

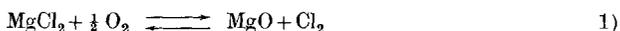
## 56. Über das Gleichgewicht von Magnesiumchlorid und von Carnallitschmelzen mit Sauerstoff

von W. D. Treadwell und A. Cohen.

(24. II. 39.)

Im Hinblick auf die technische Gewinnung des Magnesiums durch Elektrolyse einer Carnallitschmelze interessiert die Frage, wie weit die Zersetzungsspannung des Magnesiumchlorids durch den Kaliumchloridgehalt der Schmelze erhöht wird. Entsprechend nimmt dann die Beständigkeit der Schmelze gegen den Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft merklich zu, was für den technischen Betrieb erwünscht sein muss.

Zur Bestimmung der erwähnten Spannungserhöhung haben wir das Magnesiumchlorid-Sauerstoffgleichgewicht in geschmolzenen Carnalliten im Temperaturbereich der technischen Magnesiumchlorid-elektrolyse gemessen und mit dem entsprechenden Gleichgewicht des reinen Magnesiumchlorids, das für diese Zwecke von uns neu bestimmt worden ist, verglichen. Das Magnesiumchlorid-Sauerstoffgleichgewicht:



ist schon vor längerer Zeit von *Moldenhauer*<sup>1)</sup> eingehend nach dem statischen Verfahren untersucht worden. Weitere Bestimmungen des Gleichgewichtes hat in neuester Zeit *K. Sano*<sup>2)</sup> mitgeteilt, die nach dem dynamischen Verfahren bestimmt worden sind.

Im Bereich von 800—970° K lassen sich die Gleichgewichtsdaten der genannten beiden Autoren gut durch die Gleichung:

$$\log K_p = \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} = -\frac{1396}{T} + 1,89 \quad 2)$$

darstellen. Diesen Ausdruck haben *Treadwell*, *Ammann* und *Zürcher*<sup>3)</sup> dazu benützt, um von der freien Bildungsenergie des Magnesiumoxyds aus die Zersetzungsspannung des reinen Magnesiumchlorids zu bestimmen.

Ebenso wie beim reinen Magnesiumchlorid<sup>4)</sup>, so führt auch bei den Carnallitschmelzen der Umsatz mit Sauerstoff im Temperaturgebiet der technischen Magnesiumchlorid-Elektrolyse zur Bildung

---

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **51**, 378 (1906).

<sup>2)</sup> Scient. Rep. of the Tohoku Imp. Univ. [I] **24**, 240 (1935).

<sup>3)</sup> Helv. **19**, 1261 (1936). <sup>4)</sup> *Moldenhauer*, l. c.

von reinem Magnesiumoxyd als Bodenkörper. Es kann daher die Erhöhung der Zersetzungsspannung, die beim Übergang von reinem Magnesiumchlorid zu Carnallitschmelzen von gleicher Temperatur entsteht, aus den Gleichgewichtskonstanten der zugehörigen *Moldenhauer*-Gleichgewichte berechnet werden, mit Benützung der folgenden Beziehungen:

Freie Energie	Gleichgewicht	
$A_1$	$Mg + \frac{1}{2} O_2 = MgO$	3)
$A_2$	$MgCl_2 = Mg + Cl_2$	4)
$A_1 + A_2$	$MgCl_2 + \frac{1}{2} O_2 = MgO + Cl_2$	1)
$A_1$	$Mg + \frac{1}{2} O_2 = MgO$	
$A_2'$	$n_1 MgCl_2 + n_2 KCl = Mg + (n_1 - 1)MgCl_2 + n_2 KCl + Cl_2$	5)
$A_2' + A_1$	$n_1 MgCl_2 + n_2 KCl + \frac{1}{2} O_2 = MgO + Cl_2 + (n_1 - 1)MgCl_2 + n_2 KCl$	6)

Bei den Versuchen mit den Carnalliten wurde die Salzmenge so gross bemessen, dass die Umsetzung mit dem Sauerstoff die anfängliche Zusammensetzung des Carnallites nicht merklich verschieben konnte. Es war also  $(n_1 - 1)/n_1 \sim 1$ ;  $n_2$  bewegte sich zwischen  $0,5 n_1$  und  $2 n_1$ .

Die Differenz der Zersetzungsenergien ergibt sich aus der obigen Tabelle zu:

$$A_2' - A_2 = (A_2' + A_1) - (A_2 + A_1) \quad 7)$$

und lässt sich nun aus der Differenz der Gleichgewichtskonstanten der entsprechenden *Moldenhauer*-Gleichgewichte als Funktion der Temperatur darstellen. Hierzu genügen die linearen Ansätze, welche sich unter der Annahme von konstanten Wärmetönungen für die Reaktionen 1) und 6) ergeben:

$$A_2' + A_1 = RT \ln K_p' = 4,579 T \log \frac{p_{Cl_2}}{\sqrt{p_{O_2}}} = 4,579 T \left( -\frac{C_1'}{T} + C_2' \right) \quad 8)$$

$$A_2 + A_1 = RT \ln K_p = 4,479 T \log \frac{p_{Cl_2}}{\sqrt{p_{O_2}}} = 4,579 T \left( -\frac{C_1}{T} + C_2 \right) \quad 9)$$

$$A_2' - A_2 = RT (\ln K_p' - \ln K_p) = 4,579 T \left( -\frac{C_1' - C_1}{T} + C_2' - C_2 \right) \quad 10)$$

woraus sich die Differenz der Zersetzungsspannungen von Carnallit und reinem Magnesiumchlorid berechnet, wie folgt:

$$E_z(\text{Carnallit}) - E_z(\text{MgCl}_2) = \frac{4,579 T}{46,17} \left( -\frac{C_1' - C_1}{T} + C_2' - C_2 \right) \quad 11)$$

**Bestimmung des Magnesiumchlorid-Sauerstoff-Gleichgewichtes an Carnalliten von verschiedener Zusammensetzung.**

Um die Einstellung des Magnesiumchlorid-Sauerstoffgleichgewichtes auch bei den langsam reagierenden Bodenkörpern (feste

Salze bei den tiefsten Temperaturen und insbesondere Schmelzen im Gebiet der niedrigen Temperaturen) sicher zu erreichen, wurde ein Zirkulationsverfahren entwickelt, welches einen beliebig langen Umlauf der Gase bei genau einstellbarer Geschwindigkeit ermöglichte.

