

Prof. Sonnen
366 i

Über heterogene Gleichgewichte von Metallhalogeniden mit Wasserstoff bzw. Chlorwasserstoff

Chem

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

genehmigte

Dissertation

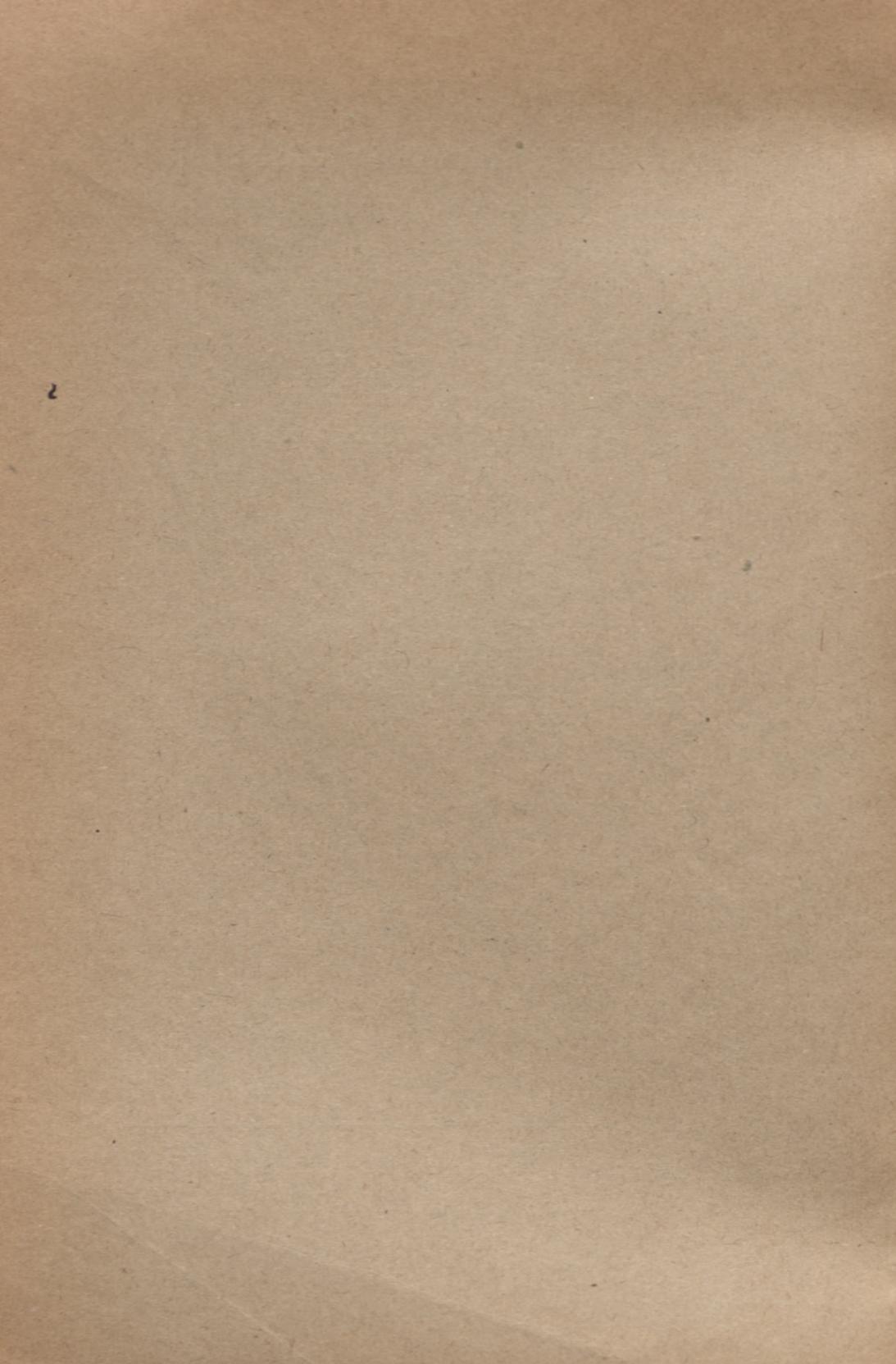
vorgelegt von

Dipl.-Ing. Reinhard Koop

Tag der Promotion: 12. November 1929

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

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1929



Über heterogene Gleichgewichte von Metallhalogeniden mit Wasserstoff bzw. Chlorwasserstoff

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

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Reinhard Koop

Tag der Promotion: 12. November 1929

Referent: Prof. Dr. K. Jellinek

Korreferent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1929

Es werden Dampfspannungen von $FeCl_3$, $CrCl_3$ und $ZnCl_2$ ermittelt. Es werden Reduktionsgleichgewichte von Metallhalogeniden mit H_2 bestimmt und zwar von CoF_3 zu CoF_2 , MnF_2 , $FeCl_3$ zu $FeCl_2$, $CrCl_3$ zu $CrCl_2$, $CrCl_2$, $CuCl_2$ zu Cu_2Cl_2 . Es werden die Gleichgewichte von CoF_2 , CdF_2 , ZnF_2 , MnF_2 und NaF mit HCl -Gas gemessen.

I. Reduktionsgleichgewichte von Metallfluoriden mit Wasserstoff.



In den Arbeiten von JELLINEK und RUDAT¹⁾) sind diese Gleichgewichte weitgehend gemessen worden. Hier sollen noch die Gleichgewichte von CoF_3 und MnF_2 mit Wasserstoff ermittelt werden.

An der Apparatur wurde im wesentlichen nichts geändert. Der in einem KIPPSchen Apparat entwickelte Wasserstoff geht durch mehrere Pufferflaschen und eine Flasche mit alkalischer Permanganatlösung, sodann strömt das Gas durch einen Druckregulator und ein Kapometer und wird weiterhin in einem mit Pt -Asbest gefüllten und erhitzten Porzellanrohr von eventuell mitgeführtem Sauerstoff befreit. Vor Eintritt in das Reaktionsrohr wird der Wasserstoff in einem $CaCl_2$ -Turm und einem Rohr mit P_2O_5 getrocknet.

Der Ofen ist ein mit Chromnickeldraht bewickeltes Porzellanrohr (600 mm lang, 30 mm weit), das in Magnesia eingebettet ist. Das zur Temperaturmessung benutzte Thermoelement war bei 800° (Schmelzpunkt von $NaCl$) geeicht und befand sich in einem engen Eisenrohr. Da die Gleichgewichtsmessungen zum Teil bei hoher Temperatur vorgenommen wurden, musste ein Reaktionsrohr aus Nickel (850 mm lang, 13 mm weit) gewählt werden. Die Temperatur in beiden Rohren, die an ihren Enden mit Bleikühlschlangen umwickelt waren, blieb über eine mittlere Strecke von 15 cm konstant. Wie vergleichende Messungen mit zwei Thermoelementen ergaben, war die Temperatur im Thermoelementenschutzrohr um 5° höher als im Reaktionsrohr.

¹⁾ JELLINEK und RUDAT, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 175, 281. 1928.

Dieser Unterschied ist bei den endgültigen Temperaturangaben berücksichtigt worden.

Die Arbeitsweise ist dieselbe geblieben wie früher. Der gereinigte und getrocknete Wasserstoff wird mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit über das Metallfluorid im Nickelschiff geleitet. Das entweichende Gasgemisch ($HF + H_2$) wird analysiert, der Fluorwasserstoff in einer paraffinierten Vorlage mit $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$ absorbiert, der Wasserstoff in einem dahintergeschalteten Messkolben über Wasser aufgefangen. Ist der Messkolben bis zur Marke mit H_2 gefüllt, dann wird der Versuch abgestellt und der Inhalt der Vorlage mit $\frac{1}{10}$ norm. HCl und Phenolphthalein in einer Platinschale bei Siedehitze titriert.

Bei allen Reduktionsgleichgewichten waren zwei feste Phasen mit konstantem Dampfdruck vorhanden. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für die Reaktion $MeF_2 + H_2 \rightleftharpoons Me + 2HF$:

$$\frac{p_{HF}^2 \cdot p_{Me}}{p_{H_2} \cdot p_{MeF_2}} = K \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2}} = K'.$$

Nach der Phasenregel ist bei drei Bestandteilen und drei Phasen die Anzahl der Freiheiten 2. Wenn über T und p (1 Atm.) verfügt ist, liegt im Gleichgewicht die Zusammensetzung der Gasphase fest.

