Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium.

Von

WILH. MOLDENHAUER.

Mit 3 Figuren im Text.

Erster Teil.

Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium.

Bekanntlich werden bei der Verarbeitung der Stafsfurter Ab-raumsalze auf Kali so enorme Mengen von Chlormagnesium als Nebenprodukt gewonnen, daß das in diesem Salze enthaltene Chlor nach LUNGE¹ hinreichen würde, den Bedarf der ganzen Welt an Salzsäure und Chlor zu decken. Ein so außerordentlich wichtiges Problem, wie es demnach die Zerlegung dieses an und für sich ziemlich wertlosen Salzes in seine so wertvollen Bestandteile Chlor bzw. Salzsäure und Magnesia darbietet, hat natürlich von jeher die Chemiker zu eifrigster Tätigkeit angespornt. Mit Anwachsen der Stafsfurter Industrie sind denn auch eine Menge von derartigen Vorschlägen aufgetaucht und zahlreiche Patente hierbei erteilt worden. Doch haben sich einer Ausführung der einzelnen Verfahren im großen bisher solche Schwierigkeiten entgegengestellt, daß trotz der Mitwirkung so hervorragender Praktiker wie SOLVAY, MOND, WELDON, PÉCHINEY und vieler anderer, eine wirklich rationelle Ausführungsart zurzeit noch nicht gefunden worden ist, und sämtliche Verfahren über das Versuchsstadium gewissermaßen noch nicht hinaus gekommen sind. Ausführliche Besprechungen über den gegenwärtigen Stand der Verfahren, sowie Zusammenstellungen der gesamten einschlägigen Literatur liegen bereits mehrere vor. Zu nennen sind: ESCHHELLMANN; Chem. Ind. 1889, S. 2, 25, 51. KOSMANN; Verhandlg. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbefleißes 1891, S. 25 u. ff. CARO;

¹ Sodaindustrie II, S. 371.

„Darstellung von Chlor und Salzsäure“. Berlin 1893. LUNGE: Sodaindustrie II. S. 371, III. S. 513. In obigen Zusammenstellungen noch nicht erwähnt sind: P. NAEF, DRP. 109662 zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium (W. J. 1900, S. 383, I.). Neu-Stafsfurt, DRP. 161662 betreffend Entwässerung von wasserhaltigem Chlormagnesium. Ferner zwei Arbeiten von LUNGE und WEGELI: „Untersuchung über die Chlordarstellung nach dem Magnesium-Manganitverfahren von DE WILDE und REYCHLER“. Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1097 und „Untersuchung über die Chlordarstellung nach dem Magnesiaverfahren von MOND“. Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1121.

Läfst man aus der angeführten Literatur alles beiseite, was sich lediglich auf die Konstruktion der Apparatur bezieht und berücksichtigt nur die direkt chemischen Fragen, so ergibt sich kurz folgender Entwicklungsgang des Verfahrens:

Der Erste, der aus Chlormagnesium freies Chlor gewinnen wollte, war DE SUSSEX. Bereits im Jahre 1847 nahm derselbe ein englisches Patent zur Darstellung von Chlor durch Erhitzen von Chlormagnesium mit Braunstein oder mit übermangansäuren Salzen. Im Laufe der nächsten Jahrzehnte folgte dann eine ganze Reihe von Patenten, die alle das eine gemeinsam haben, daß sie durch Beimischung von Oxyden zu Chlormagnesium das Chlor in Freiheit setzen wollen. Erst viel später, im Jahre 1881, erkannte WELDON die Beimischung fremder Oxyde als ganz überflüssig. Er liefs heiße Luft einfach auf eine zu Klumpen geformte Masse einwirken, die durch Vermengen von konzentrierter Chlormagnesiumlauge mit Magnesia hergestellt war. PÉCHINEY arbeitete dies technisch aus und nach diesem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren wurde auch eine Zeitlang in Salindres Chlor im großen gewonnen. SOLVAY schließlichs ging noch einen Schritt weiter. Er gab von Anfang an auch kein Magnesiumoxyd zu und liefs sich ein Verfahren patentieren (DRP. 51084, 1889), nach welchem heiße Luft lediglich auf geschmolzenes, wasserfreies Chlormagnesium einwirkt.

Über die Temperatur, die zur Ausführung dieser Prozesse für nötig gehalten wird, sind die Angaben recht verschieden. SOLVAY gibt einfach an, das wasserfreie Chlormagnesium sei auf feurigem Wege zu verflüssigen und dann bei Rotglut der Einwirkung eines Luftstromes zu unterwerfen. Hierbei soll sich die Spaltung in Chlor und Magnesia augenblicklich vollziehen und der entweichende Gasstrom während der ganzen Operation konstant 15—20% Chlorgas

enthalten. Da der Schmelzpunkt des wasserfreien Chlormagnesiums bei ungefähr 710° liegt, wird die Temperatur des Prozesses etwa 750° betragen. Ein Gehalt von 15—20 % Chlorgas entspricht aber einer Ausnützung des angewandten Sauerstoffs von durchschnittlich 50 %. Eine viel niedrigere Temperatur gibt jedoch LUNGE für diesen Prozess an. Nach ihm genügt bereits eine Temperatur von 450° , um den Sauerstoff der übergeleiteten Luft quantitativ gegen Chlor auszutauschen. Anders aber bei dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren. Hierbei soll nach LUNGE eine enorm hohe Erhitzung nötig sein, denn er schreibt über die in Salindres im großen angestellten Versuche: „Ein besseres als das eben beschriebene Resultat kann erwartet werden, wenn die Temperatur des Ofens erheblich über die bis dahin erreichte (1000° !) gesteigert werden kann.“

Die umgekehrte Reaktion, die Zersetzung der Magnesia durch Chlor, ist gleichfalls lange bekannt. Schon DAVY, GAY-LUSSAC und THÉNARD haben darüber Versuche angestellt.¹ Ersterer gibt an, daß die Magnesia in der Glühhitze Chlor unter Abscheidung eines halb so großen Volums Sauerstoff absorbiere und die beiden letzteren fanden, daß hierzu eine größere Hitze nötig sei als zur Zersetzung des Kalks durch Chlor.