Daneben wurde für die relativ schnell reagierenden Bodenkörper die Strömungsmethode angewandt, welche grössere Freiheit in der Wahl der zur Analyse dienlichen Gasprobe bietet.

a) Die Zirkulationsmethode: Die gewählte Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Eine Zirkulationspumpe eigener Konstruktion, eine kleine mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche, eine cylindrische Gaspipette von ca. 116 cm<sup>3</sup> und die Reaktionspipette mit der Carnallitbeschickung sind zu einem geschlossenen Kreis vereinigt, der im Ganzen etwa 250 cm<sup>3</sup> Gas fasst.

Die Versuche wurden jeweils mit einer Sauerstoff-Füllung des Apparates begonnen. Die Zirkulationspumpe bestand aus einem Jenaer KPG-Rohr von 25 cm Länge und 2 cm lichter Weite. Als Kolben diente ein 10 cm langes, mit 0,1 mm Spiel passendes, engeres Rohr vom gleichen Typ, in welches ein massiver Eisenkern eingeschmolzen war. Mit Hilfe von zwei starken Elektromagneten konnte der Glaskolben im gewünschten Takt hin- und hergeschoben werden, wobei der Gasstrom durch ein System von Glaskugelventilen gleichgerichtet wurde. Die Elektromagnete wurden durch Gleichstrom von 24 Volt erregt und der durchfliessende Strom mit einem Relais gesteuert, das durch einen kleinen Synchronmotor betätigt wurde. Das Tempo der Pumpe wurde so eingestellt, dass der Kolben für eine Hin- und Herbewegung 1,4 Sekunden benötigte. Pro Schlag betrug die Leistung der Pumpe 2 cm<sup>3</sup>, sodass die Gasfüllung des Apparates in 24 Stunden etwa 1000 mal durch das Reaktionsgefäss befördert wurde.

Die vor dem Gleichrichtersystem der Pumpe befindliche kleine Waschflasche diente einerseits als Blasenähler und dann auch zur Kontrolle der Dichtigkeit der Apparatur beim Evakuieren zwecks Füllung mit Sauerstoff.

Das Salzgemisch wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit in eine aus Supremaxglas gefertigte Reaktionspipette gebracht, die in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden konnte.

Der Ofen bestand aus einem ovalen Stahlrohr mit einer Heizwicklung aus Nickel-Chromdraht. Die Höhe des Heizraumes betrug 25 cm, der Umfang im lichten 20 cm, womit die Reaktionspipette bei gleichmässigem Abstand von der Wandung des Ofens bequem Platz hatte. Nach aussen war der Ofen durch eine Umkleidung aus Schwammsteinen isoliert. Zur Heizung diente 110 Volt

Wechselstrom. Die Temperatur konnte im Bereich von 550—750° C auf 3—4° C konstant gehalten werden<sup>1)</sup>. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Nickel-Nickelchrom-Thermoelement gemessen, welches an der Gaszuleitung der Pipette befestigt war. Kontrollversuche hatten gezeigt, dass hier die Temperatur innerhalb von 3° C mit dem in der Pipette gemessenen Wert übereinstimmte.

Zur Füllung der Reaktionspipette diente reinstes Magnesiumchlorid, welches durch Umsatz aus dem Oxyd mit Kohlenoxyd und Chlor in einer Versuchsanordnung hergestellt wurde, die in der folgenden Mitteilung noch näher beschrieben werden soll. Das Magnesiumchlorid wurde hierbei in einer Chloratmosphäre als schneeweisses Pulver gewonnen und in zugeschmolzenen Kölbchen aufbewahrt.

Das zur Herstellung der Carnallite dienende Kaliumchlorid wurde zur Trocknung in einem Tiegel geschmolzen und dann die Schmelze in eine enge, vorgewärmte Röhre aus Jenaer Glas gefüllt. Beim Erstarren wurden dünne Stangen des Salzes erhalten, die sich leicht aus dem Rohr entfernen liessen. Zur Beschickung der Reaktionspipette dienten abgewogene Stücke dieser Stangen.

Das Magnesiumchlorid wurde mit Hilfe eines verschliessbaren Trichters aus dem Originalbehälter, in welchem es bei der Darstellung gesammelt worden war, in die Reaktionspipette umgefüllt und dann die gewünschte Menge Kaliumchlorid zugesetzt, worauf die Mischung unter reinen Stickstoff gesetzt wurde. Die rechts vom Einlass *E* gezeichnete Waschflasche diente bei der Füllung des Apparates mit Stickstoff und nachher auch bei der Füllung mit Sauerstoff als Sicherheitsventil.

Die eingefüllten Salzproben betragen jeweils etwa 40 bis 50 g, so dass die Veränderung des Bodenkörpers durch die Einstellung des Gasgleichgewichtes nicht merkbar wurde.

Als Sammelgefäss für die Gasprobe bewährte sich eine cylindrische Pipette von ca. 116 cm<sup>3</sup>, die an beiden Enden mit sorgfältig eingeschliffenen Karlsruher Dreiweghähnen ausgestattet war. Die Verbindung der einzelnen Teile des Apparates erfolgte durch eng ineinander passende Rohre, welche mit Picein gedichtet waren. Auf diese Weise wurden chlorbeständige, vollkommen dichte Verbindungen erzielt, die leicht wieder zu lösen waren.

Ausführung der Versuche. Nach der Beschickung des Reaktionsgefässes mit der Salzprobe wurde das ganze System mit trockenem Stickstoff ausgespült und hierauf das Salzgemisch im elektrischen Ofen langsam auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Der durchströmende Stickstoff belud sich hierbei mit Spuren von Feuchtigkeit und Chlorwasserstoffdämpfen. Es wurde daher die

<sup>1)</sup> Nähere Einzelheiten der Konstruktion siehe bei *A. Cohen*, Diss. E.T.H. (1938).