In den folgenden Tabellen ist für jedes Metallfluorid eingetragen: die absolute Versuchstemperatur T , die aufgefangenen und auf 0° und 1 Atm. reduzierten Kubikzentimeter H_2 , die durch Titration ermittelten Kubikzentimeter HF (0° , 1 Atm.), ferner die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. der Quotient aus den Kubikzentimetern $H_2 + \frac{1}{2} \text{ cm}^3 HF$ und der Versuchsdauer in Minuten ($\text{cm}^3/\text{Min.}$), und schliesslich die Volumprozente HF (Volumproz. HF). Durch Extrapolation werden die Volumprozente HF bei der Strömungsgeschwindigkeit Null ermittelt, wie dies früher am Beispiel des PbF_2 gezeigt wurde. Betreffs der Genauigkeit der Daten sei auf die frühere Arbeit von JELLINEK und RUDAT verwiesen.

Das verwendete CoF_3 war in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. RUFF, Breslau, zur Verfügung gestellt worden, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei. Zwecks Analyse wurde das gelbbraune Präparat¹⁾ mit wenig überschüssiger H_2SO_4 in einer Platinschale eingedampft und als Sulfat bestimmt²⁾. Die Analyse ergab 50·84% Co , während die Formel 50·83% Co verlangt. Das zurückbleibende Reduktionsprodukt obiger Reaktion war rosafarbiges CoF_2 .

¹⁾ RUFF, Z. angew. Chem. 41, 737. 1928.
Analytische Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 116.

²⁾ Näheres siehe TREADWELL,

Tabelle 1. $2\text{CoF}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{CoF}_2 + 2\text{HF}$.

<i>T</i>	cm ³ <i>H</i> ₂	cm ³ <i>HF</i>	cm ³ /Min.	Volumproz. <i>HF</i>
470	231.23	0.97	6.30	0.42
	231.23	1.58	4.50	0.68
	231.23	2.58	1.88	1.10
	—	—	0	1.27
527	91.91	3.48	8.75	3.65
	91.91	4.88	5.02	5.04
	91.91	6.13	1.55	6.25
	—	—	0	6.81
595	93.01	41.67	8.13	30.93
	93.01	43.36	5.61	31.80
	93.01	46.24	1.60	33.21
	—	—	0	33.75

Tabelle 2. $\text{MnF}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{HF}$.

<i>T</i>	cm ³ <i>H</i> ₂	cm ³ <i>HF</i>	cm ³ /Min.	Volumproz. <i>HF</i>
1175	230.6	2.53	8.15	1.08
	230.6	3.12	5.80	1.33
	230.9	3.43	4.01	1.46
	—	—	0	1.85
1273	233.5	4.18	9.06	1.75
	230.8	4.97	5.83	2.10
	232.9	5.72	2.48	2.39
	—	—	0	2.60
1376	228.7	12.99	7.01	5.38
	228.7	14.32	4.33	5.89
	228.7	15.36	1.99	6.29
	—	—	0	6.67

Das verwendete MnF_2 war ein Kahlbaumsches Präparat. Es wurde im *HF*-Strom getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab 58.6 % *Mn* als MnSO_4 bestimmt, während die Formel 59.1 % *Mn* verlangt. Das zurückbleibende Reduktionsprodukt war feinverteiltes *Mn*-Metall.

Berechnung der Fluortensionen und Bildungswärmen der Metallfluoride.

Wir bilden für jedes Metallfluorid den Ausdruck $\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$, wo die Partialdrücke in Atmosphären einzusetzen sind. Ebenso berechnen wir für dieselbe Temperatur den Ausdruck der *HF*-Dissoziation¹⁾

¹⁾ Zur Ableitung dieser Formel vgl. JELLINEK und RUDAT, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 175, 300. 1928. Wie wir nach Niederschrift der Arbeit fanden, hat O. TH. KREFFT in einer unter Leitung von FREDENHAGEN durchgeföhrten Disser-

$$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}} = \frac{28000}{T} + 1.05.$$

Aus der Gleichung:

$$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}} - \log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2}} = -\log p_{F_2},$$

wo der zweite Ausdruck links sich auf die Reduktionsgleichgewichte bezieht (siehe Fig. 1), ergibt sich dann $-\log p_{F_2}$, wo auch die Fluortension p_{F_2} in Atmosphären gemessen ist.

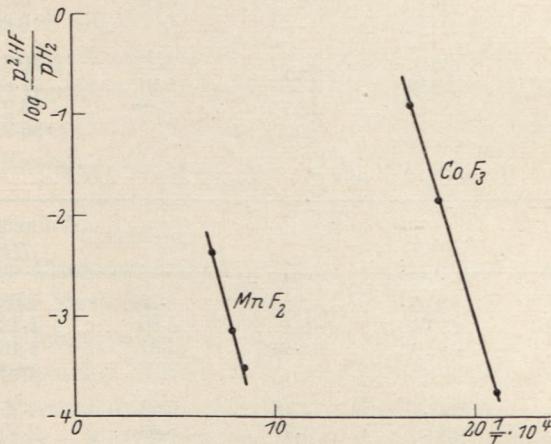


Fig. 1.

tation „Die elektrolytische Darstellung des Fluor. Messung der Wasserstoff-Fluor-knallgaskette und Untersuchungen über die Messung der Alkali-Säurekette in Flussäure“, Greifswald 1928, durch direkte Messung der EMK der H_2 , F_2 -Kette den Wert 2.768 Volt bei $T = 273$ und als Polarisationsspannung in einer Kaliumbifluoridschmelze den Wert 2.8 Volt bei $T = 523$ gefunden. Nach der Formel:

$$\frac{2 \cdot 96500 \cdot E}{4.188} = 4.571 \cdot T \left(\log \frac{p_{H_2} p_{F_2}}{p_{HF}^2} - \log K_p \right)$$

ergeben sich dann für $p_{H_2} = 1$ Atm. und $p_{F_2} = 1$ Atm. die folgenden Werte, die mit den aus der von JELLINEK aufgestellten Formel folgenden verglichen sind:

T	p_{HF} Atm.	EMK Volt	$\log K_p$ FREDEN-HAGEN	$\log K_p$ JELLINEK	Differenz JELLINEK— FREDENHAGEN
273	0.467	2.768	101.79	103.65	1.8%
523	0.092	2.8	52.08	54.60	5.0%

Die Differenz der beiden K_p -Werte dürfte innerhalb der Fehlergrenze der Messungen liegen.

In der Tabelle 3 sind für die beiden Metallfluoride die Werte $\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}}$ ferner $\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2}}$ und die dazugehörigen Werte $\log p_{F_2}$ eingetragen.

Tabelle 3.

Stoff	T	$\frac{1}{T}$	$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}}$	$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2}}$	$\log p_{F_2}$
CoF_3	470	0.002127	60.63	- 3.79	- 64.42
	527	0.001898	54.19	- 2.31	- 56.50
	595	0.001681	48.12	- 0.77	- 48.89
MnF_2	1175	0.00085	24.88	- 3.47	- 28.35
	1273	0.000786	23.05	- 3.17	- 26.22
	1376	0.000727	21.40	- 2.32	- 23.72

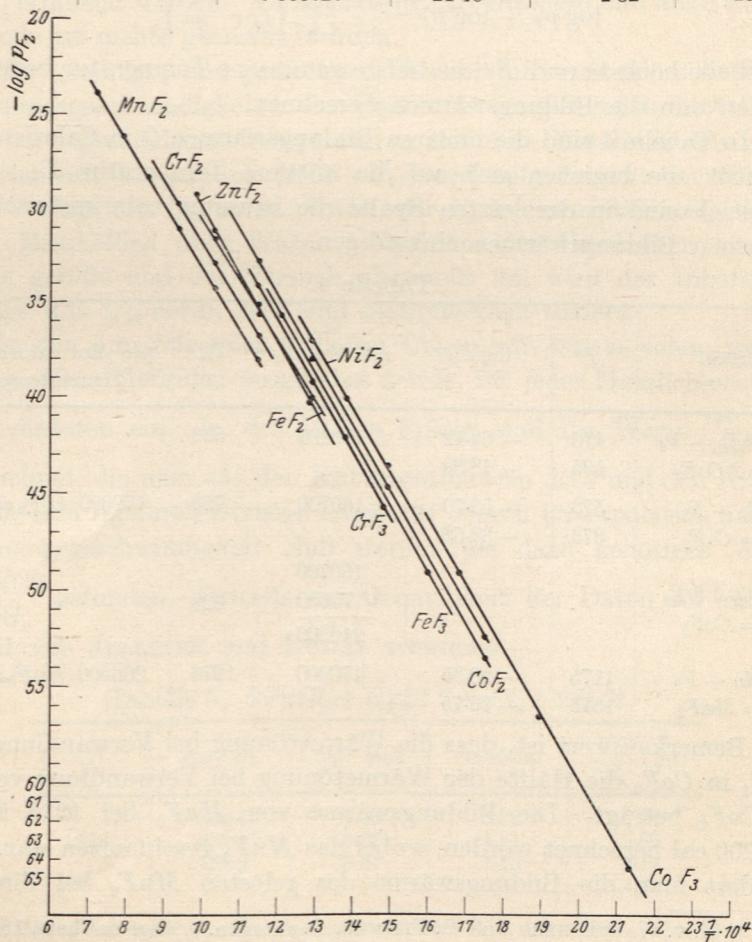


Fig. 2.

