

Die Röntgendiagramme sämtlicher Formen sind gleich, Unterschiede im Feinbau treten also nicht auf.

Obschon es nur in Lösungen mittlerer und hoher Konzentration gebildet wird, wird es durch Wasser nur in geringem Masse zersetzt.

Es besitzt eine annähernd konstante und einfache stöchiometrische Zusammensetzung, die durch die Formel  $1 \text{ Co}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{ Co}(\text{OH})_2$  wiedergegeben werden kann.

Bern, Chemisches Institut der Universität Bern.

---

### 156. Zur Kenntnis der freien Bildungsenergie von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid

von W. D. Treadwell, A. Ammann und Th. Zürrer.

(20. X. 36)

Die genaue Kenntnis der Bildungsenergien vom Oxyd und Chlorid des Magnesiums beanspruchen im Hinblick auf die technische Darstellung des Metalls durch Elektrolyse im Schmelzfluss besonderes Interesse. Um die Aussichten für eine Reduktion des Magnesiumoxyds durch Silicium, Aluminium und Kohle übersehen zu können, muss die Bildungsenergie des Oxyds im Temperaturgebiet zwischen 1000 und 2000° C bekannt sein.

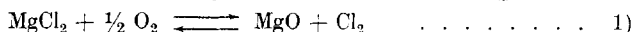
Bis zum Schmelzpunkt des Magnesiums sind die nötigen Werte zu einer genauen Berechnung der Bildungsenergie aus thermischen Daten vorhanden. Zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt fehlen indessen noch genauere Werte der spez. Wärme des Metalls. Die hierdurch bedingte Unsicherheit für den Wert der Bildungsenergie des Oxyds ist noch nicht diskutiert worden; auch lässt die Wahl unter den besten vorhandenen Wärmetönungen noch eine Unsicherheit von ca. 0,05 Volt im Wert der Bildungsenergie des Magnesiumoxyds bestehen.

Über die Bildungsenergie des wasserfreien Magnesiumchlorids ist man weniger gut orientiert. Die Unsicherheiten sind vor allem durch das Fehlen der nötigen Wärmedaten des Magnesiumchlorids bedingt. Aber auch die spez. Wärme des Chlors ist noch nicht so genau bekannt, wie diejenige des Sauerstoffs.

Nach einer sorgfältigen Neuberechnung der Bildungsenergie des Magnesiumoxyds aus den thermischen Daten haben wir versucht, die E.M.K. der Magnesiumoxyd-Kette zu messen.

Bezüglich der Bildungsenergie des Magnesiumchlorids waren wir in erster Linie auf die Messung der entsprechenden Kette ange-

wiesen. Die Spannungsdifferenz zwischen der Oxyd- und der Chlorid-Kette konnte dann mit Hilfe des gut bekannten Gleichgewichtes:



kontrolliert werden.

### I. Thermodynamische Berechnungen.

Zur Berechnung der Entropie des Magnesiums wurde wie in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> von dem *Clusius* und *Vaughen*'schen Wert 7,76 gcal/° C<sup>2)</sup> von Zimmertemperatur ausgegangen und mit Benützung der spez. Wärmen von *Seekamp*<sup>3)</sup>, *Awbery* und *Griffiths*<sup>4)</sup> und von *Eastman*, *Williams* und *Young*<sup>5)</sup> die Temperaturabhängigkeit der Entropie durch graphische Integration von  $C_p d \ln T$  möglichst sorgfältig bis zum Schmelzpunkt des Magnesiums ermittelt. Die Berücksichtigung der spez. Wärmen von *F. M. Jüger* und *T. J. Popema*<sup>6)</sup> hätte unsere Entropiewerte kaum merklich beeinflusst. Kurz vor dem Schmelzpunkt des Metalls hätten sie die Kurve der spez. Wärme etwas weniger rasch steigen lassen. Nach den genannten Autoren zeigt die spez. Wärme des Magnesiums zwischen 300 und 600° C einen Anstieg von 6,631—7,398, während wir für dasselbe Temperaturgebiet aus der graphischen Darstellung der Literaturdaten einen Anstieg von 6,72—7,60 ablesen. Bis 934° K, dem Schmelzpunkt des Magnesiums, ergaben sich die Entropiewerte des Metalls nahezu übereinstimmend mit denen in der oben zitierten Mitteilung<sup>7)</sup>. Dort wurde dann weiter der Siedepunkt des Magnesiums zu 1380° K angenommen. Für das flüssige Metall stand die mittlere spez. Wärme von *Zalesinski* und *Zulinski*<sup>8)</sup> zu 6,91 zur Verfügung. Ihr Anstieg wurde analog wie beim Aluminium angenommen und daraus für die wahre spez. Wärme des Magnesiums zwischen Schmelz- und Siedepunkt ein linearer Anstieg von 6,50—7,50 abgeleitet.

Nun lag aber die spez. Wärme des flüssigen Magnesiums beim Schmelzpunkt (6,91) bedeutend tiefer als der Wert, den wir für das feste Metall durch Extrapolation aus der graphischen Darstellung der Literaturdaten entnahmen (7,665), entgegen der Regel, wonach die spez. Wärme der flüssigen Phase am Schmelzpunkt bei den leicht schmelzenden Schwermetallen gewöhnlich höher ist als die der festen Phase. Wir versuchten daher weitere Anhaltspunkte für die spez. Wärme des flüssigen Magnesiums zu gewinnen.

Statt das flüssige Metall vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt zu erhitzen, könnte man ihm dieselbe Wärme dadurch zuführen, dass man das Metall beim Schmelzpunkt verdampft, den einatomig angenommenen Dampf bis zum Siedepunkt erhitzt und bei dieser

1) *Helv.* **17**, 1372 (1934).                      5) *Am. Soc.* **46**, 1178 (1924).  
 2) *Am. Soc.* **52**, 4696 (1930).                6) *R.* **55**, 492 (1936).  
 3) *Z. anorg. Ch.* **195**, 357 (1931).        7) *Helv.* l. c.  
 4) *Proc. Roy. Soc.* **38**, 378 (1926).        8) l. c.