Durchspülung mit Stickstoff so lange fortgesetzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr von der Salzprobe abgegeben wurde.

Hierauf wurde die Apparatur zum Ersatz der Stickstofffüllung durch Sauerstoff dreimal evakuiert und hernach jedesmal langsam unter Vermeidung von Gasstößen mit Sauerstoff gefüllt. Zur feineren Einstellung des Gaszutritts waren am Einlass *E* und am Auslass *A* in Fig. 1 zwei Schraubenquetschhähne mit verlängerten Hebeln an den Schrauben angebracht. Der zur Füllung verwendete Sauerstoff besass einen Gehalt von 99,2% mit einem Rest von 0,8% Stickstoff.

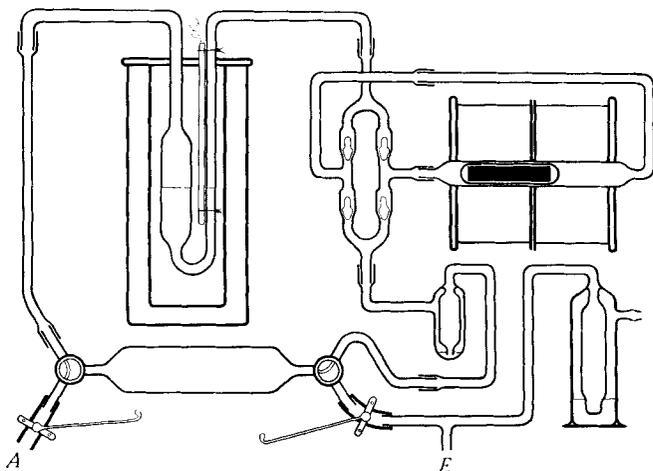


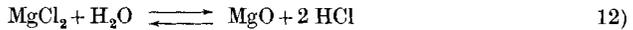
Fig. 1.

Die Sauerstoff-Füllung wurde nun, je nach der gewählten Versuchstemperatur 15—60 Stunden durch die Salzprobe zirkulieren gelassen. Die Ofentemperatur konnte hierbei auf 3—4° C konstant gehalten werden.

Am Ende des Versuches wurde vor der Abtrennung der Gaspipette der Überdruck in der Apparatur gemessen und der herrschende Barometerstand notiert. Zur Bestimmung des Chlors wurde die Hahnpipette durch Auftropfen von wenig Äther gekühlt und hierauf konz. Lösung von Kaliumjodid bis zur völligen Absorption des Chlors einströmengelassen. Sodann wurde der verbliebene Gasrest unter Verwendung von Natriumchloridlösung als Sperrflüssigkeit in eine Messbürette übergetrieben und nun der Sauerstoff darin mit alkalischer Hyposulfitlösung bestimmt. Der verbleibende geringe Gasrest bestand aus Stickstoff.

Zur Kontrolle wurde das Chlor auch noch massanalytisch durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit 0,1-n.Thiosulfat bestimmt. Am Schluss der Titration zeigte die entfärbte Lösung immer neutrale Reaktion gegen Methylorange, ein Beweis dafür, dass die Versuche stets mit vollständig trockenen Carnallitproben ausgeführt

worden sind, denn bei einem etwaigen Wassergehalt des  $MgCl_2$  zu Beginn des Versuchs hätte sich während des Zirkulierens Salzsäuregas gebildet nach der Gleichung:



Die Analysenwerte der Gleichgewichtsgase wurden nun auf Partialdrucke des herrschenden Barometerdruckes umgerechnet und daraus die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 1) und 6) wie folgt berechnet:

Wenn a = Prozentgehalt an  $Cl_2$   
 b = Prozentgehalt an  $O_2$   
 B = Barometerstand in  $Atm.$ ,

so ergeben sich die diesbezüglichen Partialdrucke in Atmosphären zu:

$$p_{Cl_2} = \frac{a \cdot B}{100}; \quad p_{O_2} = \frac{b \cdot B}{100};$$

Daraus folgt:

$$K_p = \frac{p_{Cl_2}}{\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{a}{10} \cdot \sqrt{\frac{B}{b}} \quad 13)$$

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1.**

Zirkulationsversuche									
<i>t</i>	1/ <i>T</i>	Dauer Std.	mm Hg	Überdruck	$N_2$ $Atm.$	$O_2$ $Atm.$	$Cl_2$ $Atm.$	$K_p$	$\log K_p$
MgCl <sub>2</sub> rein									
701	10,27	19	720	- 5	0,019	0,055	0,863	3,69	0,567
673	10,57	21	715	0	0,009	0,073	0,864	3,20	0,505
654	10,79	16	717	+ 1	0,011	0,071	0,867	3,26	0,513
650	10,83	24	719	+ 4	0,008	0,082	0,859	2,88	0,459
647	10,87	15	722	0	0,009	0,075	0,860	3,14	0,497
547	12,20	66	727	+ 3	0,011	0,191	0,756	1,73	0,238
33,3 Mol-% KCl = 2 MgCl <sub>2</sub> , 1 KCl									
644	10,91	19	723	+ 2	0,009	0,425	0,512	0,785	- 0,105
665	10,66	20	717	+ 7	0,009	0,418	0,529	0,819	- 0,087
747	9,80	16	721	+ 2	0,012	0,327	0,612	1,07	+ 0,029
50,0 Mol-% KCl = 1 MgCl <sub>2</sub> , 1 KCl									
651	10,82	21	728	+ 3	0,012	0,775	0,170	0,193	- 0,714
653	10,80	20	726	0	0,012	0,773	0,161	0,183	- 0,738
656	10,76	17	725	0	0,011	0,773	0,167	0,190	- 0,721
66,7 Mol-% KCl = 1 MgCl <sub>2</sub> , 2 KCl									
651	10,82	21	717	+ 1	0,009	0,909	0,0234	0,0246	- 1,609
650	10,83	19	719	+ 5	0,009	0,923	0,0268	0,0279	- 1,554
673	10,57	20	720	0	0,009	0,906	0,0292	0,0307	- 1,513
687	10,42	23	725	+ 2	0,010	0,914	0,0340	0,0356	- 1,449

b) Die Strömungsmethode: Die Versuchsanordnung zu dieser Methode ist aus Fig. 2 zu ersehen. An die Reaktionspipette ist hier eine mit 20 cm<sup>2</sup> konz. Kaliumjodidlösung beschickte Waschflasche angeschlossen, die zur Absorption des freigesetzten Chlors dient. Das aus Stickstoff und Sauerstoff bestehende Restgas wurde in Messkölbchen von passender Grösse aufgefangen, die als Eudiometer geschaltet waren. Zur Durchspülung diente bei allen Versuchen 99,2-proz. Sauerstoff mit 0,8% Stickstoff.

