

m. Reed

Chem.-Fest

184

Über die Dämpfe des reziproken Salzpaares
 $NaCl$, KJ und der binären Gemische $PbCl_2$,
 $PbBr_2$; $PbCl_2$, PbJ_2 ; PbJ_2 , CuJ und $CdCl_2$, $CdBr_2$

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

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Bodo Greiner

aus Rückers, Kreis Glatz

Referent: Prof. Dr. K. Jellinek

Korreferent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg

Tag der Promotion: 14. Februar 1933

1933

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1933

II 38500



Sonderdruck aus der „Zeitschrift für physikalische Chemie“.

Abteilung A. Band 165, Seite 97—120. 1933.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

B-ka GPG
D/G-878/57

Einleitung.

Über die Zusammensetzung der gasförmigen Phase bei reziproken Salzpaaren ist bisher nichts bekannt. Ebenso fehlen genauere Untersuchungen über die Dämpfe binärer Salzmischungen. KORDES und RAAZ¹⁾ haben bei Mischungen von geschmolzenem *NaCl* und *KCl* nach der Methode der Verdampfungsgeschwindigkeit nur die Gesamtdampfspannungen bestimmt. HACKSPILL und GRANDADAM²⁾ haben nach einer ungenauen Methode die Messung einiger Teildrucke von *NaCl* und *KCl* in provisorischer Weise versucht. Endlich haben JELLINEK und GOLUBOWSKI³⁾ Versuche zur Messung der Partialdrucke an *PbCl₂*, *PbBr₂*-Schmelzen angestellt.

Gegenstand vorliegender Arbeit soll nun der sein, die Zusammensetzung des Dampfes über geschmolzenen Salzmischungen möglichst genau zu untersuchen, sei es, dass in diesen Mischungen vier verschiedene Ionen vorkommen (reziproke Salzpaare, d. h. vier Salze) oder nur drei (zwei Salze).

Apparatur und Arbeitsweise.

Apparatur und Arbeitsweise waren ähnlich wie bei JELLINEK und ROSNER⁴⁾ bzw. RUDAT⁵⁾.

Der benutzte elektrische Ofen war 60 cm lang. Um den Temperaturabfall nach den Ofenenden hin teilweise auszugleichen, war die Heizspirale aus Chrom-

1) E. KORDES und F. RAAZ, Z. anorg. Ch. 181, 225. 1929. 2) L. HACKSPILL und R. GRANDADAM, Ann. Chim. et Physique 5, 218. 1926. 3) K. JELLINEK und A. GOLUBOWSKI, Z. physikal. Ch. (A) 147, 464. 1930. 4) K. JELLINEK und A. ROSNER, Z. physikal. Ch. (A) 143, 51. 1929. 5) K. JELLINEK und A. RUDAT, Z. physikal. Ch. (A) 143, 55. 1929.

nickeldraht derart gewickelt, dass ihre Windungszahl nach den Ofenenden hin zunahm. Die mittlere Ofenzone mit gleichmässiger Temperatur wurde dadurch bei 800° C etwa 25 cm, bei 1170° C etwa 15 cm lang. Die Länge der temperaturkonstanten Zone im Innenrohr (Verdampfungsrohr) war infolge der auftretenden Strömungen allerdings etwas geringer.

Die Temperaturen wurden mit einem zwischen Innenrohr und Heizrohr angebrachten *Pt-PtRh*-Thermoelement von Heraeus gemessen, das mehrmals mit dem Kochsalzschmelzpunkt (801° C) und dem Kupferschmelzpunkt (1084° C) geeicht wurde. Die Temperaturen waren bei 800° C auf $\pm 2^\circ$, bei 1170° C auf $\pm 5^\circ$ genau und konnten während der Versuche auf $\pm 2^\circ$ konstant gehalten werden.

Der als indifferentes Gas verwendete Stickstoff wurde beim Füllen des Gasometers durch erhitzte Kupferspäne von Sauerstoff befreit und dann nochmals beim Gebrauch über glühendes *Cu* geleitet. Ausserdem wurde er mit Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknet.

Das durch den elektrischen Ofen geströmte Gas wurde über Wasser in einem Messkolben aufgefangen und sein Volumen unter Berücksichtigung von Feuchtigkeit und Barometerstand auf Normalbedingungen reduziert.

Im Ofen befanden sich jeweils drei Schiffchen aus Pythagorasmasse mit der zu untersuchenden Mischung gefüllt. Die Änderung des Mischungsverhältnisses im mittleren Schiffchen war während der Versuche relativ gering, wie nach den Versuchen angestellte Analysen ergaben. Die Änderung ist am Ende der Tabellen angegeben, wurde aber beim Aufstellen der Kurven nicht berücksichtigt.

Eine Abhängigkeit der gemessenen Werte von den verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten wurde nur bei Versuchen mit *PbJ₂* und *CuJ* beobachtet. In diesen zwei Fällen wurden die gefundenen Dampfdruckwerte auf die Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert.

Für die Mischungen mit *PbCl₂*, *PbBr₂*; *PbJ₂*, *CuJ*; *CdCl₂* und *CdBr₂* wurden als Kondensationsrohre die bei JELLINEK und ROSNER¹⁾ beschriebenen Quarzrohre verwendet, die erst nach mehreren Versuchen von den Salzdämpfen so angegriffen waren, dass sie durch neue ersetzt werden mussten. Am stärksten war noch der Angriff durch *PbJ₂*. Bei den Alkalisalzen liessen sich diese Rohre jedoch nicht mehr verwenden. Wir benutzten daher für diese Mischungen Graphitrohre von 7 mm Durchmesser und 5 mm lichter Weite, die in ausgezeichneter Ausführung von den Siemens-Plania-Werken, Berlin-Lichterfelde, hergestellt werden.

Sie wurden durch ein Führungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas in den Ofen eingeführt. Der Gummischlauch, der die Verbindung des Graphitrohres zur Messvorrichtung des indifferenten Gases herstellt, diente gleichzeitig als Verschluss des Führungsrohres.

Die Graphitrohre waren nicht absolut gasdicht. Doch sind die während der Versuche durch die Rohrwandungen diffundierenden Gasmengen kaum messbar.

Infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Graphits erwies es sich als zweckmässig, um ein Anbrennen der Gummistopfen zu verhindern, das Führungsrohr und damit ein Ende des Kohlerohres zu kühlen. Die Kühlung wurde durch eine von Wasser durchflossene Spirale aus Bleirohr bewirkt.

¹⁾ K. JELLINEK und A. ROSNER, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 51. 1928.

Um festzustellen, wie gross die Substanzmengen sind, die allein durch Diffusion in das Kondensationsrohr gelangen, machten wir auch einen Versuch mit reinem $PbCl_2$, bei dem wir den Stickstoff überhaupt nicht strömen liessen. Es ergab sich, dass nach 45 Minuten bei $760^\circ C$ 12.9 mg $PbCl_2$ in das Kondensationsrohr gelangt waren. In der Hauptsache dürfte dabei das $PbCl_2$ jedoch nur durch Wirbel in das Kondensationsrohr gekommen sein, da, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, die durch reine Diffusion überführten $PbCl_2$ -Mengen etwa in der Grössenordnung von 1 mg liegen. Bei strömendem Stickstoff treten derartige Wirbel sicherlich nicht auf, weil in diesem Falle eine erhebliche Abhängigkeit der gemessenen Dampfdrucke von der Versuchsdauer feststellbar sein müsste.

Wir versuchten trotzdem vorsichtshalber, diese Fehlerquelle dadurch auszuschalten, dass wir die Mündung der Kondensationsrohre mit Asbestwolle lose verstopften. Doch erwies sich das als überflüssig, da die so gewonnenen Werte mit den ohne diese Vorsichtsmassregel gemessenen übereinstimmten. Auch verschmierte sich die Asbestwolle leicht mit Kondensat und war nicht immer wieder leicht aus dem Rohr zu entfernen.

Über die Fehlermöglichkeiten bei den Messungen sei noch folgendes gesagt. Die Hauptfehlerquelle ist die Inkonstanz der Temperatur. Diese machte sich jedoch nur bei der Berechnung der Dampfdrucke und der Aktivitäten in Mischungen mit zwei Salzpaaren bemerkbar. Auf die prozentuale Zusammensetzung der Dämpfe des reziproken Salzpaars hat die Temperatur einen viel kleineren Einfluss. Sonstige Fehler sind noch Ungenauigkeiten in der Analyse (soweit nichts anderes vermerkt ist 0.3%) und in der Zusammensetzung der Mischung (0.3%), Eindringen von Sauerstoff in das Innenrohr des Ofens beim Einführen der Kondensationsrohre, nicht völlige Sättigung des Stickstoffes mit den Salzdämpfen und Eindringen von Substanz in das Kondensationsrohr ohne Mitführung durch N_2 , sei es durch eigene Diffusion, durch Wirbel im Stickstoff oder Verspritzen der Mischung in den Schiffchen.

Das reziproke Salzpaar $NaCl, KJ$.

Als Substanzen wurden analysenreine Präparate von Merck verwendet.