Es besteht also eine wechselseitige Einwirkung von einerseits Sauerstoff auf Magnesiumchlorid andererseits Chlor auf Magnesiumoxyd. Über die Lage dieses Gleichgewichtes resp. über seine Abhängigkeit von der Temperatur ist jedoch, abgesehen von den erwähnten unbestimmten und sich völlig widersprechenden Angaben, nichts näheres bekannt. Trotzdem ist gerade für die Technik die genaue Kenntnis dieser Größen zur Beurteilung erhaltener Resultate ganz unerlässlich.

Im folgenden sei der Versuch gemacht, die Gleichgewichtslage der Reaktion

experimentell zu ermitteln.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde ein Porzellangefäß von der Gestalt einer großen Pipette verwandt. Der Inhalt des Mittelstückes betrug ungefähr 160 ccm, während sich auf beiden Seiten Kapillaren von 300 mm Länge und 0.5 mm Durchmesser befanden. Dieses Gefäß wurde einmal mit einigen Gramm wasserfreien Chlormagnesiums bei den korrespondierenden Gegenversuchen mit

¹ GMELIN-KRAUT, Handbuch d. anorg. Chemie II, S. 466.

Magnesiumoxyd beschickt. Die Füllung selbst geschah auf folgende Weise: Eine konzentrierte Lösung von Chlormagnesium wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe eingesaugt, darauf unter Durchleiten eines trockenen Chlorwasserstoffsäurestromes die Salzlösung eingedampft und das Chlormagnesium nach und nach vollständig entwässert. Während des Entwässerns wurde das Porzellanrohr in horizontaler Lage langsam um seine Achse gedreht. Dadurch wurde erzielt, daß sich das Chlormagnesium auf der ganzen Innenseite des Porzellangefäßes gleichmäßig verteilte und dem einwirkenden Gase eine möglichst große Berührungsfläche bot. Bei den Gegenversuchen wurde die Füllung auf die gleiche Weise mit in Wasser aufgeschlämmtem Magnesiumoxyd vorgenommen. Zum Erhitzen des Apparates diente ein Platinrohröfen. Die Temperatur wurde, wie üblich, thermoelektrisch gemessen. Nachdem das Porzellangefäß auf eine bestimmte Temperatur gebracht worden war, wurde es mit Sauerstoff respektive mit Chlor gefüllt. Hierauf wurde die eine Kapillare verschlossen, während an die andere eine Niveaubürette angeschlossen wurde, welche noch etwas von dem zur Füllung dienenden Gase über konzentrierter Schwefelsäure enthielt. Jetzt wurde der Apparat einige Stunden sich selbst überlassen und nur von Zeit zu Zeit durch Regulierung der Niveaubürette Atmosphärendruck in ihm hergestellt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Gemisch von Chlor und Sauerstoff möglichst schnell durch einen Strom trockener, luftfreier Kohlensäure aus dem Apparat verdrängt, hatte zuerst ein mit Eis gekühltes Absorptionsgefäß, welches eine Lösung von Jodkalium enthielt, zu passieren und gelangte zum Schluß unter eine mit Natronlauge gefüllte Glocke. Selbstverständlich waren alle Teile der Apparatur, die das Gas zu passieren hatte, vorher vollständig mit Kohlensäure gefüllt worden. Da der zu diesen Versuchen verwendete Sauerstoff nicht stickstofffrei war, so mußte das Endgas nochmals in eine Gasbürette überführt und der Sauerstoffgehalt durch Absorption bestimmt werden. Die Menge des vorhandenen Chlors ergab sich aus der Titration des aus dem Jodkalium ausgeschiedenen Jods.

Die niedrigste Temperatur, bei der noch eine Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium bemerkbar ist, liegt bei ungefähr 350° . Doch ist bis zu einer Temperatur von 500° die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, als daß sich die Gleichgewichtslage, d. h. eine gleiche Einstellung von beiden Seiten erreichen ließe.

Die nachstehenden Resultate wurden nach 10stündiger Ein-

wirkungsdauer von Sauerstoff auf Chlormagnesium erhalten. Chlor und Sauerstoff sind hierbei auf 0° und 760 mm reduziert und als Volumprocente ausgedrückt. Der an 100 fehlende Rest bestand aus Stickstoff.

Temp. in ° C	Sauerstoff in Volumproz.	Chlor in Volumproz.
350	80.7	0.11
400	78.2	2.4
450	66.0	15.8

Bei einer Versuchstemperatur von 550° war das Gleichgewicht, von Sauerstoff ausgehend, nach ungefähr 36 Stunden, von Chlor ausgehend dagegen schon nach etwa 5 Stunden völlig erreicht. Die Daten sind:

Temperatur 550°.

a) Ausgangssubstanzen: MgCl_2 und Sauerstoff.

	Dauer d. Versuches in Std.	O_2	Cl_2	k
1.	5	26.3	60.1	11.7
2.	16	19.8	60.0	13.5
3.	36	11.1	58.2	17.4

b) Ausgangssubstanzen: MgO und Chlor.

1.	5	13.2	62.5	17.2
2.	16	15.5	69.4	17.6

Hierbei bedeutet k die Reaktionsisotherme berechnet als

$$\frac{C_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{C_{\text{O}_2}}}.$$

Im Mittel aus Versuch a_3 , b_1 und b_2 erhält man:

$$k = 17.4.$$

Bei noch höheren Temperaturen stellt sich nunmehr das Gleichgewicht von beiden Seiten leicht ein. Es wurden noch zwei Versuchsreihen ausgeführt und zwar bei 650 und bei 700°.

Temperatur 650°.

a) MgCl_2 und Sauerstoff.

	O_2	Cl_2	k
1.	9.8	78.8	25.1
2.	8.7	75.2	25.5

b) MgO und Chlor.

1.	9.8	80.7	25.7
2.	10.6	81.4	25.0

Im Mittel: 25.3

Temperatur 700°.

a) MgCl_2 und Sauerstoff.

	O_2	Cl_2	k
1.	6.1	75.6	30.5
2.	7.4	78.8	29.0

b) MgO und Chlor.

