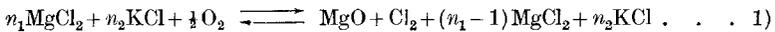


162. Zur Kenntnis der Zersetzungsspannung von Carnallitschmelzen
 von **W. D. Treadwell** und **A. Cohen.**
 (6. IX. 39.)

Vor kurzem haben wir über die Magnesiumchlorid-Sauerstoff-Gleichgewichte in Carnallitschmelzen berichtet¹⁾, welche aus der Zusammensetzung der Gasphase bestimmt worden waren. Bei diesen Versuchen wurden reine Carnallitschmelzen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes (*Moldenhauer*-Gleichgewicht):



mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten konnten als lineare Temperaturfunktionen dargestellt werden:

$$\log K_p(\text{Carnallit}) = \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} = -\frac{C_1(n)}{T} + C_2(n) \quad . . . \quad 2)$$

Mit n sind hierbei die Anzahl Mole Kaliumchlorid bezeichnet, welche auf 1 Mol Magnesiumchlorid in der Carnallitschmelze vorhanden sind.

Für reines Magnesiumchlorid wurde ein der Gleichung 2) analoger Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante der *Moldenhauer*-Reaktion abgeleitet, von welchem die Werte der Konstanten weiter unten angegeben sind. Um diesen Ausdruck für das Temperaturgebiet des flüssigen Magnesiumchlorids zu extrapolieren, genügte es, die Schmelzwärme des Magnesiumchlorids zu berücksichtigen. Zu dem Zweck wurde die Richtung der Geraden vom Schmelzpunkt des Magnesiumchlorids an um einen Betrag geändert, welcher einer Abnahme der Reaktionswärme um den Betrag der Schmelzwärme des Magnesiumchlorids entsprach. Diese wurde hierbei zu 7 Kcal angenommen²⁾.

Die Konstanten des *Moldenhauer*-Gleichgewichtes für flüssiges reines Magnesiumchlorid berechnet sich so aus dem bekannten Ansatz für das feste Chlorid wie folgt.

Wir setzen für die Konstante des *Moldenhauer*-Gleichgewichtes vom festen und flüssigen Magnesiumchlorid die folgenden, analogen Ausdrücke:

$$\log K_p(\text{MgCl}_2, \text{fest}) = \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} = -\frac{C_1}{T} + C_2 \quad . . . \quad 3)$$

$$\log K_p(\text{MgCl}_2, \text{geschm.}) = \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} = -\frac{C_1'}{T} + C_2' \quad . . . \quad 4)$$

¹⁾ Helv. **22**, 433 (1939).

²⁾ Helv. **22**, 444 (1939).

Aus unseren Messungen am festen Chlorid ergaben sich die Konstanten von Gleichung 3) wie folgt: $C_1 = 1560$; $C_2 = 2,17$. Beim Schmelzpunkt $T = 985$ des Magnesiumchlorids wird $\log K_p = a = 0,586$.

Die Reaktionswärme der *Moldenhauer*-Reaktion mit festem Magnesiumchlorid ergibt sich aus 3) zu:

$$Q = -4,579 \frac{d \log K_p}{d \frac{1}{T}} = 4,579 C_1 \quad 5)$$

Beim flüssigen Magnesiumchlorid setzen wir nun die Reaktionswärme:

$$Q' = Q - \lambda = 4,579 C_1 - 7000 \quad 6)$$

woraus

$$C_1' = C_1 - \frac{7000}{4,579} = 31 \quad 7)$$

Wenn wir, wie oben, den Wert der Gleichgewichtskonstanten beim Schmelzpunkt des Magnesiumchlorids mit $a = 0,586$ bezeichnen, so ergibt sich ferner:

$$a = -\frac{C_1'}{T} + C_2' \quad \text{woraus} \quad C_2' = a + \frac{C_1'}{T} = 0,617 \quad 8)$$

sodass nun

$$\log K_p(\text{MgCl}_2, \text{fl.}) = \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} = -\frac{31}{T} + 0,62 \quad 9)$$

Wie aus Gleichung 9) zu ersehen ist, stellt das *Moldenhauer*-Gleichgewicht mit flüssigem Magnesiumchlorid ein bemerkenswertes Beispiel von einer Reaktion mit fast verschwindend kleiner Wärmetönung dar und einer entsprechend geringen Temperaturabhängigkeit.

Trotzdem aber unterscheidet sich die Reaktion in charakteristischer Weise von einem Gemisch der Rechts- und Linksform eines optisch aktiven Körpers, für welches nach der Quantentheorie:

$$\log K_p = 0$$

und somit

$$K_p = \frac{C(\text{Rechtsform})}{C(\text{Linksform})} = 1 \quad 10)$$

gesetzt werden muss.

Während also der optisch aktive Körper sein thermodynamisches Gleichgewicht in einem hälftigen Gemisch der Rechts- und Linksform erreicht, liegt bei Gleichung 9) das Gleichgewicht sehr weit nach der Chlorseite verschoben¹⁾:

¹⁾ Zusatz bei der Korrektur: Der Verlauf der Dampfdruck-Kurve des Magnesiumchlorids scheint nun aber darauf hinzuweisen, dass die oben verwendete Schmelzwärme desselben, wie wir schon früher vermutet haben (*Helv.* **22**, 444 (1939)), merklich zu hoch ist, sodass der relativ grossen chemischen Konstanten in 9) in Wirklichkeit ein grösseres Temperaturglied zugeordnet würde.

Bei

$$p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{O}_2} = 1 \text{ Atm.}$$

ergibt sich, wenn wir das sehr kleine temperaturabhängige Glied in Gleichung 11) vernachlässigen,

$$\log K_p = 0,62; \quad K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} = 4,17 \quad 11)$$

woraus

$$p_{\text{Cl}_2} (\text{Atm.}) = \frac{K}{2} (\sqrt{K^2 + 4} - K) = 0,95 \text{ Atm.} \quad 12)$$

und

$$p_{\text{O}_2} = 1 - p_{\text{Cl}_2} = 0,05 \text{ Atm.} \quad 13)$$

Der Umstand, dass sich das Gleichgewicht von Gleichung 11) trotz der sehr kleinen Wärmetönung rasch einstellt (besonders leicht von der Chlorseite her), dürfte damit zusammenhängen, dass die in dem Gleichgewicht gegeneinander geschalteten Reaktionen der Chlorid- und Oxydbildung des Magnesiums mit relativ kleinen Aktivierungswärmen (zu schliessen aus der sehr raschen Einstellung der entsprechenden Ketten) auskommen und die sich voneinander nur wenig unterscheiden.

Die rasche und präzise Einstellung der Gleichgewichte bestätigte die früher gemachte Beobachtung, dass Magnesiumoxyd von geschmolzenem Magnesiumchlorid in der Nähe des Schmelzpunktes nur in Spuren gelöst wird¹⁾. Auch Carnallitschmelzen von mässiger Temperatur vermögen nur Spuren vom Magnesiumoxyd zu lösen.

Über den Dispersitätsgrad des bei den Gleichgewichten nach Gleichung 1) als Bodenkörper auftretenden Magnesiumoxyds wurden von uns keine Beobachtungen angestellt, sondern vorläufig nur angenommen, dass sich das gebildete Magnesiumoxyd von der grobdispersen Form desselben energetisch nicht merklich unterscheidet.

Auf Grund dieser Annahme lässt sich dann aus den Konstanten der *Moldenhauer*-Gleichgewichte²⁾ die Änderung der Zersetzungsspannung des Magnesiumchlorids berechnen, welche durch einen Zusatz von Kaliumchlorid zu dem geschmolzenen Elektrolyten entsteht. Wie leicht ersichtlich, ergibt sich diese Spannungsdifferenz zu:

$$\Delta E = \frac{4,579 T}{46148} [\log K_p(\text{Carnallit}) - \log K_p(\text{MgCl}_2)] \quad 14)$$

Bezogen auf das reine feste Magnesiumchlorid ergibt sich:

$$\Delta E = \frac{4,579 T}{46148} \left[-\frac{C_{1(n)} - C_1}{T} + C_{2(n)} - C_2 \right] \quad 15)$$

In der Tabelle 1 sind die von uns bestimmten numerischen Werte der Konstanten in Gleichung 2) zusammengestellt.

¹⁾ Helv. **22**, 456 (1939). ²⁾ Gemäss Gleichung 2).

Tabelle 1.

MgCl ₂ (fest)	C ₁ = 1560	C ₂ = 2,17
MgCl ₂ (flüssig)	C ₁ ' = 31	C ₂ ' = 0,617
1 MgCl ₂ + ½ KCl(fl.) . .	C ₁ (½) = 1230	C ₂ (½) = 1,23
1 MgCl ₂ + 1 KCl(fl.) . .	C ₁ (1) = 1690	C ₂ (1) = 1,13
1 MgCl ₂ + 2 KCl(fl.) . .	C ₁ (2) = 2190	C ₂ (2) = 0,885

Aus Gleichung 15) ist nun zu ersehen, dass die Zersetzungsspannung der Carnallitschmelzen mit steigendem Gehalt an Kaliumchlorid erheblich zunimmt. Diese Änderung der Zersetzungsspannung entsteht offenbar dadurch, dass die Entladung der Magnesiumionen erschwert wird, während die Entladung der Chlorionen durch den Zusatz des Kaliumchlorids zu der Schmelze keine merkliche Änderung erfahren dürfte.

Es entsteht nun die Frage, ob die erwähnte Zunahme der Zersetzungsspannung nur durch den Verdünnungseffekt der Magnesiumionen bedingt ist, den der Zusatz des Kaliumchlorid in der Schmelze verursacht, oder ob die Potentialänderung von solcher Grösse ist, dass auf eine Bildung von Chloromagnesiumkomplexen in der Carnallitschmelze geschlossen werden muss.

Zur Prüfung dieser Frage betrachten wir die Carnallitschmelze 1 MgCl₂ + 2 KCl, in welcher das Magnesium die Hälfte der positiven Ladungen liefert. Bei reinem Verdünnungseffekt, bei der beliebig gewählten Temperatur von $T = 923^{\circ}$ K, wäre eine Spannungsdifferenz gegenüber der Zersetzungsspannung des reinen Magnesiumchlorids von:

$$E = \frac{4,579 T}{46148} \log 2 = 0,028 \text{ Volt} \quad 16)$$

zu erwarten, während die tatsächlich gefundene Differenz nach Gleichung 15) den sehr viel grösseren Wert von 0,18 Volt liefert, woraus auf eine sehr deutliche Bildung von Chloromagnesiumkomplexen, wahrscheinlich [MgCl₃]' und [MgCl₄]'', in der Carnallitschmelze geschlossen werden muss. Der Gang der Konstante C₁ in Tabelle 1 und auch der charakteristische Verlauf der Dichten der der Carnallitschmelzen mit steigendem Kaliumchloridgehalt¹⁾, scheinen obige Schlussfolgerung zu bestätigen.

Die Unterschiede in der Spannungsdifferenz der Chlor-Magnesiumketten gegenüber dem reinen Verdünnungseffekt nach Gleichung 16) von 0,180 - 0,028 = 0,152 Volt bei $T = 923^{\circ}$ K, kann nun in folgender Weise zu einer Abschätzung der in der Carnallitschmelze eintretenden Komplexbildung verwendet werden.

Bezeichnen wir den Anteil der vom Magnesium in der Carnallitschmelze 1 MgCl₂ + 2 KCl gelieferten positiven Ladungen = ½ und

¹⁾ Helv. 22, 446 (1939).

Berechnung dieser Werte wurde von der EMK der Magnesium-Sauerstoffkette die EMK der *Moldenhauer*-Reaktion in Abzug gebracht:

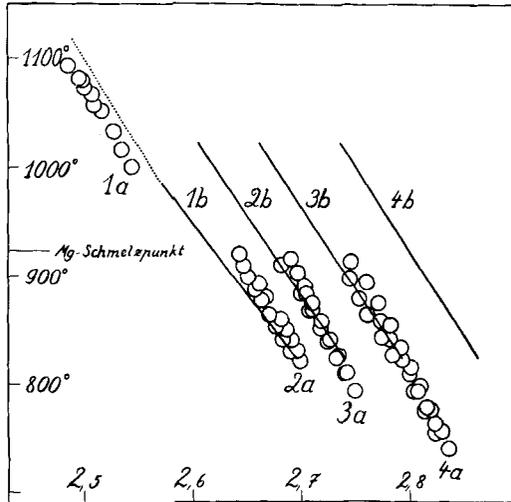
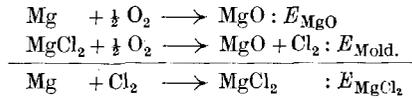


Fig. 2.

- | | |
|--|---|
| 1a = EMK, beob. mit reinem MgCl ₂ ; | 2a = EMK, beob. mit 1 MgCl ₂ + ½ KCl |
| 3a = EMK, beob. mit 1 MgCl ₂ + 1 KCl; | 4a = EMK, beob. mit 1 MgCl ₂ + 2 KCl |
| 1b = EMK, ber. für reines MgCl ₂ ; | 2b = EMK, ber. für 1 MgCl ₂ + ½ KCl |
| 3b = EMK, ber. für 1 MgCl ₂ + 1 KCl; | 4b = EMK, ber. für 1 MgCl ₂ + 2 KCl. |

Aus thermischen Daten wurde die für EMK der Magnesium-Sauerstoff-Kette der folgende Ausdruck abgeleitet¹⁾:

$$E_{\text{MgO}} = 3,181 - 0,5616 \cdot 10^{-3} T \quad \dots \quad 18)$$

sodass sich für E_{MgCl_2} mit Benützung von 2) und Tabelle 1 der folgende Ausdruck ergibt:

$$E_{\text{MgCl}_2} = E_{\text{MgO}} - \frac{4,579 T}{46148} \log K_p \quad \dots \quad 19)$$

Beim reinen Magnesiumchlorid sind die berechneten EMK-Werte der Chlor-Magnesium-Kette in Fig. 2 für den festen Elektrolyten ausgezogen und für den flüssigen Elektrolyten punktiert gezeichnet.

In Tabelle 2 sind die Mittelwerte der beobachteten Gleichgewichtskonstanten der *Moldenhauer*-Reaktion, die daraus berechneten freien Bildungsenergien, die Werte der freien Bildungsenergie des Magnesiumoxyds und die aus den eben erwähnten Daten berechneten Werte der freien Bildungsenergie des Magnesiumchlorids ange-

¹⁾ Helv. **19**, 1255 (1936).

führt. In der letzten Spalte sind zum Vergleich die mit den Ketten direkt gemessenen Werte der Zersetzungsspannungen der Carnallit-schmelzen angeführt.

Tabelle 2.

<i>T</i>	$\log \frac{p_{Cl_2}}{\sqrt{p_{O_2}}}$	A Mol- denhauer	A MgO in gcal	A MgCl ₂ ber. in gcal	A MgCl ₂ ber. in Volt	A MgCl ₂ beob. in Volt
MgCl ₂ rein						
823	0,275	1 036	125 462	124 426	2,696	—
923	0,480	2 029	122 886	120 857	2,619	—
985	0,587	2 648	121 308	118 660	2,571	2,556
2 MgCl ₂ ·1 KCl						
823	-0,265	-0,999	125 462	126 461	2,740	2,701
923	-0,103	-0,434	122 886	123 320	2,673	2,647
1023	0,028	0,131	120 326	120 195	2,604	2,591
1 MgCl ₂ ·1 KCl						
823	-0,923	-2 478	125 462	128 940	2,794	2,739
923	-0,702	-2 963	122 886	125 849	2,728	2,687
1023	-0,522	-2 445	120 326	122 771	2,660	2,634
1 MgCl ₂ ·2 KCl						
823	-1,776	-6 693	125 462	132 155	2,864	2,798
923	-1,487	-6 285	122 886	129 171	2,800	2,746
1023	-1,256	-5 884	120 326	126 210	2,735	2,692

Wie man aus Fig. 2 und Tab. 2 sehen kann, liegen die beobachteten EMK-Werte der Chlor-Magnesium-Ketten bei den Carnalliten etwa 40—60 mV unter den berechneten Werten. Die bei etwas höherer Temperatur gemessenen Spannungen am reinen Magnesiumchlorid stimmen indessen praktisch vollständig mit den berechneten Daten überein.

Bei den Carnallit-Ketten ist sehr wahrscheinlich der Fehlbetrag bei den gemessenen Werten durch eine geringe, stets etwa gleich grosse Polarisation der Chlorelektrode verursacht worden, sodass die Differenzen zwischen den beobachteten Spannungen mit den berechneten Daten praktisch vollständig übereinstimmen.

Durch unsere EMK-Messungen ist somit das Vorhandensein von ausgesprochenen Chloromagnesiumkomplexen in den Carnallitschmelzen direkt nachgewiesen. Auf der Bildung dieser Komplexe beruht die Stabilisierung gegen Sauerstoff, welche das geschmolzene Magnesiumchlorid durch den Zusatz von Kaliumchlorid erfährt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die EMK von Chlor-Magnesium-Ketten mit reinem Magnesiumchlorid und Carnallit als Elektrolyt gemessen und in

befriedigender Übereinstimmung gefunden mit den Zersetzungsspannungen, welche aus unseren Werten der *Moldenhauer*-Gleichgewichte berechnet worden sind.

2. Aus der relativ grossen Änderung der EMK-Werte der Chlor-Magnesium-Ketten bei Zusätzen von Kaliumchlorid konnte die Existenz von Chloromagnesiumkomplexen in den Carnallitschmelzen nachgewiesen und der Grad der Komplexbildung näherungsweise berechnet werden.

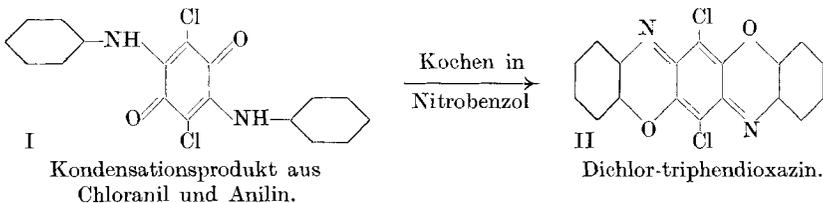
Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

163. Zur Kenntnis der Triphendioxazine

von Hans Eduard Fierz-David, Jakob Brassel und Fritz Probst.

(6. IX. 39.)

Die *Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning* haben in dem D.R.P. 253091¹⁾ die Bildung neuer Verbindungen beschrieben, die aus den Kondensationsprodukten, erhalten aus Chloranil (Tetrachlorbenzochinon)²⁾ und aromatischen Aminen, durch nachträgliche oxydative Kondensation gewonnen wurden. In dem genannten Patente werden die neuen Körper ungenügend charakterisiert, und die dort angegebenen Analysen erlauben keinen Schluss auf die tatsächliche Zusammensetzung. Auch die weiteren Angaben des Zusatzpatentes D.R.P. 255642 lassen keinen sicheren Schluss auf die Konstitution derartiger Verbindungen zu, ja einige der dort gemachten Behauptungen wurden als unrichtig erkannt. Wir fanden nämlich, dass die tabellarisch aufgeführten neuen Körper³⁾ zum Teil identisch sind, obschon in dem Patente angegeben wird, dass sie sich durch verschiedene Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure unterscheiden sollen (Produkte aus Chloranil mit Anilin, resp. o-Anisidin). Nach dem, was man über derartige Reaktionen aussagen kann, lag der Schluss nahe, dass es sich um mehrkernige Oxazine handelte, die nach dem folgenden Reaktionsschema entstehen müssen.



¹⁾ Frdl. II, S. 253.

²⁾ Auch Dichlor-benzochinon.

³⁾ Frdl. II, S. 255.