Das Kondensat wurde mit heissem Wasser aus den Kohlerohren herausgelöst, die Lösung von Kohlepartikelchen abfiltriert und auf 100 cm^3 verdünnt.

In 25 cm^3 wurde mit Silbernitrat die Summe $Cl+J$ nach MOHR titriert. Weitere 25 cm^3 wurden zur Jodbestimmung in einem kleinen Schütteltrichter mit Ammon-

persulfat versetzt und das nach einiger Zeit ausgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff mehrmals ausgeschüttelt. Zur Entfernung der anhaftenden wässrigen Lösung, die noch Ammonpersulfat enthält, wurde der Schwefelkohlenstoff mit Wasser mehrmals gewaschen. Dann wurde die violette Jodlösung mit Thiosulfat bis zum Verschwinden der Färbung titriert. Da es hierbei nötig ist, die Lösung stark zu schütteln, nahmen wir die Titration in einer Flasche mit Glasstopfen vor. Diese Jodbestimmung gibt bei einiger Übung recht gute Resultate, wie nachstehende Probeanalysen zeigen.

Probeanalysen.

Vorhanden.		Gefunden.
104.3 mg	$Cl_2 + 96.45 \text{ mg } J_2$	96.73 mg J_2
60.8 „	$Cl_2 + 91.2 \text{ „ } J_2$	91.3 „ J_2 .

In weiteren 45 cm³ wurden die Jodide durch Eindampfen mit HCl und Chlorwasser in Chloride verwandelt und so die Summe $Na + K$ gefunden. Das K wurde in üblicher Weise als Perchlorat bestimmt.

Sinngemäß wurden so auch die Analysen der binären Gemische $NaCl$, KCl ; NaJ , KJ ; $NaCl$, NaJ und KCl , KJ vorgenommen.

Der in Millimeter Hg ausgedrückte Partialdampfdruck wurde bei Mischungen mit zwei Salzen errechnet aus:

$$p_{A \text{ mm } Hg} = \frac{b_{\text{mm } Hg} \cdot \text{Mol } A}{\text{Mol } N_2 + \text{Mol } A + \text{Mol } B}$$

b ist der jeweils herrschende Luftdruck, der an einem Quecksilberbarometer abgelesen wurde. A und B sind die beiden Mischungskomponenten.

Um nach $a = \frac{p}{p_0}$ die Aktivität der Mischungskomponente bei Mischungen mit zwei Salzen errechnen zu können, bestimmten wir auch die Dampfdrucke der reinen Stoffe.

Versuchsergebnisse.

Bei einem reziproken Salzpaar wie $NaCl$, KJ ist es zweckmässig, die Zusammensetzung der Schmelze und die des Dampfes in der folgenden Weise auszudrücken. Man gibt für jedes Kation seine Atomprocente von der Summe der Kationen = 100 an und ebenso für jedes Anion seine Atomprocente von der Summe der Anionen = 100. Man tut dies sowohl für die Schmelze als für den Dampf. Man kann sich nun einen ersten Überblick über die Systematik der Versuche an Hand von Fig. 1 verschaffen. Man trägt in ein Quadrat die Zusammensetzung der Schmelze ein, in dem die Abszissen die Atomprocente K und die Ordinaten die Atomprocente J bedeuten. Die vier Quadratkanten repräsentieren dann die Schmelzen aus den vier reinen Salzen,

die vier Quadratseiten die Schmelzen aus zwei Salzpaaren mit einem gemeinsamen Ion, also $NaCl, KCl$; $NaCl, NaJ$; KCl, KJ und NaJ, KJ . Ein Punkt im Innern des Quadrates bedeutet eine Mischung aus vier Salzpaaren, z. B. der Mittelpunkt des Quadrates 50 Atomproz. Na , 50 Atomproz. K , 50 Atomproz. Cl und 50 Atomproz. J . Man kann nun zu jedem Punkt, der eine Schmelze bestimmter Zusammensetzung bedeutet, die Atomprozente K und Atomprozente J im Dampf, wie sie experimentell bestimmt wurden, hinzuschreiben. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, wurden die vier Quadratecken, vier Quadratseiten und

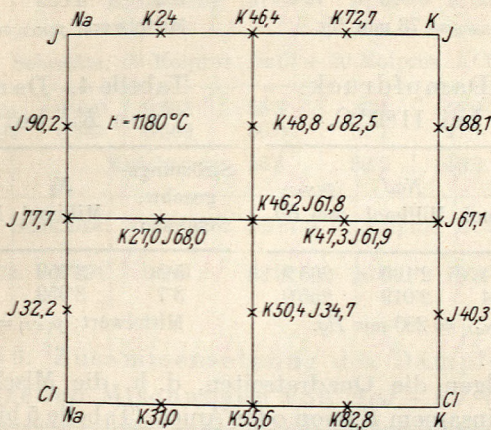


Fig. 1. Zusammensetzung des Dampfes über dem reziproken Salzpaar $NaCl, KJ$ bei $t = 1180^\circ C$. Es bedeutet die Quadratseite 100 Atomprozente, die Kreuze geben die Zusammensetzung der Schmelze, die beigefügten Zahlen die Zusammensetzung des Dampfes in Atomprozenten.

die beiden Seitenhalbierenden auf die Dampfzusammensetzung untersucht.

Auf Grund der vorliegenden Daten lassen sich die einzelnen Molzahlen der vier Salze im Dampf nicht angeben. Wir müssen uns daher vorläufig bei Gegenwart von vier Ionen mit den Atombrüchen der Ionen im Dampf begnügen, können dagegen bei Anwesenheit von drei Ionen (zwei Salze mit gemeinsamen Ion) ohne weiteres die Molenbrüche der Salze in der Schmelze und im Dampf angeben.

Wir beginnen mit der Untersuchung der Quadratecken von Fig. 1. Es sind dies die reinen Salze, die sowohl im Dampf, als in der Schmelze 100 Atomproz. des Anions und Kations aufweisen. Es sind also nur die Dampfdrucke zu bestimmen (Tabelle 1 bis 4). Die gefundenen

Werte stimmen mit den von v. WARTENBERG und ALBRECHT¹⁾ gemessenen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 1. Dampfdruck
von *NaCl* bei 1180° C.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	NaCl Millimol	p _(NaCl) mm Hg
5·8	8·131	0·859	73·4
3·6	8·131	0·846	72·4
Mittelwert: p _(NaCl) = 73 mm Hg.			

Tabelle 2. Dampfdruck
von *KCl* bei 1180° C.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	KCl Millimol	p _(KCl) mm Hg
5·4	4·033	0·663	107·6
3·2	4·033	0·646	105·3
Mittelwert: p _(KCl) = 106 mm Hg.			

Tabelle 3. Dampfdruck
von *NaJ* bei 1180° C.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	NaJ Millimol	p _(NaJ) mm Hg
6·0	4·074	2·160	265·9
4·2	4·074	2·019	255·0
Mittelwert: p _(NaJ) = 260 mm Hg.			

Tabelle 4. Dampfdruck
von *KJ* bei 1180° C.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	KJ Millimol	p _(KJ) mm Hg
5·0	3·959	1·784	232·3
3·7	3·959	1·754	229·8
Mittelwert: p _(KJ) = 231 mm Hg.			

Sodann folgen die Quadratseiten, d. h. die Mischungen zweier Salze mit gemeinsamem Kation oder Anion (Tabelle 5 bis 8). Zunächst erkennt man, dass die binären Salzmischungen praktisch dem RAOULTschen Gesetz der idealen Mischungen gehorchen, d. h., dass die Aktivität a_1 der Salzkomponente 1, d. h. $\frac{p_1}{p_{10}} = N_1$ ist, wo p_1 den Partialdruck der Komponente 1 über der Mischung und p_{10} über der reinen Komponente bedeuten soll und N_1 ihr Molenbruch in flüssigem Zustand ist. Das Analoge gilt für die Komponente 2. Für den Molenbruch N'_1 der Komponente 1 im Dampf muss dann gelten:

$$N'_1 = N_1 \cdot \frac{p_{10}}{p_1 + p_2}, \quad (1)$$

wo p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Komponenten sind. Die Richtigkeit leuchtet ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, dass $N_1 = \frac{p_1}{p_{10}}$ ist und der Dampf das ideale Gasgesetz befolgt. Bei $p_{10} > p_1 + p_2$ ist also N'_1 grösser als N_1 und bei $p_{10} < p_1 + p_2$ kleiner als N_1 .

¹⁾ v. WARTENBERG und ALBRECHT, Z. Elektrochem. **27**, 162. 1921.

Tabelle 5. Zusammensetzung des Dampfes über geschmolzenen Mischungen von $NaCl + KCl$ bei $1180^{\circ}C$.