1.	8.35	84.0	29.1
----	------	------	------

Im Mittel: 29.5

Viel höher kann man nicht gut gehen, weil dann die noch im Gleichgewicht befindlichen Mengen von Sauerstoff so gering werden, daß die Versuchsfehler zu stark ins Gewicht fallen. Ein bei 750° ausgeführter Versuch von MgCl_2 und Sauerstoff ausgehend, ergab 5.2% Sauerstoff und 82.1% Chlor. Das Endergebnis der drei Versuchsreihen ist somit:

$$k \ 550^\circ = 17.4$$

$$k \ 650^\circ = 25.3$$

$$k \ 700^\circ = 29.5.$$

Berechnet man aus den erhaltenen Konstanten mit Hilfe der Reaktionsisochore die Wärmetönung für die dazwischen liegenden Temperaturen, so ergibt sich für q bei 600°

$$- \frac{4.6 (\log 25.3 - \log 17.4) \cdot 823 \cdot 923}{100} = - 5600 \text{ cal.}$$

Nun beträgt die Bildungswärme von Chlormagnesium 151 000 cal. Diejenige von Magnesiumoxyd 143 300 cal. und somit:

Dies ist die Wärmetönung für konstanten Druck, die Wärmetönung für konstantes Volum demnach, da $\frac{1}{2}$ Mol Gas entsteht:

$$- 7700 + T \text{ oder rund } - 7400 \text{ cal.}$$

Bildet man für diesen bei Zimmertemperatur gültigen Wert von q den Temperaturkoeffizienten aus $\Sigma c = c_{\text{MgCl}_2} + 0.5 c(v)_{\text{O}_2} - [c_{\text{MgO}} + c(v)_{\text{Cl}_2}]$, so erhält man, wenn man für die in Betracht kommenden Molarwärmen c die folgenden Werte annimmt:

$$c_{\text{MgCl}_2} = 18.5^1 \quad c_{\text{MgO}} = 9.76^2 \quad c(v)_{\text{O}_2} = 4.98^1 \quad c(v)_{\text{Cl}_2} = 6.58^3$$

$$\frac{dq}{dt} = + 4.65.$$

Dieser positive Wert zeigt an, daß q bei Erhöhung der Temperatur kleiner, d. h. weniger negativ wird. Natürlich ändert sich $\frac{dq}{dt}$ in dem Maße, als sich die spez. Wärmen der beteiligten Stoffe ändern. Über die spez. Wärmen des Chlormagnesiums und der Magnesia bei höherer Temperatur ist nichts bekannt, man kann aber wohl ruhig annehmen, daß sich ihre spez. Wärmen bis 600° nicht wesentlich ändern. Es hängt dann der Temperaturkoeffizient von q lediglich davon ab, ob bei 600° die spez. Wärme des Chlors mehr wächst als diejenige des Sauerstoffs oder umgekehrt. Im ersteren Falle wird $\frac{dq}{dt}$ kleiner, im letzteren dagegen größer. Aus dem oben aus den Konstanten berechneten Werte von q 600° ergibt sich der kleinere mittlere Temperaturkoeffizient von $\frac{7400 - 5600}{582} = 3.1$.

Da nun nach den übereinstimmenden Angaben von BERTHELOT, MALLARD und LE CHATELIER⁴, die spez. Wärme des Chlors bei höherer Temperatur stark diejenige der permanenten Gase übersteigt, so steht der hier aus den Reaktionsisothermen ermittelte Wert von $- 5600 \text{ cal.}$, soweit es sich eben nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse der spez. Wärmen beurteilen läßt, in vollem Einklange mit der auf kalorimetrischem Wege gefundenen Reaktionswärme. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, mit Hilfe der erhaltenen Resultate die Gleichgewichtslage auch für tiefere Temperaturen, bei denen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen eine Einstellung praktisch nicht zu erreichen war, zu berechnen. Der Einfachheit halber ist diese Berechnung für den Fall durchgeführt, daß Chlor und Sauerstoff zusammen 100 Volumproz. ausmachen, daß sich also kein indifferentes Gas im Reaktionsraum befindet. Es ist dann

¹ OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie II.

² Da OSTWALD (l. c.) die spez. Wärme des MgO zu 0.2439 angibt, so ist der von ihm berechnete Wert von $c_{\text{MgO}} = 9.38 \text{ cal.}$ wohl ein Rechenfehler.

³ Berechnet aus dem von OSTWALD (l. c.) angegebenen Werte für $c(p)$ als $c(v) = c(p) - R$.

⁴ HABER, Thermodynamik, S. 93.

$C_{O_2} = 100 - C_{Cl_2}$ und folglich nach dem Massenwirkungsgesetz

$$k = \frac{C_{Cl_2}}{\sqrt{100 - C_{Cl_2}}} \text{ oder nach } C_{Cl_2} \text{ aufgelöst}$$

$$C_{Cl_2} = \frac{k}{2} \sqrt{400 + k^2} - \frac{k^2}{2},$$

für kleine Chlorkonzentrationen wird $k = \frac{C_{Cl_2}}{\sqrt{100}}$ oder

$$C_{Cl_2} = 10 k.$$

Die Resultate sind nachstehend in einer kleinen Tabelle zusammengestellt:

Temp. in °C	k	Chlor in Volumproz.	Sauerstoff
50	0.03	0.3	99.7
150	0.4	4.0	96.0
250	1.9	17.6	82.4
350	5.3	40.8	59.2
450	10.6	63.5	36.5
550	17.4	79.3	20.7
650	25.3	88.0	12.0
700	29.5	90.6	9.4
750	35.9	93.3	6.7

Fig. 1.

In der graphischen Darstellung gibt die ausgezogene Linie die theoretische Gleichgewichtslage an, während die gestrichelte Linie zeigt, wie weit die nach etwa 10stündiger Einwirkung von Sauerstoff auf Magnesiumchlorid erhaltenen Zahlen bei niederen Temperaturen noch von der Gleichgewichtslage entfernt sind.

