temperaturen in einfache Moleküle bzw. Ionen zerfallen sind.

Um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion:



wenigstens in ungefährender Weise zu ermitteln, müssen wir die Zahlenwerte von Tabelle 4 ausgleichen. Wir begnügen uns mit der Mittelwertbildung, wobei wir für 804° C den Wert  $K_a = 5,92$  und für

1) K. JELLINEK u. H. HINTZ, wird demnächst veröffentlicht.

905° C den Wert 4,75 erhalten.<sup>1)</sup> Es wird dann unter Voraussetzung idealer Schmelzen wieder:

$$\log 5,92 - \log 4,75 = - \frac{\Delta W}{4,57} \left[ \frac{1}{1077} - \frac{1}{1178} \right],$$

woraus  $\Delta W = - 5480$  cal folgt. Bei Verdrängung von 1 Mol  $\text{Br}_2$  durch 1 Mol  $\text{Cl}_2$  gibt also das System 5480 cal nach außen. Nach den besten Daten von LANDOLT-BÖRNSTEIN ist die Bildungswärme von 2 KBr aus K und Br (fl.) bei Zimmertemperatur  $\Delta W = - 194960$  cal, die Kondensationswärme von einem Mol  $\text{Br}_2$  (gasförmig) ist  $\Delta W = - 6944$  cal, die Bildungswärme von 2 Mol KCl bei Zimmertemperatur ist 208050 cal. Somit wird  $\Delta W = - 6150$  cal, was genügend mit der obigen Wärmetönung stimmt.

#### **PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>**

Bleichlorid wurde in einer Reinheit von 99,9% durch Umkristallisieren eines D. A. B.-Präparates aus heißem Wasser erhalten. Bleibromid wurde in einer Reinheit von 99,8% durch Fällen einer Bleinitratlösung mit Kaliumbromid erhalten.

Die Salzschnmelzen befanden sich in drei Schiffchen aus Pythagorasmasse in der Mitte des Ofens.

Bei der Mischung 50 Mol.-%  $\text{PbCl}_2$  + 50 Mol.-%  $\text{PbBr}_2$  ergab sich vor allem beim Arbeiten von der Bromseite eine ziemlich starke Abhängigkeit des Verhältnisses  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  von der Strömungsgeschwindigkeit. Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszisse die Kubikzentimeter Stickstoff pro Minute und als Ordinate  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  auf, so läßt sich für die Strömungsgeschwindigkeit 0 der Wert 6,5 extrapolieren (vgl. Fig. 3).

Bei den anderen Schmelzen wurde nur von der Chlorseite gearbeitet, die Daten waren von der Strömungsgeschwindigkeit nur mehr wenig abhängig, wie Tabelle 5 zeigt.

Wie Fig. 4 zeigt, ergibt die Abhängigkeit des  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  von der Zusammensetzung der Schmelze eine gerade Linie.

E. J. SALSTROM und J. H. HILDEBRAND<sup>2)</sup> haben die Aktivitäten von  $\text{PbBr}_2$  in geschmolzenen Gemischen mit  $\text{PbCl}_2$  bei 555° zu bestimmen gesucht. Sie haben die elektromotorische Kraft einer Kette

<sup>1)</sup> Mit dem Wert  $K_a = 6$  ist in Fig. 2 eine mittlere Kurve angedeutet.

<sup>2)</sup> E. J. SALSTROM u. J. H. HILDEBRAND, Journ. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 4641.