Strömungs- geschw. cm^3/sec	N_2 Milli- mol	$NaCl$ Milli- mol	KCl Milli- mol	Molproz. KCl im Dampf	$p_{(NaCl)}$ mm Hg	$p_{(KCl)}$ mm Hg	$a_{(NaCl)}$	$a_{(KCl)}$
Schmelze: 75 Molproz. $NaCl$ + 25 Molproz. KCl .								
5·8	8·109	0·665	0·309	31·8	56·1	26·1	0·76	0·25
4·2	8·109	0·691	0·301	30·2	58·2	26·0	0·79	0·24
Mittelwerte:				31·0	57·1	26·0	0·77	0·25
Schmelze: 50 Molproz. $NaCl$ + 50 Molproz. KCl .								
5·8	8·224	0·430	0·533	55·3	36·4	45·0	0·49	0·43
4·4	8·224	0·441	0·569	56·0	37·1	47·7	0·51	0·45
Mittelwerte:				55·6	36·7	46·3	0·50	0·44
Schmelze: 25 Molproz. $NaCl$ + 75 Molproz. KCl .								
6·2	8·175	0·191	0·924	82·8	20·3	76·3	0·28	0·72

Tabelle 6. Zusammensetzung des Dampfes über geschmolzenen Mischungen von $NaJ + KJ$ bei $1180^{\circ}C$.

Strömungs- geschw. cm^3/sec	N_2 Milli- mol	NaJ Milli- mol	KJ Milli- mol	Molproz. KJ im Dampf	$p_{(NaJ)}$ mm Hg	$p_{(KJ)}$ mm Hg	$a_{(NaJ)}$	$a_{(KJ)}$
Schmelze: 75 Molproz. NaJ + 25 Molproz. KJ .								
5·4	4·038	1·493	0·484	24·4	189·4	61·3	0·74	0·26
3·8	4·038	1·479	0·466	23·9	188·7	59·4	0·73	0·26
Mittelwerte:				24·2	189·1	60·3	0·74	0·26
Schmelze: 50 Molproz. NaJ + 50 Molproz. KJ .								
5·0	3·999	1·035	0·895	46·3	131·7	114·0	0·51	0·49
4·3	3·999	1·063	0·923	46·4	134·1	116·3	0·52	0·50
Mittelwerte:				46·3	132·9	115·1	0·51	0·50
Schmelze: 25 Molproz. NaJ + 75 Molproz. KJ .								
6·4	4·023	0·512	1·371	72·8	65·9	176·4	0·26	0·76
3·8	4·023	0·531	1·400	72·6	67·8	178·8	0·26	0·77
Mittelwerte:				72·7	66·8	177·6	0·26	0·76

Tabelle 7. Zusammensetzung des Dampfes über geschmolzenen Mischungen von $NaCl + NaJ$ bei $1180^{\circ}C$.

Strömungs- geschw. cm^3/sec	N_2 Milli- mol	$NaCl$ Milli- mol	NaJ Milli- mol	Molproz. NaJ im Dampf	$p_{(NaCl)}$ mm Hg	$p_{(NaJ)}$ mm Hg	$\alpha_{(NaCl)}$	$\alpha_{(NaJ)}$	
Schmelze: 75 Molproz. $NaCl$ + 25 Molproz. NaJ .									
4.9	8.046	0.710	0.791	52.7	56.5	63.0	0.77	0.24	
3.2	8.046	0.721	0.773	51.7	57.5	61.5	0.78	0.23	
				Mittelwerte:	52.2	57.0	62.2	0.77	0.24
Schmelze: 50 Molproz. $NaCl$ + 50 Molproz. NaJ .									
5.7	4.006	0.270	0.955	78.0	39.1	138.2	0.53	0.52	
3.8	4.006	0.283	0.969	77.4	40.5	139.5	0.54	0.53	
				Mittelwerte:	77.7	39.8	138.9	0.53	0.52
Schmelze: 25 Molproz. $NaCl$ + 75 Molproz. NaJ .									
4.8	4.041	0.148	1.461	91.1	20.1	197.4	0.28	0.75	
3.7	4.041	0.173	1.413	89.3	24.5	190.7	0.33	0.73	
				Mittelwerte:	90.2	22.2	194.0	0.30	0.74

Tabelle 8. Zusammensetzung des Dampfes über geschmolzenen Mischungen von $KCl + KJ$ bei $1180^{\circ}C$.

Strömungs- geschw. cm^3/sec	N_2 Milli- mol	KCl Milli- mol	KJ Milli- mol	Molproz. K im Dampf	$p_{(KCl)}$ mm Hg	$p_{(KJ)}$ mm Hg	$\alpha_{(KCl)}$	$\alpha_{(KJ)}$	
Schmelze: 75 Molproz. KCl + 25 Molproz. KJ .									
5.4	4.015	0.519	0.351	40.3	80.8	54.5	0.76	0.24	
Schmelze: 50 Molproz. KCl + 50 Molproz. KJ .									
5.2	4.033	0.391	0.815	67.7	57.0	118.6	0.53	0.51	
3.8	4.033	0.392	0.795	66.9	57.2	116.2	0.54	0.50	
				Mittelwerte:	67.1	57.1	117.2	0.53	0.50
Schmelze: 25 Molproz. KCl + 75 Molproz. KJ .									
6.7	4.013	0.167	1.235	88.1	23.4	172.9	0.22	0.75	
4.1	4.013	0.170	1.227	88.1	23.8	171.8	0.22	0.74	
				Mittelwerte:	88.1	23.6	172.3	0.22	0.75

KORDES und RAAZ (loc. cit.) schliessen für die Dämpfe von $NaCl + KCl$ aus ihren Siedekurven, dass Dampf und Schmelze bei diesem System annähernd gleich zusammengesetzt sind, was mit unseren Beobachtungen ziemlich übereinstimmt.

Sehr interessant sind nun die Ergebnisse (Tabelle 9) für die beiden Seitenhalbierenden von Fig. 1, d. h. für das reziproke Salzpaar (Fig. 2 und 3). Sowohl, wenn man 50 Atomproz. *Na* und 50 Atomproz. *K* festhält und die Atomprozente der Anionen variiert, als wenn man 50 Atomproz. *Cl* und 50 Atomproz. *J* festhält und die Atomprozente der Kationen variiert, ändert sich der gesamte Druck linear. In Fig. 2 geht der Atombruch *K* im Dampf von dem durch die ideale Schmelze (50 Molproz. *NaCl*, 50 Molproz. *KCl*) geforderten Wert annähernd linear zu dem der idealen Schmelze (50 Molproz. *NaJ*, 50 Molproz. *KJ*). Ebenso steigt der Atombruch *K* in Fig. 3 von 0 (50 Molproz. *NaCl*,

Tabelle 9. Zusammensetzung des Dampfes über dem reziproken Salzpaar *NaCl*, *KJ* bei 1180° C.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	Gesamt- kondens. Millimol	<i>K</i> Atomproz. von <i>K</i> + <i>Na</i> = 100	<i>J</i> Atomproz. von <i>Cl</i> + <i>J</i> = 100	Gesamt- dampfdruck mm Hg
Schmelze: 50 Atomproz. <i>Na</i> + 50 Atomproz. <i>K</i> und 50 Atomproz. <i>Cl</i> + 50 Atomproz. <i>J</i> .					
5·8	7·962	2·391	—	62·7	173·5
5·7	7·880	2·320	45·5	63·8	169·5
3·6	7·880	2·425	46·6	60·7	175·5
3·0	7·962	2·382	46·5	60·0	172·1
Mittelwerte:			46·2	61·8	172·6
Schmelze: 50 Atomproz. <i>Na</i> + 50 Atomproz. <i>K</i> und 75 Atomproz. <i>Cl</i> + 25 Atomproz. <i>J</i> .					
5·1	7·900	1·541	49·6	34·6	121·9
3·8	7·900	1·458	51·3	34·8	116·4
Mittelwerte:			50·4	34·7	114·1
Schmelze: 50 Atomproz. <i>Na</i> + 50 Atomproz. <i>K</i> und 25 Atomproz. <i>Cl</i> + 75 Atomproz. <i>J</i> .					
5·3	7·971	3·232	49·8	82·4	217
2·8	7·971	3·079	47·8	82·5	210
Mittelwerte:			48·8	82·5	213
Schmelze: 25 Atomproz. <i>Na</i> + 75 Atomproz. <i>K</i> und 50 Atomproz. <i>Cl</i> + 50 Atomproz. <i>J</i> .					
6·3	7·980	2·408	74·7	60·8	174·8
4·0	7·980	2·386	74·0	63·0	173·6
Mittelwerte:			74·3	61·9	174·2
Schmelze: 75 Atomproz. <i>Na</i> + 25 Atomproz. <i>K</i> und 50 Atomproz. <i>Cl</i> + 50 Atomproz. <i>J</i> .					
5·8	8·100	2·201	27·0	68·0	180·7

Während der Versuche erhöhte sich die Konzentration des *Cl* in der Schmelze um durchschnittlich 2%, die des *Na* blieb annähernd konstant.

50 Molproz. NaJ) linear bis 100 (50 Molproz. KCl , 50 Molproz. KJ) an. Praktisch sind also nach Fig. 2 und 3 die Atombrüche Na und K in der Schmelze und im Dampf nahezu gleich, unabhängig davon, welches die Zusammensetzung der Anionenmischungen ist.