Es hat zunächst vielleicht etwas Überraschendes, daß das Gleichgewicht sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur so stark nach der Chlorseite hin verschiebt, da doch nach den eingangs erwähnten Versuchen von GAY-LUSSAC und THÉNARD Chlor gerade bei sehr hoher Temperatur auf Magnesia einwirken soll. Man kann sich aber folgendes vorstellen: Die genannten Forscher arbeiteten zunächst bei einer mittleren Temperatur mit schlechtem Erfolg. Als sie dann die Temperatur steigerten, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit so erhöht, daß trotz der ungünstigen Gleichgewichtslage doch immer noch ein besserer Erfolg erzielt werden konnte. Die Überführung der Magnesia durch Chlor in Magnesiumchlorid ist aber auf alle Fälle eine mißliche Sache, da sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht entgegenarbeiten. Genügt doch bei beispielsweise 750° schon ein Sauerstoffgehalt des einwirkenden Chlors von 7%, um es vollständig wirkungslos zu machen. Glücklicher ist hier die Praxis daran, die die entgegengesetzte Reaktion zu verwirklichen strebt. Hier arbeiten sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht gegenseitig in die Hände. Will man aus den erhaltenen Gleichgewichtszahlen Schlüsse auf die in der Praxis zu wählenden Temperaturen ziehen, so ist vor allem zu bedenken, daß die Praxis die Gase nicht unbeschränkt lang auf das Chlorid einwirken lassen kann. Je geringer also die Reaktionsgeschwindigkeit ist, desto weiter werden die erhaltenen Werte hinter den theoretisch möglichen zurückbleiben. Auch der vollkommenste Anreicherungsprozeß wird wohl kaum so hohe Werte erzielen können, wie sie beispielsweise die, durch die gestrichelte Linie (Fig. 1) gekennzeichneten Resultate darbieten. Immerhin zeigt der Gang eben dieser Linie, von welcher Temperatur an überhaupt erst an eine praktische Ausführbarkeit der Zerlegung zu denken ist. Ein Vergleich mit den eingangs erwähnten Temperaturen der Praxis lehrt nun zunächst, daß LUNGE'S Temperaturangabe von 450° viel zu niedrig gegriffen ist. Bei dieser Temperatur ist noch nicht einmal theoretisch eine quantitative Umsetzung möglich, geschweige denn praktisch. SOLVAY'S Angabe hingegen, der bei schätzungsweise 750° eine Umsetzung von 50% annimmt, scheint durchaus wahrschein-

lich. Die enorm hohen Temperaturen endlich, die bei dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren für nötig gehalten werden, haben ihre Ursache offenbar in Fragen rein mechanischer Natur. Es wird, wie schon oben kurz skizziert, bei diesem Verfahren gleich von vornherein Magnesia zu der Chlormagnesiumlauge zugefügt. Da nun fernerhin beim Erhitzen dieses wasserhaltigen Gemisches durch das entweichende Wasser eine Menge Chlor als Salzsäure abgespalten wird, so ist bereits bei Beginn der Operation mehr Oxyd als Chlorid vorhanden. Natürlich wird das an der Oberfläche vorhandene Chlor zuerst abgespalten. Zur vollständigen Entchlorung aber muß die Luft in die porösen Klumpen eindringen. Das daselbst freiwerdende Chlor stagniert nun in den Poren und kann nur durch sehr gesteigerte Temperatur, welche die Diffusionsgeschwindigkeit aller beteiligten Gase erhöht, ausgetrieben werden. Theoretisch ist die SOLVAYSche Arbeitsweise vorzuziehen, sie bietet aber praktisch größere Schwierigkeiten und zwar hauptsächlich deshalb, weil eine billige Darstellungsweise des wasserfreien Chlormagnesiums bis jetzt noch nicht gefunden worden ist.

Zweiter Teil.

Über die Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium.

Läßt man Wasserdampf auf Chlormagnesium einwirken, so wird Salzsäure abgespalten und Magnesia bleibt zurück. Diese Reaktion beginnt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, so daß schon beim Eindampfen einer konzentrierten Magnesiumlauge reichliche Mengen von Salzsäure entweichen. DAVY und GRAHAM wußten dies bereits und auch die Technik versuchte bald diese Reaktion praktisch durchzuführen. Versuche im größeren Maßstabe wurden zuerst von GAMBLE und SONS in St. Helens im Jahre 1869 ausgeführt. Sie erhitzten konzentrierte Lösungen von Magnesiumchlorid in Muffelöfen angeblich mit vorzüglichem Erfolg. Das Verfahren wurde aber bald wieder aufgegeben, weil kein Ofenmaterial der flüssigen Lauge auf die Dauer standhielt. Die nun folgenden Verfahren sind mutatis mutandis identisch mit den im ersten Teil der Arbeit für die Gewinnung von Chlor beschriebenen. Man glaubte die Abspaltung von Salzsäure durch Zusatz fremder Stoffe, wie Sand, Ton, Infusorienerde usw. befördern zu können, gelangte aber auch hier schließlich zu einer dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren

ganz analogen Arbeitsweise, indem man überhitzten Wasserdampf über ein Magnesia-Magnesiumchloridgemisch leitete. Die Verwendung wasserfreien Chlormagnesiums nach Analogie des früher beschriebenen SOLVAY-Verfahrens ist hier natürlich ganz ausgeschlossen, da das wasserfreie Chlorid selbst nur durch Entwässerung im Salzsäurestrom zu erhalten ist.

Die Reversibilität der Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium und von Salzsäure auf Magnesia ist außer Frage. Im folgenden soll der nähere Reaktionsmechanismus, sowie die Lage der in Betracht kommenden Gleichgewichte einer Prüfung unterzogen werden.