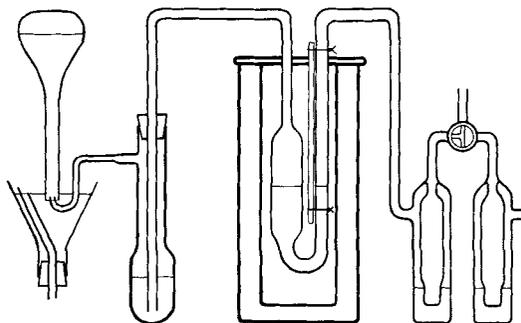


Fig. 2.

Nach Einstellung der Messtemperatur wurde der Sauerstoffstrom auf die gewünschte Stärke eingestellt und die Apparatur damit während einer Zeitdauer, welche diejenige des darauffolgenden Versuchs um ein Mehrfaches übertraf, gespült. Hierauf wurde das mit Kaliumjodidlösung beschickte Absorptionsgefäss rasch angeschlossen.

Sobald das Auffanggefäss mit dem Endgas gefüllt war, wurde der Sauerstoffstrom durch Umstellen des Hahns durch die äussere Waschflasche abgeleitet und das Absorptionsgefäss durch ein mit frischer Kaliumjodidlösung gefülltes ausgewechselt. Der anschließende Versuch wurde dann entweder bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit weitergeführt, wobei lediglich eine Umstellung des Hahns nach der inneren Waschflasche nötig war, oder es wurde zuerst mittels der äusseren Waschflasche eine neue Strömungsgeschwindigkeit eingestellt, und erst dann der Sauerstoff durch das Reaktionsgefäss geschickt.

Das Restgas wurde je nach der zu erwartenden Sauerstoffmenge in Kölbchen von 10—100 cm<sup>3</sup> Inhalt unter Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit aufgefangen. Aus der Menge des Restgases und dem gebildeten Chlor (gemessen durch Titration des ausgeschiedenen Jods in der vorgelegten Kaliumjodidlösung mit 0,1-n. Thiosulfat) konnte leicht der Stickstoffgehalt im Restgas unter Berücksichtigung des Gehaltes von 0,8% im eingeführten Sauerstoff berechnet werden. Damit war die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgases

gegeben, so dass nun die Konstanten  $K_p$  nach 13) ermittelt werden konnten.

Da der Sauerstoff der Gasphase nur langsam gegen das Chlor im Bodenkörper ausgetauscht wird, gelangen bei der Strömungsmethode die Gleichgewichte nicht ganz zur Einstellung, sondern müssen aus Versuchsreihen mit abnehmender Geschwindigkeit durch Extrapolation auf Null bestimmt werden. Die Werte einer solchen Versuchsreihe mit reinem  $MgCl_2$  bei  $650^\circ C$  sind in Fig. 3 auf zwei Arten dargestellt. Die von der Ordinate aus nach unten verlaufende Kurve zeigt die Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Strömungsgeschwindigkeit. Zur Erleichterung der Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null wurde daneben noch durch die von der Ordinate aus nach oben verlaufende Kurve die Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von dem reziproken Wert der Strömungsgeschwindigkeit dargestellt.

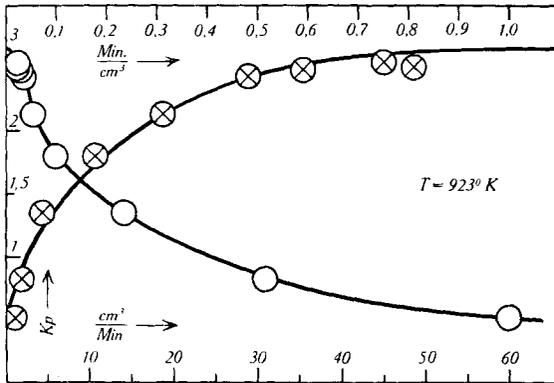


Fig. 3.

Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Strömungsgeschwindigkeit bei reinem Magnesiumchlorid.

Aus den weiteren Versuchen mit der Strömungsmethode ergab sich, dass die Einstellung des Gleichgewichtes bei einer gegebenen Temperatur an geschmolzenen Carnalliten weit langsamer erfolgt als an einer gleichgrossen Menge von gepulvertem Magnesiumchlorid. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass dem Gas beim pulverförmigen Bodenkörper eine viel grössere reaktionsfähige Oberfläche dargeboten wird. So war z. B. bei dem oben zitierten Versuch schon bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von  $0,7 \text{ cm}^3$  pro Minute die dem Gleichgewicht entsprechende Gaszusammensetzung nahezu erreicht. In den Versuchen mit den Carnalliten bei derselben Temperatur von  $650^\circ$  erfolgte dagegen die Einstellung des Gleichgewichtes erst unterhalb von einer Strömungsgeschwindigkeit von  $0,1 \text{ cm}^3/\text{Min}$ .

Die mittels der Strömungsmethode erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2.