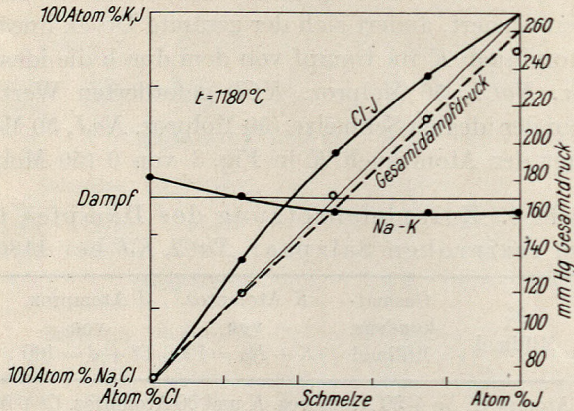


Fig. 2. 50 Atomproz. K + 50 Atomproz. Na in der Schmelze.

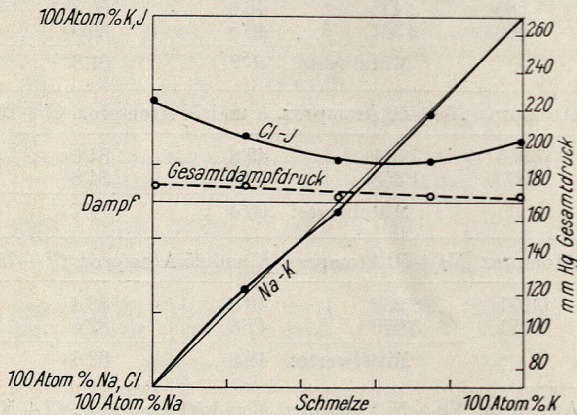


Fig. 3. 50 Atomproz. Cl + 50 Atomproz. J in der Schmelze.

Analoges gilt aber nicht für die Atombrüche der Anionen. Sowohl bei Konstanz der Kationenmischung und Variation der Anionen in der Schmelze (Fig. 2), als bei Konstanz der Anionenmischung und Variation der Kationen in der Schmelze (Fig. 3) sind stets die Atombrüche der Anionen in der Schmelze und im Dampf verschieden, und zwar sind die Atomprozente J im Dampf stets grösser als in der Schmelze.

Die Kurve der Atomprozent J in Fig. 2 läuft von 0 bis 100 stets oberhalb der Quadratdiagonalen und in Fig. 3 läuft sie von dem durch die ideale Schmelze (50 Molproz. $NaCl$, 50 Molproz. NaJ) geforderten Wert zu dem durch die ideale Schmelze (50 Molproz. KCl , 50 Molproz. KJ) geforderten Wert stets oberhalb der Ordinaten von 50%.

Weitere Gesetzmässigkeiten werden sich erst erkennen lassen, wenn die Partialdrucke der vier einzelnen Salze im Dampf ermittelbar sein werden.

$PbCl_2$, $PbBr_2$.

Das verwendete $PbCl_2$ wurde aus $Pb(NO_3)_2$ durch Fällen mit $NaCl$ hergestellt und in HCl -haltigem Wasser umkristallisiert. $PbBr_2$ erhielten wir durch Fällen von $Pb(NO_3)_2$ mit KBr und Umkristallisieren in HBr -haltigem Wasser. Die Substanzen wurden zur Vermeidung der Hydrolyse im Vakuum getrocknet und waren auf 99.7% rein.

Das Kondensat wurde im Quarzrohr gewogen, dann mit heisser Natronlauge herausgelöst und analysiert. Und zwar wurde die mit HNO_3 und Methylorange als Indicator neutralisierte Lösung mit Ammonpersulfat versetzt und das ausgeschiedene Br_2 durch einen Luftstrom in die Vorlage mit KJ -Lösung hinübergetrieben. Die Bromlösung wurde dabei durch ein Wasserbad auf 85° C erwärmt.

Das Austreiben des Br_2 dauerte etwa 2 1/2 Stunden. Das in den Vorlagen ausgeschiedene Jod wurde mit 1/10 norm. Thiosulfatlösung titriert. Diese Methode erwies sich als genügend genau. Probeanalysen ergaben folgendes Resultat:

Probeanalysen.

Vorhanden.	Gefunden.
176.9 mg $PbCl_2$ + 173.0 mg $PbBr_2$	171.9 mg $PbBr_2$
186.8 .. $PbCl_2$ + 111.8 .. $PbBr_2$	112.0 .. $PbBr_2$
132.3 .. $PbCl_2$ + 212.6 .. $PbBr_2$	211.8 .. $PbBr_2$

Ein blinder Versuch nur mit $PbCl_2$ ergab eine schwache Jodausscheidung, die bei der Titration weniger als einen Tropfen 1/10 norm. Thiosulfatlösung verbrauchte.

Versuchsergebnisse.

Die Werte für die Dampfdrucke der reinen Stoffe sind aus Tabelle 10 und 11 ersichtlich. Sie liegen etwas höher, als die von v. WARTENBERG und O. BOSSE¹⁾ gefundenen.

¹⁾ v. WARTENBERG und O. BOSSE, Z. Elektrochem. 28, 384. 1922.

Tabelle 10. Dampfdruck
von $PbCl_2$ bei $770^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	PbCl ₂ Millimol	p _(PbCl₂) mm Hg
2.6	4.105	0.610	100.0
1.5	4.105	0.635	103.7
1.1	4.128	0.609	100.0

Mittelwert: $p_{(PbCl_2)} = 101$ mm Hg.Tabelle 11. Dampfdruck
von $PbBr_2$ bei $770^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	PbBr ₂ Millimol	p _(PbBr₂) mm Hg
2.0	4.068	0.980	145.7
1.9	4.068	0.994	147.3
1.1	4.017	0.992	146.4
1.0	4.017	0.948	141.4

Mittelwert: $p_{(PbBr_2)} = 145$ mm Hg.

Die Werte für die binären Mischungen von $PbCl_2$, $PbBr_2$ finden sich in der Tabelle 12 (Fig. 4).

JELLINEK und GOLUBOWSKI (loc. cit.) hatten ebenfalls bereits die Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ zwischen 660° und $780^\circ C$ als erstes Beispiel für die Partialdruckmessungen von Schmelzen zweier Salze mit einem gemeinsamen Ion untersucht. Die Apparatur und Arbeitsweise ist unterdessen vervollkommen worden. So erklärt es sich, dass bei dieser ersten vorläufigen Untersuchung das RAOULTSche Gesetz der idealen Lösungen bei $PbCl_2$, $PbBr_2$ bestätigt wurde, während bei der verfeinerten Arbeitsweise nunmehr nach Fig. 4 deutliche Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz zu erkennen sind.

Fig. 4. Scheinbare Aktivität von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ in ihren geschmolzenen Mischungen.

von $PbCl_2$, $PbBr_2$ von E. J. SALSTROM und J. H. HILDEBRAND¹⁾ zwischen 438° und $584^\circ C$ gemessen worden. Sie bauten eine galvanische Kette, deren eine Elektrode geschmolzenes Pb , deren andere Kohle war, an der Bromgas vorbeigeführt wurde. Als Elektrolyt diente entweder reines geschmolzenes $PbBr_2$ oder eine Schmelze von $PbBr_2$ mit $PbCl_2$ gemischt. Unter der Voraussetzung, dass in der Kette allein die

¹⁾ E. S. SALSTROM und J. H. HILDEBRAND, J. Am. chem. Soc. **52**, 4641. 1930.

Reaktion $Pb + Br_2 = PbBr_2$ elektromotorisch, und zwar reversibel wirksam ist, gilt, wenn wir mit E_0 und E die EMK in Volt bei der Bildung des geschmolzenen $PbBr_2$ aus geschmolzenem $Pb + Br_2$ von 1 Atm., einmal im reinen Zustand, das andere Mal mit $PbCl_2$ gemischt, und die Änderungen der freien Energien des Systems bei der Bildung von 1 Mol $PbBr_2$ mit ΔF_2^0 und ΔF_2 , endlich die Aktivitäten von $PbBr_2$ im reinen Zustand mit 1 und im gemischten mit a_2 bezeichnen:

$$RT \ln a_2 = 4571 T \log a_2 = \Delta F_2 - \Delta F_2^0 = -23075 (E - E_0).$$

Es fanden nun HILDEBRAND und SALSTROM bei $550^\circ C$ die folgenden Werte:

N_2	a_2
1'000	1'000
0'800	0'676
0'600	0'428
0'500	0'326
0'450	0'259

Diese Werte wurden graphisch für $N_2 = 0'300$ auf $a_2 = 0'13$ und für $N_2 = 0'10$ auf $0'02$ extrapoliert.