Werden für die Metallfluoride der Tabelle 3 und für einige verwandte Fluoride aus der Arbeit von JELLINEK und RUDAT die $\log p_{F_2}$ gegen $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ aufgetragen, so ergeben sich gerade Linien, die einander fast parallel laufen, nur die von ZnF_2 verläuft steiler (siehe Fig. 2, S. 5). Werden die Metallfluoride nach abnehmender Stärke der Fluortensionen geordnet, so ist die Reihenfolge: AgF , CuF_2 , CoF_3 , NiF_2 , PbF_2 , CoF_2 , FeF_3 , CdF_2 , CrF_3 , FeF_2 , ZnF_2 , CrF_2 und MnF_2 . Es hat CoF_3 eine stärkere Fluortension als CoF_2 . Entsprechendes gilt für FeF_3 und für CrF_3 .

Nach der Formel

$$\log p'_{F_2} - \log p''_{F_2} = - \frac{Q}{4.57} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right),$$

wo T' die höchste und T'' die tiefste gemessene Temperatur bedeutet, werden nun die Bildungswärmen berechnet.

In Tabelle 4 sind die molaren Bildungswärmen Q in Calorien verzeichnet; sie beziehen sich auf die mittlere Temperatur T_m . Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die neuesten calorimetrisch gemessenen Bildungswärmen eingetragen.

Tabelle 4.

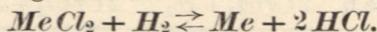
Stoff	T	$\log p_{F_2}$	Q pro Mol F_2 in cal	T_m	Q pro Mol calorimet. für Zimmertemperatur
$2 CoF_2 + F_2$	470	— 64.42	159200	533	
$= 2 CoF_3$	595	— 48.89			
$Co + F_2$	573	— 53.70	160700	723	172800 (CoF_2 aq) ¹⁾
$= CoF_2$	873	— 32.68			
$Co + 1.5 F_2$			160700		
$= CoF_3$			$\frac{+ 79600}{240300}$	628	
$Mn + F_2$	1175	— 28.35	170900	1276	206000 (MnF_2 aq) ¹⁾
$= MnF_2$	1376	— 23.75			

Bemerkenswert ist, dass die Wärmetönung bei Verwandlung von CoF_2 in CoF_3 die Hälfte der Wärmetönung bei Verwandlung von Co in CoF_2 beträgt. Die Bildungswärme von MnF_2 bei 1276 ist zu 170900 cal berechnet worden, wobei das MnF_2 geschmolzen war. Vermindert man die Bildungswärme des gelösten MnF_2 bei Zimmer-

¹⁾ H. v. WARTENBERG und O. FITZNER, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 151, 313, 330. 1926.

temperatur, das ist 206 000 cal, um die mutmassliche Lösungswärme, das ist 15 000 cal, so erhält man 191 000 cal. Die Differenz von 10 % zwischen 191 000 und 171 000 cal dürfte durch die Temperaturdifferenz, auf welche sich beide Daten beziehen, sowie durch eine etwaige Ungenauigkeit der calorimetrischen Daten genügend erklärt sein.

II. Reduktionsgleichgewichte von Metallchloriden mit Wasserstoff.



In den Arbeiten von JELLINEK und ULOTH¹⁾ bzw. RUDAT sind diese Gleichgewichte für eine ganze Reihe von Salzen gemessen worden. Hier sollen die Reduktionsgleichgewichte von $FeCl_3$, $CrCl_3$, $CrCl_2$ und $CuCl_2$ ermittelt werden. An Apparatur, Arbeitsweise und analytischer Methode ist nichts geändert worden.

Der gereinigte und getrocknete Wasserstoff wird mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit in das Reaktionsrohr geleitet und setzt sich dort bei verschiedenen Temperaturen mit dem Metallsalz um. Das entweichende Gasgemisch ($HCl + H_2$) wird aufgefangen: der HCl in einer Vorlage mit $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$, der H_2 in einem dahintergeschalteten Messkolben über Wasser. Nachdem der Messkolben bis zur Marke gefüllt und der Versuch abgestellt ist, wird der Inhalt der Vorlage mit $\frac{1}{10}$ norm. HCl und Methylorange titriert.

In den nun folgenden Tabellen tragen wir, wie es schon vorher bei den Metallfluoriden ausgeführt wurde, für jedes Metallchlorid die Versuchsdaten ein. In der letzten Spalte sind die Werte $\frac{cm^3 HCl}{cm^3 H_2}$ verzeichnet, die man aus den Kubikzentimetern HCl und den Kubikzentimetern H_2 durch Division ermittelt. Durch Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null werden die dazu gehörigen Werte $\frac{cm^3 HCl}{cm^3 H_2}$ gefunden. Betreffs der Genauigkeit der Daten sei auf die Arbeit von JELLINEK und RUDAT verwiesen.

Tabelle 5. $2FeCl_3 + H_2 \rightleftharpoons 2FeCl_2 + 2HCl$.

T	$cm^3 H_2$	$cm^3 HCl$	$cm^3/\text{Min.}$	$\frac{HCl}{H_2} \cdot 10^2$
546	232.1	4.60	8.08	1.98
	232.1	8.82	4.31	3.80
	139.3	5.81	1.16	4.17
	—	—	0	4.20

¹⁾ JELLINEK und ULOTH, Z. physikal. Chem. **119**, 161. 1926. JELLINEK und RUDAT, Z. physikal. Chem. (A) **143**, 244. 1929.

Das wasserfreie, schwarze, metallisch glänzende Salz wurde durch Sublimation eines reinen Kahlbaumschen Präparats nochmals gereinigt. Die Messungen konnten nicht zu höheren Temperaturen fortgesetzt werden, da das $FeCl_3$ bei etwas höherer Temperatur bereits zu stark sublimierte. Das durch Reduktion erhaltene $FeCl_2$ war gelblichweiss.

Tabelle 6. $2CrCl_3 + H_2 \rightleftharpoons 2CrCl_2 + 2HCl$.

T	cm ³ H_2	cm ³ HCl	cm ³ /Min.	$\frac{HCl}{H_2}$
689	93.42	20.65	10.02	0.22
	93.42	103.70	6.65	1.11
	93.42	144.72	2.93	1.55
	—	—	0	1.67
718	46.52	79.02	7.12	1.70
	46.52	130.23	4.65	2.79
	46.52	154.13	2.29	3.31
	—	—	0	3.48
783	46.13	237.10	9.33	5.14
	46.13	292.93	5.67	6.35
	46.13	323.31	2.48	7.01
	—	—	0	7.31

Das $CrCl_3$ war ein reines Kahlbaumsches Präparat von violetter Farbe. Das Reduktionsprodukt war grauweisses $CrCl_2$.

Tabelle 7. $CrCl_3 + H_2 \rightleftharpoons Cr + 2HCl$.

T	cm ³ H_2	cm ³ HCl	cm ³ /Min.	$\frac{HCl}{H_2}$
1294	93.50	9.89	6.15	0.106
	93.50	9.82	4.10	0.105
	92.87	10.55	1.38	0.114
	—	—	0	0.114
1408	93.01	16.93	6.34	0.182
	93.01	17.43	5.98	0.187
	93.01	17.18	2.12	0.185
	—	—	0	0.185
1465	92.87	19.71	5.14	0.212
	92.87	20.00	4.67	0.215
	92.87	22.09	2.26	0.238
	—	—	0	0.245

Das $CrCl_2$ wurde durch Reduktion von $CrCl_3$ erhalten, seine Farbe war grauweiss. Das durch die Reduktion erhaltene Cr -Metall war in feinen Nadeln kristallisiert.

Tabelle 8. $2CuCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Cu_2Cl_2 + 2HCl$.

T	cm ³ H_2	cm ³ HCl	cm ³ /Min.	$\frac{HCl}{H_2}$
524	46.76	10.38	5.19	0.222
	46.76	17.33	3.46	0.467
	46.76	24.79	1.85	0.530
	—	—	0	0.57
598	46.90	43.32	6.23	0.924
	46.90	59.14	4.78	1.261
	46.90	97.92	1.47	2.087
	—	—	0	2.30
670	46.40	215.91	5.93	4.65
	46.40	231.50	4.49	4.99
	46.40	251.02	2.12	5.41
	—	—	0	5.58

Das $CuCl_2$ war ein reines Kahlbaumsches Präparat von brauner Farbe. Das durch Reduktion erhaltene Cu_2Cl_2 war durch Beimengung von zum Teil noch nicht reduziertem $CuCl_2$ gelb-hellbraun gefärbt.