Chlormagnesium bildet eine ganze Reihe von Hydraten. Unterhalb 0° existieren nach VAN'T HOFF und MEYERHOFFER¹ $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sowie eine α - und β -Modifikation von $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Das gewöhnliche Hydrat des Chlormagnesiums $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ existiert stabil zwischen -3.4 bis $+116.67^{\circ}$. Bei der letzteren Temperatur geht es in $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über, welches seinerseits bis 181 oder 182° stabil ist und sich hier in das Bihydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Die obere Existenzgrenze dieses Hydrats läßt sich nicht mehr feststellen, da bei diesen Temperaturen die Lösung Salzsäure abspaltet und sich basische Salze bilden. Auch ist nicht bekannt, ob dieses Bihydrat direkt in wasserfreies Chlorid übergeht oder ob sich erst noch eine Zwischenstufe, ein Monohydrat bildet. Dies soll zunächst hier untersucht werden. Leitet man einen Strom getrockneter Salzsäure bei 140° über das Tetrahydrat, so verlangsamt sich nach VAN'T HOFF¹ die Wasserabgabe bedeutend, sobald sie bis zu der Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten ist. Es wurde also dieser Versuch hier fortgesetzt und beobachtet, ob bei der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wieder eine Änderung in der Schnelligkeit der Wasserabgabe stattfindet. 0.2 — 0.3 g Chlorid der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 + 5.92\text{H}_2\text{O}$ zeigten nach 4 bis 6 stündiger Entwässerung bei 135° keine weitere Gewichtsabnahme mehr. Der Gesamtwasserverlust betrug im Mittel aus drei Versuchen 44.1% . Dies entspricht 4.94 Molen H_2O , so daß in der Tat $\text{MgCl}_2 + 0.98\text{H}_2\text{O}$ zurückgeblieben ist. Man kann übrigens schon bei beträchtlich niedrigerer Temperatur die Entwässerung bis zu demselben Punkte treiben. Bei 111° war die Entwässerung bei Anwendung gleicher Substanzmengen wie vorher nach etwa 12 bis

¹ Zeitschr. phys. Chem. 27, 90.

14 Stunden vollständig beendet. Im Mittel blieb hier $\text{MgCl}_2 + 1.04\text{H}_2\text{O}$ zurück. Es existiert somit ein bisher in der Literatur noch nicht erwähntes siebentes Hydrat des Chlormagnesiums, nämlich das Monohydrat $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Eingehendere Untersuchungen über die Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung von Wasser auf erhitztes Chlormagnesium abspielen, liegen trotz der Unsumme von Patenten, die sich auf diese Reaktion beziehen, nicht vor. Zwar glaubt ESCHHELLMANN¹ gefunden zu haben, daß sich zwischen 250 und 350° eine molekulare Verbindung der Zusammensetzung $[2\text{MgO} \cdot 4\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ bilde. Doch sind seine Versuche in keiner Hinsicht beweisend. Er untersuchte die Rückstände, die beim Verdampfen einer Chlormagnesiumlösung zurückblieben und da er zwischen 250 und 350° einen Rückstand von annähernd obiger Zusammensetzung erhielt, glaubte er diesen als eine einheitliche Verbindung ansehen zu dürfen, wozu natürlich nicht die geringste Berechtigung vorliegt. Die Angabe KOSMANN'S² endlich, daß sich bei der Chlormagnesiumzersetzung eine Zwischenstufe der Formel $\left[\frac{\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2} \right]$ bilde, braucht, da sie sich auf keinerlei Experimente stützt, sondern sich nur darauf beruft, daß ein analog konstituiertes Kupfersalz(!) der Atakamit existiere, wohl kaum ernsthaft diskutiert zu werden.

Es soll hier zunächst untersucht werden, welche Verbindungen des Chlormagnesiums resp. seiner Zersetzungsprodukte sich mit Salzsäure und Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht befinden. Zur Ausführung dieser Versuche wurde ein einseitig geschlossenes Glasrohr mit etwas konz. MgCl_2 -Lösung beschickt, das offene Ende des Glasrohres mit einem mehrere Zentimeter langen, losen Asbestpfropfen verschlossen und das Ganze längere Zeit gleichmäßig auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Durch den Asbestpfropfen sollte die Diffusion vermieden werden, so daß sich zwischen der schließlich zurückbleibenden festen Masse und dem darüber befindlichen Gasgemisch das Gleichgewicht herstellen konnte. Die Sachlage ist nun die: Wählt man die Temperatur so hoch, daß neben der Gasphase keine Lösung mehr, sondern nur noch feste Phasen vorhanden sind, so müssen, falls das Wasser der Lösung zu einer vollständigen Umsetzung nicht ausreicht, mindestens

¹ *Chem. Ind.* 1889, 2.

² Verhandlg. z. Beförderung. d. Gewerbeleißes 1891, S. 61.

zwei feste Phasen im Rückstande sein. Da man ferner das gegenseitige Mengenverhältnis derselben durch Zugabe von Wasser oder Salzsäure beliebig variieren kann, so kann man, falls die eine oder die andere Phase Konstitutionswasser enthält, durch Kombination verschiedener bei gleicher Temperatur erhaltener Rückstände Schlüsse über die einzelnen Komponenten derselben ziehen. Die folgenden Versuche mögen dies erläutern. Ein erster bei 475° erhaltener Rückstand hatte die summarische Zusammensetzung: $\text{MgCl}_2 = 64.52\%$, $\text{MgO} = 24.2\%$, $\text{H}_2\text{O} = 11.3\%$. Bezieht man seinen Wassergehalt auf das Chlorid, so erhält man: $\text{MgCl}_2 + 0.94 \text{H}_2\text{O}$ neben MgO . Wird er auf das Oxyd bezogen, so ergibt sich: $\text{MgO} + 1.08 \text{H}_2\text{O}$ neben MgCl_2 (wasserfrei). Ein zweiter Rückstand, bei dem die Umsetzung weniger weit getrieben war, enthielt: $\text{MgCl}_2 = 76.7\%$, $\text{MgO} = 16.1\%$, $\text{H}_2\text{O} = 7.2\%$. Hier erhält man einerseits $\text{MgCl}_2 + 0.49 \text{H}_2\text{O}$ neben MgO oder $\text{MgO} + 1.00 \text{H}_2\text{O}$ neben wasserfreiem MgCl_2 . Übereinstimmung aus beiden Versuchen ergibt nur die letztere Gruppierung, so daß die beiden Körper $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und wasserfreies MgCl_2 die beiden festen Phasen bei 475° sein könnten. Nun ist es aber unwahrscheinlich, daß Magnesiumhydrat bei dieser Temperatur noch beständig ist. Ein Versuch, bei welchem reines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in einer Wasserdampfatosphäre erhitzt wurde, zeigte, daß dieser Körper zwar bei 300° noch kein Wasser abgibt, jedoch bei einer wenig höheren Temperatur schon stark zu dissoziieren anfängt. Bei 350° dissoziieren unter diesen Verhältnissen bereits ca. 0.3 Mole und bei längerem Erhitzen auf 400° ist er beinahe ganz wasserfrei. Ebenso verblieb bei längerem Überleiten überhitzten Wasserdampfes über auf 475° erhitztes Chlormagnesium ein Rückstand, der in der Hauptsache aus MgO bestand. Die vermeintlichen Komponenten des bei 475° erhaltenen Rückstandes sind hier nach für sich bei dieser Temperatur beide schon wasserfrei. Zur Erklärung des noch vorhandenen Wassergehaltes ist man somit genötigt, eine Doppelverbindung zwischen beiden anzunehmen. Aus dem Versuch 1 geht unzweideutig hervor, daß dies nur ein Magnesiumchlorhydrat der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder halbiert $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ sein kann. Bei Versuch 2 ist neben dieser Verbindung noch wasserfreies MgCl_2 als zweite Phase vorhanden. Eine weitere Frage ist die, ob neben diesen beiden auch gleichzeitig noch MgO als feste Phase bei 475° beständig sein kann. Um dies zu prüfen, wurde zu einer MgCl_2 -Lösung von bekanntem Gehalt etwas weniger als 1 Mol Magnesiumhydrat zugegeben und das Gemisch wieder auf 475° er-

