

**125. H. v. Wartenberg und F. A. Henglein:
Die Dissoziation des Chlors. (Vorläufige Mitteilung.)**

[Physik.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Februar 1922.)

Will man die Dissoziation von aggressiven Gasen, wie Chlor, aus der anomalen Druckvermehrung beim Erhitzen bestimmen, was die sicherste Methode sein dürfte, so steht man vor der Unmöglichkeit, ein Gefäßmaterial zu finden, das dem Angriff bei den auch für kleine Dissoziationsgrade notwendigen sehr hohen Temperaturen standhält. Überlegt man aber, daß der Zerfall binärer Verbindungen auch vom Gesamtdruck abhängt, und zwar bei kleinen Dissoziationsgraden mit der Wurzel der Druckabnahme zunimmt, so darf man z. B. bei 10^{-3} mm Hg Chlordruck, d. h. rd. 10^{-6} Atm., eine 1000-mal größere Dissoziation erwarten, als bei 1 Atm. Veranschlagt man, den bisherigen Schätzungen entsprechend, die Dissoziationswärme des Cl_2 zu 106000 cal.¹⁾, so ergibt eine Ueberschlagsrechnung, daß man schon bei bequem in Quarzgefäßen erreichbaren Temperaturen beträchtliche Dissoziationsgrade zu erwarten hat.

Die Schwierigkeiten in der experimentellen Durchführung dieses Gedankens bestanden darin, ein Quarzgefäß auch bei 1000° bei 10^{-3} mm Druck gasdicht zu erhalten und eine hineingelassene Chlormenge gasdicht abzusperrn. Der Druck vermehrt sich beim längeren Glühen des evakuierten Quarzgefäßes im elektrischen Ofen fortwährend, wahrscheinlich durch Diffusion von H_2 aus dem unvermeidlichen H_2O -Gehalt der Ofenluft, und das Chlor greift die üblichen Hahnschmiermittel spurenweise an, was bei dem kleinen Volumen von etwa 100 ccm sofort zu merken ist. Zur Vermeidung dieser Übelstände wurde die Quarzbirne mit einem herumgeschmolzenen Quarzmantel versehen, der während der Versuche ununterbrochen hochevakuiert wurde. Die Birne ging in eine 2 mm weite Quarzcapillare über, an der ein Quarzfaden-Manometer nach Haber und Kerschbaum²⁾ saß, sowie ein auf -30° temperierter Quecksilberschliff, von dem eine Glascapillare zu einer Volmér-Pumpe führte.

Das Chlor wurde aus einem angeschmolzenen Glasrohr mit AuCl_3 ganz rein und trocken entwickelt. Nach Überfüllung einer passenden Menge davon wurde die Glascapillare abgeschmolzen. Das Chlor konnte nunmehr nur ganz langsam durch den Glas-Quarzschliff zu dem kalten Quecksilber des Schliffes diffundieren und dort ganz langsam reagieren. Eine Quarzcapillare ließ sich ohne Gasentwicklung nicht abschmelzen. Nur auf diese Weise gelang es, einen einmal eingestellten Chlordruck auch nach stundenlangem Erhitzen der Quarzbirne auf 900° beim Abkühlen unverändert wieder zu er-

¹⁾ W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes (Halle 1918), S. 122.

²⁾ Haber und Kerschbaum, Z. El. Ch. 20, 296 [1914].

halten. Das Fadenmanometer wurde mit einem Mikroskop beobachtet und mit einer Stoppuhr die Zeiten gemessen, in denen die durch Anklopfen entstandene Schwingungsamplitude um die Hälfte sank. Die Eichung erfolgte mit einem großen MacLeod wiederholt mit Luftfüllung. Für andere Gase vom Molekulargewicht M wurde die von Haber und Kerschbaum eingehend geprüfte Formel angewandt, welche die Fadendämpfung als Funktion von $1/M$ darstellt.

Das Fadenmanometer hat den Nachteil, daß es nur für ein gewisses Druckintervall eine genügende Empfindlichkeit zeigt, so daß bei dem von uns benutzten Exemplar die hohen Dissoziationsgrade mit geringerer Genauigkeit festgestellt werden konnten, als die niederen, bei denen die Genauigkeit $\pm 3\%$ betrug. Die Quarzbirne lag mit Platinblech umhüllt und mit Asbest umstopft in einem Heraeus-Ofen. Die Temperatur wurde mit sorgfältig geeichtem Thermo-element durch Kompensation in einer Lindeck-Schaltung gemessen. Durch Verschieben eines zweiten Elementes längs der Birne wurde der Temperaturabfall untersucht. Die Temperaturen sind auf $\pm 2^\circ$ sicher.

Die Berechnung des Dissoziationsgrades x aus der Druckvermehrung wird dadurch kompliziert, daß bei den hochverdünnten Gasen die freie Weglänge der Moleküle (ca. 10 cm) groß ist gegen den Durchmesser der Gefäß und Manometer verbindenden, kaltschwarzen Capillare. Unter diesen Umständen stellt sich nach Knudsen ein dauernder Druckunterschied zwischen dem T_0° kalten Manometerraum und dem T° heißen Gefäß ein, indem der wahre Druck p_2 im Gefäß um $\sqrt{T/T_0}$ mal größer ist, als im Manometer, wo er zu p_1 gemessen wird. Ist V das erhitze Volumen (hier 98.6 ccm) und v das Volumen des schädlichen Raumes (hier 4.0 ccm), so gilt für x :

$$1 + x = \frac{\sqrt{T_0}}{\sqrt{T}} \cdot \frac{V}{p_1(V + v)} - v$$

Bevor mit den Chlormessungen begonnen wurde, wurde die Dissoziation von Brom bestimmt, über welche genaue Messungen von Bodenstein¹⁾ bei Atmosphärendruck vorliegen. In der folgenden Tabelle sind die bei den kleinen Drucken p_2 (in 10^{-3} mm) gemessenen Dissoziationsgrade verglichen mit den aus der Bodensteinschen Formel für diese Drucke berechneten. Der Zusammenhang von Gesamtdruck P und Dissoziationsgrad wird dargestellt durch die Beziehung:

$$K_p = \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot P.$$

T abs.	p_2	x $^{\circ}/_o$ beob.	x $^{\circ}/_o$ ber.
833	3.25	10.3	9.9
834	1.85	11.3	12.9
833	3.30	10.9	11.1
880	7.00	10.6	15.1
883	5.65	23.5	16.5
923	8.45	25.5	24.7
1003	7.50	49.3	61.0
1003	6.05	72.4	65.0

¹⁾ Bodenstein, Z. El. Ch. 22, 327 [1916].

Die beiden letzten Spalten zeigen eine genügende Übereinstimmung und illustrieren zugleich den Einfluß der Druckverminderung durch die trotz der niedrigen Temperatur hohen Dissoziationsgrade.

Die Beobachtungen an Chlor gibt folgende Tabelle wieder, in der zur Beurteilung der Meßgenauigkeit die »Halbwertszeiten« des Manometers t in Sek. in einer Spalte mitangegeben sind. Dem kalten Zustand bei $T_0 = 290^\circ$ entspricht der Druck p_0 , dem heißen bei T der wahre Druck in der Birne p_2 .

p_0 10 ⁻³ mm	p_2 10 ⁻³ mm	t Sek.	T abs.	x % beob.	x % ber.	log K_p ausgeglichen
1.05	4.00	58.0	985	16.0	14.8	
0.67	2.60	77.0	987	18.2	18.3	-6.35
1.15	4.15	57.5	988	12.3	14.5	
1.15	4.50	52.5	1005	19.5	19.7	-6.02
1.45	5.60	45.5	1008	17.5	17.8	
1.15	5.10	49.0	1023	34.8	24.4	-5.77
1.15	5.70	45.0	1049	49.6	35.6	-5.40
1.25	5.70	45.5	1050	33.3	35.6	
1.45	6.40	38.5	1076	43.2	46.7	-5.03
1.00	5.20	49.5	1075	48.9	50.6	
1.90	11.60	26.0	1126	72.2	64.4	
1.15	7.00	39.5	1127	70.0	73.4	-4.37
1.25	7.75	37.0	1127	73.0	71.6	
1.00	5.90	45.0	1128	63.6	76.3	
1.90	12.20	25.0	1151	76.7	75.7	-4.08

Nach den Messungen wurden die $\log K_p$ berechnet, als Funktion der zugehörigen T graphisch aufgetragen, ausgeglichen und aus diesen ausgeglichenen K_p die x für die beobachteten Temperaturen zurückberechnet und in die Tabelle als $x_{ber.}$ eingesetzt.

Die $\log K_p$ wurden in die Isochore eingesetzt, wobei für die Dissoziationswärme des Cl_2 resultierte in cal:

$$Q_p(1000-1150) = 71\,800.$$

Berücksichtigt man, daß durch die Differenz der Molekularwärmen von Cl_2 und Cl sich dieser Wert für $T = 0$ um rd. 2000 cal. verringert nach den Daten von Nernst¹⁾ für die Molekularwärme von Cl_2 , so kann man nach Analogie der Bodensteinschen Gleichungen²⁾ für Brom und Jod die Resultate für Chlor auch gut darstellen durch die Näherungsgleichung:

$$\log K_p \text{ Atm.} = -\frac{70000}{4.57 T} + 1.75 \log T - 4.09 \cdot 10^{-4} T + 4.726 \cdot 10^{-8} T^2 + 4.28.$$

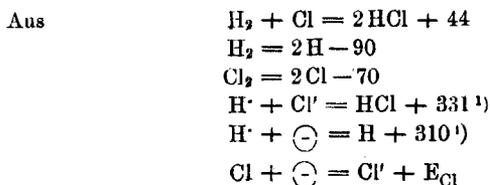
¹⁾ Nernst, Grundlagen des neuen Wärmetheorems (Halle 1918), S. 60.

²⁾ Bodenstein, l. c. S. 337.

Bei der noch keineswegs genügenden Kenntnis der Molekularwärme von Cl_2 sind genauere Berechnungen vorerst unzulässig.

Mit Gewißheit folgt jedenfalls aus den Dissoziationsbestimmungen, daß die Dissoziationswärme ganz wesentlich kleiner ist als 106000 und für $T = 0$ bei 70000 cal. liegt.

Die so gewonnene Dissoziationswärme des Cl_2 ermöglicht jetzt auch die so wichtige Elektronen-Affinität des Chlors einigermaßen genau zu berechnen, d. h. die Wärmetönung $\text{Cl} + \ominus = \text{Cl}' + E_{\text{Cl}}$.



folgt

$$E_{\text{Cl}} = 44/2 + 90/2 + 70/2 - 331 + 310 = 81 \text{ Cal,}$$

während gilt

$$E_{\text{Br}} = 73 \quad \text{und} \quad E_{\text{J}} = 66^2).$$

Dieser Wert von E_{Cl} paßt also entschieden besser in die Reihe, als die bisher auf 100 bis 119 geschätzten.

Bei der Untersuchung standen uns, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften zur Verfügung.

126. Gustav Heller und Walter Benade:

Über die Natur der Isatoide.

(Mitteilung aus d. Labor. für angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.)

(Eingegangen am 27. Februar 1922.)

Vor einiger Zeit hat A. Hantzsch³⁾ Stellung zu den Versuchen von G. Heller über neue Isomerien in der Isatin-Reihe genommen, worauf bereits erwidert worden ist⁴⁾; dabei wurde schon erwähnt, daß eine Untersuchung mit Walter Benade im Gange sei über die Isatoide, welche Hantzsch nicht entsprechend den analytischen Daten von Baeyer und Oekonomides⁵⁾ als Verbindungen von

¹⁾ P. Knipping, Ztschr. f. Phys. 7, 337 [1921].

²⁾ P. Knipping, l. c., umgerechnet für eine Dissoziationswärme von H_2 von 90, anstatt 80.

³⁾ B. 54, 1221; 54, 1257 [1921]. ⁴⁾ B. 54, 2214 [1921].

⁵⁾ B. 15, 2094 [1882].