Berechnung der Tensionen des zweiatomigen Chlors und der Bildungswärmen der Chloride.

Wir bilden zunächst für jedes Metallchlorid den Ausdruck

$$\frac{1}{K_1} = \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2}},$$

sodann den Ausdruck für die HCl -Dissoziation:

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

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

ergibt sich $\log p_{Cl_2}$, wo auch die Cl_2 -Tension in Atmosphären gemessen ist. Wir können bei den meisten untersuchten Chloriden mit genügender Genauigkeit setzen

$$p_{HCl} + p_{H_2} = 1.$$

Bezeichnen wir dann $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ mit α , so wird

$$\frac{1}{K_1} = \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2}} = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha}.$$

In Fig. 3 ist $\log \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2}}$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ aufgetragen.

¹⁾ Nach W. NERNST, Z. Elektrochem. 15, 687. 1909.

Für das $FeCl_3$ gelten diese Beziehungen nicht, da dieses Salz bei der Versuchstemperatur $T = 564^\circ$ einen nicht mehr zu vernachlässigenden Dampfdruck aufwies. In diesem Falle wird so verfahren, dass man von 1 Atm. die Dampfspannung des $FeCl_3$ für die Temperatur $T = 564^\circ$ in Abrechnung bringt und den Rest im Verhältnis $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ teilt. Die neuerdings von JELLINEK und RUDAT nach einer modifizierten Mitführungsmethode gemessenen Dampfspannungen des $FeCl_3$ sollen hier veröffentlicht werden¹⁾.

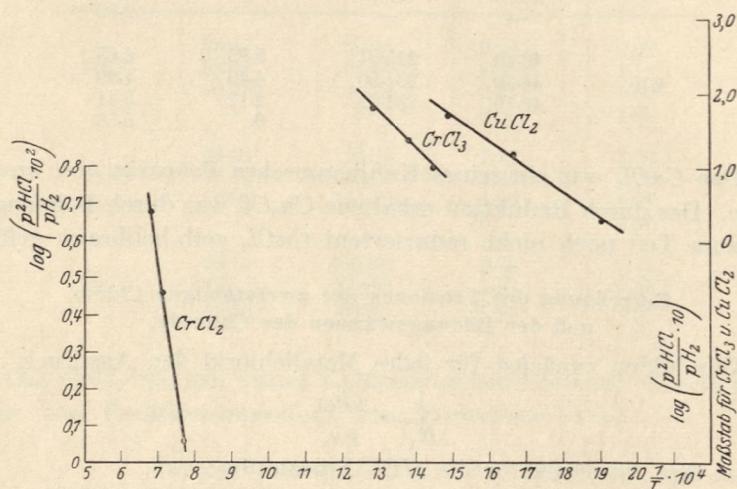


Fig. 3.

In der Tabelle 9 sind eingetragen: die Versuchstemperatur T , ferner die durch Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null ermittelten Dampfspannungen in Atmosphären (p in Atm.) und die dekadischen Logarithmen dieser Dampfspannungen $\log p_{Atm.}$.

Tabelle 9. Dampfdrücke von $FeCl_3$.

T	p mm Hg	p in Atm.	$\log p_{Atm.}$
473	9.1	0.012	- 1.9208
513	67.0	0.088	- 1.0555
533	181.0	0.237	- 0.6253
553	387.0	0.508	- 0.2941

¹⁾ Zur Methode vgl. JELLINEK und ROSNER, Z. physikal. Chem. (A) 143, 51. 1929. JELLINEK und RUDAT, Z. physikal. Chem. (A) 143, 55. 1929.

Das verwendete $FeCl_3$ war ein reines Kahlbaumsches Präparat. Es wurde zur nochmaligen Reinigung im sauerstofffreien Stickstoffstrom sublimiert.

In Fig. 4 sind die $\log p_{Atm}$. gegen $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ aufgetragen. Es ergibt sich eine gerade Linie, was eine konstante äussere Verdampfungswärme fordert. Diese ergibt sich nach der Gleichung

$$\log p_1 - \log p_2 = -\frac{\lambda}{4.57} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

zu 24780 cal pro Mol $FeCl_3$.

Wir teilen bei dieser Gelegenheit auch die von JELLINEK und RUDAT gemessenen Dampfdrucke des $CrCl_3$ und $ZnCl_2$ mit. Das verwendete $CrCl_3$ war ein reines Kahlbaumsches Präparat.

Tabelle 10. Dampfdrucke von $CrCl_3$.

T	p mm Hg	p in Atm.	$\log p_{Atm.}$
973	14.2	0.0187	-1.726
1073	47.0	0.0618	-1.209
1173	140.2	0.1845	-0.734
1273	278.2	0.366	-0.436

In Fig. 5 sind wieder $\log p_{Atm.}$ gegen $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ eingetragen.

Es ergibt sich wieder eine gerade Linie. Die molare Verdampfungswärme beträgt 24600 cal, also fast ebensoviel als pro 1 Mol $FeCl_3$. Wie aus den in Tabelle 6 gegebenen Temperaturdaten ersichtlich ist, braucht ein Dampfdruck des $CrCl_3$ dort nicht berücksichtigt zu werden. Wie

weiter aus Fig. 6 ersichtlich, ist bei den Daten von Tabelle 10 eine Cl_2 -Abspaltung des $CrCl_3$ noch nicht merklich.

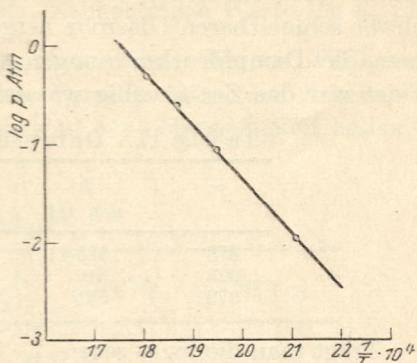


Fig. 1.

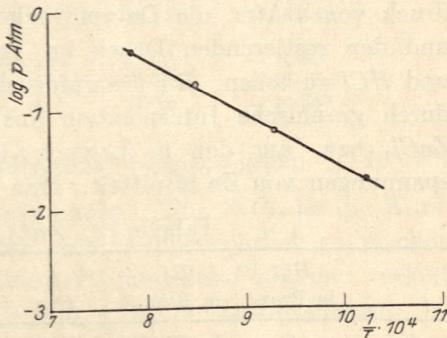


Fig. 5.

Das zu Dampfdruckmessungen verwendete Zinkchlorid wurde synthetisch aus Zinkdampf, der mittels Kahlbaumschen analysenreinem Zink entwickelt wurde, und Chlorgas direkt in demselben schwer schmelzbaren Glasrohr hergestellt, in welchem nach der Synthese die Dampfdruckmessungen vorgenommen wurden. Auf diese Weise war das $ZnCl_2$ völlig wasserfrei.

Tabelle 11. Dampfdrucke von $ZnCl_2$.

T	p mm Hg	p in Atm.	$\log p_{\text{Atm.}}$
873	125.4	0.165	-0.7825
923	316	0.416	-0.3809
973	591	0.778	-0.1090

Trägt man die $\log p$ gegen $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ auf, so erhält man eine gerade Linie. Die Verdampfungswärme von 1 Mol $ZnCl_2$ ergibt sich nach

$$\log p_1 - \log p_2 = -0.1090 + 0.7825 = -\frac{\lambda}{4.571} \cdot (0.001028 - 0.001146)$$

zu 26080 cal.

Die nunmehr bekannten Dampfspannungen von $ZnCl_2$ ermöglichen es nun auch, das von A. B. BAGDASARIAN¹⁾ gemessene H_2 -Reduktionsgleichgewicht des $ZnCl_2$ heranzuziehen. Man muss dabei beachten, dass dieser Autor bei 1 Atm. Gesamtdruck nur die volumenzentrische Zusammensetzung des aus H_2 und HCl bestehenden abziehenden Gasgemisches bestimmt hat. Um die Gleichgewichtspartialdrucke von H_2 und HCl zu erhalten, hat man von dem Gesamtdruck von 1 Atm. die Dampfdrucke von $ZnCl_2$ und Zn abzuziehen und den restierenden Druck im Verhältnis der Volumprozente H_2 und HCl zu teilen. Die Dampfdrucke von $ZnCl_2$ und Zn haben wir durch graphische Interpolation aus obigen Dampfspannungen von $ZnCl_2$ bzw. aus den in LANDOLT-BÖRNSTEIN²⁾ gegebenen Dampfspannungen von Zn ermittelt. Man erhält so Tabelle 12.