hitzt. Im Rückstande verblieben 62.6 % MgCl_2 , 25.7 % MgO und 11.7 % H_2O . Diese Zusammensetzung entspricht wieder einer Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ neben noch etwas MgCl_2 . Es war also trotz des von Anfang an zugesetzten Hydroxyds die Zersetzung nicht über das Chlorhydrat hinausgegangen, woraus zu folgern ist, daß bei 475° neben HCl sich kein MgO im Gleichgewicht befinden kann. Dies folgt auch aus der Phasenregel. Da zwei Bestandteile vorhanden sind, MgCl_2 und H_2O , ferner drei Phasen, die Gasphase und die beiden festen MgCl_2 und $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, so besteht nur eine Freiheit. Nimmt man aber noch eine vierte Phase MgO an, so existiert gar keine Freiheit mehr. Mithin kann MgO nur bei einer einzigen Temperatur neben $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ im Gleichgewicht beständig sein. Dies ist die Zersetzungstemperatur des Chlorhydrats.

Gleiche Versuche wurden noch bei anderen Temperaturen angestellt. Die Resultate sind:

Temp. in °	Rückstand in %:		
	MgCl_2	MgO	H_2O
250	78.2	5.1	16.7
300	72.9	17.6	9.5
350	77.7	15.0	7.3
400	64.3	24.1	11.6
600	44.8	54.4	0.8

Die bei 400 und 350° erhaltenen Rückstände zeigen eine gleiche Zusammensetzung wie der eben untersuchte. Auch ihr Wassergehalt entspricht der Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ neben wasserfreiem MgCl_2 . Bei 300° ist jedoch ein größerer Wassergehalt vorhanden. Da er aber keiner einfachen molekularen Verbindung entspricht, so lassen sich von hier ab keine bestimmten Schlüsse mehr auf die Zusammensetzung der Rückstände ziehen. Bei 600° hat sich das Chlorhydrat bereits zersetzt. Um die Zersetzungstemperatur desselben genauer zu bestimmen, wurde von 475° anfangend die Temperatur von Versuch zu Versuch gesteigert bis ein Rückstand erhalten wurde, der weniger als 1 Mol Wasser, berechnet auf das vorhandene MgO enthält. Es ergab sich, daß die gesuchte Temperatur zwischen 500 und 510° liegt. Innerhalb des untersuchten Gebietes lassen sich nun zwei Reaktionsgleichungen aufstellen. Zwischen ungefähr 350—505° besteht das Gleichgewicht:

oberhalb 505° dagegen das Gleichgewicht:

Die zugehörigen Konstanten lauten dann für (1) $k = \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$ für (2) $k = \frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$. Die eben entwickelten Verhältnisse gelten nur für die Gleichgewichtslage.

Durch einen Überschuss von Wasserdampf kann man natürlich auch unterhalb von 505° die Zersetzung weiter als bis zum Chlorhydrat treiben. Besonders interessant würde sich dabei die Frage gestalten, ob eine vollständige Zersetzung schon bei 300° ausführbar wäre. Denn da, wie oben gezeigt wurde, diese Temperatur noch in das Beständigkeitsgebiet des Magnesiumhydrats gehört, so müßte hier schließlich eine Zersetzung in HCl und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nach der Gleichung:

stattfinden. Es zeigte sich nun, daß das Chlorhydrat bei 300° gegen Wasserdampf verhältnismäßig sehr beständig ist, so daß praktisch die Reaktion über diese Verbindung nicht hinausgeht. Immerhin gibt dieselbe etwas Salzsäure ab. Ein Versuch, bei dem etwa 10 Stunden lang ein kräftiger Strom überhitzten Wasserdampf über auf 300° erhitztes Chlorhydrat geleitet wurde, ergab einen Rückstand von 51.6% MgCl_2 , 33.6% MgO und 14.8% H_2O . Diese Zusammensetzung entspricht etwa 0.5 Mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ neben 1 Mol $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, so daß, wenn auch sehr schwer, obige Reaktion doch in der Tat zu verwirklichen ist. Oberhalb 300° aber zersetzt sich, wie schon erwähnt, das Chlorhydrat vollständig in überschüssigem Wasserdampf. Hier bleibt MgO zurück und es fragt sich, wie diese Reaktion aufzufassen ist. Würde einfach die Reaktion $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} = \text{MgO} + \text{HCl}$ stattfinden, so wäre dies lediglich eine Dissoziation, wobei der übergeleitete Wasserdampf nur die Rolle eines indifferenten, an der Reaktion nicht beteiligten Gases spielen würde. Dann müßte aber auch jedes andere indifferente Gas die gleiche Wirkung ausüben. Bis zu einem gewissen Grade ist dies wirklich der Fall. Es wurden Versuche durch Überleiten von Stickstoff angestellt. Bei 300° zeigte sich keine Veränderung. Bei höherer Temperatur dagegen ging Salzsäure aber auch Wasser weg. Es wurden beispielsweise ausgehend von einer Substanz der Zusammensetzung 62.2% MgCl_2 , 25.9% MgO , 11.9% H_2O folgende Rückstände erhalten:

Temp. in °	Rückstand in %:		
	MgCl ₂	MgO	H ₂ O
400	58.7	40.0	1.3
500	43.2	56.8	—

Beim ersten Versuche war somit HCl und H₂O im Verhältnis von 2.6 : 1 Volumproz. und im zweiten im Verhältnis 1.9 : 1 Volumproz. entwichen. Der Weggang von Wasser zeigt, daß die Zersetzung nicht durch die oben aufgestellte Gleichung ausgedrückt werden kann. Man muß vielmehr folgende Annahme machen: Es wirken zuerst 2 Mole Chlorhydrat auf einander ein unter Bildung von MgO, MgCl₂ und H₂O nach: $2\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} = \text{MgO} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ein Teil des gebildeten Wassers wirkt jetzt wieder auf MgCl₂ ein nach: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$ usw. bis schließlich ein wasserfreies Gemenge von MgCl₂ und MgO zurückbleibt.

Zur Bestimmung des bei den verschiedenen Temperaturen mit den festen Phasen im Gleichgewicht befindlichen Verhältnisses von HCl und H₂O wurde eine ähnliche Versuchsanordnung wie bei den

Fig. 2.

früher beschriebenen Versuchen mit Sauerstoff gewählt. Zwei Punkten war hier jedoch besonderes Augenmerk zu schenken. Es mußte erstens jede Kondensation von Wasserdampf in den aus dem Ofen ragenden Teilen der Porzellankapillaren vermieden werden und zweitens war zur Verhinderung von Chlorbildung die Anwesenheit von Luft im Reaktionsraum vollständig auszuschließen. Letzteres ließ sich durch folgende Arbeitsweise erreichen. Es wurde etwas konz. MgCl₂-Lösung in das Porzellangefäß gesaugt und nun der Ofen angeheizt. Sobald die Temperatur so hoch gestiegen war, daß aus beiden Kapillaren reichliche Mengen von HCl und H₂O entwichen, wurde die eine Kapillare durch einen gut schließenden Glas-

stopfen verschlossen. An die andere Kapillare „a“ (Fig. 2) wurde bei den Versuchen über 300° ein mit einem seitlichen Stutzen versehenes Kölbchen angeschlossen, in dem Salzsäure während des ganzen Versuches im Sieden erhalten wurde. Der Zweck dieser Anordnung ist ohne weiteres ersichtlich. Es herrschte so im Reaktionsraum stets Atmosphärendruck, dessen Regulierung lediglich durch Aus- oder Eintritt der zum Gleichgewicht nötigen Gase HCl und H₂O bewirkt wurde, während die Diffusion von Luft vermieden war. Nach Beendigung eines Versuches wurde das Kölbchen entfernt, ein Teil des HCl, H₂O-Gemisches durch einen Strom trockenen Stickstoffs in einen GEISSLERSchen Kaliapparat übergeführt. Aus der Gewichtszunahme dieses Apparates erhielt man zunächst die Gesamtmenge und aus dieser durch Titration der vorhandenen Salzsäure die einzelnen Mengen an HCl und H₂O. Es wurden zunächst Versuche zwischen 350 und 700° ausgeführt. Da die Gleichgewichtslage von beiden Seiten geprüft werden sollte, war bei den Versuchen bis zu 500° folgendermaßen zu verfahren: Einmal wurde das beim Verdampfen einer MgCl₂-Lösung schliesslich zurückbleibende Gasgemisch untersucht (Versuch 1). Bei den entsprechenden Gegenversuchen wurde dann HCl-Gas über den Rückstand von 1 geleitet, nachdem über denselben noch einige Zeit bei 300° Wasserdampf geblasen worden war (Versuch 2). Versuche bei höherer Temperatur wurden jedoch nur von einer Seite und zwar von MgCl₂ ausgehend ausgeführt, da es bei den Gegenversuchen trotz größter Sorgfalt nicht gelang, ein vollständig chlorfreies Gasgemenge zu erhalten.

Die erhaltenen Resultate sind:

Temp. in °		HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
350	I	69.7	30.3
		68.2	31.8
	II	70.2	29.8
		69.5	30.5
	Im Mittel:	69.4	30.6
400	I	62.1	37.9
		61.7	38.3
	II	62.8	37.2
		62.0	38.0
	Im Mittel:	62.15	37.85

Temp. in °		HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
500	I	48.8	51.2
		49.2	50.8
	II	51.9	48.1
		51.0	49.0
	Im Mittel:	50.2	49.8
530		53.7	46.3
600		74.0	26.0
		76.2	23.8
	Im Mittel:	75.1	24.9
700		91.1	8.9
		89.3	10.7
	Im Mittel:	90.2	9.8

Schließlich wurden auch noch einige Versuche bei niedrigerer Temperatur ausgeführt. Bei allen wurde von MgCl_2 ausgegangen. Zwar bieten die erhaltenen Zahlen wenig Interesse, da es nicht gewährleistet ist, ob sie einer wirklichen Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen, doch mögen sie der Vollständigkeit halber mitgeteilt werden. Bei den Versuchen unter 250° wurde das Porzellangefäß durch ein Glasgefäß, das die gleiche Gestalt, aber einen größeren Inhalt, etwa 500 ccm, besaß, ersetzt. Die Erhitzung dieses Gefäßes erfolgte durch einen doppelwandigen Metallmantel, der durch geeignete Siedesubstanzen auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Temp. in °	HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
183	0.8	99.2
200	1.7	98.3
213	7.9	92.1
250	21.0	79.0
300	68.5	33.5

In der folgenden Figur 3 sind sämtliche Resultate graphisch aufgezeichnet. Die gestrichelte Linie verbindet die Punkte, deren Gleichgewichtslage fraglich ist. Das starke Anwachsen der HCl-Konzentration zwischen 200 und 300° ist jedenfalls auf Rechnung der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit zu setzen. Die von 350° an ausgezogene Linie entspricht der Gleichgewichtslage. Es ist bemerkenswert, daß die Salzsäurekonzentration von dieser Temperatur ab bis gegen 500° wieder abnimmt. Nach den früheren Entwicklungen liegt hier das Gleichgewicht:

mit der Konstante

$$k = \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

vor. Aus dem Kleinerwerden dieser Konstante mit steigender Temperatur folgt, daß die Wärmetönung der nach rechts verlaufenden

Fig. 3.

Reaktion positiv sein muß. Zur Berechnung derselben mögen die

Konstanten von 400 und 500° benutzt werden. $k_{400} = \frac{62.15}{37.85} = 1.64$,

$k_{500} = \frac{50.2}{49.8} = 1.01$, folglich:

$$q_{450^\circ} = - \frac{4.6 (\log 1.01 - \log 1.64) \cdot 773 \cdot 673}{100} = + 5100 \text{ cal.}$$

Der Eintritt des zweiten Gleichgewichtes $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2\text{HCl}$ macht sich durch einen scharfen Knick in der Gleichgewichtslinie bemerkbar. Da von hier ab die Konzentration der Salzsäure mit steigender Temperatur zunimmt, muß die Wärmetönung der nach rechts verlaufenden Reaktion negativ sein. Die

Rechnung ergibt für 650°: $k_{600^\circ} = \frac{(75.1)^2}{24.9} = 226.5$, $k_{700^\circ} = \frac{(90.2)^2}{9.8} = 830.2$, folglich:

$$q_{650^\circ} = - \frac{4.6 (\log 830.2 - \log 226.5) \cdot 973 \cdot 873}{100} = - 22000 \text{ cal.}$$

Aus den kalorimetrischen Daten erhält man für $q_{(p)}$:

und hieraus für $q_{(v)}$: $- 20700 + 2T$ oder rund $- 20100 \text{ cal.}$ Die Daten für die Molarwärme der festen Stoffe sind schon früher gegeben worden. Die Molarwärme des Wasserdampfes hängt nach MALLARD und LE CHATELIER¹ gemäß der Formel $c_v = 5.78 + 0.00287 t$ von der Temperatur ab. Für Salzsäure aber kann man, da nach den eben genannten Autoren die Molarwärme derselben stets ähnlich der des Wasserstoffs bleibt, wieder die für alle permanenten Gase gültige Formel $c_v = 4.76 + 0.00122 t$ benutzen. Es ist somit

$$\frac{dq}{dt} = \Sigma c = 18.5 + 7.65 - (9.76 + 11.1) = + 5.29,$$

folglich: $q_{650^\circ} = - 20100 + 5.29 \times 632 = - 17000 \text{ cal.}$ Diese Zahl kann natürlich nur den Wert einer Überschlagsrechnung beanspruchen. Immerhin geht aus ihr hervor, daß der oben aus den Konstanten berechnete Wert von $- 22000 \text{ cal.}$ zu hoch ausgefallen ist. Ich bin geneigt, diesen übrigens nicht sehr erheblichen Fehler auf Rechnung der Ungenauigkeit zu setzen, die einer Differenzbestimmung von wenig Wasser neben verhältnismäßig viel Salzsäure notwendigerweise anhaften muß.

Im Hinblick auf die stark endotherme Reaktion $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ hatte es bisher etwas Befremdendes, daß Chlormagnesium schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur leicht Salzsäure abspaltet². Auf Grund der vorliegenden Untersuchung hat man die Erklärung hierfür darin zu suchen, daß der endothermen Endreaktion exotherme Reaktionen vorausgehen, bei denen gleichfalls Salzsäure frei wird. Wenn nun die Technik, wie

¹ NERNST, Theoret. Chemie, S. 48.

² Vergl. FISCHER, „Zur Kenntnis der Wärmeausnutzung in d. chemischen Industrie“. *Zeitschr. angew. Chem.* 1888, 549.

beispielsweise im WELDON-PÉCHINEY-Verfahren, gleich von Anfang an Oxyd zu dem Chlorid zumischt, so verhindert sie zwar den Eintritt dieser exothermen Reaktionen. Sie erreicht aber, abgesehen davon, daß das feste Oxychlorid der praktischen Handhabung weniger Schwierigkeiten entgegenstellt als flüssiges Chlorid, noch den Erfolg, daß sie das Gemisch zunächst ohne großen Salzsäureverlust ziemlich weit entwässern und dann bei höherer Temperatur eine konzentriertere Säure herstellen kann. Am zweckmäßigsten würde man dabei so verfahren, daß man ein Gemisch, welches etwas mehr als 1 Mol Oxyd auf 1 Mol Chlorid enthält, zuerst bei 300° entwässert. Hierauf müßte die zerkleinerte Masse, ohne Wasserdampf überzuleiten möglichst schnell in einer Muffel auf etwa 700° erhitzt werden. Zum Schlusse wären dann bei derselben Temperatur die letzten Reste von Chlorid durch wenig Wasserdampf zu zersetzen. Ob sich allerdings diese gesonderten Operationen praktisch durchführen lassen, kann hier nicht untersucht werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Gleichgewichtslage der Reaktion $\text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{Cl}_2$ ermittelt. Bei Temperaturen von 550° an war das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen. Die aus zwei Konstanten berechnete Wärmetönung wurde im Einklang gefunden mit dem Werte, der sich aus den kalorimetrischen Daten ermitteln liefs. Es war so möglich, die Reaktionsisothermen auch für diejenigen Temperaturen rechnerisch zu bestimmen, bei denen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen das Gleichgewicht experimentell nicht zu erreichen war.

2. Es wurde die Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium zwischen 350—700° genauer untersucht. Zwischen etwa 350 bis 505° stellt sich ein Gleichgewicht $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$ ein, dessen Reaktionsisothermen mit steigender Temperatur kleiner werden. Die Hälfte der Salzsäure spaltet sich also bei der Chlormagnesiumzersetzung exotherm ab. Dies liefert die Erklärung dafür, daß diese Abspaltung schon bei niedriger Temperatur vor sich geht. Zwischen 500—510° liegt die Zersetzungstemperatur des Chlorhydrats $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$. Oberhalb dieser Temperatur stellt sich das Gleichgewicht $\text{MgCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

MgO + 2HCl ein, dessen Reaktionsisothermen nun auch gemäß der endothermen Wärmetönung der nach rechts verlaufenden Reaktion mit steigender Temperatur größer werden.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Prof. DIEFFENBACH ausgeführt, dem ich für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Darmstadt, