

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 MgCl_2 , 1 KCl und 1 MgCl_2 , 2 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 lassen¹⁾. 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

¹⁾ *Helv.* **15**, 1271 (1932).

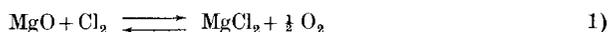
von Chlorsulfonsäure belädt, die sich mit dem Magnesiumchlorid zu Sulfat umsetzen.

Mit dem eben beschriebenen Verfahren ist die Darstellung von grösseren Mengen des wasserfreien Magnesiumchlorids, im Betrage von einigen kg, wie sie für grössere Elektrolysenversuche erwünscht sind, im Laboratorium recht mühsam und zeitraubend. Überdies lässt es sich schwer vermeiden, dass beim Einschmelzen des voluminösen, wasserfreien Präparates von demselben merkliche Mengen von Feuchtigkeit angenommen werden.

Um nun ein völlig reines, wasserfreies und dichtes Magnesiumchlorid zu erhalten, wie es für Gleichgewichtsstudien, Dichtebestimmungen und Potentialmessungen erforderlich ist, haben wir die Chlorierung des Magnesiumoxyds zu einem praktischen Laboratoriumsverfahren ausgearbeitet, bei dem das Salz in dichter, aus der Schmelze erstarrter Form erhalten wird.

Im Folgenden soll über die Grundlagen des Verfahrens und seine Ausführung kurz berichtet werden.

Das Gleichgewicht:



zeigt die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} = - \frac{1560}{T} + 2,17 \quad 2)$$

welche kürzlich von uns neu bestimmt worden ist¹⁾.

In der Nähe vom Schmelzpunkt des Magnesiumchlorids (712°) enthält das Gleichgewichtsgas der Reaktion 1) immer noch merkliche Mengen von Sauerstoff und reagiert empfindlich auf eine Änderung desselben. Ein Reduktionsmittel, welches im Temperaturgebiet von 600—800° C den Sauerstoff abzufangen vermag, kann daher das Gleichgewicht vollständig nach der rechten Seite verschieben. Für diesen Zweck eignet sich weitaus am besten Kohlenoxyd, mit dem das Gleichgewicht bis zum Verschwinden des Chlors im Endgas verschoben werden kann. Dies soll an Hand der folgenden Gleichgewichtsbetrachtungen näher erörtert werden.

Die Dissoziationskonstante der Reaktion:



welche bekanntlich bis zu Temperaturen weit über 1000° C praktisch vollständig nach der rechten Seite verschoben ist, lässt sich aus folgendem Ausdruck für ihre freie Energie, der von *Lewis* und *Randall*²⁾ angegeben ist:

$$A = -67510 + 2,75 T \ln T - 0,0028 T^2 + 3,1 \times 10^{-7} T^3 + 4,46 T \quad 4)$$

¹⁾ Siehe unsere vorhergehende Mitteilung.

²⁾ „Thermodynamik“, Wien (1927).

durch Division mit $2,302 \cdot RT$ ableiten. So erhält man für die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation des Kohlendioxyds den entsprechend fünfgliedrigen Ausdruck:

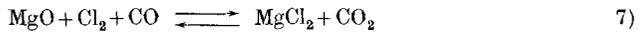
$$\log K_p = 14743/T - 0,6006 \ln T + 0,0006115 T - 6,77 \times 10^{-8} T^2 - 0,97401 \quad 5)$$

Für das Temperaturgebiet von $500-900^\circ \text{C}$ konnten wir den Ausdruck 5) durch folgende einfache, lineare Gleichung ersetzen:

$$\log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \frac{14896}{T} - 4,732 \quad 6)$$

wobei die Abweichungen gegenüber 5) innerhalb von 1 Promille bleiben.

Der Temperaturverlauf der Gleichgewichtskonstanten von:



ergibt sich nun durch Subtraktion der Gleichung 2) von 6) zu:

$$\log K_p = \log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{CO}}} = \frac{16456}{T} - 6,902 \quad 8)$$

Arbeitet man bei der Chlorierung mit einem Überschuss an Kohlenoxyd, derart, dass im Endgas das Verhältnis:

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \alpha$$

beträgt, so ergibt sich aus 8):

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{\frac{16456}{T} - 6,902} \quad 9)$$

In der folgenden Tabelle 1 sind einige aus 9) berechnete Werte zusammengestellt.

Tabelle 1.

$\alpha = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	550° C	650° C	750° C
	$\log K_p = 13,09$	$\log K_p = 10,93$	$\log K_p = 9,18$
	p_{Cl_2}	p_{Cl_2}	p_{Cl_2}
1	$10^{-13,09}$	$10^{-10,93}$	$10^{-9,18}$
0,1	$10^{-12,09}$	$10^{-9,93}$	$10^{-8,18}$
0,01	$10^{-11,09}$	$10^{-8,93}$	$10^{-7,18}$

Nach Hess, Lehmann und Zangger¹⁾ beträgt der Chlorgehalt der Atmosphäre, welcher $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde ohne bleibende Schädigung ausgehalten wird, ca. 0,01 mg/Liter oder 3×10^{-3} Volumpromille. Um nun bei der Chlorierung des Magnesiumoxyds den Chlorgehalt im Endgas auf etwa 1/100 der eben genannten Schwelle

¹⁾ Entnommen aus „P. Karrer, Lehrbuch der organ. Chemie.“

zu halten, entsprechend $p_{\text{Cl}_2} = 3 \times 10^{-8}$ Atm., müsste beim Arbeiten auf flüssiges Magnesiumchlorid bei einer Reaktionstemperatur von ca. 750°C der α -Wert gemäss Tabelle 1 auf mindestens 0,02 Atm. eingestellt werden. Der Kohlenoxydgehalt würde also etwa so gross, wie in einem armen Auspuffgas eines Benzinmotors, Gleichgewicht im Endgas vorausgesetzt.

Es möge nun aber die Strömungsgeschwindigkeit der Gase so gewählt werden, dass $\log K_p$ nur $\frac{1}{3}$ des Sollwertes erreicht. Dann hätte man α auf 0,06 zu halten, damit bei 750°C das Chlor im Endgas den erwähnten Wert annimmt.

Bei unseren Versuchen über das MgCl_2 -Sauerstoffgleichgewicht wurde nun gefunden, dass bei 650°C und Verwendung von 50 g Magnesiumchlorid als Reaktionsmasse, das Endgas etwa $\frac{1}{3}$ des Sollwertes der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten ergab¹⁾, wenn das Anfangsgas mit $20 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ durch das Reaktionsgefäss geleitet wurde.

Indem wir nun analoge Verhältnisse bei der Chlorierung des Magnesiumoxyds annehmen, dürfen wir erwarten, dass bei der Verwendung von 500 g Reaktionsmasse und der um 100°C höheren Temperatur von 750° mindestens mit (200 cm^3 Chlor + 210 cm^3 Kohlenoxyd)/Min. gearbeitet werden darf, ohne dass der Chlorgehalt des Endgases 3×10^{-5} Promille, entsprechend $p_{\text{Cl}_2} = 3 \times 10^{-8}$ Atm. übersteigen wird. Solange also das Endgas einen Überschuss von mindestens 1% Kohlenoxyd enthält, sollte es bei der angegebenen Geschwindigkeit pro Reaktionsmasse praktisch frei von Chlor erhalten werden können.

Dabei wird allerdings vorausgesetzt, dass das angewandte Magnesiumoxyd in gut reaktionsfähigem Zustand vorhanden ist. Orientierende Versuche hatten nun ergeben, dass die Reaktionsfähigkeit in empfindlicher Weise von der Temperatur abhängt, bei welcher das Oxyd zwecks Entwässerung und Befreiung von Kohlenoxyd zuvor geglüht worden ist: Sehr hoch gebranntes Oxyd, zumal wenn das Brennen unter Zusatz von einem verdampfenden Flussmittel erfolgt, liefert ein zu träge reagierendes Oxyd; schwach geglühte Magnesia usta zerstäubt bei der Chlorierung und verursacht eine Verunreinigung des gebildeten Magnesiumchlorids.

Es musste daher die geeignetste Glühtemperatur durch besondere Versuche ermittelt werden.

Zu dem Zweck wurden Proben von stark gepresster (bei 300°C Atm.) Magnesia usta verwendet, die bei den in Fig. 1 angegebenen Temperaturen je 2 Stunden geglüht worden waren.

¹⁾ Vgl. Fig. 3 unserer vorhergehenden Mitteilung.