Tabelle 12. $ZnCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Zn + 2HCl$.

T	HCl in Proz.	H_2 in Proz.	p_{ZnCl_2} Atm.	p_{Zn} Atm.	p_{HCl} Atm.	p_{H_2}
875	1	99	0.165	0.015	0.0082	0.812
923	3	97	0.416	0.033	0.0165	0.534
980	5	95	0.871	0.074	0.0028	0.052

¹⁾ A. B. BAGDASARIAN, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **51**, 449. 1927.²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl.

In Tabelle 13 sind nun die Chlortensionen der besprochenen Metallchloride verzeichnet, und zwar sind in Tabelle 13 für jedes Metallchlorid die Werte $\log \frac{1}{K_1}$, die dazugehörigen Werte $\log K_2$ und $\log p_{Cl_2}$ berechnet. Die entsprechenden Werte für das $FeCl_2$ und $ZnCl_2$ sind, wie erwähnt, aus den Versuchsdaten der Arbeit von A. B. BAGDASARIAN¹⁾ errechnet, sie sind der Vollständigkeit halber in die Tabelle aufgenommen worden.

Tabelle 13.

Stoff	<i>T</i>	$\log \frac{1}{K_1}$	$\log K_2$	$\log p_{Cl_2}$
$FeCl_3$				
zu	564	0.2642-3	- 17.825	- 20.561
$FeCl_2$				
zu	975	0.8062-2	- 10.567	- 11.761
zu	1073	0.4728-1	- 9.648	- 10.175
<i>Fe</i>	1198	0.8848-1	- 8.693	- 8.808
	1205	0.9101-1	- 8.646	- 8.736
$CrCl_3$	689	0.0204	- 14.72	- 14.70
zu	718	0.4323	- 14.14	- 13.71
$CrCl_2$	783	0.8082	- 13.019	- 12.21
$CrCl_2$	1294	0.0640-2	- 8.081	- 10.017
zu	1408	0.4606-2	- 7.466	- 9.005
<i>Cr</i>	1465	0.6833-2	- 7.190	- 8.507
$CuCl_2$	524	0.3221-1	- 19.157	- 19.835
zu	598	0.2049	- 16.864	- 16.659
Cu_2Cl_2	670	0.6747	- 15.117	- 14.442
$ZnCl_2$	875	0.9180-5	- 11.72	- 15.80
zu	923	0.7075-4	- 11.13	- 14.42
<i>Zn</i>	980	0.1784-4	- 10.52	- 14.34?

In Fig. 6 sind für alle Metallchloride²⁾ $\log p_{Cl_2}$ gegen $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ aufgetragen. Die Kurven sind gerade Linien. Für $FeCl_2$ ist die Kurve nicht eingezeichnet, um die Figur nicht unübersichtlich zu machen. Sie liegt zwischen den Kurven des $CrCl_2$ und des $PbCl_2$ und verläuft parallel zu diesen. Ebenso ist die Kurve für $ZnCl_2$ fortgelassen. Die Metalle ordnen sich im allgemeinen in der Folge der wässerigen Span-

¹⁾ A. B. BAGDASARIAN, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **51**, 449. 1927.

²⁾ Vgl. die Arbeiten von JELLINEK und ULOTH, ferner von JELLINEK und RUDAT, loc. cit.

nungsreihe. Die auffallende Stellung von *Ni* und *Co* ist schon in der Arbeit von JELLINEK und ULOTH festgestellt worden. $CuCl_2$ und $CrCl_3$ haben eine stärkere Chlortension als Cu_2Cl_2 und $CrCl_2$.

Der Wert für die Chlortension des $ZnCl_2$ bei der höchsten von BAGDASARIAN gemessenen Temperatur von $T = 980$, bei welcher $p_{ZnCl_2} = 0.871$ Atm. und $p_{Zn} = 0.074$ Atm. ist, wird offenbar sehr fehlerhaft sein und soll daher aus den weiteren Betrachtungen fortbleiben.

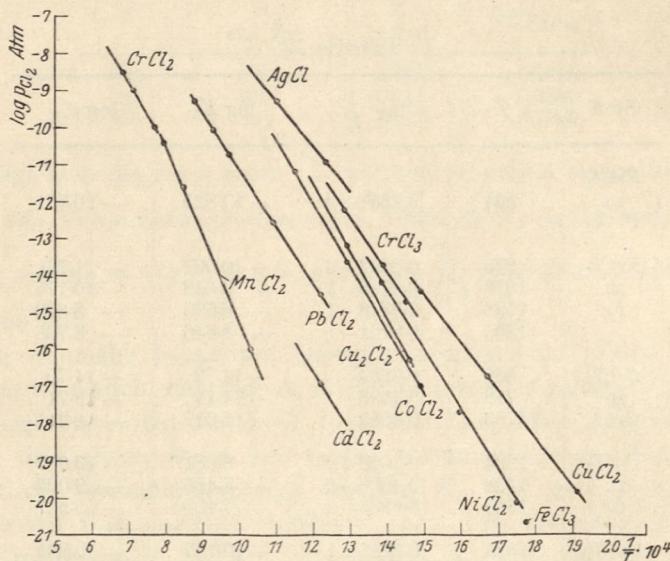


Fig. 6.

Die Chlortensionen des $ZnCl_2$ lassen sich auch aus den Messungen der EMK für Ketten mit geschmolzenem $ZnCl_2$ von R. LORENZ und R. SUCHY¹⁾ durch graphische Interpolation berechnen. Es ergibt sich dann folgende Tabelle 14.

Tabelle 14.

T	$\log p_{Cl_2}$ Atm. BAGDASARIAN	$\log p_{Cl_2}$ LORENZ und SUCHY
875	- 15.80	- 17.5
923	- 14.42	- 16.2
980	- 14.34	- 14.9

1) R. LORENZ und R. SUCHY, Z. f. anorg. Chem. **27**, 152. 1901.

Die nach beiden Methoden gemessenen Chlortensionen zeigen also einen beträchtlichen Unterschied, auch wenn man von dem Wert bei $T = 980$ absieht.

Die Bildungswärme der Chloride ergibt sich aus der Gleichung

$$\log p'_{Cl_2} - \log p''_{Cl_2} = -\frac{Q}{4.57} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T''} \right).$$

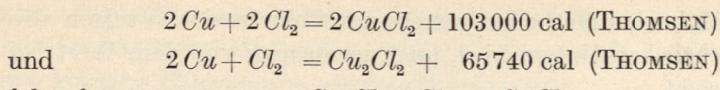
In Tabelle 15 sind die molaren Bildungswärmen Q in Calorien bezogen auf die mittlere Temperatur T_m berechnet. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte der Tabelle calorimetrisch gemessene Bildungswärmen eingetragen.

Tabelle 15.

Stoff	T	$\log p_{Cl_2}$	T_m	Q in cal calorimetrisch ¹⁾ für Zimmertemperatur
$Fe + 1.5 Cl_2$ $= FeCl_3$	—	—	—	96040
$Fe + Cl_2$ $= FeCl_2$	975 1205	— 11.761 — 8.736	1090	69130 ²⁾ 82050
$2 CrCl_2 + Cl_2$ $= 2 CrCl_3$	689 783	— 14.70 — 12.21	736	66950 $(CrCl_2 \text{ aq} + \frac{1}{2} Cl_2$ $= CrCl_3 \cdot \text{aq})$
$Cr + Cl_2$ $= CrCl_2$	1294 1465	— 10.017 — 8.507	1379	76680 —
$Cr + 1.5 Cl_2$ $= CrCl_3$	—	—	1058	76680 + 33500 <hr/> 110180
$Cu_2Cl_2 + Cl_2$ $= 2 CuCl_2$	524 670	— 19.835 — 14.442	597	58700 —
$Zn + Cl_2$ $= ZnCl_2$	875 923	— 15.80 — 14.42	900	105200 ²⁾ 98700

Die Wärmetonung bei der Verwandlung von $CrCl_2$ in $CrCl_3$ beträgt etwa die Hälfte der Wärmetonung bei der Verwandlung von Cr in $CrCl_2$, so dass für die Bildungswärme des $CrCl_3$ 110200 cal gefunden werden. Aus den bei Zimmertemperatur beobachteten Wärmetonungen:

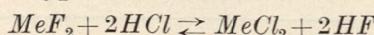
1) Die Daten sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen. 2) Aus den Daten der Arbeit von BAGDASARIAN (loc. cit.) berechnet.



der Wert von nur 37 260 cal, während aus obigen Daten der Wert von 58 700 cal folgte. Vielleicht ist die Bildungswärme von $CuCl_2$ zu niedrig beobachtet.