Temperatur kondensiert. Aus der genauen Tensionskurve liesse sich so zum mindesten die mittlere Wärmekapazität der flüssigen Phase zwischen Schmelz- und Siedepunkt berechnen.

Die Dampfdruckgleichung von *Eucken*<sup>1)</sup>:

$$\log p = -\frac{7610}{T} + 11,61 - 1,02 \cdot \log T, \dots\dots\dots 2)$$

welche für den Temperaturbereich von 924—1400° K berechnet ist, stellt die Tensionsdaten von *Hartmann* und *Schneider*<sup>2)</sup> in ihrem unteren und mittleren Temperaturgebiet ausgezeichnet dar. Aus Gleichung 2) ergibt sich für die Verdampfungswärme der Ausdruck:

$$Q = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = 34,80 - 2,025 \cdot T \dots\dots\dots 3)$$

Für die Wärmezufuhr auf dem Wege über die Dampfphase ergibt sich dann der Ausdruck:

$$\bar{C}_p \text{ (Mg fl.)} = \frac{Q_1 - Q_2 + 4,98 (T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} \dots\dots\dots 4)$$

worin der Index 1 sich auf die Temperatur resp. die Verdampfungswärme beim Schmelzpunkt, der Index 2 sich auf die entsprechenden Grössen beim Siedepunkt beziehen. Mit Berücksichtigung von Gleichung 3) wird:

$$\bar{C}_p \text{ (Mg fl.)} = 2,025 + 4,98 = 7,005 \dots\dots\dots 5)$$

also fast genau der von *Zalesinski* und *Zulinski* angegebene Wert.

In Gleichung 2) werden indessen die obersten Tensionswerte von *Hartmann* und *Schneider* wohl etwas zu wenig berücksichtigt. Wir haben daher versucht, diese Daten durch zwei lineare Gleichungen darzustellen, von denen die erste im Temperaturbereich des Schmelzpunktes, die zweite in der Nähe des Siedepunktes gelten soll. Hierbei wurde der grösste zulässige Schnittwinkel gewählt, um aus den Tensionsdaten einen oberen Grenzwert für die spez. Wärme des flüssigen Magnesiums abzuleiten.

Für die Tensionsgerade beim Schmelzpunkt wurde der Dampfdruck und die Neigung der *Eucken*'schen Gleichung 2) zugrunde gelegt, da diese letztere die unteren und mittleren Tensionswerte von *Hartmann* und *Schneider* sehr gut darstellt. Aus dem Winkel gegen die Tensionsgerade für das feste Metall von *F. F. Coleman* und *A. Egerton*<sup>3)</sup> wird ziemlich genau die von *Aubery* und *Griffiths*<sup>4)</sup> beobachtete Schmelzwärme gefunden: 1042 gcal ber.; 1130 gcal gef.

Zur Darstellung der Tensionskurve im Bereich des Siedepunktes wurde derselbe Ansatz gewählt, den *Coleman* und *Egerton* zur Dar-

<sup>1)</sup> Metallwirtschaft 15, 27ff. (1936).  
<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. 180, 275 (1929).  
<sup>3)</sup> Phil. Trans. Roy. Soc. [A] 234, 198 (1934).  
<sup>4)</sup> Proc. Phys. Soc. 46, 1178 (1924).

stellung der gesamten Tensionswerte von *Hartmann* und *Schneider* verwenden:

$$\log p \text{ (mm)} = 8,148 - \frac{7190}{T}, \text{ von } 924\text{—}1160^\circ \text{ K} \dots\dots\dots 6)$$

$$\log p \text{ (mm)} = 7,830 - \frac{6890}{T}, \text{ von } 1160\text{—}1393^\circ \text{ K} \dots\dots\dots 7)$$

Die Verdampfungswärme  $Q$  ergibt sich daraus zu:

$$Q = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = 4,575 \cdot b \dots\dots\dots 8)$$

wobei mit  $b$  der Faktor des Gliedes mit  $1/T$  in 6) und 7) bezeichnet ist.

Mit Benützung von Gleichung 6), 7) und 8) ergibt sich aus Gleichung 4):

$$Q_1 = 32,920 \text{ Kcal}; Q_2 = 31,500 \text{ Kcal}; Q_1 - Q_2 = 1,462 \text{ Kcal}$$

Somit:

$$\bar{C}_p \text{ (Mg}_{fl}) = 4,986 + \frac{1462}{1393 - 924} = 8,02 \dots\dots\dots 9)$$

Der Temperaturkoeffizient von  $C_p \text{ (Mg}_{fl})$  wurde durch Vergleich mit dem entsprechenden Werte bei Aluminium zu  $1,3 \times 10^{-3}$  angenommen und daraus für  $C_p \text{ (Mg}_{fl})$  vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt ein Anstieg von 7,718—8,324 angenommen. Diese Werte wurden bei der Berechnung des Wärmehaltes und der Entropie des flüssigen Magnesiums zugrunde gelegt.

Aus Gleichung 7) ergibt sich für die *Trouton'sche* Konstante (Verdampfungsentropie beim Siedepunkt) 22,6 (Mittelwert für die niedrig siedenden Schwermetalle = ca. 21).

Die *Trouton'sche* Konstante nach *J. H. Hildebrand*<sup>1)</sup> stellt die Verdampfungsentropie für eine molare Dampfkonzentration von 0,00507 dar. Nach Gleichung 7) wird diese Konzentration, die einem Dampfdruck von 84 mm entspricht, bei 1160° erreicht. Die Konstante ergibt sich somit zu  $31500/1160 = 27,2$  (Mittelwert für die niedrig schmelzenden Schwermetalle: 26,3).

Anfänglich hatten wir die Tensionswerte des Magnesiums von *Hartmann* und *Schneider* durch die folgenden Gleichungen dargestellt:

$$\log p \text{ (mm)} = 7,93 - \frac{7000}{T}, \text{ von } 924\text{—}1160^\circ \text{ K} \dots\dots\dots 10)$$

$$\log p \text{ (mm)} = 7,67 - \frac{6670}{T}, \text{ von } 1160\text{—}1393^\circ \text{ K} \dots\dots\dots 11)$$

Die mittlere spez. Wärme des flüssigen Magnesiums ergibt sich daraus zu 8,2, die *Trouton'sche* Konstante bei 1 Atm. zu 21,9, der entsprechende Wert nach *Hildebrand* zu 26,3.