Tabelle 5  
PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>. *t* = 594°C

Ström- geschwin- digkeit cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /Min.	mg AgCl	Milli- äqui- valent Cl <sub>2</sub>	Milli- äqui- valent Cl <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub>	Milli- äqui- valent Br <sub>2</sub>	$\frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}}$	Zusammensetzung der Schmelze	
3,8	19,0	0,133	0,665	0,532	4,0	25 Mol-% PbBr <sub>2</sub>	Chlorseite
2,8	13,0	0,091	0,490	0,399	4,4	75 „ PbCl <sub>2</sub>	„
2,1	17,3	0,121	0,599	0,478	4,0		„
3,9	33,8	0,236	1,983	1,747	7,4	50 „ PbBr <sub>2</sub>	„
3,1	34,5	0,241	1,835	1,594	6,6	50 „ PbCl <sub>2</sub>	„
2,2	28,7	0,200	1,535	1,335	6,7		„
					extrapol. 6,5		
3,7	20,2	0,141	1,532	1,391	9,9	50 „ PbBr <sub>2</sub>	Bromseite
2,9	22,4	0,156	1,358	1,202	7,7	50 „ PbCl <sub>2</sub>	„
1,9	31,5	0,220	1,780	1,560	7,1		„
					extrapol. 6,5		
4,2	13,8	0,096	1,025	0,929	9,7	75 „ PbBr <sub>2</sub>	Chlorseite
2,0	13,1	0,091	0,985	0,894	9,8	25 „ PbCl <sub>2</sub>	„

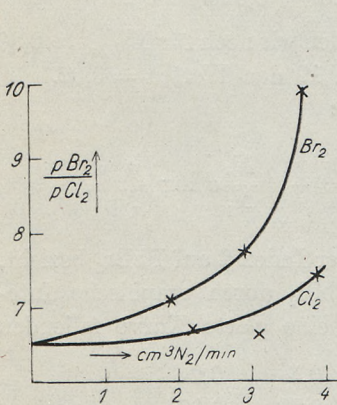


Fig. 3. 50 Mol-% PbCl<sub>2</sub>

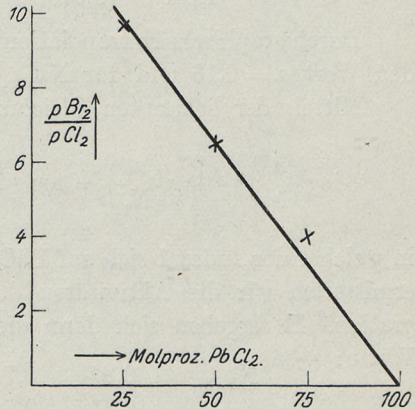


Fig. 4. PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>

Tabelle 6  
PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>

$N_{PbCl_2}$	$a_{PbCl_2}$	$N_{PbBr_2}$	$a_{PbBr_2}$	$\frac{a_{PbCl_2}}{a_{PbBr_2}}$	$\frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}}$	$K_a = \frac{a_{PbCl_2}}{a_{PbBr_2}} \cdot \frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}}$	$\frac{N_{PbCl_2}}{N_{PbBr_2}}$	$K_a' = \frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}} \cdot \frac{N_{PbCl_2}}{N_{PbBr_2}}$	$\sqrt{\frac{N_{PbCl_2}}{N_{PbBr_2}}}$	$K = \sqrt{\frac{N_{PbCl_2}}{N_{PbBr_2}} \cdot \frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}}}$
0,75	0,59	0,25	0,10	5,9	4,1	24,2	3	12,3	1,7	7,0
0,50	0,29	0,50	0,32	0,9	6,5	5,85	1	6,5	1	6,5
0,25	0,10	0,75	0,60	0,16	9,75	1,6	$\frac{1}{3}$	3,3	$\frac{1}{1,7}$	5,8

gemessen, die aus geschmolzenem Blei als einer Elektrode und einem von Bromgas von 1 Atm. umspülten Graphitstab als zweiter Elektrode und einer Schmelze aus reinem  $\text{PbBr}_2$  oder  $\text{PbBr}_2$  gemischt mit  $\text{PbCl}_2$  bestand. Nennen wir die elektromotorische Kraft mit reinem  $\text{PbBr}_2$   $E_0$ , die mit  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  dagegen  $E$ , bezeichnen wir die Aktivität des reinen geschmolzenen  $\text{PbBr}_2$  mit 1, die in den gemischten Schmelzen mit  $a$ , weiter die Abnahme der freien Energie bei Überführung von einem Mol reinem geschmolzenem  $\text{PbBr}_2$  in die gemischte Schmelze mit  $\Delta F$ , so gilt:

$$\Delta F = RT \cdot \ln a = (E_0 - E) 2F \text{ bzw.}$$

$$E_0 - E = \frac{RT}{2F} \ln a = \frac{0,0001984}{2} T \log a,$$

wenn die elektromotorische Kraft in Volt gemessen wird. HILDEBRAND und SALSTROM erhielten die folgenden Daten für  $550^\circ \text{C}$ :

$N_{\text{PbBr}_2}$	1,000	0,800	0,600	0,500	0,450
$E$ (Volt)	1,0017	1,0156	1,0318	1,0415	1,0496
$a$	1,000	0,676	0,428	0,326	0,259

Durch graphische Extrapolation fanden wir noch für  $N_{\text{PbBr}_2} = 0,30$  den Wert  $a = 0,13$  und für  $N_{\text{PbBr}_2} = 0,10$  den Wert  $a = 0,02$ .

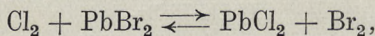
Mittels der bekannten Gleichung<sup>1)</sup>:

$$\log \left( \frac{a_1}{N_1} \right) - \log \left( \frac{a_1'}{N_1'} \right) = \log \left( \frac{a_1}{N_1} \right) = - \int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d \log \left( \frac{a_2}{N_2} \right),$$

in welcher der Index 1 sich auf  $\text{PbCl}_2$ , der Index 2 auf  $\text{PbBr}_2$  bezieht, ermittelten wir die Aktivitäten des  $\text{PbCl}_2$  durch graphische Integration. Es ergeben sich dann die in eine glatte Kurve fallenden Werte:

$N_{\text{PbCl}_2}$	0,9	0,7	0,5	0,2
$a_{\text{PbCl}_2}$	0,81	0,54	0,29	0,074

Bildet man nun aber den Aktivitätsquotienten des Gleichgewichtes der Reaktion:



d. h. den Quotienten

$$\frac{a_{\text{Br}_2} \cdot a_{\text{PbCl}_2}}{a_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{PbBr}_2}} = K_a = \frac{p_{\text{Br}_2} \cdot a_{\text{PbCl}_2}}{p_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{PbBr}_2}},$$

so kann man für die Aktivitäten von  $\text{Br}_2$  und  $\text{Cl}_2$  die Partialdrucke setzen (ideale Gase). Es müßte sich dann mit den Aktivitäten von

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 3, 546.

PbCl<sub>2</sub> und PbBr<sub>2</sub> thermodynamisch streng eine Konstante ergeben. Dies ist aber, wie Tabelle 6 lehrt, ganz und gar nicht der Fall, vielmehr variiert  $K_a$  um das 15fache. Da an der praktischen Erreichung des Gleichgewichtes kein Zweifel sein kann, müssen die elektromotorische Kraft-Messungen unrichtige Aktivitätswerte liefern. HILDEBRAND und SALSTROM haben die Reaktion der Halogenverdrängung bei ihren Messungen nicht berücksichtigt, bemerken vielmehr, daß für Schmelzen mit  $N_{\text{PbBr}_2}$  von 1,00—0,40 die Verdrängung des Cl<sub>2</sub> durch Br<sub>2</sub> unmerklich ist, und daß sie erst für  $N_{\text{PbBr}_2}$  kleiner als 0,4 merklich wird. Nun folgt aber aus unseren Versuchen, daß bei  $N_{\text{PbBr}_2} = 0,75$  bereits 10% Cl<sub>2</sub> dem Br<sub>2</sub> beigemischt sind, bei  $N_{\text{PbBr}_2} = 0,5$  bereits 15% Cl<sub>2</sub> im Gas enthalten sind. Durch die andere Zusammensetzung der Gaselektrode und durch andere Zusammensetzung der die Gaselektrode direkt umgebenden Schmelze infolge der störenden Nebenreaktion (Konzentrationspolarisation) dürften die Zahlen von HILDEBRAND und SALSTROM entstellt sein.

Behandeln wir nun die Schmelze von PbCl<sub>2</sub> und PbBr<sub>2</sub> als eine ideale, so können wir den Aktivitätsquotienten:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}} = K'_a$$

zu bilden versuchen. Wie Tabelle 6 lehrt, variiert er wie 1 : 4. Bildet man dagegen den Ausdruck:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \sqrt{\frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}}},$$

so variiert der Mittelwert um nicht mehr als 10%.

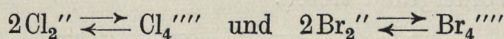
Wir können dieses Versuchsergebnis am besten so deuten, daß wir in der Schmelze Pb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und Pb<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> annehmen. Verhalten sich deren Aktivitäten wie  $N_{\text{PbCl}_2}$  zu  $N_{\text{PbBr}_2}$ , so gilt:

$$a_{\text{Cl}_4}'''' = \frac{K_1 a_{\text{Pb}_2\text{Cl}_4}}{a_{\text{Pb}}^2} \quad \text{und} \quad a_{\text{Br}_4}'''' = \frac{K_2 a_{\text{Pb}_2\text{Br}_4}}{a_{\text{Pb}}^2},$$

und daher:

$$\frac{a_{\text{Cl}_4}''''}{a_{\text{Br}_4}''''} = \frac{K_1}{K_2} \frac{a_{\text{Pb}_2\text{Cl}_4}}{a_{\text{Pb}_2\text{Br}_4}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}}.$$

Wegen:



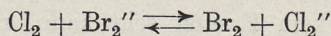
gilt dann weiter:

$$K_1' a_{\text{Cl}_4}'''' = a_{\text{Cl}_2}^2 \quad \text{und} \quad K_2' a_{\text{Br}_4}'''' = a_{\text{Br}_2}^2$$

und

$$\frac{a_{\text{Cl}_2''}}{a_{\text{Br}_2''}} = \sqrt{\frac{K_1'}{K_2'} \frac{a_{\text{Cl}_4''''}}{a_{\text{Br}_4''''}}} = K \sqrt{\frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}}};$$

für die Reaktion:



muß daher im Gleichgewicht der Ausdruck:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \sqrt{\frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}}}$$

konstant sein. Wir werden uns wieder  $\text{Pb}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Pb}_2\text{Br}_4$  weitgehend in  $2\text{Pb}''$  und  $\text{Cl}_4''''$  bzw.  $\text{Br}_4''''$  dissoziiert denken. In der Pb-Ionenschmelze bilden dann  $\text{Cl}_4''''$  und  $\text{Br}_4''''$  eine ideale Schmelze. Sie sind bei  $600^\circ\text{C}$  wohl nur wenig in  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  dissoziiert. Wenn wir zur Stütze dieses Ergebnisses Dampfdruckmessungen heranziehen wollen, so ist zunächst für reines  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  bei  $770^\circ\text{C}$  von JELLINEK und GREINER<sup>1)</sup> konstatiert worden, daß einfache Molgewichte in Dampf vorliegen.<sup>2)</sup> Aus Messungen über gemischten Schmelzen von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  bei  $770^\circ\text{C}$  (JELLINEK und GREINER) lassen sich nach der Mitführungsmethode leider keine Partialdrucke bestimmen, da im gemischten Dampf scheinbar noch Verbindungen zwischen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  in unbekanntem Maße vorkommen. Die Gefrierpunktserniedrigung von etwas  $\text{PbBr}_2$  in  $\text{PbCl}_2$  [GOODWIN und KALMUS<sup>3)</sup>] ergibt sich für 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  1,7mal so groß als die von 1 ungespaltenem Mol.  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  bilden Mischkristalle. Ohne diesen Umstand würde die Gefrierpunktserniedrigung von 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  vielleicht zweimal so groß als die von 1 ungespaltenem Mol sein. Dies würde auf 2Br'-Ionen pro 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  hindeuten, während  $\frac{1}{2}\text{Br}_4''''$  nur eine Gefrierpunktserniedrigung von  $\frac{1}{2}$  der normalen geben sollte. Die Erklärung dieser widersprechenden Befunde wird darin zu suchen sein, daß die verdünnteste Lösung von  $\text{PbBr}_2$  in  $\text{PbCl}_2$  bei unseren Versuchen 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  auf 3 Mole  $\text{PbCl}_2$  enthielt, während bei den Versuchen von GOODWIN und KALMUS 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  auf etwa 110 Mole  $\text{PbCl}_2$  kommt. Durch diese starke Verdünnung des  $\text{PbBr}_2$  wird aber offenbar die Dissoziation von  $\text{Br}_4''''$  in  $4\text{Br}'$  sehr begünstigt, so daß in den sehr verdünnten Lösungen die Br'-Ionen gegenüber den  $\text{Br}_4''''$ -Ionen stark in den Vordergrund treten.