III. Die heterogenen Gleichgewichte der Metallfluoride mit Chlorwasserstoff.

Die bisher noch nicht näher untersuchten schwierig zu messenden Gleichgewichte vom Typus



sollten hier erstmalig quantitativ gemessen werden¹⁾. Zur Messung wird die Strömungsmethode verwendet. Wegen der Anwesenheit von HCl - und HF -Gas im Reaktionsrohr konnten für die heisse Zone nur Apparateteile aus Silber, für die kalte Zone nur solche aus Kupfer und paraffiniertem Glas gewählt werden.

Apparatur und Arbeitsweise.

Der Chlorwasserstoff wird in einer von F. W. KÜSTER und R. ABEGG angegebenen Apparatur entwickelt²⁾. Das Gas passiert einen mit konzentrierter H_2SO_4 halb gefüllten Zylinder, der als Druckregulator wirkt³⁾, durchströmt dann ein Kapometer mit konzentrierter H_2SO_4 als Sperrflüssigkeit und wird vor Eintritt in das Reaktionsrohr in einem $CaCl_2$ -Turm getrocknet.

Das Reaktionsrohr besteht, wie schon oben erwähnt, aus Feinsilber (850 mm lang, 1 mm Wandstärke). Auf eine Länge von 500 mm hat es eine lichte Weite von 14 mm, das Rohr verjüngt sich dann und hat auf seine restliche Länge von 350 mm eine lichte Weite von 4 mm. Diese Form wurde gewählt, um die Zeit des Ausspülens vor jedem Versuch zu verkürzen und damit die Substanz zu schonen (vgl. weiter unten).

In dem Reaktionsrohr befindet sich ein Feinsilberschiffchen für 10 bis 15 g Substanz.

¹⁾ Betreffs qualitativer Versuche vgl. KÜHLMANN, Ann. Physik **10**, 618. 1827. H. SAINTE-CLAIRES DEVILLE, LIEBIGS Ann. **101**, 197. 1856. C. r. **43**, 970. 1856. J. B. 1856, 301. C. POULENC, C. r. **114**, 1426. 1892. **115**, 942. 1892. Chem. Ztrblt. **1892**, II, 205. MOISSAN, Chimie Minérale **4**, 163, 328, 329. ²⁾ F. W. KÜSTER und R. ABEGG, Z. chem. Apparatekunde **1**, 89. 1906. ³⁾ Vgl. weiter unten.

Der HCl gelangt auf seinem weiteren Wege aus dem Trockenturm durch ein Glasrohr mit eingeschliffenem Hahn h_1 in den weiteren Teil des Silberrohres, den eigentlichen Reaktionsraum und setzt sich hier in der heissen Zone mit dem Metallfluorid um. Die Verbindung des Glasrohres mit dem Silberrohr geschieht vermittelst eines Kautschukstopfens.

Als Ofen dient ein mit Chromnickeldraht bewickeltes 600 mm langes, 30 mm weites Porzellanrohr. In dieses ist das Reaktionsrohr derart eingebaut, dass es zu beiden Seiten 120 mm aus dem Ofen herausragt. Neben dem Reaktionsrohr liegt ein Thermoelementenschutzrohr (450 mm lang, 7 mm weit und einseitig geschlossen) aus Feinsilber und führt bis in die Ofenmitte hinein.

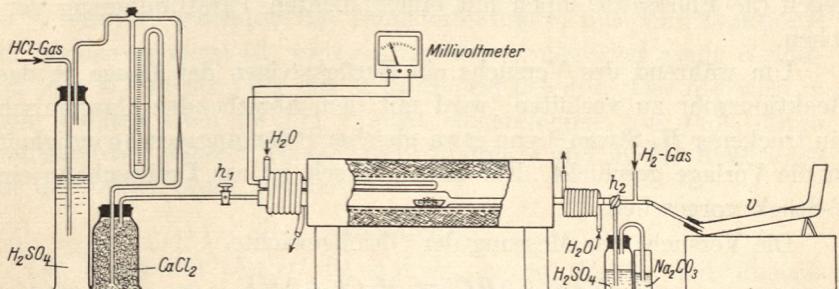


Fig. 7.

Die aus dem Heizrohr beiderseits herausragenden Silberrohrenden werden mit Bleirohr umwickelt, durch welches zur Kühlung Wasser hindurchgeschickt wird.

Zur Temperaturmessung wird ein geeichtes $Pt/Pt-Rh$ -Thermoelement von Heraeus benutzt¹⁾; die EMK zeigt ein Millivoltmeter von Siemens & Halske an.

Wie nun vergleichende Versuche mit zwei Thermoelementen ergaben, hielt sich die Temperatur in beiden Silberrohren über eine mittlere Strecke von etwa 15 cm konstant. Bei den endgültigen Versuchsreihen befand sich das Substanzschiffchen innerhalb dieser Zone, das Thermoelement lag in deren Mitte. Es zeigte sich ferner, dass die Thermoelementtemperatur im Schutzrohr um 7° höher lag, als im Reaktionsrohr. Dieser Unterschied wurde bei den Temperaturangaben berücksichtigt. Die Genauigkeit der Messung betrug für alle Temperaturangaben 1 %.

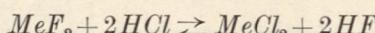
1) Vgl. oben.

Das entstehende Gasgemisch ($HF + HCl$) verlässt das Reaktionsrohr am eng ausgezogenen Ende und kann vermöge eines dicht angesetzten kupfernen Dreiweghahns h_2 ¹⁾ entweder in eine mit $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$ gefüllte Absorptionsvorlage v oder zwecks Vernichtung in eine Flasche mit konzentrierter H_2SO_4 und dann in Sodalösung geleitet werden.

Das Absorptionsgefäß ist ein horizontal liegendes Glasrohr (350 mm lang, 20 mm weit) mit einseitig ansteigendem Schenkel. Am Einleitungsende ist ein Platinrohr (mit Marineleim) eingekittet, das am Dreiwegehahn wieder vermittels einer dort angelöteten zweiten Muffe angeschlossen werden kann. Das Glasgefäß wird zum Schutz gegen die Flusssäure innen mit einem dichten Paraffinüberzug versehen.

Um während des Versuchs ein Zurücksteigen der Lauge in das Reaktionsrohr zu verhüten, wird mit dem abziehenden Gasgemisch ein trockener H_2 -Strom²⁾ von etwa gleicher Strömungsgeschwindigkeit in die Vorlage geschickt. Für diesen Zweck ist am Dreiwegehahn ein T-Stück vorgesehen.

Die Versuche zur Messung der Gleichgewichte



werden nun folgendermassen ausgeführt. Nachdem die Temperatur des Ofens konstant geworden ist, lässt man den HCl durch entsprechendes Öffnen der Hähne h_1 und h_2 über das Metallfluorid in die H_2SO_4 -Flasche strömen und reguliert die Gasgeschwindigkeit. Durch Verschieben der Einströmungskapillare des Glaszyinders lässt sich eine konstant bleibende Strömungsgeschwindigkeit einstellen, die am empirisch geeichten Kapometer abgelesen wird. Nun öffnet man den H_2 -Kipp und lässt das Gas durch das T-Stück langsam nach aussen strömen. Bei strömendem Wasserstoff wird die gefüllte Absorptionsvorlage am freien Ende des T-Stückes mit Marineleim angeschlossen.

Inzwischen ist das Reaktionsrohr genügend ausgespült, d. h. die gesamte Luft aus dem System verdrängt und das zu messende Gasgemisch mit konstanter Geschwindigkeit durch das Reaktionsrohr geströmt. Man öffnet jetzt den Dreiwegehahn zur Vorlage und lässt

¹⁾ An den Dreiwegehahn ist eine kupferne Muffe angelötet, die über das Silberrohrende geschoben wird. Zur Abdichtung wird Marineleim verwendet. ²⁾ Der Wasserstoff wird in einem Kipp entwickelt, mit konzentriertem H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet.

für eine bestimmte Zeit das Gas von der Lauge absorbieren¹⁾. Die Versuchsdauer wird auf 1 % genau ermittelt. Aus der Gesamtgasmenge ($HF + HCl$) und der Versuchsdauer ergibt sich durch Division die auf etwa 1 % genaue Strömungsgeschwindigkeit.

Es ist bei den endgültigen Versuchen unbedingt jede Feuchtigkeit im Reaktionsrohr zu vermeiden, da sonst undefinierbare Mengen HCl - und HF -Gas der Messung entzogen werden.