Mittels der Gleichung¹⁾:

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

haben wir nun durch graphische Integration die Werte der Aktivität a_1 für $PbCl_2$ ermittelt. Es ergab sich:

N_1	a_1
0'9	0'81
0'7	0'54
0'5	0'29
0'2	0'074

Vergleicht man nun unsere Daten, die sich auf $770^\circ C$ beziehen, mit den Daten von HILDEBRAND und SALSTROM durch Zeichnung der Aktivitätskurven ($550^\circ C$), so ist zunächst zu beachten, dass die Temperatur die Aktivitäten, nach vorhandenen Beispielen zu schliessen, nur wenig beeinflussen dürfte. Die Partien der beiden Aktivitätskurven in der Nähe von N_1 bzw. $N_2 = 1$ stimmen in beiden Versuchsreihen etwa derart überein, dass sie unterhalb der Diagonalen verlaufen und ihre Neigung gegen die Abszissenachse die trigonometrische Tangente 2 aufweist. Dies ist auch zu erwarten²⁾. Es ist anzunehmen,

¹⁾ JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 546. ²⁾ Siehe K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV, S. 577.

dass die Salze in ihren Schmelzen fast völlig dissoziiert sein werden. Für den Dampf von $PbCl_2$ wird gelten:

$$p_{PbCl_2} = K \cdot p_{Pb^{..}} \cdot p_{Cl'}^2.$$

Der Dampf der Pb -Ionen $p_{Pb^{..}, 0}$ des reinen $PbCl_2$ wird durch Zusatz von etwas $PbBr_2$ kaum vermindert werden, wohl aber der der Cl' . Es wird gelten nach RAOULT:

$$p_{Cl'} = p_{Cl', 0} \cdot N_1,$$

wo $p_{Cl', 0}$ sich auf reines $PbCl_2$ bezieht und N_1 sowohl der Molenbruch des $PbCl_2$ als auch der Anionenbruch $\frac{n_{Cl'}}{n_{Cl'} + n_{Br'}}$ in der Schmelze ist.

Es wird gelten für reines $PbCl_2$:

$$p_{PbCl_2, 0} = K \cdot p_{Pb^{..}, 0} \cdot p_{Cl', 0}^2,$$

und für solches mit etwas $PbBr_2$:

$$\begin{aligned} p_{PbCl_2} &= K \cdot p_{Pb^{..}, 0} \cdot p_{Cl', 0}^2 \cdot N_1^2 = p_{PbCl_2, 0} \cdot N_1^2 \text{ bzw. } a_{PbCl_2} \\ &= N_1^2 \text{ und analog } a_{PbBr_2} = N_2^2. \end{aligned}$$

Weiter ergibt sich

$$\frac{d a_{PbCl_2}}{d N_1} = 2 N_1 = 2 \quad \text{und} \quad \frac{d a_{PbBr_2}}{d N_2} = 2 N_2 = 2$$

in der Nähe von $N_1 = 1$ und von $N_2 = 1$. In der Tat zeigen in Fig. 4 die Tangenten der Aktivitätskurven in der Gegend von $N_1 = 1$ und $N_2 = 1$ auf dem Schnittpunkt $N_1 = N_2 = 1/2$ mit der Abszissenachse. Im weiteren Kurvenverlauf treten aber beträchtliche Abweichungen zwischen den Aktivitätskurven beider Versuchsreihen auf.

Wir können nun die Kurven von Fig. 4 thermodynamisch auf ihre Übereinstimmung unter sich prüfen. Es muss gelten:

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

Die Integrationen wurden wieder graphisch vorgenommen. Der Index 1 bezieht sich auf $PbCl_2$, der Index 2 auf $PbBr_2$. Es ergibt sich:

$PbCl_2$			$PbBr_2$		
N_1'	N_1	$-\int_{N_1'}^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \log \left(\frac{a_1}{N_1} \right)$	N_2	N_2'	$\log \left(\frac{a_2}{N_2} \right) - \log \left(\frac{a_2'}{N_2'} \right)$
0.11	0.303	+ 0.016	0.697	0.89	- 0.0205
0.11	0.50	+ 0.063	0.495	0.89	+ 0.0078
0.11	0.705	+ 0.141	0.295	0.89	- 0.1385
0.11	0.91	+ 0.494	0.09	0.89	- 0.3798
0.50	0.70	+ 0.025	0.09	0.295	+ 0.06

Wie man hieraus erkennt, wird die thermodynamisch strenge Gleichung durch die Aktivitätskurven von Fig. 4 nicht befriedigt. Woher kommt nun diese Unstimmigkeit? Die durch eine bestimmte Menge N_2 mitgeführten Bruttomengen $PbCl_2$ und $PbBr_2$ nach Tabelle 12 sind

Tabelle 12. Zusammensetzung des Dampfes über geschmolzenen Mischungen von $PbCl_2 + PbBr_2$ bei $770^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N_2 Milli- mol	$PbCl_2$ Milli- mol	$PbBr_2$ Milli- mol	Molproz. $PbCl_2$ im Dampf	$p_{(PbCl_2)}$	$p_{(PbBr_2)}$	$\alpha_{(PbCl_2)}$	$\alpha_{(PbBr_2)}$
Schmelze: 90 Molproz. $PbCl_2$ + 10 Molproz. $PbBr_2$.								
3.0	8.003	0.989	0.095	91.1	81.9	6.23	0.81	0.05
2.7	8.152	1.043	0.103	91.3	86.4	8.53	0.85	0.06
2.4	8.152	1.020	0.122	89.4	84.5	10.1	0.85	0.07
2.2	8.003	1.040	0.102	91.2	84.2	8.48	0.85	0.06
2.2	8.235	1.031	0.125	89.5	85.4	10.3	0.84	0.07
1.7	8.235	1.040	0.130	89.2	86.0	10.7	0.85	0.07
1.1	8.018	0.976	0.087	91.8	81.4	7.12	0.81	0.05
Mittelwerte:				90.5	84.3	8.77	0.84	0.06
Schmelze: 70 Molproz. $PbCl_2$ + 30 Molproz. $PbBr_2$.								
3.3	8.049	0.922	0.432	68.1	74.6	34.9	0.74	0.24
1.6	8.075	0.891	0.440	66.8	70.4	34.0	0.70	0.24
1.4	8.075	0.914	0.406	69.2	72.3	32.1	0.72	0.22
1.4	8.049	0.852	0.353	70.7	70.0	29.1	0.69	0.20
1.1	8.119	0.918	0.430	68.1	74.3	34.8	0.74	0.24
Mittelwerte:				68.5	72.1	31.0	0.72	0.23
Schmelze: 50 Molproz. $PbCl_2$ + 50 Molproz. $PbBr_2$.								
2.4	4.036	0.385	0.402	48.8	60.9	63.5	0.60	0.43
2.2	4.036	0.380	0.418	47.7	60.0	66.0	0.59	0.45
1.6	7.998	0.763	0.895	45.9	59.7	70.0	0.59	0.47
1.5	8.175	0.740	0.849	46.6	58.6	67.2	0.58	0.46
Mittelwerte:				47.2	59.8	66.7	0.59	0.45
Schmelze: 30 Molproz. $PbCl_2$ + 70 Molproz. $PbBr_2$.								
1.8	8.075	0.519	1.174	33.0	40.3	91.7	0.40	0.63
1.8	8.075	0.487	1.174	29.3	38.1	92.0	0.38	0.63
1.8	8.074	0.524	1.163	31.1	40.8	88.5	0.40	0.62
1.7	8.074	0.534	1.213	30.5	41.5	94.3	0.41	0.65
Mittelwerte:				30.9	40.1	91.6	0.40	0.63
Schmelze: 10 Molproz. $PbCl_2$ + 90 Molproz. $PbBr_2$.								
1.8	8.104	0.246	1.565	13.6	19.0	120.9	0.18	0.83
1.8	8.104	0.246	1.595	13.3	16.1	124.6	0.16	0.86
Mittelwerte:				13.4	17.5	122.7	0.17	0.85

Während der Versuche nahm die Konzentration des $PbCl_2$ in der Schmelze um durchschnittlich 1.5% zu.

zweifelloos richtig beobachtet. Wenn nun die Aktivitäten von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ gleich den Quotienten ihrer Partialdrucke und ihrer Dampfdrucke im reinen Zustand gesetzt werden, so liegt die Annahme zugrunde, dass die Dämpfe den idealen Gasgesetzen gehorchen. Man wird deren Gültigkeit bei den kleinen Drucken und hohen Temperaturen nicht bezweifeln. Es bleibt dann nur die Annahme übrig, dass die Dämpfe nicht allein aus $PbCl_2$ und $PbBr_2$ bestehen, sondern, dass im Dampf auch Verbindungen zwischen diesen beiden Molekülgattungen, z. B. $PbCl_2 \cdot PbBr_2$, auftreten¹⁾.