Trotzdem für die Gleichung 10) und 11) die *Trouton'schen* Konstanten besser zu stimmen scheinen, haben wir doch für die

<sup>1)</sup> Am. Soc. 37, 970 (1915); 40, 45 (1918); Solubility, New-York (1924).

weiteren Berechnungen der Wärmedaten 6) und 7) vorgezogen, da sie die kleinere Abweichung von der *Eucken'schen* Gleichung 2) ergeben und 7) den besseren Wert für die Schmelzwärme liefert.

Auch die Wärmekapazität und die Entropie des Magnesiumoxyds wurde von uns nochmals analog wie in der ersten Mitteilung berechnet, wobei zwischen 1393—2400° K etwas steiler, nämlich mit  $C_p/dT = 1,5 \times 10^{-3}$  extrapoliert wurde. Die berechneten Wärmeinhalte und Entropiedaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

$T^\circ \text{K}$	Magnesium			Magnesiumoxyd		
	$C_p$	$H_T - H_{298,1}$	$S_T$	$C_p$	$H_T - H_{298,1}$	$S_T$
298,1	6,00	0	7,75	8,98	0	6,80
300	6,005	11	7,79	8,97	9	6,82
350	6,128	308	8,29	9,60	474	8,32
400	6,273	615	9,54	10,04	966	9,53
500	6,540	1255	10,96	10,68	2004	11,90
600	6,799	1921	12,14	11,18	3097	13,91
700	7,050	2613	13,20	11,58	4235	15,56
800	7,338	3333	14,19	11,98	5413	17,18
900	7,690	4085	15,11	12,38	6631	18,57
924	7,730	4271	15,31	12,47	6929	18,90
Schmelzwärme = 1130			(1,223)			
924	7,716	5401	16,53	12,47	6929	18,90
1000	7,815	5991	17,14	12,78	7889	19,96
1100	7,945	6779	17,88	12,93	9174	21,20
1200	8,075	7580	18,58	13,08	10479	22,32
1300	8,204	8394	19,24	13,23	11795	23,39
1393	8,324	9162	19,81	13,37	13033	24,31
Verdampfungswärme = 31500			(22,61)			
1393	4,968	40662	42,42	13,37	13033	24,31
1400	4,968	40697	42,44	13,38	13126	24,37
1600	4,968	41691	43,20	13,68	15832	26,18
1800	4,968	42685	43,78	13,98	18598	27,80
2000	4,968	43679	44,31	14,24	21424	29,29
2200	4,968	44679	44,78	14,58	24310	30,66
2400	4,968	45677	45,31	14,88	27256	31,86

Bis zum Siedepunkt des Magnesiums unterscheiden sich die Werte nur wenig von den früher mitgeteilten Daten. Infolge der etwas höheren Verdampfungswärme sind in der Neuberechneten Tabelle die Wärmeinhalte und auch die Entropien entsprechend höher. Die Werte der freien Energien resp. die E.M.K. der Ketten werden dadurch nur sehr wenig beeinflusst.

Mit Benützung der Wärmedaten von Tabelle 1 und der Daten für den Sauerstoff, die kürzlich von *L. Terebesi*<sup>1)</sup> berechnet worden sind, erhält man aus dem 1. Hauptsatz:

$$U_T = A_T + T \Sigma S_T \dots\dots\dots 12)$$

worin

$$U_T = U_{298} + (H_T - H_{298})_{Mg} + \frac{1}{2}(H_T - H_{298})_{O_2} - (H_T - H_{298})_{MgO}$$

und

$$\Sigma S_T = (S_T)_{Mg} + \frac{1}{2}(S_T)_{O_2} - (S_T)_{MgO},$$

die gesuchten Werte der freien Bildungsenergie *A*, für welche wir in der Tabelle 2 einige Werte angeben.

Tabelle 2.

<i>T</i>	298,1	924	1393	2400
<i>A</i> in Volt	3,01	2,66	2,40	1,35

In den dazwischenliegenden Temperaturgebieten kann mit einem linearen Verlauf von *A* gerechnet werden. Wir können uns daher darauf beschränken, die E.M.K. der MgO-Kette für die 3 in Betracht kommenden Temperaturgebiete in der Form von linearen Gleichungen anzugeben:

*E.M.K. der Mg,O-Kette.*

$$3,01 - 5,53 \times 10^{-4} (T - 298) \text{ von } 298 - 924^\circ \text{ K} \dots\dots\dots 13)$$

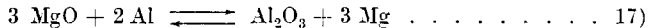
$$2,66 - 5,61 \times 10^{-4} (T - 924) \text{ von } 924 - 1393^\circ \text{ K} \dots\dots\dots 14)$$

$$2,40 - 10,38 \times 10^{-4} (T - 1393) \text{ von } 1393 - 2400^\circ \text{ K} \dots\dots\dots 15)$$

Im Temperaturgebiet von 1400—2400° K kann nach *Treadwell* und *Terebesi*<sup>2)</sup> die Al, O<sub>2</sub>-Kette dargestellt werden durch:

$$E = 2,075 - 5,63 \times 10^{-4} (T - 1400) \dots\dots\dots 16)$$

Durch Gleichsetzung mit 15) findet man die Temperatur, bei welcher Magnesiumdampf von 1 Atm. mit MgO und flüssigem Aluminium gemäss der Reaktion:



im Gleichgewicht steht.

Infolge des sehr flachen Schnittwinkels von 15) und 16) hängt die Temperatur, von welcher an die Reaktion 17) anfängt von links nach rechts zu verlaufen, sehr empfindlich vom Dampfdruck des entweichenden Magnesiums ab: Mit sinkendem Dampfdruck erniedrigt sich auch die Gleichgewichtstemperatur sehr beträchtlich.

Um die E.M.K. der Mg, O<sub>2</sub>-Kette von 15) auf einen beliebigen Magnesiumdampfdruck *p* zu beziehen, muss noch die zwischen 1 und

<sup>1)</sup> Helv. **17**, 804 (1934).

<sup>2)</sup> Helv. **16**, 921 (1933).