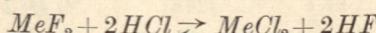
Da die feuchten Metallfluoride leicht Oxysalze bilden, werden sie vor Beginn der Versuche getrocknet. Die Trocknung geschieht derart, dass man das Metallfluorid mit trockenem Ammoniumfluorid innig vermischt und im Reaktionsrohr auf höhere Temperatur (400° bis 500° C) erhitzt. Nachdem das Ammoniumfluorid aus dem Reaktionsrohr heraussublimiert ist, wird ein trockener, möglichst wenig H_2 enthaltender HF -Strom über das Metallfluorid geleitet. Der HF wird in einem zweiten Ofen (in Fig. 7 nicht eingezeichnet) aus PbF_2 durch Reduktion bei höherer Temperatur erhalten²⁾ und in das Reaktionsrohr des ersten Ofens geschickt.

Analytisches.

Die $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$ ist mit $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 und Phenolphthalein in der Siedehitze eingestellt. Für einen Versuch werden 50 bis 60 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$ in die Vorlage hineinpipettiert. Nach Beendigung des Versuchs füllt man den Inhalt der Vorlage in einem Messkolben auf 150 cm³ auf und titriert davon 50 cm³ in der Siedehitze mit $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 und Phenolphthalein (Platinschale). Man erhält damit die Kubikzentimeter Gas ($HF + HCl$). Zu der nun neutralisierten Lösung gibt man nach dem Erkalten einige Tropfen einer gesättigten K_2CrO_4 -Lösung und titriert nach MOHR mit $\frac{1}{10}$ norm. $AgNO_3$ -Lösung. Man findet somit die Kubikzentimeter HCl . Aus der Differenz beider Analysenresultate ergeben sich die Kubikzentimeter HF . Die Analysen waren auf 0·1 bis 0·2 % genau.

Versuchsergebnisse.

In dem Gleichgewicht



sind bei drei Bestandteilen und drei Phasen die Anzahl der Frei-

¹⁾ Es wurden jeweils etwa 100 bis 120 cm³ Gas aufgefangen, so dass man bei empirisch bekannter Strömungsgeschwindigkeit die Versuchsdauer von vornherein festlegen konnte. ²⁾ JELLINEK und RUDAT, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 175, 281. 1928.

heiten 2. Wenn wir über die Temperatur und den Druck p (1 Atm.) verfügen, dann ist für das Gleichgewicht alles festgelegt. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$\frac{p_{MeCl_2} \cdot p_{HF}^2}{p_{MeF_2} \cdot p_{HCl}^2} = K \text{ bzw. } \frac{p_{HF}^3}{p_{HCl}^2} = K' \text{ oder } \frac{p_{HF}}{p_{HCl}} = K'',$$

da wir den Dampfdruck der Bodenkörper als konstant betrachten können. In keinem der folgenden Gleichgewichte war eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der Gasphase vom Mischungsverhältnis der Bodenkörper zu beobachten¹⁾.

In den folgenden Tabellen sind für jedes Metallfluorid eingetragen: die absolute Versuchstemperatur T , die durch Titration gefundenen

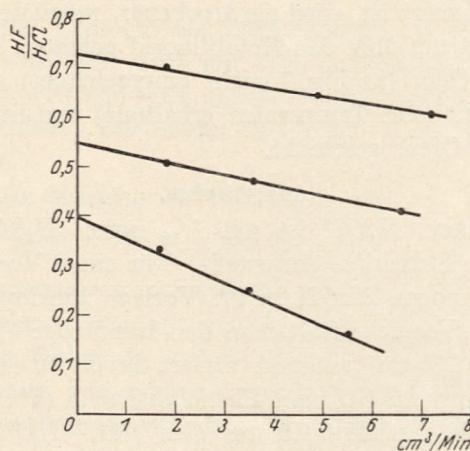


Fig. 8.

Kubikzentimeter HCl und die Kubikzentimeter HF , die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. der Quotient aus den Kubikzentimetern Gas ($HF + HCl$) und der Versuchsdauer in Minuten ($cm^3/\text{Min.}$) und der Quotient aus den Kubikzentimetern HF und den Kubikzentimetern HCl $\left(\frac{HF}{HCl}\right)$. Durch Extrapolation wird der Wert $\frac{HF}{HCl}$ für die Strömungsgeschwindigkeit Null ermittelt. Als Beispiel für die Sicherheit der Extrapolation sind die Strömungskurven für CoF_2 in Fig. 8 gegeben.

¹⁾ In der Arbeit von JELLINEK und ITELSOHN (Z. anorgan. u. allgem. Chem. 155, 130. 1926) war dagegen bei der Reaktion $KBr + HCl \rightleftharpoons KCl + HBr$ Mischkristallbildung beobachtet worden.

Tabelle 16. $CoF_2 + 2HCl \rightleftharpoons CoCl_2 + 2HF$.

T	$\text{cm}^3 HCl$	$\text{cm}^3 HF$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$	$\frac{HF}{HCl}$
588	99.17	16.29	5.49	0.16
	90.23	22.15	3.51	0.25
	87.75	29.04	1.69	0.33
	—	—	0	0.40
692	60.39	24.76	6.55	0.41
	72.44	34.04	3.60	0.47
	66.24	33.79	1.84	0.51
	—	—	0	0.55
805	51.73	36.56	7.23	0.61
	64.47	41.91	4.86	0.65
	57.25	40.07	1.82	0.70
	—	—	0	0.73

Das verwendete rosafarbige Salz war ein Kahlbaumsches Präparat. Es wurde wie oben angegeben getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab 61.2 % Co als Sulfat bestimmt, die Formel verlangt 60.8 % Co . Das entstandene $CoCl_2$ war blassblau gefärbt.

Tabelle 17. $CdF_2 + 2HCl \rightleftharpoons CdCl_2 + 2HF$.

T	$\text{cm}^3 HCl$	$\text{cm}^3 HF$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$	$\frac{HF}{HCl}$
584	90.55	25.35	8.88	0.28
	63.43	23.47	5.07	0.37
	71.28	32.07	1.55	0.45
	—	—	0	0.48
693	54.14	59.55	7.83	1.10
	61.51	74.44	5.01	1.21
	59.33	78.93	1.83	1.33
	—	—	0	1.40
786	40.24	75.65	9.11	1.88
	71.52	163.00	4.00	2.28
	52.48	130.21	1.57	2.48
	—	—	0	2.61

Das verwendete weisse CdF_2 war ein Kahlbaumsches Präparat. Es wurde wie oben angegeben getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab 74.4 % Cd als $CdSO_4$ bestimmt, während die Formel 74.7 % Cd verlangt. Das entstandene $CdCl_2$ war weiss gefärbt.



Tabelle 18. $ZnF_2 + 2HCl \rightleftharpoons ZnCl_2 + 2HF$.

<i>T</i>	cm ³ <i>HCl</i>	cm ³ <i>HF</i>	cm ³ /Min.	$\frac{HF}{HCl}$
590	68.55	12.28	7.35	0.18
	181.79	48.07	5.10	0.26
	75.91	29.64	1.28	0.39
	—	—	0	0.44
682	119.95	38.45	7.92	0.32
	77.91	35.84	4.77	0.46
	71.05	43.34	1.71	0.61
	—	—	0	0.69
787	68.07	60.54	8.09	0.89
	52.41	52.93	5.03	1.01
	61.24	69.21	1.84	1.13
	—	—	0	1.19

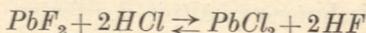
Das verwendete weisse ZnF_2 war ein Kahlbaumsches Präparat. Es wurde wie oben angegeben getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab 63.7 % *Zn* als $Zn(NH_4)PO_4$ bestimmt, die Formel verlangt 63.4 % *Zn*. Das entstandene $ZnCl_2$ war weiss gefärbt und bei den zwei höheren Temperaturen geschmolzen.

Tabelle 19. $MnF_2 + 2HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + 2HF$.

<i>T</i>	cm ³ <i>HCl</i>	cm ³ <i>HF</i>	cm ³ /Min.	$\frac{HF}{HCl}$
588	75.52	11.26	6.67	0.15
	77.89	20.43	2.80	0.26
	47.39	15.16	0.83	0.32
	—	—	0	0.34
673	98.47	30.05	8.56	0.31
	89.31	36.62	4.46	0.41
	75.70	34.06	2.47	0.45
	—	—	0	0.51
786	79.44	43.69	7.94	0.55
	52.01	30.69	5.00	0.59
	45.19	28.93	1.66	0.64
	—	—	0	0.66

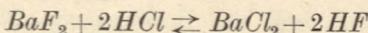
Das verwendete weisse MnF_2 war ein Kahlbaumsches Präparat. Es wurde wie oben angegeben getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab 58.5 % *Mn* als $MnSO_4$ bestimmt, die Formel verlangt 59.1 % *Mn*. Das entstandene $MnCl_2$ war rosenrot gefärbt.