Strömungsversuche.						
Zusammensetzung	<i>t</i>	1/ <i>T</i>	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> /Min.	<i>K<sub>p</sub></i>	log <i>K<sub>p</sub></i>
MgCl <sub>2</sub> rein	649		50	60,0	0,516	
	650		50	31,5	0,820	
	650		50	14,0	1,35	
	652		50	5,85	1,80	
	650		50	3,20	2,13	
	653		50	2,08	2,43	
	649		50	1,70	2,48	
	649		50	1,32	2,54	
	651		50	1,23	2,50	
extrapoliert:	650	10,83		0	2,70	+ 0,431
2 MgCl <sub>2</sub> , 1 KCl = 33,3 Mol.-% KCl	650		50	0,745	0,479	
	650		50	0,715	0,492	
	651		20	0,235	0,720	
	652		20	0,220	0,688	
	703		50	2,80	0,384	
	702		50	3,05	0,365	
	704		50	1,50	0,448	
	701		50	1,40	0,447	
	703		50	0,965	0,508	
	702		10	0,555	0,592	
	700		10	0,195	0,760	
	701		10	0,190	0,805	
	extrapoliert:	650	10,83		0	0,80
	704	10,24		0	0,90	- 0,046
1 MgCl <sub>2</sub> , 1 KCl = 50 Mol.-% KCl	652		100	1,18	0,117	
	651		100	1,12	0,113	
	650		50	0,286	0,183	
	651		50	0,264	0,160	
	705		100	1,10	0,150	
	705		100	1,10	0,150	
	705		50	0,285	0,223	
	705		50	0,265	0,233	
	extrapoliert:	650	10,83		0	0,210
	705	10,23		0	0,265	- 0,577
1 MgCl <sub>2</sub> , 2 KCl = 66,7 Mol.-% KCl	650		100	1,000	0,0192	
	651		100	0,760	0,0228	
	650		50	0,260	0,0310	
	651		50	0,227	0,0323	
	705		100	0,770	0,0300	
	704		100	0,770	0,0300	
	705		50	0,265	0,0360	
	705		50	0,265	0,0395	
	705		50	0,250	0,0385	
	extrapoliert:	650	10,83		0	0,0350
	705	10,23		0	0,0450	- 1,347

Die Strömungsversuche liefern besonders unter denjenigen Bedingungen, bei denen ein Endgas mit geringem Chlorgehalt entsteht, genaue Werte, da mittels der von uns angewandten Versuchsanordnung auch kleinste Chlormengen bei der Analyse verlustlos erfasst werden konnten. Bei hohem Chlorgehalt des Endgases dagegen fallen die Ergebnisse eher zu tief aus, da in solchen Fällen die geringe Luftmenge, die während des Auswechselns der Absorptionsgefäße in das Reaktionsgefäß hineindiffundieren kann, einen merklichen Einfluss auf die Sauerstoffkonzentration des Endgases auszuüben vermag.

Bei den Zirkulationsversuchen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Bei mittlerem und hohem Chlorgehalt sind die Analyseergebnisse besonders genau. Bei geringem Chlorgehalt dagegen wird die Einstellung des Gleichgewichtes durch folgenden Umstand stark verzögert: Das zuerst entstehende Chlor wird anfänglich in der kleinen Waschflasche von der Schwefelsäure absorbiert. Die Einstellung des Gasgleichgewichtes wird daher so lange hintangehalten, bis sich die Schwefelsäure mit Chlor gesättigt hat. Bei den Zirkulationsversuchen muss also die vollständige Sättigung der Schwefelsäure mit Chlor abgewartet werden.

In Fig. 4 sind die Logarithmen der beobachteten Gleichgewichtskonstanten aus Tabelle 1 und 2 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

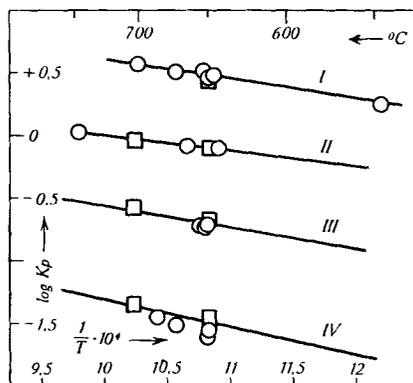


Fig. 4.

- |                                   |                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| ○ = Zirkulationsversuche          | □ = Strömungsversuche            |
| I = MgCl <sub>2</sub> rein        | II = 1 MgCl <sub>2</sub> , ½ KCl |
| III = 1 MgCl <sub>2</sub> , 1 KCl | IV = 1 MgCl <sub>2</sub> , 2 KCl |

Unsere Messungen am reinen MgCl<sub>2</sub> im Temperaturbereich von 550—712° C lassen sich durch:

$$\log K_p = -\frac{1560}{T} + 2,17 \quad (14)$$

darstellen, ein Ausdruck, der eine merklich steilere Gerade liefert als die anfangs erwähnte Gleichung 2). Wir halten Gleichung 14) auf Grund der weiter unten angeführten Betrachtungen über die Reaktionswärmen für den richtigeren Ausdruck.

Unsere Konstanten für die Carnallit-Sauerstoffgleichgewichte im Temperaturbereich von 550—750° C werden durch die folgenden linearen Ausdrücke dargestellt:

$$\text{Für } 2 \text{ MgCl}_2, 1 \text{ KCl fl. ist } \log K_p = -\frac{1230}{T} + 1,23 \quad 15)$$

$$\text{Für } 1 \text{ MgCl}_2, 1 \text{ KCl fl. ist } \log K_p = -\frac{1690}{T} + 1,13 \quad 16)$$

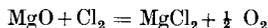
$$\text{Für } 1 \text{ MgCl}_2, 2 \text{ KCl fl. ist } \log K_p = -\frac{2190}{T} + 0,885 \quad 17)$$

Die verschiedene Neigung der Geraden lässt sich nun in befriedigender Weise durch die etwas verschiedenen Reaktionswärmen der Umsetzung deuten:

Bekanntlich misst die Neigung der Geraden in Fig. 4 die Reaktionswärmen der diesbezüglichen Umsetzungen, da:

$$2,302 R \frac{d \log K_p}{d 1/T} = Q$$

Von *Berthelot*<sup>1)</sup> sind für zwei Carnallite die Bildungswärmen aus ihren Salzkomponenten bestimmt worden. Zu diesem Zweck wurden die Lösungswärmen der Ausgangs- und Endprodukte ermittelt. Ihre Differenz stellt dann die Bildungswärmen der betreffenden Carnallite dar. Für die Bildungswärme von 1 MgCl<sub>2</sub>, 1 KCl gibt *Berthelot* 3,0 Kcal an, und für 1 MgCl<sub>2</sub>, 2 KCl 5,5 Kcal. Für die Schmelzwärmen der Carnallite scheinen noch keine zuverlässigen Werte vorzuliegen. Da in der Schmelze die Bildung von mässig stabilen Magnesiumchloridkomplexen anzunehmen ist, die sich exotherm bilden, werden vermutlich die Schmelzwärmen der Carnallite kleiner sein als diejenige des Kaliumchlorids (6,4 Kcal). Mangels genaueren Daten schätzen wir die Schmelzwärme der Carnallite zu etwa 3 Kcal. Die Bildungswärme des MgO nehmen wir zu 146 Kcal, und diejenige des MgCl<sub>2</sub> zu 153 Kcal an, so dass sich für den Umsatz:



eine Reaktionswärme von 7 Kcal ergibt.

Bei den Carnalliten, die von uns im geschmolzenen Zustand untersucht worden sind, ist zur Reaktionswärme von 7 Kcal der oben angeführten Reaktion noch die Bildungswärme der entsprechenden Carnallite hinzu- und ihre Schmelzwärme abzuzählen.

<sup>1)</sup> Thermochemie II, 259 (1897).

Tabelle 3.

	Wärmetön. aus Gleichgew.	MgO Reakt.-wärme	MgCl <sub>2</sub> Reakt.-wärme	Carnall. Bild.-wärme	Schmelzwärme	Result. Wärmetönung
MgCl <sub>2</sub> rein . . . .	7,1	146	153	—	—	7
2 MgCl <sub>2</sub> , 1 KCl . .	5,6	146	153	1,4	2,7	5,7
1 MgCl <sub>2</sub> , 1 KCl . .	7,7	146	153	3,0	2,7	7,3
1 MgCl <sub>2</sub> , 2 KCl . .	10,0	146	153	5,6	2,7	9,9

In Tabelle 3 sind nun die aus den thermischen Daten erhaltenen Reaktionswärmen der *Moldenhauer*-Gleichgewichte den aus unseren Gleichgewichtsmessungen erhaltenen Werten gegenübergestellt. In der zweiten Spalte sind die aus unseren Gleichgewichten nach Gleichung 18) berechneten Reaktionswärmen angeführt, in der dritten bis sechsten Spalte die thermischen Wärmedaten, aus denen sich die Reaktionswärmen der Carnallite in der letzten Spalte nach den obigen Betrachtungen ergeben. Um die Übereinstimmung mit den Werten der ersten Spalte zu erreichen, musste bei Benützung von *Berthelot's* Bildungswärmen für die Carnallite mit der sehr niedrigen Schmelzwärme von 2,7 Kcal gerechnet werden.

Nun sind wohl *Berthelot's* Bildungswärmen, die sich aus der Differenz von recht grossen Zahlen ergeben haben, etwas unsicher. Sie können leicht infolge der grossen Hygroskopizität der Salze um 1—2 Kcal zu niedrig ausgefallen sein. Um die Übereinstimmung mit unseren Messungen bei Verwendung der um 1—2 Kcal erhöhten Bildungswärmen aufrecht zu erhalten, müssten dann entsprechend grössere Schmelzwärmen für die Carnallite angenommen werden, was durchaus plausibel erscheint.

Nach Abschluss unserer Versuche sind von *A. E. Aushbikowitsch*<sup>1)</sup> neue Daten über Schmelzwärmen mitgeteilt worden. *Aushbikowitsch* gibt die Schmelzwärme von MgCl<sub>2</sub> zu 10 Kcal, und diejenige von 1 MgCl<sub>2</sub>, 1 KCl zu 12 Kcal an. Diese sehr hohen Werte sind jedoch mit unseren Werten der Gleichgewichtskonstanten von Fig. 4 nicht vereinbar. Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, würden die genannten hohen Schmelzwärmen zu negativen Wärmetönungen der *Moldenhauer*-Reaktion bei geschmolzenem MgCl<sub>2</sub> und bei den geschmolzenen Carnalliten führen, was sicher nicht der Fall ist.

Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, besitzen die untersuchten Carnallite nur sehr geringe Bildungsenergien. Die Existenz bestimmter Magnesiumchloridkomplexe ist indessen aus der Änderung der Konstante  $K_p$  mit dem Gehalt der Schmelze an Kaliumchlorid aus den wenigen gemessenen Punkten noch nicht ersichtlich. Die beobachteten Änderungen der Gleichgewichtskonstanten mit dem

<sup>1)</sup> Legkije Metally 5, Nr. 7, 52—54 (1937).

Kaliumchloridgehalt der Schmelze können schon durch die resultierende Verdünnung des Magnesiumchlorids erklärt werden.

Um die Bildung bestimmter Magnesiumchloridkomplexe in den Schmelzen mit Hilfe der Gleichgewichtsmessungen nachzuweisen, müssten die Konstanten  $K_p$  zwischen kleinen Zusätzen von Kaliumchlorid in grösserer Zahl gemessen werden, wobei dann die Bildung von Magnesiumchloridkomplexen sich durch eine bilogarithmische Änderung der Konstanten anzeigen sollte.

Zur weitem Orientierung über die Natur der Schmelze wurden noch die Dichten von einer Reihe von Carnallitschmelzen als Funktion der Temperatur gemessen. Zu diesem Zweck wurde der Gewichtsverlust eines Tauchkörpers aus Quarz in den Schmelzen mit Hilfe einer empfindlichen *Mohr*'schen Waage gemessen. Gewogene Mengen von Kaliumchlorid und wasserfreiem Magnesiumchlorid, das wir aus dem Oxyd durch Chlorierung dargestellt hatten, wurden in einem Reagenzrohr aus Supremaxglas von 25 mm lichter Weite in einem elektrischen Ofen mit durchlochtem Deckel eingeschmolzen und darin für die Dichtemessung auf der gewünschten Temperatur gehalten.

In Tabelle 4 sind die Resultate der Dichtebestimmungen zusammengestellt und zur Übersicht in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Tabelle 4.