1) K. JELLINEK u. B. GREINER, Z. phys. Chem. (1933).

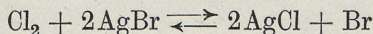
2) Es stimmen die nach der Mitführungsmethode ermittelten Dampfdrucke unter Zugrundelegung des einfachen Molgewichtes mit den von v. WARTENBERG u. BOSSE direkt gemessenen Dampfdrucken überein.

3) GOODWIN u. KALMUS, Phys. Rev. 28 (1909), 19.

Auch aus den Dampfdruckdaten von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ -Gemischen, die JELLINEK und GREINER bei  $770^\circ\text{C}$  gemessen haben, folgt, daß in den verdünntesten Lösungen die  $\text{Cl}_4^{''''}$ - bzw.  $\text{Br}_4^{''''}$ -Ionen in  $\text{Cl}'$ - und  $\text{Br}'$ -Ionen dissoziiert sind. Die Differentialquotienten der Aktivitäten nach den Molenbrüchen haben nämlich für die verdünntesten Lösungen nicht die Größe 1, sondern die Größe 2.

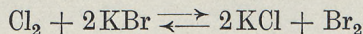
### Zusammenfassung

1. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion



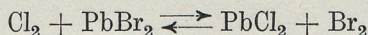
bei  $594^\circ$  und  $804^\circ\text{C}$  gemessen. Für Schmelzen von  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$  wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Anionen hauptsächlich  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  sind.

2. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion



bei  $804^\circ$  und  $905^\circ\text{C}$  gemessen. Es wurde wieder wahrscheinlich gemacht, daß auch hier die Anionen  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  sind, während bei beträchtlich höheren Temperaturen ( $1250^\circ\text{C}$ ) die Doppelanionen in einfache Anionen zerfallen sind.

3. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion



bei  $594^\circ\text{C}$  gemessen. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Anionen hauptsächlich als  $\text{Cl}_4^{''''}$  und  $\text{Br}_4^{''''}$  vorliegen.

Bei dieser Untersuchung standen uns Mittel der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft zur Verfügung, für die auch hier bestens gedankt sei.

Herrn Prof. Dr. K. JELLINEK möchte ich auch an dieser Stelle für die rege Förderung der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.







## Lebenslauf

Am 27. Juni 1906 wurde ich, HUGO WEBERBAUER, als Sohn des Fabrikdirektors FRANZ WEBERBAUER in Penzig geboren. Ich besuchte zunächst drei Jahre die Volksschule in Penzig und anschließend das Reform-Realgymnasium in Görlitz, welches ich Ostern 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich dem Studium der Chemie, studierte vom Sommersemester 1925 an in Karlsruhe und seit dem Sommersemester 1929 in Danzig an der Technischen Hochschule. Das Diplom-Hauptexamen legte ich hier im Dezember 1931 ab. Anschließend arbeitete ich vorliegende Dissertation aus. Die mündliche Prüfung bestand ich am 3. Februar 1933.



38815

## Lebenslauf

Am 27. Juni 1906 wurde ich, Hugo Wannanow, als Sohn des Fabrikdirektors Franz Wannanow in Penzig geboren. Ich besuchte zunächst drei Jahre die Volksschule in Penzig und anschließend das Reform-Realgymnasium in Götzhitz, welches ich Ostern 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich dem Studium der Chemie, studierte vom Sommersemester 1925 an in Karlsruhe und seit dem Sommersemester 1929 in Danzig an der Technischen Hochschule. Das Diplom-Hauptexamen legte ich hier im Dezember 1931 ab. Abschließend arbeitete ich vorliegende Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde an der Technischen Hochschule in Danzig. Die mündliche Prüfung bestand ich am 3. Februar 1933.