Es wurden daher versuchsweise die von HILDEBRAND und SALSTROM gemessenen Aktivitäten, die auch bei Bildung von Verbindungen in der Schmelze oder dem Dampf richtig sind, falls nur die Kette reversibel arbeitet, zugrunde gelegt und aus ihnen und den Dampfdrucken von reinem $PbCl_2$ und $PbBr_2$ die Partialdrucke über den Schmelzen berechnet. Es lassen sich dann auch die Partialdrucke einer Verbindung $PbCl_2 \cdot PbBr_2$ errechnen und es lässt sich das Massenwirkungsgesetz auf die Reaktion $PbCl_2 + PbBr_2 \rightleftharpoons PbCl_2 \cdot PbBr_2$ wie folgt anwenden:

$$\text{Im Dampf übergegangen: } \begin{cases} n = \text{Mole } N_2 & A = \text{Brutto-Mole } PbCl_2 \text{ im Kondensat} \\ x = \text{Mole } PbCl_2 & B = \text{Brutto-Mole } PbBr_2 \text{ im Kondensat} \\ y = \text{Mole } PbBr_2 \\ z = \text{Mole } PbCl_2 \cdot PbBr_2 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} x + z &= A & \frac{x}{y} &= \frac{p_{PbCl_2}}{p_{PbBr_2}} = C; & x &= Cy. \\ y + z &= B \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r} Cy + z = A \\ y + z = B \\ \hline y \cdot (C - 1) = A - B \end{array}$$

$$y = \frac{A - B}{C - 1}; \quad x = \frac{C(A - B)}{C - 1}$$

$$z = A - x = A - \frac{C(A - B)}{C - 1} = \frac{AC - A - CA + CB}{C - 1}; \quad z = \frac{BC - A}{C - 1}.$$

¹⁾ MÖNKEMEYER (N. Jb. Min. Beil. Bd. 22. 1906) hat für Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ die Erstarrungsdiagramme aufgenommen. Er hat konstatiert, dass die beiden Stoffe Mischkristalle bilden, und dass die Liquidus-Kurve linear die beiden Schmelzpunkte der reinen Stoffe verbindet. Wenn eine Verbindung zwischen $PbCl_2$ und $PbBr_2$ existiert, die mit den Komponenten in allen Verhältnissen mischbar ist, so braucht sich eine solche Verbindung in dem Erstarrungsdiagramm nicht zu verraten (siehe z. B. R. RÜER, Metallographie, 1. Aufl., S. 180).

Es ergibt sich für:

$N_{PbCl_2} =$	0'905	0'705	0'503	0'303	0'102	
$N_{PbBr_2} =$	0'095	0'295	0'497	0'697	0'898	
$p_{PbCl_2} = a_1 \cdot p_{PbCl_2, 0} =$	80'8	53'6	30'3	15'1	4'04	mm Hg
$p_{PbBr_2} = a_2 \cdot p_{PbBr_2, 0} =$	2'9	20'1	46'5	78'5	119	„ Hg
$p_{PbCl_2} \cdot p_{PbBr_2} = \frac{x \cdot b}{n + x + y + z} =$	5'6	15'4	37'4	28'4	15'4	„ Hg

$$K = \frac{p_{PbCl_2} \cdot p_{PbBr_2}}{p_{PbCl_2} \cdot p_{PbBr_2}}$$

$$K = 0'024 \quad 0'014 \quad 0'026 \quad 0'024 \quad 0'032.$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass für geringe $PbBr_2$ -Konzentrationen die Aktivitäten nach HILDEBRAND nur extrapoliert waren, ergibt sich mit Ausnahme des Wertes für $N_{PbCl_2} = 0'70$ eine angenäherte Konstanz.

Für eine Verbindung $2PbCl_2 \cdot PbBr_2$ ergibt sich eine beträchtlich grössere Variation von K .

Das Vorhandensein einer Verbindung $PbCl_2 \cdot PbBr_2$ in Dampfform bei $770^\circ C$ ist also wahrscheinlicher, als das von $2PbCl_2 \cdot PbBr_2$. Auch wenn wir von den Aktivitätsmessungen von HILDEBRAND ganz absehen, würde jedenfalls die thermodynamische Unstimmigkeit der beiden Aktivitätskurven in Fig. 4 unter sich durch die Existenz beständiger Verbindungen in Dampf erklärlich werden.

Es sind dann eben nicht die richtigen Molzahlen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ im Dampf ermittelt worden und daher auch keine Partialdrucke und Aktivitäten errechenbar. Welche Verbindungen etwa entstehen, liesse sich am besten durch Dampfdruckmessungen entscheiden, da hier bei der Reaktion sich die Molzahl ändert. Eventuell lassen sich wie oben auch EMK-Messungen heranziehen, falls die ihnen zugrunde liegende Kette richtig arbeitet.

$PbCl_2, PbJ_2$.

Das verwendete Bleichlorid wurde wie bei $PbCl_2, PbBr_2$ beschrieben, dargestellt. Das Bleijodid wurde durch Fällen von Bleinitrat mit Kaliumjodid erhalten. Es wurde mit HJ -haltigem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es enthielt 99'4% PbJ_2 .

Die im Kondensationsrohr befindliche Substanz wurde mit heisser Natronlauge herausgelöst. Die Lösung wurde mit $AgNO_3$ versetzt, wobei $AgCl, AgJ$ und Ag_2O ausfielen. Beim Ansäuern mit HNO_3 löst sich das Ag_2O wieder. Der Niederschlag von $AgCl + AgJ$ wurde filtriert, getrocknet und gewogen. Durch Chlor wurde dann das Jod ausgetrieben. Aus der Gewichtsabnahme lässt sich das AgJ errechnen. Aus der Differenz gegenüber dem Gesamtniederschlag erhält man das $AgCl$ und daraus das $PbCl_2$. Die Gewichtszunahme des Kondensationsrohres ergibt die Summe $PbCl_2 + PbJ_2$ und durch Subtraktion des $PbCl_2$ das PbJ_2 . Es erscheint

dieser Weg zweckmässiger, als die direkte Umrechnung des AgJ auf PbJ_2 , da das PbJ_2 die Quarzrohre angreift und sich dann nicht quantitativ herauslösen lässt, so dass man leicht zu niedrige PbJ_2 -Werte erhält.

Probeanalysen ergaben folgendes Resultat:

Probeanalysen.

Vorhanden.		Gefunden.
214·0 mg $PbCl_2$ +	224·5 mg PbJ_2	223·9 mg PbJ_2
194·0 „ $PbCl_2$ +	103·1 „ PbJ_2	102·4 „ PbJ_2
254·3 „ $PbCl_2$ +	45·0 „ PbJ_2	44·6 „ PbJ_2
201·0 „ $PbCl_2$ +	56·8 „ PbJ_2	56·5 „ PbJ_2

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 13, 14 und 15 eingetragen.

Tabelle 13. Dampfdruck
von $PbCl_2$ bei 760° C.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N_2 Millimol	$PbCl_2$ Millimol	$p_{(PbCl_2)}$ mm Hg
12·1	3·956	0·531	88·6
5·2	3·956	0·526	87·8
3·1	3·956	0·533	88·9
1·5	3·944	0·561	88·7
1·7	4·015	0·534	89·1

Mittelwert $p_{(PbCl_2)} = 88·6$ mm Hg.

Tabelle 14. Dampfdruck
von PbJ_2 bei 760° C.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N_2 Millimol	PbJ_2 Millimol	$p_{(PbJ_2)}$ mm Hg
4·9	3·984	1·703	225·4
3·3	3·988	1·705	225·5
2·1	3·988	1·724	227·6
2·0	3·984	1·733	228·2

Extrapolierter Wert $p_{(PbJ_2)} = 228$ mm Hg.

Tabelle 15. Zusammensetzung des Dampfes über
geschmolzenen Mischungen von $PbCl_2 + PbJ_2$ bei 760° C.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N_2 Milli- mol	$PbCl_2$ Milli- mol	PbJ_2 Milli- mol	Molproz. $PbCl_2$ im Dampf	$p_{(PbCl_2)}$ mm Hg	$p_{(PbJ_2)}$ mm Hg	$\alpha_{(PbCl_2)}$	$\alpha_{(PbJ_2)}$	
Schmelze: 90 Molproz. $PbCl_2$ + 10 Molproz. PbJ_2 .									
5·3	3·979	0·597	0·124	82·8	95·6	19·7	1·075	0·087	
2·4	4·017	0·596	0·123	83·1	95·5	19·7	1·074	0·087	
1·8	3·979	0·597	0·129	82·2	95·5	20·7	1·074	0·089	
Mittelwerte:					82·7	95·5	20·0	1·074	0·088
Schmelze: 70 Molproz. $PbCl_2$ + 30 Molproz. PbJ_2 .									
4·0	4·001	0·557	0·372	59·9	85·6	57·7	0·96	0·28	
Schmelze: 50 Molproz. $PbCl_2$ + 50 Molproz. PbJ_2 .									
3·0	3·981	0·458	0·699	39·6	67·1	102·4	0·75	0·45	
1·8	3·981	0·465	0·697	40·0	68·5	101·9	0·77	0·45	
Mittelwerte:					39·8	68·5	102·2	0·76	0·45

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Milli- mol	PbCl ₂ Milli- mol	PbJ ₂ Milli- mol	Molproz. PbCl ₂ im Dampf	p ^(PbCl₂) mm Hg	p ^(PbJ₂) mm Hg	a _(PbCl₂)	a _(PbJ₂)
Schmelze: 30 Molproz. PbCl ₂ + 70 Molproz. PbJ ₂ .								
2.9	4.031	0.326	1.093	23.0	46.0	152.6	0.52	0.67
2.0	4.031	0.325	1.116	22.6	44.3	152.5	0.50	0.67
Mittelwerte:				22.8	45.2	152.5	0.51	0.67
Schmelze: 10 Molproz. PbCl ₂ + 90 Molproz. PbJ ₂ .								
3.6	4.061	0.090	1.443	5.9	12.4	197.9	0.14	0.87
1.9	4.061	0.097	1.439	6.3	13.3	198.0	0.15	0.87
Mittelwerte:				6.1	12.9	197.9	0.15	0.87

Die Konzentration des PbCl₂ in der Schmelze nahm während des Versuches um durchschnittlich 3% zu.

