

2. Es werden die mit verschiedenen Messmethoden erhältlichen Molekulargewichtsmittelwerte erwähnt und diskutiert, wie weit aus ihnen die Polydispersität erschlossen werden kann.

3. Es wird über die experimentellen Schwierigkeiten bei der Molekulargewichtsbestimmung von Nitrocellulosen aus dem Sedimentationsgleichgewicht berichtet.

4. Die Ergebnisse von zahlreichen Gleichgewichtseinstellungen werden mitgeteilt.

5. Es wird festgestellt, dass die Molekulargewichtsbestimmungen nur bei relativ kleinen Konzentrationen ausführbar sind, dass hierbei aber die Resultate von Konzentration, Zentrifugalfeld und Lösungsmittel unabhängig sind. Es ergibt sich ferner, dass bei sehr hochmolekularen Verbindungen keine Molekelgrößen aus der Gleichgewichtseinstellung bestimmt werden können.

6. Es wird darauf hingewiesen, dass auch bei sorgfältig fraktionierten Substanzen Partikelgrößenverteilungen mit mehreren Maxima auftreten. Der Einfluss mehrerer Maxima auf die übliche Polydispersitätscharakterisierung durch den Uneinheitlichkeitskoeffizienten β wird diskutiert. Es wird gewarnt vor allzu einfachen Annahmen über die Molekelgrößenverteilungen, die keine direkte experimentelle Grundlage besitzen.

7. Das *Staudinger'sche* Viskositätsgesetz ist bei Nitrocellulosen nur in relativ kleinen Molekulargewichtintervallen als Grenzgesetz gültig. Es leistet aber zur ungefähren Molekulargewichtsbestimmung wertvolle Dienste.

8. Die bei grösseren Konzentrationen auftretenden Abnormitäten der Gleichgewichtseinstellung werden beschrieben, und es wird auf eine Parallelität zu den Messungen des osmotischen Druckes nach der Steighöhenmethode hingewiesen.

Fysikalisk-Kemiska Institutionen, Upsala.

43. Zur Kenntnis der thermischen Magnesiumgewinnung

von W. D. Treadwell, E. Moser und W. Hemmeler.

(31. XII. 42.)

Der Vorschlag, die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle zur praktischen Magnesiumgewinnung zu verwenden, scheint zuerst von *Püttner*¹⁾ gemacht worden zu sein. Durch Widerstandserhitzung gepresster Stäbchen aus einem Gemisch von Magnesia und Kohle konnte *Borchers*²⁾ Kügelchen von Magnesium erhalten. An der appa-

¹⁾ D.R.P. 31319 (1884); E.P. 1031 (1885).

²⁾ Elektrometallurgie 2. Aufl. (1896).

rativen Verbesserung dieses Verfahrens haben sich dann eine Reihe von Autoren und Firmen beteiligt und dasselbe in neuester Zeit zu technischer Bedeutung entwickelt¹⁾.

Neben der Kohle kommen noch eine Reihe weiterer Reduktionsmittel für die Reduktion des Magnesiumoxyds in Betracht; so z. B. Calciumcarbid²⁾, Silicium und Ferrosilicium³⁾. Auch mit Aluminium⁴⁾ kann das Magnesiumoxyd relativ leicht zum dampfförmigen Metall reduziert werden.

Die Verwendung der Kohle hätte den grossen Vorteil, dass das Reaktionsgut restlos verflüchtigt werden kann. Infolge der Unschmelzbarkeit des Reaktionsgemisches ($MgO + C$) sind hier grosse Reaktionswiderstände zu überwinden. Die Reduktion muss daher bei einer wesentlich höheren, als der dem Gleichgewicht entsprechenden Temperatur durchgeführt werden⁵⁾. Ausserdem besteht wegen des Auftretens von Kohlenoxyd in der Gasphase gemäss dem Gleichgewicht:



die Gefahr einer Rückoxydation der sich abkühlenden Magnesiumdämpfe. Die Anwendung von Vakuum oder die Abschreckung und Verdünnung der Reaktionsgase mit einem indifferenten Gas, z. B. mit Wasserstoff⁶⁾, ist daher zur Erlangung guter Ausbeuten unerlässlich.

Die Frage, ob sich die hohen Reaktionswiderstände, welche bei der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle in der festen Phase auftreten, vermittelt eines Reaktionsweges durch die Gasphase, etwa mit Wasserstoff und Bildung von Hydroxyl, vermindern liessen, scheint noch nicht näher untersucht worden zu sein.

In der festen Phase können die Reaktionswiderstände durch schmelzende oder sinternde Zusätze vermindert werden, z. B. indem man auf eine Silicatschlacke arbeitet, wobei aber die Reduktionskraft des Gemisches keine Einbusse erleiden darf. Dies kann durch Arbeiten auf eine hochbasische Schlacke erreicht werden.

Um den Vergleich der verschiedenen Verfahren zur technischen Reduktion von Magnesiumoxyd zu erleichtern, schien es uns von Interesse, die thermodynamischen Gleichgewichte für die wichtigsten Reduktionsgemische zu berechnen und in vergleichenden Versuchen die Reduktionsgeschwindigkeit und Ausbeuten zu bestimmen. Im

¹⁾ Siehe z. B. Schw. P. 160813 (1930); Oe. P. 133126 (1931); Schw. P. 185468 (1935); *W. S. Landis*, *Metal Industry* **51**, 403 (1937).

²⁾ C. r. **156**, 1137, 1536 (1913).

³⁾ A. P. 1311378 (1915); A. P. 1311379 (1915).

⁴⁾ C. r. **156**, 1137, 1536 (1913).

⁵⁾ Die *Österreich.-amerik. Magnesit A.G.* gibt Reduktionstemperaturen von über 2000° an; nach *W. S. Landis* soll die Reduktion mit Kohle bei 2200—2300° C ausgeführt werden.

⁶⁾ Vgl. hierüber z. B. *W. S. Landis*, l. c.

Folgenden soll nun zunächst über die Reduktionsversuche berichtet werden.

Die Vakuumöfen für die Reduktionsversuche: Zur Ausführung der Reduktionsversuche wurden zwei Ofenmodelle entwickelt. In dem kleineren Modell, von welchem Fig. 1 einen Vertikalschnitt zeigt, wurde mit einem horizontalen Kohlerohr gearbeitet, das Chargen bis zu 6 g aufnehmen konnte. Die gasförmigen Reaktionsprodukte konnten durch ein seitliches Loch im Kohlerohr entweichen und gelangten in den darüber aus Eisenblech angebrachten, autogen geschweissten Wasserkühler. Bei den ersten Versuchen begnügten wir uns damit, den vertikalen Stutzen des Ofens von aussen mit einer Bleischlange zu kühlen. In diesem Fall wurde eine dünne Eisenfolie in das Kühlrohr eingesetzt, auf welcher das entstandene Sublimat der Reaktion leicht aus dem Ofen entfernt werden konnte. Bei den späteren Versuchen wurde der besser wirkende Wasserkühler verwendet, der in Fig. 1 gezeichnet ist.