$p$  Atm. gewinnbare oder zu leistende Arbeit im elektrischen Mass  $RT/2F \cdot \ln p$  hinzugefügt werden. Der Ausdruck 15) für die E.M.K. der Mg, O<sub>2</sub>-Kette geht damit über in:

$$E_{\text{Mg, O}} = 3,846 - T \times 10^{-4} (10,38 + 0,991 \log p), \text{ von } 1400\text{--}2400^\circ \text{ K} \quad . . \quad 18)$$

Durch Gleichsetzung mit 16) ergibt sich die Temperatur, bei der MgO von flüssigem Aluminium zu Magnesiumdampf vom Druck  $p$  Atm. reduziert wird. In Tabelle 3 sind diese Gleichgewichtstemperaturen für einige Drucke berechnet.

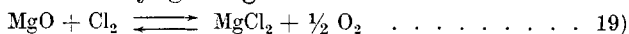
Tabelle 3.

Dampfdruck des Mg	1 Atm.	10 <sup>-1</sup> Atm.	10 <sup>-2</sup> Atm.	10 <sup>-3</sup> Atm.
Temp. des Gleichgew. von 17) .	2080	1723	1470	1280° K

Schon vor 28 Jahren konnte *R. E. Slade*<sup>1)</sup> zeigen, dass eine Reduktion von Magnesiumoxyd mit Aluminium (und Kohlenstoff) im Vakuum bei 1700° C möglich ist.

In der Tat konnten *P. F. Antipin* und *A. F. Alabyschew*<sup>2)</sup> Magnesium aus Magnesiumoxyd durch Erhitzung des letzteren mit einer Mischung von 70% Silicium + 25% Aluminium + 5% Eisen bei 1250° C in einem Vakuum von 0,5—5 mm Hg gewinnen. Es soll gelungen sein, eine Ausbeute von 71,2% zu erzielen, wobei der Sauerstoff des Magnesiumoxyds in Form von Magnesiumsilikat und Aluminiumoxyd gebunden wurde.

Das Magnesiumchlorid-Oxydgleichgewicht:



ist schon vor längerer Zeit von *Moldenhauer*<sup>3)</sup> sorgfältig untersucht worden. Neue Messungen von *K. Sano*<sup>4)</sup> stimmen mit den Beobachtungen von *Moldenhauer* gut überein. Wir haben einige orientierende Versuche in folgender Weise ausgeführt:

Über eine dünne Schicht von Magnesiumoxyd + Magnesiumchlorid wurde ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff im Kreislauf geleitet, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Einige Bestimmungen in der Nähe von 850° K stimmten mit den Ergebnissen von *Moldenhauer* überein.

Im Temperaturgebiet von 800—970° K lassen sich die Beobachtungen von *Moldenhauer* und *Sano* gut durch

$$\log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{(p_{\text{O}_2})^{1/2}} = - \frac{1396}{T} + 1,89 \quad . . . . . \quad 20)$$

darstellen.

<sup>1)</sup> Soc. **43**, 327 (1908).

<sup>2)</sup> Legkie Metally **1**, 18 (1932); vgl. C. **1934**, I, 928.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Ch. **51**, 378 (1906).

<sup>4)</sup> Sc. Rep. of the Tôhoku Imp. Univ. [I] **24**, 240 (1935).

Gleichung 20) entspricht einer E.M.K. von:

$$E = -0,1358 + 0,1875 \times 10^{-3} \times T \text{ von } 800\text{—}970^\circ \text{K} \quad \dots \quad 21)$$

Gemäss 19) stellt 20) die Differenz der Bildungsenergien des Magnesiumoxyds und des Chlorids in Volt dar. Bei  $T = 725$  wird  $E$  in 20) = 0. Oberhalb dieser Temperatur ist die Bildungsenergie des Oxyds, unterhalb diejenige des Chlorids grösser.

Durch Wegnahme des gasförmigen Sauerstoffs auf der rechten Seite von 19) wird wegen der geringen Werte von  $E$  in 21) die Umwandlung des Magnesiumoxyds in Chlorid schon durch kleine Partialdrucke des Chlors erreicht. Durch Bindung des Sauerstoffs ist die Umsetzung des Chlors nach 19) bis zum völligen Verschwinden desselben möglich. In der Tat lässt sich das wasserfreie Magnesiumchlorid auf diese Weise bequem herstellen. Über diesbezügliche Versuche soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Die Subtraktion der Gleichung 20) von 13) liefert für die Magnesium-Chlor-Kette den Ausdruck:

$$E_{\text{Mg, Cl}_2} = 3,318 - 0,747 \times 10^{-3} \times T \text{ (von } 800\text{—}1000^\circ \text{K)} \quad \dots \quad 22)$$

Durch Messung der Ketten: Mg, O<sub>2</sub>; Mg, MgO—Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mg, Cl<sub>2</sub> konnten weitere Daten für die Bildungsenergie von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid gewonnen werden, die mit unseren thermodynamisch berechneten Werten genügend übereinstimmen.

## II. Messung der Ketten.

### 1. Die Kette: Mg<sub>fl</sub> (MgO + MgF<sub>2, fest</sub>) O<sub>2</sub>, Pt.

Bei der Wahl des Elektrolyten war zu beachten, dass Magnesiumoxyd mit seiner hohen Gitterenergie von 930 Kcal. sich nur sehr wenig in den Schmelzen der Magnesiumhalogenide lösen wird, weil die Tendenz zur Bildung von Komplexen, welche erst eine reichliche Auflösung ermöglichen würde, nicht in genügendem Mass vorhanden ist. Im Unterschied zum Aluminiumion zeigt Magnesiumion auch in wässriger Lösung nur geringe Neigung zur Bildung von Fluoridkomplexen, wie aus den Titrationskurven zu ersehen ist<sup>1)</sup>. Wegen der geringen Löslichkeit des Magnesiumoxyds im Magnesiumfluorid ist denn auch der Weg zur technischen Darstellung des Magnesiums nach dem Muster der Aluminiumelektrolyse nicht gangbar.

Während *G. Grube* und *J. Jaisle*<sup>2)</sup> in Schmelzen von Bariumfluorid, Magnesiumfluorid und Natriumfluorid Löslichkeiten des Magnesiumoxyds bis zu 1% bei 850—950° C anführen, fand *Harvy*<sup>3)</sup> in einer Schmelze von gleichen Teilen von Bariumfluorid, Magnesiumfluorid und Natriumfluorid bei 950° C eine Löslichkeit von nur 0,1%

<sup>1)</sup> *W. D. Treadwell* und *E. Bernasconi*, „Versuche zur elektrometrischen Titration von Al- und Mg-Ion nebeneinander.“ *Helv.* **13**, 500 (1930).

<sup>2)</sup> *Z. El. Ch.* **33**, 481 (1927).

<sup>3)</sup> *Tr. Am. Electrochem. Soc.* **47**, 327 (1925).



Magnesiumoxyd. *Ruff* und *Busch*<sup>1)</sup> fanden in einer eutektischen Schmelze von Bariumfluorid, Magnesiumfluorid und Lithiumfluorid (Smp. 665°) bei 700° C 0,16 % Magnesiumoxyd gelöst. Wahrscheinlich liegt der gelöste Anteil in der Hauptsache als  $MgF_3'$  vor, da derselbe Komplex auch in der wässrigen Lösung bei der Titration beobachtet wird und im Schmelzdiagramm von  $NaF + MgF_2$  als Maximum auftritt.

Nach unsern Versuchen bleibt die Löslichkeit des Magnesiumoxyds in der Magnesiumchloridschmelze auf wenige zehntel Prozente beschränkt.

Die Herstellung einer Magnesium-Elektrode, die mit Magnesiumoxyd im Gleichgewicht arbeitet, bietet daher gewisse Schwierigkeiten. Um an der Sauerstoffelektrode Sekundärvorgänge zu vermeiden, musste Magnesiumfluorid (Smp. 1270° C) als Hauptbestandteil des Elektrolyten gewählt werden. Die beträchtliche Flüchtigkeit des Magnesiums schon beim Schmelzpunkt bereitet dem Bau von zuverlässig arbeitenden Ketten oberhalb 1000° C beträchtliche Schwierigkeiten. Es wurde daher versucht, mit festem Elektrolyten zu arbeiten, der zugleich als Diaphragma dienen sollte.

Orientierende Versuche zeigten, dass aus einem Gemisch von 80 %  $MgF_2$  + 20 %  $MgO$  durch mehrstündiges Sintern bei 1100° C eine dichte Masse hergestellt werden kann, die mit der Feile gut zu bearbeiten ist. Mit einem Porzellantiegel als Matrice wurde aus der Masse ein zylindrischer Körper von 2,5 cm Durchmesser und 4 cm Höhe gebrannt. Zur Aufnahme der Anode wurde in der Mitte des Körpers ein 16 mm tiefes und 4 mm weites Loch gebohrt, in welches ein Porzellanrohr zur Führung der Anode möglichst dicht eingeschliffen wurde. Als Potentialsonde diente eine Platinkapillare, die an ihrem untern Ende mit einem Platindrahtnetz umwickelt war, derart, dass dieses straff in die Bohrung des Elektrolytkörpers hineinpasste, um den nötigen elektrolytischen Kontakt zu sichern. Am untern Ende wurde der Elektrolytkörper zugespitzt und auf den Boden eines Eisentiegels gestellt, in welchem 3 g Magnesium eingeschmolzen waren. Die ganze Anordnung befand sich in einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr, das zum Schutze des Magnesiums mit Argon gefüllt war. In einem geräumigen elektrischen Tiegelofen wurde die Zelle auf die Versuchstemperatur erhitzt. Fig. 1 (S. 1264) zeigt den Bau der Zelle. Die Temperaturmessung erfolgte, wahrscheinlich etwas zu hoch, an der äussern Wandung des Porzellanrohrs. Die Messung der E.M.K. erfolgte bei dieser wie bei den folgenden Zellen durch Kompensation nach der *Poggendorf*-Methode unter Verwendung eines Zeigergalvanometers als Nullinstrument.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 144, 87 (1925).

Zwischen 900 und 1000° K liess sich die E.M.K. der Zelle gut messen, unterhalb 870° K aber war der Widerstand des Elektrolyten schon zu gross für die gewählte Messmethode. Leider konnten wir nicht verhindern, dass die Sauerstoffelektrode von Magnesiumdampf beträchtlich depolarisiert wurde, so dass die E.M.K. der Kette um ca. 0,3 Volt unter ihrem Sollwert blieb. Bei sinkender Temperatur wurden die folgenden Potentiale gemessen, deren Temperaturkoeffizient zwischen  $5,6$  und  $5,9 \times 10^{-4}$  liegt, während der thermodynamisch berechnete Sollwert  $5,57 \times 10^{-4}$  beträgt.

E.M.K. der MgO-Kette:	2,354	2,374	2,382	2,407 Volt
Temperatur in ° K:	1000	960	950	910

In Fig. 5 sind diese Beobachtungen mit gestrichelter Verbindungslinie eingezeichnet.

Eine bessere Kontrolle des Temperaturkoeffizienten lieferte die Messung der folgenden Kette.

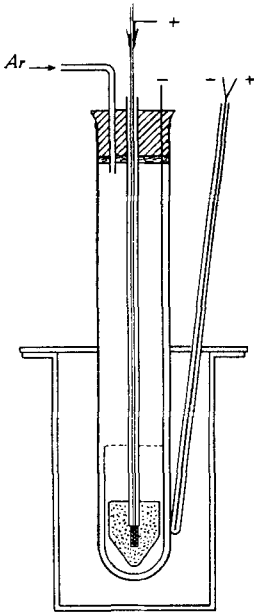


Fig. 1.



Fig. 2.

## 2. Die Kette: $Mg_{II}$ ( $MgO$ , $Na_3AlF_6$ , $Al_2O_3$ ) Al.

Es sollte nun versucht werden, die heikle Sauerstoffelektrode durch eine stabilere Metallelektrode zu ersetzen. Als solche wählten wir die Al,  $Al_2O_3$ -Elektrode, deren Potential in einer früheren Untersuchung thermochemisch und elektrochemisch so genau als möglich bestimmt worden war.

Als Elektrolyt für die Aluminiumseite diente ein aus Kryolith gegossener Körper, der mit Tonerde gesättigt war, von 3 cm Durch-

messer und 3,5 cm Höhe. Auf der obern Seite war der Körper ca. 1,5 cm tief ausgehöhlt zur Aufnahme von Aluminium. Ein Graphitstab diente hier zur Stromableitung.

In den Boden des Fluoridkörpers wurden 3 Magnesiastäbchen von 3 cm Länge als Füße eingesetzt. Damit ruhte der Kryolithkörper auf dem Boden eines Eisenzylinders, der bis an den untern Rand des Kryolithkörpers mit Magnesiumspänen und gebrannter Magnesia vollgestampft war. Die Stromableitung von der Magnesiumelektrode erfolgte durch den Eisentiegel. Am obern Rand des Kryolithkörpers wurde die Temperatur der mit Argon gefüllten Zelle mit Hilfe eines Thermoelements gemessen. Fig. 2 zeigt die Versuchsanordnung.

Bei 1093° K wurde im Mittel von vier zeitlich getrennten Messungen ein Maximalwert von 0,315 Volt beobachtet. Weitere Spannungswerte streuten nach unten bis zu 0,29 Volt.

### 3. Die Kette: $Mg_{II} (MgO + MgF_2, \text{fest } Al_2O_3) Al$ .

In dieser Zelle wurde wieder ein  $Mg, MgO$ -Körper verwendet wie in Zelle Nr. 1. In den gesinterten Block des Elektrolyten, der 3 cm Durchmesser und 5 cm Höhe besass, wurden 3 Löcher von 8 mm Weite und 3 cm Tiefe gebohrt. In das erste Loch wurde das Thermoelement eingesetzt, in das zweite bis zur halben Tiefe ein Magnesiumstab mit einem Eisendraht als Stromableiter, das dritte wurde mit einem Gemisch aus Aluminiumgries und geglühter Tonerde beschickt und mit einem Graphitstab als Stromableiter versehen. Die Kette war in ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr eingesetzt, das mit Argon gefüllt wurde. Beiden Elektroden wurde ein wenig Blei zugesetzt, um auf der Magnesiumseite die Verdampfung zu hemmen. Die folgenden Potentialwerte wurden beobachtet:

E.M.K. der Kette $Mg, MgO - Al_2O_3, Al$ :	(0,290)	(0,295)	0,315	0,310 Volt
Temperatur in °K:	773	823	873	973

Erst von ungefähr 900° K an war der Widerstand der Kette klein genug, um ihre E.M.K. gut messen zu können. In Fig. 5 sind die letzten beiden Messungen dieser Zelle durch Doppelkreise eingetragen. Wie man sieht, passen sie zu der thermodynamisch berechneten Kurve und geben jedenfalls den richtigen Temperaturkoeffizienten.

### 4. Die Kette: $Mg_{II} (MgCl_2) Cl_2, C$ .

Die Verwendung von geschmolzenem Magnesiumchlorid (Smp. 718°) als Elektrolyt bedingt den Bau einer Magnesiumelektrode mit flüssigem Metall (Smp. 651°). Als Gefässmaterial für eine solche Elektrode kommt nur gebrannte Magnesia, weniger gut Spinell in Frage.

Bei unserer ersten Zelle wurde das Magnesiumchlorid in einem U-Rohr aus Supremax-Glas eingeschmolzen. Eine Füllung von gebrannter Magnesia, welche in den Bogen des U-Rohrs gebracht wurde, diente als Diaphragma. Die Anode bestand aus einem Graphitrohr, durch welches Chlor in die Schmelze eingeleitet wurde. Durch eine seitliche Ableitung gelangte das Gas nach Passieren einer mit konz. Schwefelsäure beschickten Waschflasche ins Freie. Die Kathode wurde in ein einseitig geschlossenes Spinellrohr eingebaut, das seitlich eine feine Bohrung erhielt für den Durchtritt des Elektrolyten. In das Innere des Rohres wurde ein 3 cm langer Magnesiumstab gebracht, der mit einem Eisendraht als Stromableiter versehen war. Die Öffnung in dem Spinellrohr war so eng bemessen, ca. 0,5 mm, dass der Austritt des flüssigen Magnesiums durch seine Kapillardepression verhindert wurde. Die Temperatur der Zelle wurde von einem ausserhalb zwischen den beiden Schenkeln des U-Rohrs befindlichen Thermoelement, wahrscheinlich etwas zu hoch, angezeigt.

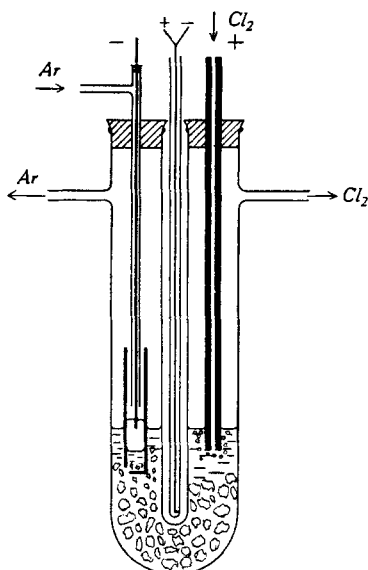


Fig. 3.

Anfänglich zeigte die Zelle wegen Spuren von Feuchtigkeit, die sich noch im Elektrolyten befand, viel zu tiefe Potentiale. Eine teilweise Entwässerung konnte durch 24-stündiges Durchleiten von Chlor erzielt werden. Die letzten Spuren Wasser aber konnten nur durch längere Elektrolyse mit 1—3 mAmp. entfernt werden. Hierauf zeigte die Zelle die folgenden Potentialwerte, welche in Fig. 5 durch einfache Kreise eingezeichnet sind:

° K	E.M.K.	° K	E.M.K.
1124	2,469	1070	2,518
1086	2,490	1048	2,526
1080	2,509	1028	2,550
1070	2,513	1012	2,570

5. Die Kette: Mg<sub>fest</sub>, Carnallit, O<sub>2</sub>, Au.

Um mit einer festen Magnesium-Elektrode arbeiten zu können, wurden auch einige Ketten mit niedrig schmelzenden Carnalliten aufgebaut.

Als Kathode wurde hierbei ein 2 mm starker Magnesiumstab verwendet, der durch ein Rohr aus Supremaxglas geführt war. Das untere Ende des Rohres, welches in die Carnallitschmelze tauchte, war mit Hilfe eines Diaphragmas aus gesinterter Magnesia verschlossen durch Einschmelzen des letzteren in die Mündung des Rohres.

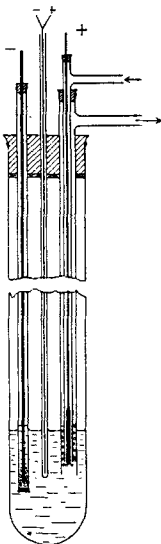


Fig. 4.

Auf die Verwendung von Platin als Sonde für eine Chlorelektrode musste leider verzichtet werden, da das Platin in der Carnallitschmelze sehr leicht unter Bildung von PtCl<sub>6</sub>'' angegriffen wurde. In der Absicht, bei den tieferen Temperaturen die Chlor-Graphitelektrode womöglich durch eine Metallelektrode zu ersetzen, wurde noch geprüft, wie sich eine mit Sauerstoff gespülte Goldelektrode verhält. Als solche diente ein unten verdickter Golddraht von 1 mm Stärke, der in eine Kapillare von Supremaxglas, welche als Sauerstoffzuleitung diente, eingebaut war. Der Golddraht ragte 1 mm aus der Mündung der Sauerstoffleitung heraus. Ein darübergeschobenes weiteres Rohr, ebenfalls aus Supremaxglas, diente zur Ableitung des Sauerstoffs. Die Temperatur der Zelle wurde von einem in die Carnallitschmelze tauchenden Thermoelement gemessen. In Fig. 4 ist die Anordnung der Zelle dargestellt.

Erwartungsgemäss beeinflusste der Gehalt an Kaliumchlorid in der Carnallitschmelze die Potentialwerte der Zelle sehr beträchtlich. In Schmelzen, die reich an Magnesiumchlorid waren (mindestens 1 MgCl<sub>2</sub> auf 1 KCl) stimmte der Temperaturkoeffizient der gemessenen Potentiale mit den thermodynamisch berechneten Werten für die Magnesiumchloridkette überein. Daraus war sofort zu ersehen, dass die Kette nicht unter Bildung von Magnesiumoxyd arbeitete.

Bei einer Messreihe im Bereich von 830—890° K lagen die Potentiale etwas oberhalb der für Magnesiumchlorid berechneten Werte. Bei einer zwischen 890 und 930° K durchgeführten Messreihe kamen die Potentiale gerade auf die berechnete Potentiallinie des Magnesiumchlorids zu liegen. Zur Demonstration des beobachteten Temperaturkoeffizienten haben wir die letztgenannte Gruppe von Messungen in die graphische Darstellung von Fig. 5 mit auf-

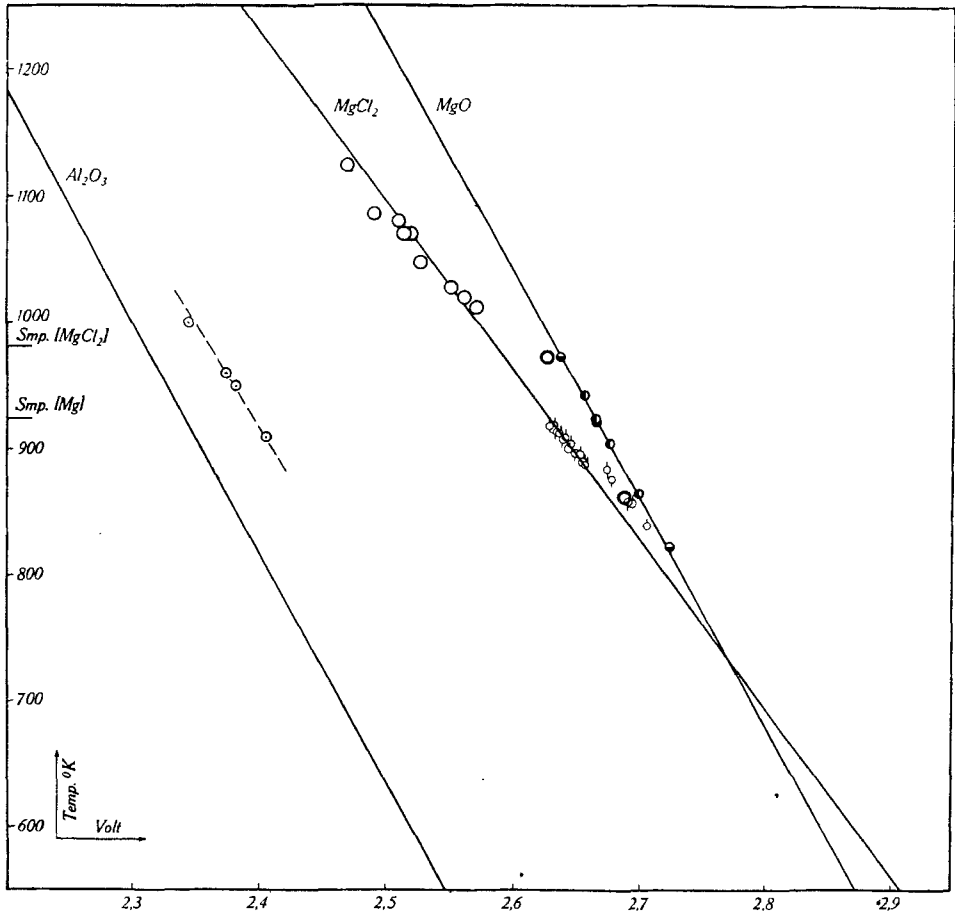


Fig. 5.