Der Dampfdruck von PbCl₂ stimmt mit dem von v. WARTENBERG und BOSSE (loc. cit.), der von CuJ mit dem von JELLINEK und RUDAT¹⁾ gefundenen überein. Die Daten für die Mischungen sind in Fig. 5 veranschaulicht. Man erkennt

sofort, dass die beiden Aktivitätskurven in sich thermodynamisch nicht stimmen. Denn die mit der RAOULTSchen Geraden fast übereinstimmende Aktivitätskurve von PbJ₂ verlangt eine ebensolche Kurve für die Aktivität des PbCl₂, was ganz und gar nicht der Fall ist. Ferner ist in Fig. 5 auffällig, dass die Aktivität des PbCl₂ für grosse Werte von N_{PbCl₂} über Eins steigt. Dies ist jedoch für thermodynamisch stabile Zustände nicht möglich,

da der Partialdruck eines Stoffes in seinen Mischungen stets kleiner als in reinem Zustand ist, also $a_1 = \frac{p_1}{p_{1.0}}$ kleiner als Eins sein muss²⁾.

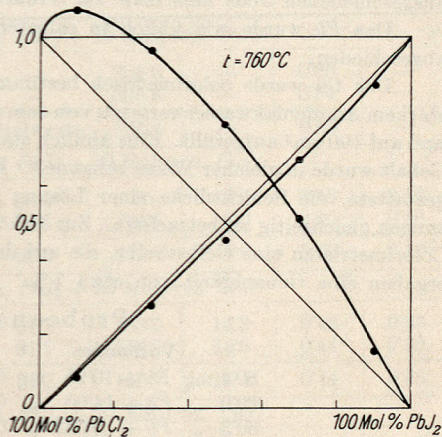


Fig. 5. Scheinbare Aktivität von PbCl₂ und PbJ₂ in ihren geschmolzenen Mischungen.

¹⁾ K. JELLINEK und A. RUDAT, Z. physikal. Ch. (A) 143, 55. 1929. ²⁾ Vgl. hierzu K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV, S. 702. 1933.

Da auch hier wieder die durch Stickstoff mitgeführten Stoffmengen in Brutto experimentell richtig bestimmt sind, bleibt auch hier ebenso wie im Beispiel $PbCl_2$, $PbBr_2$ nur die Annahme übrig, dass sich im Dampf Verbindungen bilden¹⁾ (vielleicht $4PbCl_2 \cdot PbJ_2$, so dass mehr $PbCl_2$ als PbJ_2 durch die Verbindung überführt wird).

Wir können bei Existenz von Verbindungen aber nicht die richtigen Molzahlen von $PbCl_2$ und PbJ_2 im Dampf ermitteln und dann auch keine Partialdrucke bzw. keine Aktivitäten errechnen. Hier könnten Dampfdichtemessungen zum Ziel führen, da bei Bildung der Verbindung die Molzahl der Stoffe sich ändert.

PbJ_2 , CuJ .

Das PbJ_2 wurde wie bei $PbCl_2$, PbJ_2 beschrieben dargestellt. CuJ erhielten wir durch Fällen von $CuSO_4$ mit KJ . Das sich hierbei auscheidende Jod wurde mit SO_2 reduziert und so völlig ausgenutzt. Das CuJ wurde mit HJ -haltigem Wasser gewaschen und bei $120^\circ C$ getrocknet. Es enthielt 99.5% CuJ .

Es wurde sowohl das Pb als auch das Cu direkt analytisch bestimmt. Das Kondensat wurde mit HNO_3 gelöst und die Lösung bis zum Verschwinden des ausgeschiedenen Jods mehrmals zur Trockene eingedampft.

Das Pb wurde wie üblich in salpetersaurer Lösung elektrolytisch als PbO_2 abgeschieden.

Das Cu wurde colorimetrisch bestimmt. Die Lösung wurde mit 20 cm^3 von starkem Ammoniakwasser versetzt, von dem ausgeschiedenen Bleihydroxyd abfiltriert und auf 100 cm^3 aufgefüllt. Eine ähnlich starke Vergleichslösung mit bekanntem Cu -Gehalt wurde in gleicher Weise behandelt. Das benutzte Colorimeter nach DUBOSQ gestattete, die Schichtdicke einer Lösung gleichmässig zu ändern und beide Lösungen gleichzeitig zu betrachten. Zur Erhöhung der Kontraste benutzten wir beim Colorimetrieren eine Gelbscheibe, die auf das Okular gelegt wurde. Probeanalysen ergaben eine Genauigkeit von etwa 1%.

Probeanalysen.

Vorhanden.	Gefunden.
80.4 mg $Pb + 10.95\text{ mg } Cu$	10.90 mg Cu
99.0 „ $Pb + 14.05\text{ „ } Cu$	14.16 „ Cu
60.3 „ $Pb + 3.082\text{ „ } Cu$	3.098 „ Cu

Der Dampf des Kupferjodürs besteht nicht aus Cu_2J_2 -, sondern aus CuJ -Molekülen²⁾.

¹⁾ MÖNKEMEYER (N. Jb. Min. Beil. Bd. 22, I. 1906) hat das Erstarrungsdiagramm für $PbCl_2 \cdot PbJ_2$ aufgenommen. Es bilden sich wieder Mischkristalle. Eine Verbindung braucht sich wieder nicht zu verraten, wenn sie mit ihren Komponenten in allen Verhältnissen mischbar ist. Bei Erstarrungsdiagrammen von PbF_2 und PbJ_2 sind übrigens Verbindungen $PbF_2 \cdot PbJ_2$ und $4PbF_2 \cdot PbJ_2$ nachgewiesen (keine Mischkristalle). ²⁾ JELINEK und RUDAT, loc. cit.

Versuchsergebnisse.

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 16, 17 und 18 eingetragen. Die Dampfdrucke von reinem PbJ_2 und CuJ stimmen mit den von JELLINEK und RUDAT gefundenen überein (loc. cit.).

Tabelle 16. Dampfdruck von PbJ_2 bei $800^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	PbJ ₂ Millimol	p _(PbJ₂) mm Hg
8.1	2'005	1'619	338.5
5.5	2'069	1'758	348.5
4.9	2'008	1'690	346.9
4.8	2'007	1'696	347.5
1.7	2'005	1'743	352.5

Extrapolierter Wert $p_{(PbJ_2)} = 355$ mm Hg.

Tabelle 17. Dampfdruck von CuJ bei $800^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Millimol	CuJ Millimol	p _(CuJ) mm Hg
5.3	8'004	0'469	41.8
4.5	8'078	0'475	42.4
1.8	8'004	0'473	42.6

Extrapolierter Wert $p_{(CuJ)} = 42.6$ mm Hg.

Tabelle 18. Zusammensetzung des Dampfes über geschmolzenen Mischungen von $PbJ_2 + CuJ$ bei $800^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm ³ /sec	N ₂ Milli- mol	PbJ ₂ Milli- mol	CuJ Milli- mol	Molproz. PbJ ₂ im Dampf	p _(PbJ₂) mm Hg	p _(CuJ) mm Hg	$\alpha_{(PbJ_2)}$	$\alpha_{(CuJ)}$	
Schmelze: 90 Molproz. PbJ_2 + 10 Molproz. CuJ .									
4.5	1'998	1'355	—	—	304.3	—	0.86	—	
3.8	1'998	1'379	—	—	306.6	—	0.84	—	
Mittelwerte:					305.4	—	0.85	—	
Schmelze: 70 Molproz. PbJ_2 + 30 Molproz. CuJ .									
4.9	4'039	1'542	0'059	96.4	208.6	8.0	0.59	0.19	
4.7	4'039	1'564	0'060	96.4	210.8	8.0	0.60	0.19	
Mittelwerte:					96.4	209.7	8.0	0.60	0.19
Schmelze: 50 Molproz. PbJ_2 + 50 Molproz. CuJ .									
4.8	4'037	1'039	0'096	91.7	153.3	14.2	0.43	0.33	
4.7	4'037	1'049	0'099	91.7	154.0	14.6	0.44	0.33	
Mittelwerte:					91.7	153.7	14.4	0.44	0.33
Schmelze: 30 Molproz. PbJ_2 + 70 Molproz. CuJ .									
4.8	8'082	1'068	0'254	80.2	88.7	20.6	0.24	0.49	
4.6	8'082	1'085	0'257	80.8	88.1	20.8	0.24	0.49	
Mittelwerte:					80.5	88.4	20.7	0.24	0.29
Schmelze: 10 Molproz. PbJ_2 + 90 Molproz. CuJ .									
4.8	8'096	0'283	0'390	42.1	24.5	33.7	0.07	0.79	
4.6	8'096	0'284	0'394	42.5	24.5	34.0	0.08	0.80	
Mittelwerte:					42.3	24.5	33.8	0.08	0.80

Die Konzentration des CuJ in der Schmelze nahm während der Versuche um durchschnittlich 4% zu.

Auch hier stimmen die beiden Aktivitätskurven (Fig. 6) unter sich thermodynamisch nicht gut, wenn auch viel besser, als in den Beispielen der Bleihalogenide. So ergibt sich für die Gleichung

$$\log \left(\frac{a_2}{N_2} \right) - \log \left(\frac{a'_2}{N'_2} \right) = - \int_{N'_1}^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \log \left(\frac{a_1}{N_1} \right).$$

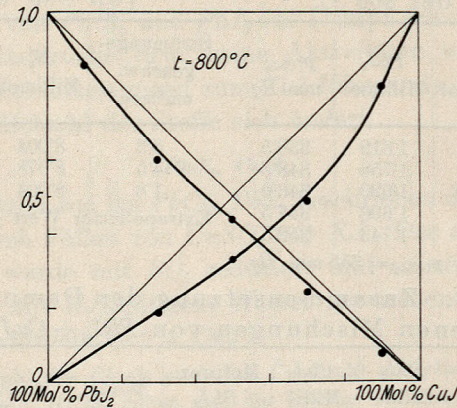


Fig. 6. Scheinbare Aktivität von PbJ_2 und CuJ in ihren geschmolzenen Mischungen.

PbJ_2			CuJ		
N'_1	N_1	$-\int_{N'_1}^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \log \left(\frac{a_1}{N_1} \right)$	N_2	N'_2	$\log \left(\frac{a_2}{N_2} \right) - \log \left(\frac{a'_2}{N'_2} \right)$
0.497	0.094	+ 0.03	0.906	0.503	+ 0.129
0.694	0.497	+ 0.014	0.603	0.306	+ 0.024

Zur Erklärung der immerhin vorhandenen Abweichungen wird man auch hier in Dampfform beständige Verbindungen annehmen müssen.

$CdCl_2$, $CdBr_2$.

Das $CdCl_2$ wurde im HCl -Strom getrocknet und enthielt 99.8% $CdCl_2$. Das $CdBr_2$ wurde aus Cadmiumcarbonat mit HBr dargestellt und im HBr -Strom getrocknet. Es enthielt 99.7% $CdBr_2$.

Die Analyse wurde wie bei $PbCl_2$, $PbBr_2$ beschrieben ausgeführt. Nur wurde das Kondensat mit heissem Wasser aus den Quarzröhren gelöst und aus dieser neutralen Lösung das Brom mit Ammonpersulfat in Freiheit gesetzt.

Versuchsergebnisse.

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 19, 20 und 21 eingetragen. Der Dampfdruck von reinem $CdCl_2$ stimmt annähernd mit dem von MAIER gefundenen überein¹⁾.

¹⁾ MAIER, Bur. Mines Washington, Techn. Pap. 360, 1925.

Tabelle 19. Dampfdruck
von $CdCl_2$ bei $752^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm^3/sec	N_2 Millimol	$CdCl_2$ Millimol	$p_{(CdCl_2)}$ mm Hg
6.5	4.022	0.309	53.5
4.6	3.963	0.299	52.5
Mittelwert: $p_{(CdCl_2)} = 53 \text{ mm Hg}$.			

Tabelle 20. Dampfdruck
von $CdBr_2$ bei $752^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm^3/sec	N_2 Millimol	$CdBr_2$ Millimol	$p_{(CdBr_2)}$ mm Hg
7.5	3.972	1.473	203.1
3.1	3.972	1.418	197.5
Mittelwert: $p_{(CdBr_2)} = 200 \text{ mm Hg}$.			

Tabelle 21. Zusammensetzung des Dampfes über
geschmolzenen Mischungen von $CdCl_2 + CdBr_2$ bei $752^\circ C$.

Strömungs- geschw. cm^3/sec	N_2 Milli- mol	$CdCl_2$ Milli- mol	$CdBr_2$ Milli- mol	Molproz. $CdCl_2$ im Dampf	$p_{(CdCl_2)}$ mm Hg	$p_{(CdBr_2)}$ mm Hg	$a_{(CdCl_2)}$ mm Hg	$a_{(CdBr_2)}$ mm Hg
Schmelze: 70 Molproz. $CdCl_2$ + 30 Molproz. $CdBr_2$.								
5.6	3.951	0.322	0.240	57.3	54.5	39.6	1.00	0.198
Schmelze: 50 Molproz. $CdCl_2$ + 50 Molproz. $CdBr_2$.								
6.1	3.987	0.259	0.362	41.8	42.4	59.2	0.80	0.296
3.7	3.987	0.253	0.364	41.0	41.4	59.6	0.78	0.298
Mittelwerte: 41.4 41.9 59.4 0.79 0.608								
Schmelze: 30 Molproz. $CdCl_2$ + 70 Molproz. $CdBr_2$.								
5.4	4.061	0.192	0.798	19.5	29.1	121.2	0.55	0.606

Die Konzentration des $CdCl_2$ in der Schmelze nahm während des Versuches um durchschnittlich 1.5% zu.

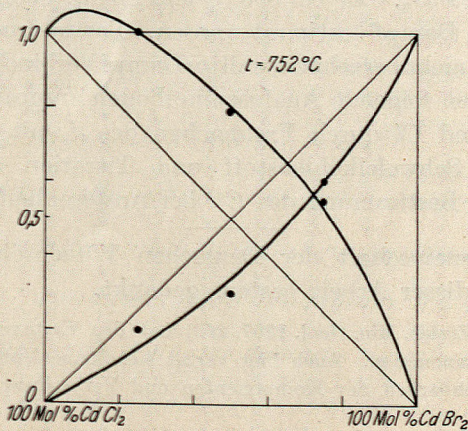


Fig. 7. Scheinbare Aktivität von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ in ihren geschmolzenen Mischungen.

Auch hier stimmen die errechneten Aktivitäten thermodynamisch nicht untereinander überein (Fig. 7). Auch sind sie für $CdCl_2$ in der Nähe von $N_{CdCl_2} = 1$ grösser als Eins. Als Erklärung dafür sind, wie bei den vorhergehenden Systemen, z. B. $PbCl_2, PbJ_2$ in Dampfform beständige Verbindungen anzunehmen (wohl mehrere Mole $CdCl_2$ auf 1 Mol $CdBr_2$ ¹⁾). Es ist dies nicht weiter verwunderlich, da ja die Cadmiumsalze, wie aus wässrigen Lösungen bekannt ist, stark zur Komplexbildung neigen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dampfdrucke von reinem $NaCl, KCl, NaJ$ und KJ bei $1180^\circ C$, von $PbCl_2$ bei 760° und $770^\circ C$, von PbJ_2 bei 760° und $800^\circ C$, von CuJ bei $800^\circ C$ und von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ bei $752^\circ C$ gemessen.

2. Es wurden die Partialdrucke und Aktivitäten der einzelnen Komponenten in den binären Gemischen $NaCl, KCl; NaJ, KJ; NaCl, NaJ$ und KCl, KJ gemessen. Es zeigte sich, dass diese Mischungen annähernd ideale Lösungen darstellen.

3. Bei dem reziproken Salzpaar $NaCl, KJ$ sind bei $t = 1180^\circ C$ die Atombrüche Na und K in der Schmelze und im Dampf nahezu gleich, unabhängig davon, welches die Zusammensetzung der Anionenmischung ist. Die Atombrüche der Anionen sind dagegen in der Schmelze und im Dampf verschieden, und zwar ist der Atombruch von J im Dampf stets grösser als in der Schmelze.

4. Es sind für die binären Gemische $PbCl_2, PbBr_2$ bei $770^\circ C$; $PbCl_2, PbJ_2$ bei $760^\circ C$; PbJ_2, CuJ bei $800^\circ C$ und $CdCl_2, CdBr_2$ bei $752^\circ C$ die Atombrüche im Dampf bestimmt worden. Partialdrucke und Aktivitäten lassen sich nicht berechnen, weil im Dampf Verbindungen auftreten.

5. Es wurden folgende Analysenmethoden ausgearbeitet: Bestimmung von J und Cl durch Freimachen des J mit Persulfat, Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Titration mit Thiosulfat. Colorimetrische Bestimmung des Cu bei Anwesenheit von Pb .

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

¹⁾ NACKEN (Ztrblt. Min. Geol. 1907, 262) hat das Erstarrungsdiagramm von $CdCl_2 \cdot CdBr_2$ aufgenommen. Auch hier verrät sich keine Verbindung, was wohl durch völlige Mischbarkeit der Komponenten und Verbindung erklärlich ist.

Lebenslauf.

Am 26. Januar 1907 wurde ich, Bodo Greiner, als Sohn des Fabrikbesitzers Ferdinand Greiner in Rückers, Kreis Glatz, geboren.

Mit sechs Jahren trat ich in die Vorschule der Oberrealschule zu Hirschberg, Schlesien, ein, besuchte ab Sexta das Gymnasium daselbst und später das Reform-Realgymnasium in Görlitz, wo ich Ostern 1928 die Reifeprüfung ablegte. Das Studium der Chemie begann ich an der Technischen Hochschule in München, ging dann an die Technische Hochschule Danzig, wo ich im Oktober 1930 die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1931 die Diplom-Hauptprüfung bestand. Meine Doktorarbeit begann ich im Januar 1932.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 27. Januar 1933.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38500

Politechniki Gdańskiej

Lebensmittel

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig