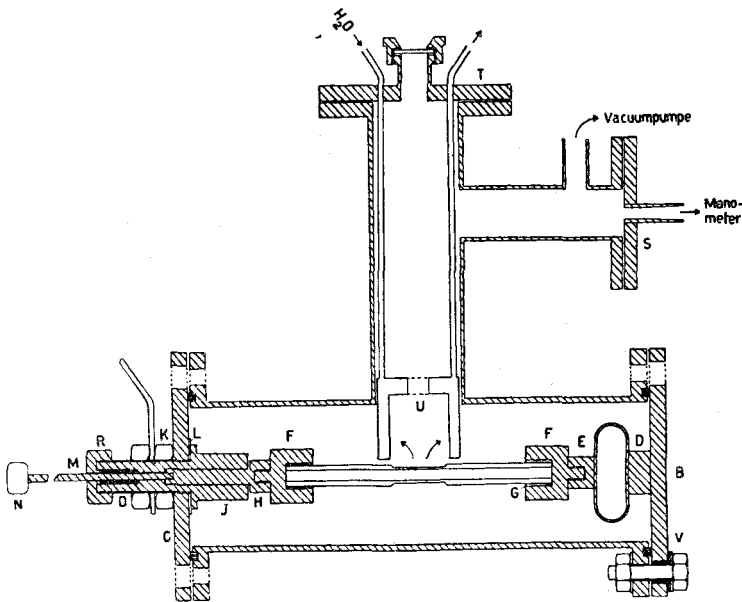


Fig. 1.

Das Gehäuse des Ofens bestand aus einem 400 mm langen, horizontalen Stahlrohr von 120 mm lichter Weite und 5 mm Wandstärke, in dessen Mitte ein 260 mm langes Kühlrohr in vertikaler Richtung angesetzt war. Die Deckel des Ofens waren durch Gummipackungen gedichtet und wurden mit je 6 Schrauben schwach angepresst. Durch die Gummidichtungen blieben die Deckel vom Ofenkörper isoliert. Die Stromzuleitung zum Kohlerohr konnte daher durch die Deckel des horizontalen Rohres erfolgen.

Mit der Vakuumpumpe war der Ofen durch ein flexibles, gewelltes Stahlrohr verbunden, unter Zwischenschaltung eines kleinen Behälters, der zur Fernhaltung von Flugstaub mit ölgetränkter feiner Stahlwolle beschickt war.

In den Flansch des Kühlrohres war ein Glasfenster mit Gummidichtung eingesetzt, zur Beobachtung der Reaktion im Ofen und zur Messung seiner Temperatur.

Das Kohlerohr von 19 mm lichter Weite und 3 mm Wandstärke wurde im mittleren Teil auf 2 mm abgedreht und mit Hilfe von zwei austauschbaren Stahlfassungen an die Stromzuleitungen angeschlossen. Auf der einen Seite bestand die Stromzuleitung zum Teil aus einem federnden Kupferband, welches eine elastische Einspannung des Kohlerohres ermöglichte. Hierzu wurde nur eine weiche dünne Feder benötigt, so dass die Stromzuleitung noch durch ein in der Schnittzeichnung des Ofens von Fig. 1 nicht sichtbares Kupferband ergänzt werden musste. Am gegenüberliegenden Deckel war die Einspannvorrichtung durch eine mit Graphit und Asbest gedichtete Stopfbüchse durch den Deckel des Ofens herausgeführt und eine Regulierschraube eingesetzt, mit welcher die Einspannung des Kohlerohres verändert werden konnte.

Der Ofen stand in einer geräumigen Wanne und konnte am vertikalen Rohr mit einer Kühlschlange, am horizontalen Rohr durch Berieseln mit Wasser gekühlt werden.

Im Temperaturbereich von 1200—1900° C nahm der Ofen 3—6 Kilowatt auf. Die benötigte Energie wurde direkt von einem 15 KVA-BBC-Transformator mit stufenloser Induktionsregelung von 0—30 Volt zugeführt, der sich zum Betrieb unserer Öfen sehr geeignet erwies. In der oben beschriebenen Ofentype mit einer beweglichen Kohle konnten auch Chargen von 25—50 g mit dem Flambbogen erhitzt werden. Hierzu wurde das Reaktionsgemisch in einem Magnesiatiegel¹⁾ in die Mitte des Ofens gestellt und die Kohlen durch seitliche Löcher in den Tiegelwandungen eingeführt.

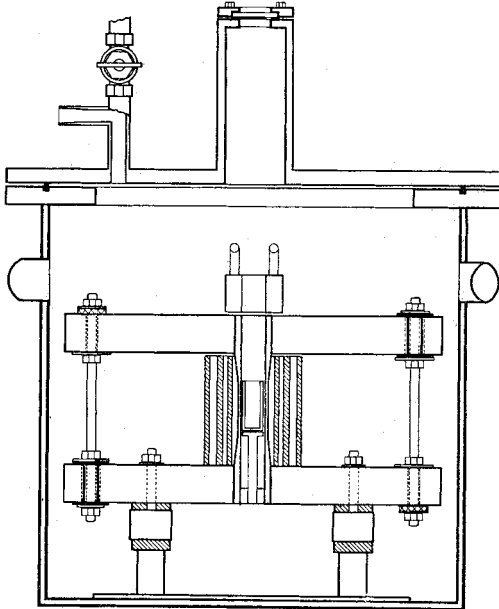


Fig. 2 a.

¹⁾ Da die nötigen dickwandigen Magnesiatiegel nicht im Handel erhältlich waren, haben wir dieselben durch Einstampfen von dichtgebrannter Magnesia unter Zusatz von einer kleinen Menge silicatischem Bindemittel in Matrizen geformt und dann in einem Rössler-Ofen gesintert.

Da es sich zunächst darum handelte, die Reduktionen bei genau kontrollierter Temperatur zu verfolgen, soll im Folgenden hauptsächlich über Versuche mit Widerstandsheizung berichtet werden.

Die Hauptversuche wurden mit einem grösseren Ofen mit vertikalem Kohlerohr ausgeführt, der Chargen bis zu 30 g aufnehmen konnte und der im Folgenden kurz beschrieben werden soll. Fig. 2a und 2b zeigen den Ofen im Vertikalschnitt und in der Aufsicht.

Das Gehäuse bestand aus einem 550 mm hohen und 550 mm weiten Zylinder aus Stahlblech von 6 mm Wandstärke, entsprechend einem Inhalt von 130 Litern.

Am oberen Rand war ein Ring von 120 mm Breite und 25 mm Dicke angeschweisst, in dessen Mitte eine Nut von 8 mm Breite und 4 mm Tiefe eingefräst war, zur Aufnahme einer Gummidichtung. Der Deckel bestand aus einer 25 mm dicken Stahlplatte, welche an drei Haken mittelst eines kleinen Flaschenzuges abgehoben werden konnte. Die Pressung der vierkantigen Gummidichtung durch das Gewicht des Deckels bewirkte bereits einen luftdichten Abschluss. Zur Sicherheit wurde der Deckel noch mit 6 Spannschrauben schwach angezogen.

An gegenüberliegenden Stellen der Kesselwand waren zwei Stützen von 50 mm lichter Weite für die Einführung der Stromleitung angeschweisst, die ebenfalls durch Gummidichtungen mit Flanschen luftdicht eingesetzt wurden. In Fig. 2b sind noch die anfänglich verwendeten Dichtungen mit Gummistopfen gezeichnet, welche später durch Flanschdichtungen ersetzt wurden, welche eine weit bessere Dichtung ermöglichten.

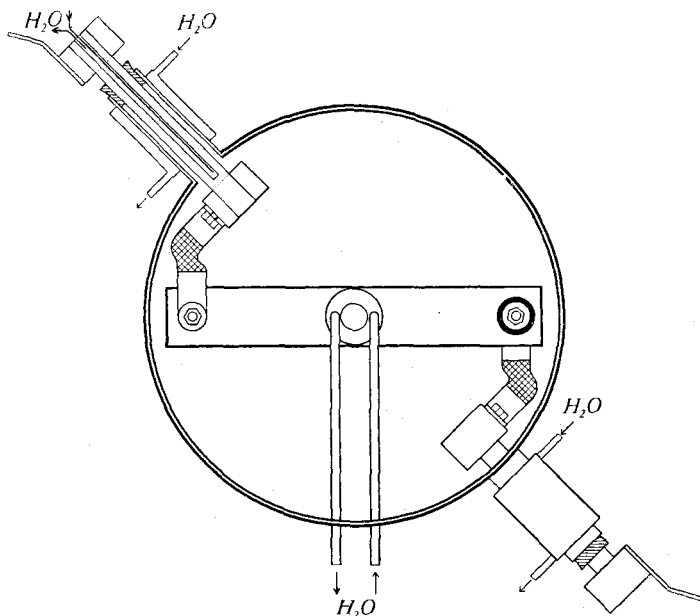


Fig. 2 b.

Die Stützen waren aussen von wasserdurchflossenen Kühlmänteln umgeben. Ausserdem musste noch eine Innenkühlung der Zuleitungen angebracht werden, um zu verhindern, dass die Gummidichtungen beschädigt wurden. Auch die Gummidichtung des Deckels musste entsprechend durch Kühlung geschützt werden. Hierzu diente ein ringförmiger Kanal aus Kupferblech von 68 mm Breite und 30 mm Höhe, der unmittelbar

über der Gummidichtung auf den Deckel des Ofens gesetzt und durch einen raschen Wasserstrom gekühlt wurde.

In der Mitte des Deckels war ein Schauhrohr mit Glasfenster von 190 mm Höhe angeschweisst, daneben eine, mit einem Bronzehahn verschliessbare Zuleitung zur Vakuumpumpe und zum *McLeod*-Manometer, welches gestattete, Drucke im Bereich von $50\text{--}10^{-3}$ mm Hg abzulesen.

Vor die Pumpe war ein Flugstaubreiniger von 300 mm Länge und 100 mm lichter Weite geschaltet, dessen untere Hälfte mit ölgetränkter, feiner Stahlwolle, und dessen obere Hälfte mit Calciumchlorid beschickt war. Die Verbindung zur Pumpe bestand aus einem gewellten, flexiblen Schlauch aus v_2A -Stahl, der sich ausgezeichnet bewährt hat und allgemein zu allen Verbindungen unserer Vakuumapparaturen verwendet wurde, die eine gewisse Beweglichkeit besitzen mussten. Der Anschluss an das Pumpenaggregat und den Ofen erfolgte durch 25 mm weite Messingschliffe.

Zur Herstellung des Vakuums diente eine Ölpumpe der *Maschinenfabrik Oerlikon* mit angeblocktem Motor, welche den 130 Liter fassenden Behälter des Ofens in 5 Minuten auf 0,01 mm evakuierte. Die Abgase der Pumpe wurden durch eine Gasuhr ins Freie geleitet. Diese letztere gestattete in sehr bequemer Weise, den Verlauf der Reduktion zu beobachten, wenn der Ofen mit steigender Temperatur geheizt wurde. Da die Pumpe nur wenig Fremdgas an den unvermeidlichen kleinen Undichtigkeiten der Apparatur einsaugte, zeigte die Gasuhr mit genügender Genauigkeit die beim Reduktionsvorgang auftretenden Gasmengen an.

Zur Erhitzung des Reaktionsgutes diente ein Graphitrohr von 250 mm Länge, 32 mm lichter Weite und einem äusseren Durchmesser von 48 mm. Im mittleren Teil war das Rohr über 100 mm Länge auf 40 mm abgedreht, um die Erhitzung auf diesen mittleren Teil des Rohres zu konzentrieren. Das Heizrohr wurde in zwei kräftige Träger aus Graphit von 80×50 mm eingesetzt, welche die Stromzuleitung besorgen. An den Enden waren die Träger durch Gewindestangen gegeneinander abgestützt, und mit Hilfe von Porzellanröhren und Asbestscheiben die nötige Isolation hergestellt. Zur nötigen Wärmeisolation war das Heizrohr in einen Zylinder aus Zirkonoxyd gestellt und ausserdem noch von zwei Chamotterohren umgeben. Bei 1800°C Innentemperatur erreichte die Temperatur am äusseren Chamotterrohr ca. 400°C .

Zur Heizung des Kohlerohrs auf die mittleren Reduktionstemperaturen genügte der oben erwähnte 15 KVA-BBC-Reguliertransformer, aus welchem maximal 600 Amp. entnommen werden konnten. Für den Temperaturbereich von $1600\text{--}1900^\circ\text{C}$ wurde der Ofen mit einem 30 KVA-BBC-Stufentransformer betrieben, dem wir bis 1000 Amp. entnehmen konnten. Zur Regulierung des Stromes diente in diesem Falle eine selbstgebaute Drosselspule, bestehend aus einer Aluminiumspirale von 5 cm^2 Querschnitt und 14 Windungen von 220 mm Durchmesser. Die Höhe der Spirale betrug 815 mm, der Luftspalt zwischen den Windungen 10 mm. Als beweglicher Eisenkern wurde ein Abschnitt einer alten Tramschiene von 1460 mm Länge verwendet, deren Eintauchtiefe mit Hilfe eines Flaschenzuges verstellt werden konnte.

Zur Messung der Ofentemperatur diente ein Glühfadenpyrometer, mit welchem die Temperaturen im Bereich von $1200\text{--}1700^\circ\text{C}$ auf $\pm 20^\circ$ abgelesen werden konnten. Vergleichsmessungen mit einem Optixpyrometer gaben übereinstimmende Resultate. Die Strommessung erfolgte mit Hilfe eines Stromwandlers an dem zum Ofen führenden Kabel.

Herstellung der Reaktionsmischungen: Zu Vorversuchen wurden sehr innige Mischungen dadurch hergestellt, dass in einer Suspension von Graphitpulver in Magnesiumchloridlösung, Magnesiumhydroxyd durch Fällung mit Lauge erzeugt und der abfiltrierte Niederschlag mässig geglüht wurde. Hierbei zerfiel aber die Masse in ein lockeres Pulver, welches bei den Reduktionstemperaturen nicht besser reagierte als die mit feinpulvriger, dichtgebrannter Magnesia und Retortengraphit hergestellten Mischungen.

Die zu den Hauptversuchen verwendeten Ausgangsmaterialien: gebrannter Magnesit, Elektrodengraphit, Siliciumcarbid, Ferrosilicium und Calciumcarbid wurden gepulvert und durch ein 50-Maschensieb geschüttelt. Der Retortengraphit hatte einen Aschengehalt von 0,8%. Um das käufliche, leichte Magnesiumoxyd in die gewünschte dichte Form zu bringen, wurde es gepresst und dann einige Stunden bei 1300° C geglüht.

Versuche, die Mischungen mit teer- oder zuckerhaltigen Bindemitteln zu brikketieren, hatten keinen Erfolg, da die Briketts beim scharfen Glühen wieder zerfielen. Recht kompakte Reaktionsgemische aus Magnesia und Kohlepulver konnten dadurch hergestellt werden, dass man den Gemischen eine grössere Menge von Magnesiumfluorid zusetzte und dieses in einer geschlossenen Muffel bei ca. 1100° C aus der Masse abdestillierte. Da ein solch umständliches Verfahren für die Praxis nicht in Frage käme, haben wir bei der Herstellung der Reaktionsgemische auf die Anwendung von Bindemitteln verzichtet und uns damit begnügt, die Massen in gepresstem Zustand zu verwenden. Um den Kontakt in den Massen zu verbessern, wurde in besondern Mischungen mit sinternden Silicatzusätzen gearbeitet.

Ausführung der Reduktionen: Zur Ausführung der Reduktionsversuche wurden die Reaktionsmischungen zunächst im Ofen bei 1000° C bis zur vollständigen Entgasung geglüht. Nachdem der Druck im Ofen einen konstanten Wert von 0,05—0,1 mm Hg erreicht hatte, wurde die Erhitzung stetig weiter fortgesetzt und das von der Pumpe abgesaugte Gas ständig gemessen.

Vorversuche dieser Art mit dem kleineren Ofen von Fig. 1 sollten dazu dienen, eine Orientierung über die Reaktionsfähigkeit und in manchen Fällen auch über den wichtigsten Reaktionsweg der Mischungen zu erhalten. Zu dem Zweck wurden kleine Chargen der Reaktionsgemische von 2—5 g mit stetig ansteigender Temperatur bis ins Gebiet der raschen Reduktion erhitzt. Aus der Gasmenge, welche die Pumpe im Reaktionsbereich pro Zeiteinheit in die Gasuhr beförderte, konnte der Beginn und der Verlauf der Reaktion beobachtet werden.

Die verwendeten Reaktionsgemische bestanden aus 1 Mol Magnesiumoxyd, 3 Gr.-atomen Kohle und wechselnden Zusätzen von $\frac{1}{3}$ —1 Mol Ferrosilicium, Silicoaluminium, Carborund, Eisen, Quarz und Magnesiumsilicat. Da der zugesetzte Kohlenstoff ausreichte, um allen Oxydsauerstoff zu binden, wurden mit den sämtlichen Mischungen pro Gramm Magnesiumoxyd, Gasmengen im Bereich von 486—850 cm³ von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur erhalten (Sollwert ca. 620 cm³).

Bei ca. 1300° C konnte man den Anfang der Reduktion und von 1450° C an einen raschen Verlauf derselben beobachten. Die rasch

einsetzende Gasentwicklung kam jedoch sehr bald wieder zum Stillstand, lange bevor die Charge vollständig reagiert hatte. Beim weiteren Erhitzen traten dann nochmals Perioden intensiver Gasentwicklung auf, bis die Charge schliesslich vollständig reduziert war. Die Reduktion verlief also derart, als ob zunächst nur eine beschränkte Anzahl aktiver Kontaktstellen zur Reaktion befähigt wären. Nach dem Verbrauch derselben kommt die Reaktion zum Stillstand und kann erst weitergehen, wenn durch Diffusion und Sinterprozesse neue Kontaktstellen gebildet worden sind. Die Reaktionsgemische wurden jeweils im Verlauf von 1—3 Stunden durch das Temperaturgebiet von 1450°C auf ca. 1700°C erhitzt.

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse sind in Figg. 3—5 Beispiele vom zeitlichen Verlauf der Gasentwicklung graphisch dargestellt. Aus Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der angewandten Mischungen ersichtlich.

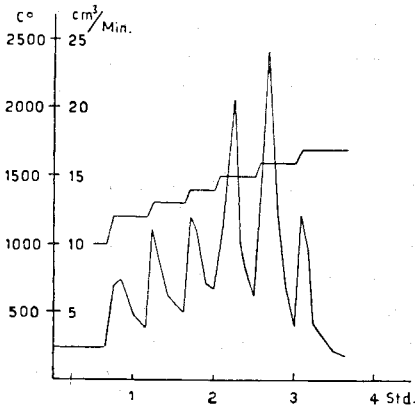


Fig. 3.

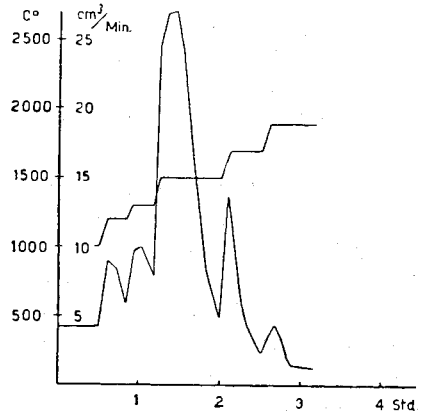


Fig. 4.

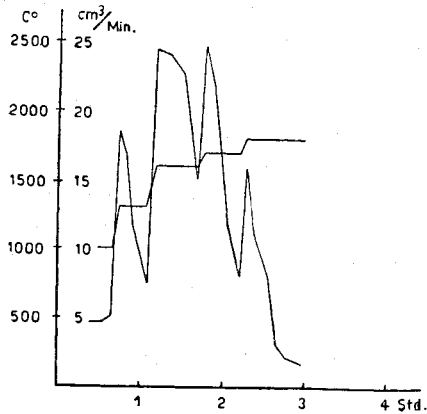


Fig. 5.

Tabelle 1.

Fig.	Mischung			Ansatz		Reduktion		
	Zusammen- setzung	Mole bezw. Gr.-Atome	Gew. %	g	davon MgO	Gas- entw. cm ³	Subli- mat g	Rück- stand g
3	MgO	1	52,7	6,5	3,45	1800	1,7	0,1
	C	3	47,3					
4	MgO	1	30,3	4,0	1,2	1020	0,7	2,0
	C	3	27,3					
5	FeSi ₂ Al ₂	1/3	42,4	3,4	1,0 + 1,5 g SiO ₂	1500	0,85	0,7
	MgO	1	29,4					
	C	3	26,5					
	SiO ₂	1	44,1					

Weitere Beispiele solcher Diagramme der Gasentwicklung finden sich bei *E. Moser*¹⁾.

Nach dem Gesagten ist daher der „Siedepunkt“ der Systeme nicht scharf definiert. Es lässt sich aber immerhin ein Temperaturintervall von 50—80° angeben, innerhalb welchem der Beginn der Reduktion durch einen sehr raschen Anstieg der Gasentwicklung angezeigt wird.

Bei einem Versuch mit einer sehr innigen Mischung eines feinen Pulvers von 1 MgO + 3 C konnte beim Beginn der Gasentwicklung bei 1250° C eine deutliche Bewegung der kleinsten Teilchen unter dem Einfluss der entweichenden Gase beobachtet werden, die bei Senkung der Temperatur aufhörte und bei erneuter Temperatursteigerung wieder auftrat. Am Manometer wurde hierbei ein Druck von 0,2—0,4 mm Hg abgelesen. Wie in einer folgenden Mitteilung noch gezeigt werden soll, entspricht dies ungefähr dem Gleichgewichtsdruck. Aus Mangel an Zeit konnten die reaktionskinetischen Messungen einstweilen nicht weiter fortgesetzt werden.

Untersuchung der Sublimate: Zur Kondensation der Magnesiumdämpfe bei den Versuchen mit dem kleinen Ofen begnügten wir uns anfänglich damit, das vertikale Rohr des Ofens aussen mit einer wasserdurchflossenen, enganliegenden Spirale aus Bleirohr zu kühlen. Ins Innere des Rohres wurde bis dicht an das Kohlerohr heran eine dünne Eisenfolie geschoben, auf welcher sich das Sublimat niederschlug. Nach Beendigung der Reduktion konnte die Eisenfolie leicht aus dem Ofen herausgezogen und der Belag, welcher als dunkler, lockerer Anflug in einer Breite von 6—8 cm vorlag, analysiert werden.

Es wurde nun versucht, die Kondensation der Magnesiumdämpfe durch Einbau eines geeigneten Wasserkühlers zu beschleunigen. In

¹⁾ Diss. E.T.H. (1942), S. 63 ff.

der Tat liessen sich mit dem in Fig. 1 gezeichneten, aus Eisenblech geschweissten Wasserkühler die Magnesiumdämpfe in der Form eines blanken, dichten, aber noch spröden Überzuges von ca. 0,5 mm Dicke kondensieren, welcher etwa 50 mm hoch die Innenseite des Kühlers bedeckte. Die auf dem Kühler haftende Seite des Belages war metallisch glänzend, die Aussenseite metallisch bis schwarz. Weiter oben am Kühler bestand der Ring nur noch aus einem losen, schwarzen, pulverigen Anflug.

Zur Orientierung über die Magnesiumkonzentration in der Kondensationszone wurden auf dem Kühler horizontale Streifen von je 1 cm Breite abgegrenzt, von denen der erste (unterste) sich 1 cm über der Öffnung im Kohlenrohr befand und im Folgenden mit 1 bezeichnet ist. Die darüberliegenden Streifen von je 1 cm Breite wurden entsprechend mit 2, 3, 4 und 5 numeriert. Der Magnesiumgehalt in diesen Streifen wurde durch Zersetzung mit Salzsäure und Messung des entwickelten Wasserstoffs bestimmt. In den Tabellen 2a—2c ist das Ergebnis von 3 Reduktionen im Temperaturbereich von 1500—1700° C zusammengestellt.

Tabelle 2a.

Versuch Nr.	Temperatur °C	Ansatz		Gas gemessen cm ³	Dauer Min.	Druck mm
		g	MgO %			
11	1500	2,80	61,2	390	23	0,2
12	1600	3,95	85,0	835	32	0,3
13	1700	5,40	87,5	985	40	0,6

Tabelle 2b.

Versuch Nr.	Temp. °C	Mg	Streifen				
			1	2	3	4	5
11	1500	mg	39,8	71,2	46,1	19,9	13,2
		%	15,5	30,6	29,6	26,2	33,2
12	1600	mg	141	319,6		verbrannt	
		%	61,7	61,2			
13	1700	mg	179	461	152		
		%	70,5	69,5	17,5		

Tabelle 2c.

Versuch Nr.	Sublimat			Rückstand		Ausbeute % Mg
	mg	Mg %	Mg mg	g	MgO %	
11	211	24,6	51,7	2,065	65,0	22,8
12	544	60,1	328,0	2,304	97,0	49,0
13	739	59,8	474,0	3,355	92,4	48,3

Wie aus Tab. 2b zu ersehen, befand sich die Hauptmenge des Magnesiums in der mittleren Schicht des Kondensats. Proben der Schicht 4,5—5 cm von Versuch 12, also vom obern Rand des Kondensats, wurden auf ihre Brennbarkeit in der Bunsenflamme geprüft. Die Blättchen verbrannten sofort mit hellem Licht zu weissem Oxyd. Durch Steigerung der Reduktionstemperatur und Verlängerung der Erhitzungsdauer konnte der Gehalt der Sublimate an Magnesium und die Gesamtausbeute beträchtlich gesteigert werden.

Da durch die Erhöhung des Temperaturgefälles in der Kondensationszone der Gehalt des Magnesiums im Kondensat gesteigert werden konnte, schien es lohnend, auch bei dem niedrigen Gesamtdruck im Ofen die Wirkung einer Wasserstoffspülung zu prüfen. Durch Einlassen von Wasserstoff unter dem Kohlerohr wurden die Reaktionsgase abgeschreckt und aus der Reaktionszone weggeführt. Die Stromgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug hierbei etwa 80 cm³ pro Minute. Durch den Einlass des Wasserstoffs stieg der Druck am *McLeod*-Manometer auf 0,4—0,5 mm Hg, während er bei den gewöhnlichen Reduktionsversuchen auf ca. 0,1 mm Hg gehalten werden konnte. In Tab. 3a und 3b sind die Resultate von Reduktionsversuchen mit Wasserstoffspülung zusammengestellt.

Tabelle 3 a.

Versuch Nr.	Temperatur °C	Ansatz		Gesamt- Gas cm ³	H ₂ cm ³	Dauer Min.
		g	MgO %			
15	1500	6,05	52,6	717	629	38
18	1600	4,8	85,0	1690	1200	29
19	1600	6,0	52,60	4145	3320	46
20	1500	5,8	61,20	4500	3680	57
21	1400	3,2	61,20	5908	5409	90

Tabelle 3 b.

Versuch Nr.	mg	Sublimat		Rückstand		Ausbeute %
		Mg %	Mg mg	g	MgO %	
16	491	56,8	278,7	4,125	59,8	38,8
18	550	55,8	307,2	3,097	76,9	30,2
19	960	32,2	309,3	3,209	53,9	36,4
20	393	45,8	180,0	4,055	66,0	24,5
21	474	60,8	289,0	1,864	46,4	52,0

Wie man sieht, steigt die Magnesiumausbeute mit der Verstärkung des Wasserstoffstromes beträchtlich, während der Magnesiumgehalt im Kondensat nur wenig verbessert wird. Man könnte

vermuten, dass der Wasserstoff nicht nur als Kühlgas wirkt, sondern auch als chemischer Katalysator, indem er mit Wasserstoffatomen in die Reduktion eingreift und so einen zusätzlichen Reaktionsweg durch die Gasphase vermittelt.

Um den Einfluss der Wasserstoffspülung bei den gewählten niedrigen Gesamtdrücken noch genauer überblicken zu können, wurden 2 Reduktionen mit und ohne Wasserstoffspülung, sonst unter genau denselben Versuchsbedingungen ausgeführt. Die Tabellen 4a und 4b zeigen das Ergebnis.

Tabelle 4a.

Versuch Nr.	Tem- peratur °K	Ansatz		Gas gemessen cm ³	H ₂ cm ³	Sublimat mg
		g	MgO %			
22	1700	2,0	61,2	673		278,7
23	1700	2,0	61,2	515		533,5
24	1700	2,0	61,2	4462	4274	1214,0
25	1700	2,0	61,2	4337	3925	1059,0

Tabelle 4b.

Versuch Nr.	Mg %	Sublimat		MgO:C	Rückstand	
		Mg mg	C mg		g	MgO %
22	48,9	136,5	40,2	1:1,31	0,97	43,7
23	24,0	129,5	136,8	1:2,4	0,72	49,8
24	15,3	185,6	359,2	1:1,8	0,0	—
25	22,1	234,4	325,9	1:2,2	0,0	—

Die Sublimat von diesen Versuchen hatten nur ganz unten am Kühler metallisches Aussehen und oxydierten sich rasch an der Luft. Durch die Wirkung des Wasserstoffs wurde die Ausbeute an Magnesium, nicht aber der Gehalt im Sublimat, günstig beeinflusst. Bei diesen mit der relativ hohen Reduktionstemperatur von 1700° C ausgeführten Versuchen hat sich insbesondere die katalytische Beschleunigung der Reduktion durch den Wasserstoff bemerkbar gemacht.

Sehr deutlich zeigte sich die beschleunigende Wirkung des Wasserstoffs bei der Reduktion von Briketts der Zusammensetzung MgO + C, die im Ofen von Fig. 1 im Magnesiumtiegel mit Hilfe eines Flambogens zwischen seitlich eingeführten Kohleelektroden auf relativ hohe Temperaturen erhitzt wurden. Durch das Schaurauchrohr des Ofens konnte die mittlere Temperatur im Tiegel mit dem optischen Pyrometer wenigstens in roher Näherung gemessen werden. Zum Vergleich wurden unter analogen Versuchsbedingungen Kontrollversuche ohne Wasserstoffspülung ausgeführt. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Temp. °C	Ansatz g	H ₂ l	Gas		Druck mm	Dauer Min.
				total l	CO l		
26	1700	20	0	6,0	2,9	3,5	30
27	1900	17	0	3,6	1,3	4,0	28
28	2100	25	0	8,1	2,5	4,8	25
29	1900	19	3,0	7,0	1,2	5,5	12

Versuch Nr.	g	Sublimat		Rück- stand g
		Mg %	Mg g	
26	3,6	17,5	0,62	9,5
27	3,3	27,5	0,8	9,0
28	5,2	30,6	1,6	12,0
29	4,2	37,6	1,57	8,7

Die Versuchsdauer von Nr. 27 konnte durch Einleiten von 3 Liter Wasserstoff (Nr. 29) auf die Hälfte reduziert werden. Etwa die gleiche Verbesserung bewirkte eine Steigerung der mittleren Temperatur von 1900° auf 2100° C.

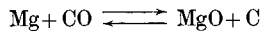
Reduktionsversuche mit dem grossen Ofen von Fig. 2.

Die Versuche mit dem grösseren Ofen sollten zeigen, wieweit es möglich ist, durch schroffe Kühlung der Reaktionsgase ohne Fremdgase und durch Beschleunigung der Reaktion durch Zugabe von sinternden und rasch reduzierenden Zusätzen direkt auf kompaktes Magnesiummetall zu arbeiten.

Bei diesen Versuchen wurde das Kohlerohr zunächst so lange bei 1000° C geglüht, bis das Reaktionsgemisch von 20—30 g, welches festgestampft in einen Kohletiegel in den Ofen gebracht wurde, entgast und der Druck im Ofen auf ca. 0,2 mm Hg gesunken war. Dann wurde die Temperatur gleichmässig bis zur gewünschten Temperatur gesteigert. Während der Reduktionsperiode konnte der Druck auf 1—2 mm Hg gehalten werden. Für die Erhitzung des Ofens auf 1500° C wurden ca. 600 Amp. bei 12 Volt benötigt.

Um die aus dem Ofen von Fig. 2 entweichenden Magnesiumdämpfe zu kondensieren, waren auf die obere Mündung des Kohlerohres 3 Ringe aus hartgebrannter Magnesia von 25 mm Höhe aufgesetzt, welche die lichte Weite des verwendeten Kohletiegels (30 mm) besaßen. Der oberste dieser Ringe ragte 10 mm weit in einen aus Stahlblech geschweissten, zylindrischen Wasserkühler hinein, dessen Zuleitung horizontal abgebogen und auf der Innenseite des Ofens durch Überfangmuffen an die Zuleitung des Kühlwassers ange-

geschlossen war. Durch diese Anordnung erhielt der Wasserkühler die nötige Beweglichkeit, sodass die Sammelringe für die Sublimat bequem daruntergestellt werden konnten. Die beschriebene intensive Kühlvorrichtung bewirkte, dass die Sublimat aus dem Reaktionsgefäß praktisch vollständig auf den 3 Magnesiumringen kondensiert werden konnten. Nach Beendigung des Versuches wurde der Ofen 2 Stunden erkalten gelassen und hierauf die Sublimat zur sofortigen Analyse entnommen. Auf den beiden unteren Ringen bildete sich jeweils ein dunkler, feinpulveriger Belag, der zur Hauptsache aus zerstäubter Reaktionsmasse und durch Rückoxydation nach:



gebildetem Magnesiumoxyd und Kohlestaub bestand. Ausserdem enthielt das dunkle Sublimat kleine Mengen von Magnesiumcarbid und feinstverteiltes, pyrophores Magnesium. Auf dem obersten, stark gekühlten Magnesiumring zeigte sich dagegen, scharf abgegrenzt, ein metallisch glänzender Ansatz von Magnesiumkrystallen, deren Wachstum man während des Versuches durch das Ofenfenster beobachten konnte. Häufig erreichten die Kryställchen, welche senkrecht zur Ringfläche herauswuchsen, eine Länge von über 1 cm. In den Zwischenräumen der Krystalle setzten sich merkliche Mengen von Oxyd ab, sodass die Analyse des Belages trotz seiner blanken Beschaffenheit meist nur Metallgehalte von ca. 95% ergab. Bei der Bestimmung der Ausbeute wurde indessen mit 100-proz. Metall gerechnet und dafür der mindestens 5% betragende Magnesiumoxydgehalt der dunklen Sublimat nicht berücksichtigt.

Beim Abschaben der dunkeln Sublimat von den unteren Ringen konnte beobachtet werden, dass das darin enthaltene, fein verteilte Magnesium sich an der Luft unter starker Erwärmung oxydierte. Verschiedentlich haben sich die dunkeln Sublimat beim Herauskratzen mit einem Metallspatel an der Luft entzündet, wahrscheinlich wegen eines kleinen Gehaltes an sehr reaktionsfähigem Magnesiumsilicid oder Calciummetall. Es wurden daher die dunkeln Sublimat stets unter Luftabschluss in einer Stickstoffatmosphäre herausgekratzt, um Proben für die Analyse zu entnehmen.

Zur Bestimmung der unlöslichen Bestandteile und der Kohle in den Sublimaten wurde eine Probe von ca. 0,2 g mit Salzsäure 1:2 behandelt und der verbliebene Rückstand nach dem Trocknen gewogen. Hierauf wurde der Tiegel bei Luftzutritt im elektrischen Ofen erhitzt und aus dem resultierenden Glühverlust der Gehalt des Rückstandes an Kohle berechnet.

Eine zweite Probe von ca. 0,1 g wurde in einem kleinen Zersetzungskölbchen, das zuvor durch Einleiten von Kohlendioxyd vollständig entlüftet worden war, mit Salzsäure 1:2 zersetzt. Während der Zersetzung wurde luftfreies Kohlendioxyd durch das Kölbchen

geleitet und die entweichenden Gase in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Das zurückbleibende Gas bestand zur Hauptsache aus Wasserstoff, dem kleine Mengen Acetylen beigemischt waren. Das Acetylen wurde durch Absorption mit Oleum bestimmt und aus dem gefundenen Volumen die Menge des vorhandenen Magnesiumcarbids berechnet. In der salzsauren Lösung wurden Calcium und Magnesium nach den üblichen gravimetrischen Methoden bestimmt und auf Oxyde umgerechnet.

Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle: Als Reaktionsgemisch wurde feingepulvertes, dichtgebranntes Magnesiumoxyd und Graphit im Verhältnis 1:1 Molen verwendet. Um ein möglichst schroffes Temperaturgefälle bei der Kondensation der Magnesiumdämpfe zu erhalten, wurde das Reaktionsgemisch relativ hoch, nämlich bis auf 1650—1700° erhitzt. Tabelle 6 zeigt das Ergebnis von 2 Reduktionen.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Mischung			Ansatz		Temp. °C	Vakuum im Ofen p mm Hg	Zeit Min.
	Zusammensetzung	Mole bezw. Gr.-Atome	Gew. %	g	davon MgO			
21	MgO	1	77,0	22,8	17,5	1300—1700	0,8	120
	C	1	23,0					
22	MgO	1	77,0	17,5	13,5	1250—1650	1,5	80
	C	1	23,0					

Versuch Nr.	Gehalt an	Sublimat			Rückstand g	Ausbeute an blankem Metall %
		Rohr 1	Rohr 2	Rohr 3 g Mg-Metall		
21	MgO %	0	1,25	4,1	0,8	38,7
	MgC ₂ %		62,3		49,5	
	C %		2,3		22,5	
22	MgO %	0	29,9	5,2	24,6	64,2
	MgC ₂ %		1,5		0	
	C %		66,1			
			1,4			

An dem obersten Magnesiaring kondensierte sich das Magnesium in derben Krystallen mit wenig dazwischengelagertem, grauem, Sublimat. Auf dem mittleren Magnesiaring hatte sich eine kleine Menge graues Sublimat niedergeschlagen, das 60—62 % Magnesiumoxyd neben stark wechselnden Mengen von Kohle und Magnesium-

carbid enthielt. Zur Hauptsache bestand dieser Belag aus zerstäubtem Reaktionsgemisch. Der Gehalt an Magnesiumcarbid betrug in der Regel nur wenige Prozente. Der hohe Gehalt von 16,6% MgC_2 von Versuch Nr. 22 stellt daher einen nicht verständlich hohen Gehalt an Magnesiumcarbid dar.

Tabelle 7.

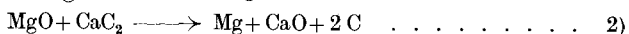
Versuch Nr.	Mischung			Ansatz		Temp. °C	Vakuum im Ofen p mm Hg	Zeit Min.
	Zusammensetzung	Mole bzw. Gr.-Atome	Gew. %	g	davon MgO			
23	MgO	1	31,0	34,3	10,6	1300–1600	0,8	90
	CaC_2	1	66,0					
	CaF_2		3,0					
24	MgO	1	31,0	32,3	10,0	1300–1600	1,0	90
	CaC_2	1	66,0					
	CaF_2		3,0					
25	MgO	3	57,0	25,0	14,2	1250–1350	0,6	240
	CaC_2	1	43,0					
26	MgO	3	47,4	23,4	11,1	1250–1450	0,7	240
	C	3	14,2					
	CaC_2	1	38,3					

Versuch Nr.	Gehalt an	Sublimat			Rückstand g	Ausbeute an blankem Metall %
		Rohr 1 g	Rohr 2 g	Rohr 3 g Mg -Metall		
23		1,3	6,9	4,5	3,8	70,4
	MgO	69,4	13,8		26,4	
	CaO	17,7	65,6		45,8	
	CaC_2	1,4	6,5		4,6	
	C	1,9	3,1		16,6	
24		14,7	1,6	2,25	0	37,3
	MgO	22,2	60,3			
	CaO	49,2	11,9			
	CaC_2	10,8	21,5			
	C	8,5	3,8			
25		0	0,75	4,7	15,8	54,9
	MgO		22,8		62,4	
	CaO		65,5		21,1	
	CaC_2		7,5		5,6	
	C		4,1		0	
26		0	2,95	4,75	5,3	70,9
	MgO		5,8		24,8	
	CaO		67,7		24,4	
	CaC_2		11,1		35,4	
	C		9,0		0	

Magnesiumausbeuten von über 60 %, gemäss Versuch Nr. 22, können bei raschem Arbeiten gut erreicht werden und sollten sich sogar durch passende Verminderung der Flugstaubverluste noch steigern lassen.

Reduktion von Magnesiumoxyd mit Calciumcarbid: Zu den Reduktionen von Tabelle 7 diente 70-proz. Calciumcarbid. Bei den Versuchen Nr. 23 und 24 wurde versucht, den Kontakt in der Masse durch einen Zusatz von 3 % Calciumfluorid zu verbessern. Der Vergleich mit Nr. 25 und 26 zeigt indessen, dass dadurch kein besonderer Vorteil erreicht werden konnte.

Die Reduktion kann gemäss den folgenden Gleichungen verlaufen:



Wie weit diese beiden Reaktionen getrennt nebeneinander verlaufen, wurde noch nicht genauer untersucht.

An der oberen Grenze bestand das erhaltene Sublimat aus derben, silberglänzenden Magnesiumkrystallen von über 1 cm Länge. Unterhalb der Metallzone hatte sich bei allen Versuchen in einer Breite von ca. 3 cm ein grauschwarzes Sublimat niedergeschlagen, welches aus 60—68 % CaO, 11—14 % MgO, 7—11 % CaC₂ und 3—8 % C bestand. Der grössere Teil dieses Belages war zerstäubtes Reaktionsgemisch, dem aber auch noch eine gewisse Menge sublimiertes Calciumcarbid beigemischt schien. Eine starke Zerstäubung von pulverförmigem Reaktionsgemisch lässt sich wegen der elektrischen Aufladung der Teilchen kaum vermeiden.

Der hohe Gehalt des lockeren Sublimats an Calciumoxyd könnte durch die Einwirkung von Calciumdampf aus dissoziierendem Carbid auf das vorhandene Kohlenoxyd gedeutet werden.

Es ist daher zu erwarten, dass durch den Zusatz des Calciumcarbids die Rückoxydation des Magnesiumdampfes durch Kohlenoxyd zum Teil verhindert werden kann.

Das in feinsten Verteilung auf den untern beiden Magnesiumringen kondensierte Magnesium sublimiert im Verlauf der Reduktion grösstenteils an die derben Krystalle des obersten Ringes hinauf.

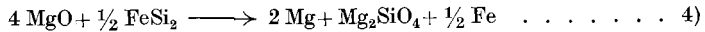
Die Zerstäubung des Reaktionsgemisches tritt dann in besonders starkem Masse auf, wenn ein nicht vollständig entgastes und entwässertes Gemisch auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird. So ist die starke Zerstäubung bei Versuch Nr. 24 zu erklären.

In Versuch Nr. 26 enthielt die Mischung neben dem Calciumcarbid auch noch einen Überschuss an Kohle, sodass während der Reduktion des Magnesiumoxyds zugleich eine Rückbildung des Calciumcarbids erfolgen konnte. *Frank*¹⁾ konnte eine solche unter Atmosphärendruck schon bei 1400° C ohne Sinterung des Reaktions-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **232**, 94 (1937).

gemisches nachweisen. Ob indessen bei unserem Versuch Nr. 26 eine Bildung von Calciumcarbid stattgefunden hat, lässt sich wegen der unvollständigen Bilanz der angewandten Einwaage nicht feststellen.

Reduktion von Magnesiumoxyd mit Ferrosilicium und Siliciumcarbid: Versuch Nr. 27 von Tabelle 8 zeigt das Ergebnis einer Reduktion mit Ferrosilicium von der Zusammensetzung FeSi_2 . Es wurde angenommen, dass die Reduktion nach der Gleichung:



erfolgt. Das Magnesium wurde hierbei in glänzenden Krystallen erhalten, welche schliesslich den obersten, dritten Magnesiumring fast vollständig ausfüllten. Unterhalb der Krystalle hatte sich ein 3 cm breites dunkles Sublimat angesetzt, das zu 54 % aus Magnesiumoxyd bestand. Der in Salzsäure unlösliche Rest war mitgerissener Flugstaub. Durch Verminderung der starken Zerstäubung des Reaktionsgemisches sollte es möglich sein, die Ausbeuten noch wesentlich über 60 % hinaus zu steigern.

Tabelle 8.

Versuch Nr.	Mischung			Ansatz		Temp. °C	Vakuum während Versuch p mm	Zeit Min.
	Zusammensetzung	Mole	Gew. %	g	davon MgO			
27	MgO	5	64,1	29,8	19,2	1300–1500	0,8	160
	FeSi ₂	1	35,9					
28	MgO	3	75,0	18,6	13,8	1400–1650	1,0	60
	SiC	1	25,0					

Versuch Nr.	Gehalt an	Sublimat			Rückstand g	Ausbeute an blankem Metall %
		Rohr 1 g	Rohr 2 g	Rohr 3 g Mg-Metall		
27		3,5	3,0	7,2	0	62,2
	MgO%	39,0	54,4			
	unlöslich %	58,0	42,8			
28		0	3,4	4,9	1,9	58,4
	MgO%		47,1			
	unlöslich %		50,8			
					16,8	
					72,6	

Versuch Nr. 28 von Tabelle 8 zeigt, dass sich Magnesiumoxyd mit Siliciumcarbid ähnlich wie mit Ferrosilicium reduzieren lässt. In welchem Verhältnis hierbei der Sauerstoff des Magnesiumoxyds als Orthosilicat Mg_2SiO_4 bzw. als Kohlenoxyd gebunden wird, könnte

erst durch weitere Versuche ermittelt werden. Die thermodynamische Grundlagen der beschriebenen Reduktionsversuche sollen in einer folgenden Mitteilung behandelt werden.

Zusammenfassung.

Es werden Reduktionsversuche von Magnesiumoxyd mit Kohle, Calciumcarbid, Ferrosilicium und Siliciumcarbid im Vakuum von ca. 1 mm Hg beschrieben.

Hierbei konnten mit Kohle Ausbeuten bis ca. 64 %, mit Calciumcarbid bis ca. 71 %, mit Ferrosilicium bis ca. 62 % und mit Siliciumcarbid bis ca. 59 % erzielt werden.

Versuche mit Wasserstoffspülung bei der Reduktion mit Kohle zeigten, dass der Wasserstoff neben der bekannten Abschreckung der Magnesiumdämpfe auch eine Beschleunigung des Reduktionsvorganges bewirkt.

Zur Durchführung der obigen Untersuchung standen uns Mittel aus dem *Aluminium-Fonds*, Neuhausen zur Verfügung. Für die Gewährung derselben möchten wir auch an dieser Stelle dem Kuratorium unsern besten Dank aussprechen.

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

44. Rectification concernant l'étude analytique des cations du thorium et du cérium

par Paul Wenger et Roger Duckert.

(14 I 43)

Dans les deux articles que nous avons publiés récemment (Etude critique des réactifs des cations, 7. Réactifs des cations du thorium et 8. Réactifs des cations du cérium¹⁾), il s'est introduit une erreur que nous désirons rectifier au plus vite afin de ne pas jeter la confusion sur les définitions des limites de perceptibilité et de dilution²⁾.

Nous avons utilisé la notation de *Feigl*³⁾ concernant la *sensibilité* d'une réaction, symbolisée comme suit:

$$X[S]^Y$$

ou X représente la quantité minimum de l'élément décelable d'une façon certaine (en γ), Y est le volume du dissolvant (exprimé en

¹⁾ Helv. **25**, 1110 et 1547 (1942).

²⁾ Nous remercions notre collègue de la «Commission Internationale des Réactifs», le professeur *Gillis* de Gand, qui a attiré notre attention sur ce fait.

³⁾ *F. Feigl*, Mikrochemie **1**, 8 (1928); *F. Feigl*, Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, p. 4 (1938); *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, Traité élémentaire de Chimie analytique qualitative minérale, p. 380 (1933). Voir aussi: *J. Gillis* et *B. V. J. Cuvelier*, Ann. chim. anal. chim. appl. [3] **22**, 164 (1940).