Gehalt der Schmelzen an Kaliumchlorid		Dichte der Schmelzen			
Gew. %	Mol %	550°	650°	725°	800°
0,0	0,0	—	—	1,678	1,647
10,1	12,6	—	—	1,673	1,642
21,0	25,3	—	1,690	1,651	1,622
30,0	35,4	—	1,670	1,625	1,587
36,7	42,6	1,709	1,640	1,601	1,563
40,0	46,0	1,695	1,629	1,595	1,553
42,0	48,1	1,692	1,629	1,589	1,552
44,0	50,1	1,681	1,617	1,578	1,544
44,3	50,4	1,674	1,616	—	—
45,0	51,1	1,675	1,610	1,577	1,542
48,0	54,1	1,669	1,609	1,562	1,525
52,0	58,0	1,657	1,594	1,554	1,523
53,0	59,0	1,650	1,591	1,560	1,519
58,0	63,8	1,634	1,582	1,544	1,507
63,0	68,5	1,626	1,573	1,537	1,503
70,0	74,9	1,624	1,568	1,531	1,497
82,0	85,3	—	—	1,527	1,495
90,0	92,0	—	—	1,529	1,490
100,0	100,0	—	—	—	1,494

Zum Vergleich sind auch zwei Dichtenwerte von Magnesium in die Figur eingetragen, welche durch Extrapolation aus den Daten von *Arnđt* und *Plötz*<sup>1)</sup> erhalten worden sind.

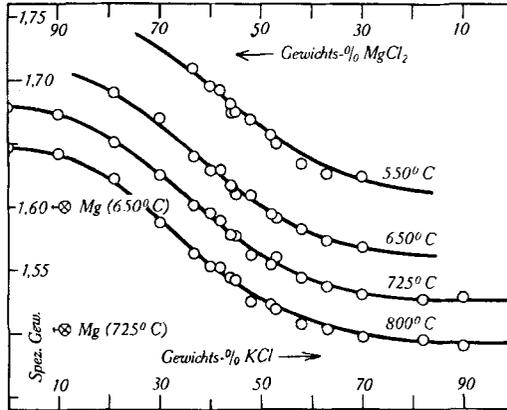


Fig. 5.  
Dichte von Carnallitschmelzen.

Bemerkenswerterweise zeigen die Dichte-Konzentrationskurven im Bereich von 40—45 Prozent Kaliumchlorid, also in der Nähe von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  (Sollwert  $\text{KCl} = 43,9\%$ ) einen Wendepunkt, merklich unter dem arithmetischen Mittelwert aus der Dichte der Komponenten. Diese Wendepunkte in den Dichtekurven scheinen das Vorwiegen von  $\text{MgCl}_3$ -Komplexen in den Schmelzen anzudeuten, in Analogie zum  $\text{MgF}_3$ -Komplex, der sich in wässriger Lösung nachweisen lässt<sup>2)</sup>.

Die Kenntnis der Luft-Sauerstoffgemische, welche sich über Magnesiumchloridschmelzen von verschiedenem Kaliumchloridgehalt einstellen, erscheint für den technischen Betrieb der Magnesiumchloridelektrolyse von Wichtigkeit. Es soll daher im Folgenden die Berechnung der Zusammensetzung solcher Sauerstoff-Chlorgemische aus den beobachteten Gleichgewichtskonstanten durchgeführt werden.

Zur Einstellung des Gleichgewichtes werde von einem Sauerstoff-Stickstoffgemisch ausgegangen, das aus  $s$  Volumteilen Sauerstoff und  $(1 - s) = n$  Volumteilen Stickstoff bestehe, während der Gesamtdruck der Gase auf 1 Atm. gehalten werde.

Im Gleichgewichtsgas seien noch  $x$  Volumteile Sauerstoff vorhanden. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass aus 1 Volumteil Sauerstoff 2 Volumteile Chlor entstehen, ergeben sich dann die folgenden Beziehungen:

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **130**, 184 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **13**, 500 (1930).

$$\begin{aligned} \text{Anfangsgas:} & \quad 1 = s + n \\ \text{Endgas:} & \quad \begin{cases} \text{O}_2 = x \\ \text{Cl}_2 = 2(s - x) \\ \text{N}_2 = 1 - s \end{cases} \end{aligned} \quad (18)$$

Daraus ergeben sich für die Partialdrucke des Sauerstoffs und Chlors im Gleichgewichtsgas die folgenden Ausdrücke:

$$p_{\text{O}_2}(\text{Atm.}) = \frac{x}{1 + s - x}; \quad p_{\text{Cl}_2}(\text{Atm.}) = \frac{2(s - x)}{1 + s - x} \quad (19)$$

Durch Einführung dieser Partialdrucke in die Gleichgewichtsbeziehung:

$$K = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \quad (20)$$

und durch Auflösen nach  $x$  ergibt sich der, für alle Gemische von Sauerstoff mit indifferentem Gas gültige, Ausdruck:

$$x = \frac{K^2 + K^2 s + 8s - K \sqrt{K^2 + 2K^2 s + K^2 s^2 + 16s}}{2K^2 + 8} \quad (21)$$

Durch Einsetzen der numerischen Werte von  $x$  in die Formeln für die Partialdrucke der Gleichgewichtsgase  $p_{\text{O}_2}$  und  $p_{\text{Cl}_2}$  in 19) und Multiplikation mit 100 erhält man die resp. Prozentgehalte des Sauerstoffs und Chlors.

Wenn von reinem Sauerstoff ausgegangen wird, so ist in 18)  $s = 1$  zu setzen, womit 21) sich vereinfacht zu

$$x = 1 - \frac{K \sqrt{K^2 + 4}}{K^2 + 4} \quad (22)$$

Durch Einführung in 19) ergibt sich dann nach einfacher Umformung:

$$p_{\text{Cl}_2}(\text{Atm.}) = \frac{K}{2} (\sqrt{K^2 + 4} - K) \quad (23)$$

Gleichung 23) erhält man leicht auf direktem Wege, indem man in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante die Werte 18) mit  $s = 1$  und  $n = 0$  einsetzt.

Um die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgases, ausgehend von Luft von 1 Atm. zu bestimmen ( $s = 0,20$ ), ist der genannte  $s$ -Wert in 21) einzusetzen. Hierbei ergibt sich:

$$x = \frac{0,6 K^2 + 0,8 - K \sqrt{0,36 K^2 + 0,8}}{K^2 + 4} \quad (24)$$

Zur Beurteilung der Luftempfindlichkeit der Schmelzen wurde für die gemessenen Carnallite die prozentuale Zusammensetzung der Gleichgewichtsgase nach 24) und 19) berechnet und in Tabelle 5 zusammengestellt. Die  $K$ -Werte im Bereich von 550—750° C wurden den Gleichungen 14) bis 17) entnommen.

Tabelle 5.

	$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	$K$	$\% \text{O}_2$	$\% \text{Cl}_2$
$\text{MgCl}_2$ rein	550	1,88	2,4	29,3
	650	3,02	1,1	31,5
	712	3,86	0,7	32,2
$2 \text{MgCl}_2, 1 \text{KCl}$	550	0,544	9,8	17,0
	650	0,789	7,3	21,3
	750	1,067	5,3	24,5

	$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	$K$	$\% \text{O}_2$	$\% \text{Cl}_2$
$1 \text{MgCl}_2, 1 \text{KCl}$	550	0,119	17,1	4,9
	650	0,199	15,3	7,8
	750	0,300	13,4	11,0
$1 \text{MgCl}_2, 2 \text{KCl}$	550	0,0168	19,6	0,8
	650	0,0325	19,2	1,4
	750	0,0555	18,6	2,4

Zur weiteren Übersicht ist in Fig. 6 der Volumprozentgehalt an Chlor und Sauerstoff für reinen Sauerstoff von 1 Atmosphäre als Ausgangsgas, über Carnallitschmelzen von  $650^{\circ}\text{C}$  dargestellt.

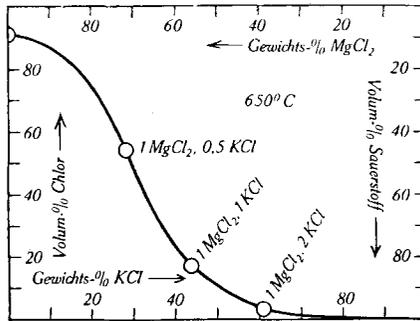


Fig. 6.

Zusammensetzung des Gleichgewichtsgases  $p_{\text{O}_2} + p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ Atm.}$  über Carnallitschmelzen von  $650^{\circ}\text{C}$ .

Aus diesem Diagramm und den Daten von Tabelle 4 ist zu ersehen, dass selbst bei Schmelzen mit hohem Kaliumchloridgehalt, und bei der Berührung derselben mit Stickstoff, der nur wenige Prozente Sauerstoff enthält, immer noch merkliche Konzentrationen von Chlor auftreten. Auf jeden Fall werden die üblichen Carnallitschmelzen bei der Berührung mit Luft so reichliche Chlorexhalation zeigen, dass länger dauernde Operationen mit denselben in geschlossenen Gefäßen vorgenommen werden müssen.

### Zusammenfassung.

1. Das Magnesiumchlorid-Sauerstoffgleichgewicht ist für Carnallitschmelzen und erneut für reines Magnesiumchlorid bestimmt worden.

2. Die Dichte von Carnallitschmelzen verschiedener Zusammensetzung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von  $550\text{—}800^{\circ}\text{C}$  sind gemessen worden.

3. Zur Beurteilung der Luftempfindlichkeit der Carnallit-schmelzen sind aus den erhaltenen Gleichgewichtskonstanten die Partialdrucke der Gleichgewichtsgase für eine Reihe von Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen berechnet worden.

4. Die von *Berthelot* bestimmten Bildungswärmen von 1  $\text{MgCl}_2$ , 1  $\text{KCl}$  und 1  $\text{MgCl}_2$ , 2  $\text{KCl}$  aus den Komponenten, konnten durch die Gleichgewichtsmessungen bestätigt werden.

Bei der Ausführung der Dichtebestimmungen der Carnallitschmelzen hat Herr *W. Kuster* mitgewirkt.

Die Untersuchungen wurden durch ein Stipendium aus dem *Aluminiumfonds* ermöglicht. Der Fondskommission sei auch an dieser Stelle hierfür unser Dank ausgesprochen.

Anorganisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

### 57. Über die Darstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid

von *W. D. Treadwell*, *A. Cohen* und *Th. Zürrer*.

(6. III. 39.)

Zur Darstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid steht die einfache, auf *J. v. Liebig* zurückgehende Methode zur Verfügung, welche darin besteht, dass man das durch Vortrocknen an der Luft leicht erhältliche Tetrahydrat des Magnesiumchlorids mit einem Überschuss von Ammoniumchlorid mischt, und dann letzteres bei mässiger Hitze abraucht. Das Produkt, welches auf diese Weise erhalten wird, enthält jedoch merkliche Mengen von Oxyd und, was sich bei Potentialmessungen mit geschmolzenen Salzen als besonders hinderlich erweist, Spuren von Hydratwasser.

Ein reineres, jedoch sehr poröses und daher sehr voluminöses Produkt wird erhalten, wenn das Tetrahydrat des Magnesiumchlorids in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff erhitzt wird. Zur Trocknung grösserer Mengen des Salzes empfiehlt es sich, den Chlorwasserstoff unter Zwischenschaltung eines Trocknungsmittels im Kreislauf durch das locker geschichtete Salz zirkulieren zu lassen<sup>1)</sup>. Hierbei kann der zirkulierende Chlorwasserstoff sehr bequem mit konz. Schwefelsäure trocken gehalten werden. Diese Trocknungsmethode hat indessen eine für Potentialmessungen sehr unerwünschte Verunreinigung des wasserfreien Magnesiumchlorids mit kleinen Mengen von Sulfat zur Folge, die davon herrührt, dass sich der umlaufende Chlorwasserstoff in der konz. Schwefelsäure mit Spuren

---

<sup>1)</sup> *Helv.* **15**, 1271 (1932).