Über den Molekularzustand von geschmolzenem Chlorsilber.

VON RICHARD LORENZ, A. LIEBMANN UND A. HÖCHBERG.

Über den Molekularzustand einer Reihe von geschmolzenen Salzen ist schon früher berichtet worden.¹ Es war hierbei durch Messung der Oberflächenspannung an flüssigen Schmelzen und Anwendung der Regel von Eötvös gezeigt worden, daß in den Salzschnelzen auf Assoziation geschlossen werden muß, da die Konstante der molaren Oberflächenenergie wesentlich kleiner gefunden ist als der von RAMSAY und SHIELDS für die „normalen Flüssigkeiten“ ermittelte Wert. LIEBMANN, der die Messungen der Oberflächenspannung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt hat², bestimmte diese Größe auch an geschmolzenem Chlorsilber; doch konnten die erhaltenen Ergebnisse für die Kenntnis des Molekularzustandes dieses Stoffes nicht verwertet werden, da die Dichten desselben unbekannt waren. Durch die diesbezüglichen kürzlich veröffentlichten Bestimmungen von A. HÖCHBERG³ ist es jetzt möglich geworden, die LIEBMANNschen Ergebnisse zu berechnen. Die Meßmethode beruht auf der Messung der Steighöhe in Kapillaren bei verschiedenen Temperaturen. Bezeichnet h die Steighöhen-differenz zwischen dem Flüssigkeitsspiegel in der Kapillare und dem in dem weiten Rohransatz r_1 den Halbmesser der Kapillare, r_2 den Halbmesser der weiten Röhre, s die Dichte des Stoffes bei der entsprechenden Temperatur, α den Ausdehnungskoeffizienten des Glases, so berechnet sich die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nach der Formel:

$$\sigma = \frac{s h (1 + \alpha t)}{2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)} \text{ g/cm.}$$

¹ RICHARD LORENZ und F. KAUFLEB, Der Molekularzustand der geschmolzenen Salze. *Ber. d. d. chem. Ges.* **41** (1908). 3727.

² A. LIEBMANN, Zur Kenntnis der Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Salze. Inaug.-Dissert. Zürich 1909.

³ A. HÖCHBERG, Physikalisch-chemische Messungen an geschmolzenen Silberhaloiden. Inaug.-Dissert. Frankfurt a. M. 1915; siehe auch RICH. LORENZ und A. HÖCHBERG, *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916) 288.

Nachstehende Tabelle zeigt die für x nach obiger Formel berechneten Werte. Unter h stehen die von LIEBMANN beobachteten Steighöhendifferenzen, unter s die nach der Interpolationsformel von HÖCHBERG für die Dichte berechneten Werte.

Temp.	h	s	$(1 + \alpha)$	x g/cm	x Dyn/cm
582	0,785	4,732	1,0033	0,1158	113.6
579	795	4,735	33	1168	114.6
576	805	4,737	33	1183	116.1
573	780	4,740	33	1150	112.8
568	785	4,744	33	1156	113.4
562	780	4,750	33	1150	112.8
558	790	4,754	33	1165	114.3
554	785	4,757	33	1159	113.7
550	775	4,761	33	1145	112.3
546	790	4,765	33	1168	114.6
541	800	4,769	30	1184	116.2
536	790	4,774	30	1170	114.8
532	800	4,777	30	1186	116.3
527	810	4,782	30	1202	117.9
523	790	4,786	30	1173	115.1
517	820	4,791	30	1219	119.6
513	795	4,795	30	1183	116.0
507	825	4,801	30	1229	120.5
503	790	4,804	30	1177	115.5
494	830	4,812	30	1239	121.6
488	835	4,818	30	1248	122.4
483	840	4,823	30	1257	120.5
480	830	4,825	30	1243	121.9
476	835	4,829	30	1251	122.7
472	840	4,833	27	1260	123.6
468	845	4,836	27	1267	124.3
465	850	4,839	27	1276	125.2
463	850	4,841	27	1276	125.2
460	845	4,844	27	1270	124.5
456	847	4,847	27	1270	124.5
454	855	4,849	27	1286	125.9
452	850	4,852	27	1279	125.5
449	855	4,854	27	1287	126.3
447	845	4,856	27	1273	124.9

Es ist hierbei zu beachten, daß die Interpolationsformeln für die Dichte streng genommen nur für das gemessene Temperaturintervall Geltung haben. Doch ist anzunehmen, daß die Kurven, die die Dichten der geschmolzenen Salze in ihrer Abhängigkeit von

der Temperatur bezeichnen, bis zum Schmelzpunkt herab annähernd geradlinig verlaufen. Die Formeln dürfen daher wohl, wie in diesem Falle, auch mit guter Annäherung für die Berechnung tiefer liegender Punkte gebraucht werden.

Aus den so erhaltenen Werten für die Oberflächenspannung läßt sich nun mit Hilfe der Formel von Eötvös

$$k = \frac{d}{dt} x(Mv)^{\frac{2}{3}} = \frac{x_1 \left(\frac{M}{s_1}\right)^{\frac{2}{3}} - x_2 \left(\frac{M}{s_2}\right)^{\frac{2}{3}}}{t_1 - t_2}$$

die Konstante k ermitteln. Für nicht assoziierte Flüssigkeiten hat diese Konstante bekanntlich nach RAMSAY und SHIELDS den ungefähren Wert von 2.12. Bekanntlich ist es wegen der ungenügenden theoretischen Begründung des Gesetzes von Eötvös nicht angängig, aus den gefundenen Größen von k und der Eötvös-RAMSAY-SHIELDSschen Zahl den „Assoziationsfaktor“ genau zu bestimmen. Immerhin läßt sich durch einen Vergleich der beiden Zahlen eine ungefähre Angabe über die Größe einer etwaigen Assoziation erreichen. Aus der obigen Tabelle berechnet sich

$$k = 0.8 .$$

Man muß daraus auf eine starke Assoziation des Chlorsilbers schließen. Es werden sich durchschnittlich ungefähr 3—5 Moleküle aneinanderlagern. Diese Feststellung ist für die Theorie des Dissoziationsgrades und der Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze von erheblichem Interesse. In bezug auf das Bromsilber und das Jodsilber liegt leider kein Beobachtungsmaterial vor; doch ist anzunehmen, daß hier, wie bei so vielen Eigenschaften, weitgehende Analogie mit dem Chlorsilber besteht.

Zusammenfassung.

1. Die Oberflächenspannung von geschmolzenem Chlorsilber wurde in dem Temperaturintervall von 447—582° C bestimmt, und mittels der Formel von Eötvös hieraus die RAMSAY-SHIELDSsche Konstante der molekularen Oberflächenenergie berechnet.

2. Die Konstante ergab sich zu

$$k = 0,8$$

anstatt 2.12, wie sie nach RAMSAY und SHIELDS den „normalen Flüssigkeiten“ eigen ist. Geschmolzenes Chlorsilber dürfte daher als außerordentlich stark assoziiert angesehen werden können.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des Physikalischen Vereins. Oktober 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1915.