Es war weiterhin beabsichtigt, das Gleichgewicht



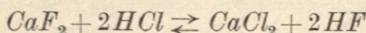
zu messen. Es stellte sich aber heraus, dass überhaupt kein *HF* entwickelt wurde; es traten andere Reaktionen (Bildung von Fluorchloriden?) auf. Das Salz wurde nicht analysiert.

Die Messung des Gleichgewichts



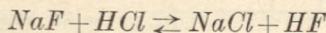
musste ebenfalls aufgegeben werden. Die Reaktion kam sehr bald zum Stillstand. Das entstandene *BaCl₂* bildete über dem *BaF₂* eine feste Kruste und verhinderte dann den Zutritt des *HCl* zum *BaF₂*.

Auch auf die Messung des Gleichgewichts



musste verzichtet werden. Die Reaktion setzt erst bei etwa 1000° C ein. Eine so hohe Temperatur durften wir unserem silbernen Reaktionsrohr naturgemäß nicht zumuten.

Die Erscheinung der Oberflächenverkrustung wurde auch bei der Messung des Gleichgewichts



beobachtet, ganz gleichgültig, ob man von reinem *NaF* oder von einer Mischung von 50 Molproz. *NaF* mit 50 Molproz. *NaCl* ausging.

Um in diesem Falle zu einem ungefähren Ergebnis zu gelangen, wurde derart verfahren, dass man bei kleiner gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit zwei unmittelbar aufeinander folgende Messungen vornahm, um so ein Urteil über die Abnahme des Verhältnisses $\frac{HF}{HCl}$ mit der Zeit infolge der Oberflächenverkrustung zu bekommen.

Tabelle 20. $NaF + HCl \rightleftharpoons NaCl + HF^1$).

<i>T</i>	em ³ <i>HCl</i>	em ³ <i>HF</i>	em ³ /Min.	$\frac{HF}{HCl}$
563	23.04	88.59	1.6	3.8
	26.17	88.03	1.6	3.4
624	1.23	124.94	2.1	101.5
	3.17	156.33	2.6	49.3

¹⁾ Als Analogon zu diesen Messungen vgl. die Arbeit von JELLINEK und ITELSOHN, loc. cit.

Das verwendete weisse NaF war ein Kahlbaumsches Präparat pro analysi. Das Mischungsverhältnis der festen Phase hatte keinen Einfluss auf das Resultat. Das Gleichgewicht liegt bei $T=624^\circ$ schon jedenfalls sehr stark nach der HF -Seite hin verschoben. In Fig. 9 sind die Gleichgewichte für CdF_2 , ZnF_2 , CoF_2 und MnF_2 graphisch zusammengefasst. Trägt man für jedes Metallfluorid $\log K = \log \frac{HF}{HCl}$ gegen $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ auf, so ergibt die Kurve eine gerade Linie (Fig. 9).

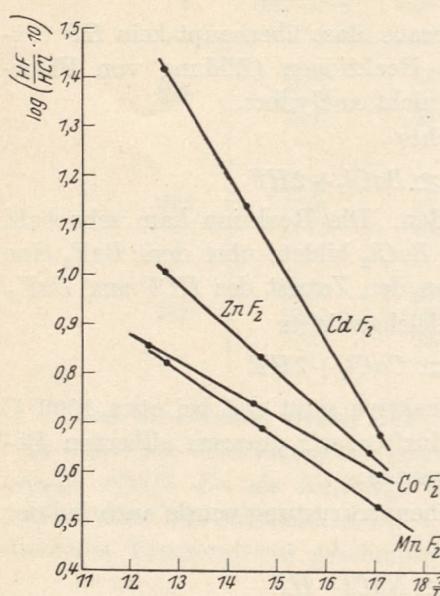
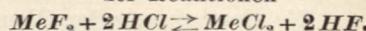


Fig. 9.

Berechnung der Wärmetönung
der Reaktionen



Die Berechnung geschieht
nach der Formel

$$\log K_1 - \log K_2 = \frac{Q}{4.57} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

wo K_1 und K_2 die Gleichgewichtskonstanten bei der Temperatur T_1 und T_2 bedeuten. Da wir für K den Wert $\frac{HF}{HCl}$ in die Formel einsetzen, finden wir die Wärmetönung pro 1 Mol entstehendes HF .

In Tabelle 21 sind für jedes Metallfluorid eingetragen: Die Temperatur T , ferner $\log K = \log \frac{HF}{HCl}$ und die aus obiger Formel berechnete, mit 2 multiplizierte Wärmetönung Q in Calorien.

Tabelle 21.

Reaktion	T	$\log K$	Q in cal
$CoF_2 + 2 HCl = CoCl_2 + 2 HF$	588	0.6021 - 1	- 5190
	805	0.8633 - 1	
$CdF_2 + 2 HCl = CdCl_2 + 2 HF$	584	0.6812 - 1	- 15274
	786	0.4166	
$ZnF_2 + 2 HCl = ZnCl_2 + 2 HF$	590	0.6435 - 1	- 9402
	787	0.0755	
$MnF_2 + 2 HCl = MnCl_2 + 2 HF$	588	0.5315 - 1	- 6122
	786	0.8195 - 1	

Die Wärmetönungen ergeben sich also in allen Fällen negativ und sind relativ klein. Zu einer genauen Kontrolle dieser Zahlen reichen unsere Kenntnisse der Bildungswärme von HF , HCl , der Metallfluoride und Metallchloride, bzw. ihrer Temperaturkoeffizienten nicht aus. Aus diesen Bildungswärmen würden sich unsere Wärmetönungen als sehr unsichere Differenzen grosser Zahlen ergeben. Jedenfalls aber ist durch die vorausgehenden Messungen der Gleichgewichte sicher gestellt, dass der Fluorwasserstoff aus den untersuchten Fluoriden leicht durch HCl vertrieben werden kann.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Reduktionsgleichgewichte folgender Metallhalogenide mit Wasserstoff gemessen, wobei die Temperaturen zwischen 200° und $1100^\circ C$ lagen: CoF_3 zu CoF_2 , MnF_2 , $FeCl_3$ zu $FeCl_2$, $CrCl_3$ zu $CrCl_2$, $CrCl_2$, $CuCl_2$ zu Cu_2Cl_2 .
2. Die Halogentensionskurven der Metallfluoride und Chloride werden berechnet und die Bildungswärmen der Metallhalogenide aus den Halogentensionen ermittelt. Die Übereinstimmung mit den calorimetrisch gemessenen Wärmetönungen ist im allgemeinen befriedigend.
3. Es werden die schwierig festzustellenden Gleichgewichte folgender Metallfluoride mit Chlorwasserstoff zwischen 300° und $500^\circ C$ gemessen: CoF_2 , CdF_2 , ZnF_2 , MnF_2 , NaF .
4. Die Wärmetönungen der Reaktionen unter 3. werden aus den Gleichgewichtskonstanten ermittelt.
5. Die Dampfspannungen von $FeCl_3$, $CrCl_3$ und $ZnCl_2$ werden zwischen 200° und $280^\circ C$, bzw. zwischen 700° und $1000^\circ C$, bzw. zwischen 600° und $700^\circ C$ ermittelt.

Bei unserer Untersuchung standen uns Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür bestens gedankt sei.

Danzig, Analyt. Abt. d. Anorgan.-Chem. Instituts d. Techn. Hochschule.
September 1929.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Reinhard Erhard Koop, wurde am 18. September 1901 als Sohn des Molkereibetriebsleiters Ernst August Koop in Winzig, Kreis Wohlau, geboren. Von Ostern 1907 bis Ostern 1912 besuchte ich in Wohlau die Volks- und Privatschule. Von Ostern 1912 bis Ostern 1918 war ich Schüler des Humanistischen Gymnasiums in Wohlau. Seit Ostern 1918 besuchte ich das Realgymnasium zu Jüterbog und legte dort Ostern 1922 die Reifeprüfung ab. Im Mai 1922 begann ich an der Universität in München ein Medizinstudium. Nach drei Semestern immatrikulierte ich mich an der Technischen Hochschule in München als Studierender der Chemie und legte im Juli 1926 das Vorexamen für Chemie ab. Seit Mai 1927 bin ich an der Technischen Hochschule in Danzig eingeschrieben. Hier bestand ich im Juli 1928 das Diplomhauptexamen für Chemie. Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 15. Oktober 1928 bis zum 15. September 1929 ausgeführt. Am 2. November 1929 bestand ich die mündliche Doktorprüfung. Für die Anregung zu vorliegender Arbeit und für die Ratschläge bei ihrer Durchführung danke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Jellinek, aufs wärmste.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38604

Politechniki Gdańskiej