Legende:

- Kette:  $Mg_{(fl)}(MgO + MgF_2)_{fest} O_2, Pt$
- ⊙ „  $Mg_{(fl)}(MgO + MgF_2, Al_2O_3) Al$
- ◊ „  $Mg_{(fest)}(Carnallit) O_2$ , aufsteigende und absteigende Temperatur
- „  $Mg_{(fl)}(MgCl_2) Cl_2, C$
- ◌ „ Gleichgewichtsbestimmungen von *Moldenhauer*
- „ Gleichgewichtsbestimmungen von *Sano*.

genommen. Diese Potentialwerte sind durch Kreise mit vertikalem Strich gekennzeichnet. Nach oben gerichtete Striche beziehen sich auf Messungen, die bei steigender Temperatur aufgenommen wurden, nach unten gerichtete Striche beziehen sich auf Potentialwerte, die bei sinkender Temperatur gemessen worden sind. Wie man sieht, hat die Zelle vollkommen reversibel gearbeitet.

Es zeigt sich nun aber an dem Temperaturkoeffizienten, dass die verwendete  $O_2$ , Au-Elektrode in Berührung mit dem Carnallit nicht als Sauerstoffelektrode, sondern als Chlorelektrode gearbeitet hat, indem der Betätigung der Elektrode erst ein chemischer Umsatz des Sauerstoffs im Sinne der Gleichung 19) vorausging. In der Tat wurde Kaliumjodid-Stärkepapier von dem aus der Anode entweichenden Sauerstoff gebläut. Dass ausser dem Temperaturkoeffizienten auch der absolute Betrag der gemessenen Potentiale mit der Magnesiumchlorid-Kette übereinstimmte, war durch die zufällig getroffene Wahl des Elektrolyten bedingt: Die Abweichung der Chlortension vom Atmosphärendruck an der  $O_2$ , Au-Elektrode wurde durch die Komplexbildung des Magnesiumions in der Carnallitschmelze gerade kompensiert. Übrigens unterscheiden sich die Potentiale der Magnesiumoxyd- und der Magnesiumchlorid-Kette in dem verwendeten Temperaturgebiet nur noch sehr wenig, wie aus der graphischen Darstellung von Fig. 5 zu ersehen ist.

Durch Zusatz von Kaliumchlorid zur Schmelze des Elektrolyten über das Verhältnis 1  $MgCl_2$ :1 KCl hinaus stiegen die Potentialwerte der Kette rasch an. Bis zur Zusammensetzung der Schmelze von 2 KCl:1  $MgCl_2$  betrug die Zunahme der E.M.K. ca. 0,2 Volt, während gleichzeitig der Temperaturkoeffizient einen Anstieg von  $7,47 \times 10^{-4}$  auf ca.  $15 \times 10^{-4}$  erfuhr.

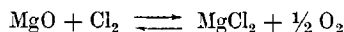
Die genaue Untersuchung dieser Ketten, insbesondere die Abhängigkeit ihrer E.M.K. von der Zusammensetzung des Elektrolyten ist im Gange; sie soll zur Aufklärung der Komplexbildung in den Carnallitschmelzen beitragen.

Nachtrag bei der Korrektur: *R. Lorenz* und *H. Velde*, Z. anorg. Ch. **183**, 96 (1929), finden die Zersetzungsspannung des Magnesiumchlorids etwa 0,08 Volt kleiner als wir. Aus ihren Messungen ergibt sich die Bildungswärme des festen Chlorids zu ca. 151 kcal, in Übereinstimmung mit dem Wert von *Thomsen*, der aus Lösungswärmen abgeleitet ist. Dieser Wert ist aber sehr wahrscheinlich etwas zu niedrig. Eine calorimetrische Neubestimmung wäre erwünscht.

#### *Zusammenfassung.*

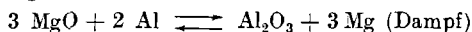
1. Die Bildungsenergie des Magnesiumoxyds wurde neu berechnet, wobei die mittlere spez. Wärme des flüssigen Metalls aus der Dampfdruck-Kurve berechnet wurde.

2. Durch Kombination der Daten von 1 mit dem Gleichgewicht:



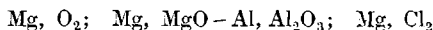
wurde die Bildungsenergie des Magnesiumchlorids erhalten. Auf die bequeme Darstellung des Magnesiumchlorids aus dem Oxyd durch Umsetzung mit Chlor wurde hingewiesen.

3. Die Gleichgewichtstemperaturen für die Reaktion:



wurde für einen Dampfdruck des Magnesiums von 1,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  Atm. berechnet.

4. Durch Messung der Ketten:



konnten die Ergebnisse der thermodynamisch berechneten Energiewerte gestützt werden. Mit den E.M.K.-Werten der Ketten stimmt die von *Moose* und *Parr* gemessene Bildungswärme des Magnesiumoxyds am besten überein.

5. Aus den E.M.K.-Werten der Chloridkette in geschmolzenem Carnallit ist zu ersehen, dass das Magnesiumion darin recht stabile Chloridkomplexe bildet.

6. In der mit Magnesiumoxyd gesättigten Carnallitschmelze reagierte eine mit Sauerstoff bespülte Goldanode als Chlorid-elektrode.

An der Messung der Ketten haben sich die Herren cand. Ing.-Chem. *M. Pulver*, *W. Goedkoop*, *Oe. Barta*, *Ch. van Hall* und *W. Ockinga* beteiligt.

Die Untersuchung wurde durch ein Stipendium aus dem *Aluminiumfonds* ermöglicht. Der Fondskommission sei auch an dieser Stelle für die Gewährung des Stipendiums unser Dank ausgesprochen.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn.  
Hochschule, Zürich.

---

### 157. La structure des molécules organiques déterminée par les méthodes spectrales<sup>1)</sup>

par **Georges Allard.**

(21. X. 36)

Le problème le plus important que puisse se poser à l'heure actuelle le chimiste organicien est, sans contredit, la détermination de la structure des corps connus. En effet, le problème de la préparation d'espèces nouvelles lui-même se ramène, en dernière analyse, au précédent puisque dans la grande majorité des cas le chimiste sera guidé, dans son travail, par le désir d'obtenir une substance douée de propriétés déterminées, données à l'avance, c'est-à-dire par le désir

<sup>1)</sup> Conférence faite à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de chimie, le 29 février 1936, à Lausanne; publiée avec l'autorisation spéciale du Comité de rédaction.