Von dem geglühten Material wurden Proben von 0,5 g in einem Porzellanrohr bei 500° C mit einem für die Chlorierung unzureichenden Volumen (150 cm³) Chlor + Kohlenoxyd behandelt.

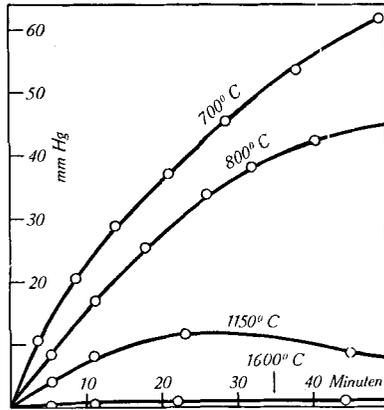


Fig. 1.

Reaktionsgeschwindigkeit von verschieden hoch geglühten Proben von Magnesiumoxyd mit Kohlenoxyd und Chlor bei 500° C. Ordinate: Druckabnahme der Gasphase.

Das Gasgemisch wurde zu dem Zweck unter Ausschluss von Licht (um die photochemische Bildung von Phosgen zu verhindern) im Kreislauf über die Substanz geleitet, und an einem mit wenig konz. Schwefelsäure überschichteten Quecksilbermanometer die zeitliche Abnahme des Gasdruckes gemessen, welche durch den Chlorierungsvorgang:



verursacht wurde.

In Fig. 1 sind die erhaltenen Resultate graphisch dargestellt. Die bei 700 und 800° geglühten Muster von Magnesia usta zeigten sich noch sehr reaktionsfähig. Die Proben, welche bei 1000—1150° C geglüht worden waren, hatten eine dichte Struktur angenommen und wurden dementsprechend langsamer chloriert. Die Stücke des gepressten und bei 1000—1150° geglühten Materials wurden bei der Chlorierung von der Oberfläche her regelmässig abgebaut, ohne zu verbröckeln. Noch dichter und entsprechend langsamer reagierend wird die Magnesia, wenn sie im Gebiet von 1000—1150° im Gemisch mit einem verdampfenden Alkalichlorid oder -Fluorid geglüht wird. Bei 1600° geglühte Proben zeigten bei diesen Versuchen einen kaum wahrnehmbaren Angriff.

Die Chlorierung von Magnesiumoxyd unter Zuhilfenahme von Reduktionsmitteln bildet in mannigfachen Ausführungsformen den Gegenstand zahlreicher Patente. Unter diesen fanden wir jedoch keine Angaben für die Darstellung von sehr reinem Magnesiumchlorid unter Erzeugung von chlorfreiem Endgas, wie dies für grössere

Laboratoriumsversuche sehr erwünscht ist. Bei der Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel¹⁾ ist eine Verunreinigung des Magnesiumchlorids durch Bestandteile des Reduktionsmittels kaum zu vermeiden. Wird eine Suspension von MgO in geschmolzenem MgCl₂ mit reduzierenden Gasen behandelt²⁾, so ist es im Laboratoriumsversuch kaum möglich, auf chlorfreies Endgas zu arbeiten, wegen der geringen Reaktionsfähigkeit des von der Schmelze durchtränkten Oxyds³⁾.

Um zu verhindern, dass bei der Chlorierung des MgO dessen geringe Verunreinigungen an Tonerde und Eisenoxyd mit in das entstehende MgCl₂ übergehen, haben wir den chlorierenden Gasstrom in entgegengesetzter Richtung zum abtropfenden Salz durch die Reaktionsmasse geleitet. Um hierbei das MgCl₂ in handlicher Form für Probenahmen zu gewinnen, liessen wir dasselbe aus dem vertikal gestellten Reaktionsofen frei abtropfen, und zwar so, dass die Tropfen im unterkühlten Zustand in das Sammelgefäss gelangten und hier im Laufe der Reaktion locker gebaute Stalaktiten bildeten, die nicht am Glase festhaften und leicht umgelegt werden konnten. Auf diese Weise gelang es, das Sammelgefäss mit mürben Stangen und Körnern von MgCl₂ vollständig zu füllen.

Zu den ersten Chlorierungsversuchen hatten wir käufliches Kohlenoxyd aus Bomben verwendet, das sich aber wegen seines Wasserstoffgehaltes nicht eignete. In dem MgO-Behälter gibt der Wasserstoff nämlich zur Bildung von Wasser Anlass, das sich in der Gasableitung kondensiert und die dringend nötige Trockenhaltung des Apparates beim Stillstand erschwert. In der Kälte kann durch Wasseraufnahme eine Quellung der Magnesiabrocken eintreten, welche leicht eine Sprengung des Behälters hervorrufen kann. Es wurde daher ein kleiner Kohlenoxydgenerator gebaut, der wasserstoffreies, trockenes Gas lieferte.

Der Kohlenoxydgenerator. Als Reaktionsgefäss diente ein Rohr aus trübem Quarz von 20 mm lichter Weite, das in einem senkrecht gestellten Cylinderofen auf ca. 950° C gehalten wurde. Von unten her wurde ein engeres Quarzrohr als Rost bis in die untere heisse Zone des Ofens eingeschoben. Auf das Ende dieses Rohres waren einige Quarzbrocken geschichtet, auf welche dann die Kohlebeschickung zu liegen kam. Diese bestand aus trockener Aktivkohle in Körnern von ca. 0,5 cm Durchmesser. Durch einen seitlichen Stutzen, der am oberen Ende des Rohres eingeschmolzen war, konnte die Kohle nachgefüllt werden. In dem links angeordneten Ofen von Fig. 2 ist ein Schnitt durch den Generator gezeichnet.

¹⁾ Vgl. hierzu A. P. 1876048 (1927); Oe. P. 111549 (1927); F. P. 682303 (1928); E. P. 310365 (1929).

²⁾ Vgl. die Strömungsversuche in unserer vorhergehenden Mitteilung.

³⁾ D. R. P. 350807 (1927); F. P. 632503 (1927).

Zum Betrieb wurde aus einer Bombe Kohlendioxyd von oben eingeleitet. Am Ableitungsrohr war eine Abzweigung mit kapillarer Spitze angebracht, an welcher man während des Betriebes eine kleine Kohlenoxydflamme brennen liess, die als einfacher Test für den Kohlenoxydgehalt des Generatorgases diente. Wie aus Fig. 2

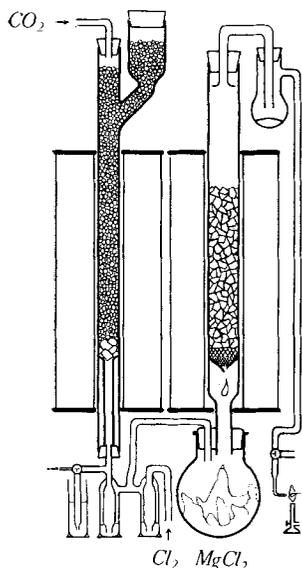


Fig. 2.

Chlorierung von Magnesiumoxyd mit Kohlenoxyd und Chlor zur Gewinnung von Magnesiumchlorid.

selben wurde mit Quarzstücken überschichtet, um zu verhindern, dass Partikel von Magnesiumoxyd von der abtropfenden Schmelze mitgerissen wurden. In einem elektrisch geheizten Ofen wurde die Reaktionsmasse auf 740—750° C gehalten. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, passieren die am oberen Ende des Rohres abziehenden Gase zunächst einen Staubabscheider und werden dann in den Abzug geleitet. In diesem Abscheider sammelt sich im Laufe der Chlorierung ein lockerer Beschlag von Magnesiumchlorid, dem die geringen Verunreinigungen des angewandten Oxyds an Aluminium und Eisen als Chloride beigemischt sind.

Wie in der Leitung des Generatorgases ist auch an die Ableitung des Endgases ein Testrohr mit kapillarer Spitze angeschmolzen. Von dieser strömte dauernd ein dünner Gasstrahl in eine dicht davorgestellte Bunsenflamme und berührte hierbei einen glühenden Kupferdraht. An dem schwach blauen Schimmer des Strahls konnte der nötige geringe Überschuss an Kohlenoxyd im Endgas erkannt

zu ersehen ist, strömt das Abgas an einem Überdruckventil vorbei, wodurch eine allfällige Verstopfung in den Rohren rechtzeitig erkannt werden kann. An dem Blasenähler wurde die Geschwindigkeit des Kohlenoxyds beobachtet, die jeweils um einige Procente höher gewählt wurde, als diejenige des Chlors, welche in dem benachbarten Blasenähler angezeigt wurde.

Alle 2 bis 3 Tage musste die Asche aus dem Generator entfernt werden, was nach Entfernung des Rostes leicht bewerkstelligt werden konnte.

Der Magnesiumoxydofen. Als Reaktionsgefäss diente ein Rohr aus trübem Quarz von 70 cm Länge und 3,5 cm Innenweite. Supremaxglas hatte sich nicht bewährt, da es von den mit Magnesiumchlorid durchtränkten Magnesiabrocken zu stark angegriffen wurde.

In den unteren Teil des Rohres war eine genau zentrierte Abtropfdüse von ca. 4 mm Weite eingeschmolzen. Die Mündung derselben wurde mit Quarzstücken überschichtet, um zu verhindern,

werden, während bereits Spuren von Chlor an einer grünen Kupferflamme (Beilsteinprobe) zu erkennen waren.

Um Verstopfungen und Störungen beim Nachfüllen des Oxyds zu vermeiden, muss die gesamte Oxydfüllung auf der angegebenen Temperatur unmittelbar oberhalb vom Schmelzpunkt des Magnesiumchlorids (712° C) gehalten werden.

Wenn bei einer Oxydbeschickung von 400—500 g das Kohlenoxyd mit 210 cm³ und das Chlor mit 200 cm³/Min. durchgeleitet wurden, konnte die Chlorierung dauernd in Gang gehalten werden, ohne dass die Beilsteinreaktion auf Chlor im Endgas positiv wurde.

Bevor die ersten Tropfen von Magnesiumchlorid auftreten, muss die ganze Oxydfüllung mit dem geschmolzenen Chlorid durchfeuchtet werden, was erst 2—3 Stunden nach Beginn der Chlorierung der Fall ist. In der aus einem Pyrexrundkolben bestehenden Vorlage konnte das Magnesiumchlorid in der Form von schneeweißen, lockeren Stangen und Körnern in Mengen von 500—700 g gesammelt werden.

Analyse des Magnesiumchlorids. Als Beispiel sei im Folgenden die Analyse von einem Magnesiumchlorid angegeben, das aus reiner Magnesia usta dargestellt worden war.

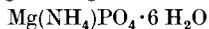
Die qualitative Prüfung ergab die Abwesenheit von Eisen-, Aluminium- und Sulfation.

Zur Bestimmung des Oxydgehaltes wurde das Magnesiumchlorid in Eiswasser gelöst und mit 0,1-n. Salzsäure und Methylrot auf die Nüance titriert, welche mit einer gleichkonzentrierten Lösung von hydratischem Magnesiumchlorid erhalten wurde. Die Titrationsergebnisse wurden auf MgO umgerechnet.

Durch die Titration wurde aber nur das feinst verteilte Magnesiumoxyd und das gelöste HOMgCl erfasst, während das unlösliche Oxyd durch Abfiltrieren und Wägen des Rückstandes ermittelt werden musste.

Mit einer Einwage von 6,4175 g MgCl₂ ergab sich: Unlösliches MgO = 0,081% ; MgO titriert = 0,169%. Somit MgCl₂ + H₂O = 99,75%. Die Chlortitration der Einwage mit Silbernitrat ergab einen Gehalt derselben an MgCl₂ von 99,59%, woraus sich der Wassergehalt der Probe zu 0,16% ergab, ein Wert, der an der Grenze der Analysenfehler liegt.

Andererseits wurde der Magnesiumgehalt des eingewogenen Chlorids als



nach *Winkler* bestimmt und als Mg berechnet. Davon wurde das dem gesamten Oxyd entsprechende Mg abgezogen und der verbliebene Rest auf MgCl₂ umgerechnet, wobei für die gesamte Einwage 6,403 g MgCl₂ erhalten wurde. Die Einwage selbst nach Abzug des Oxyds und Oxychlorids betrug 6,401 g. Daraus ergibt sich der Wassergehalt des Magnesiumchlorids innerhalb der Fehlergrenze der Analyse, zwischen 0 und 0,16 Prozent.

Bei der Ausführung der Versuche über die Prüfung der Reaktionsfähigkeit von verschiedenen hoch geblühten Magnesiumoxyden hat Herr cand. chem. *O. Vogt* mitgewirkt.

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

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eid. Techn. Hochschule, Zürich.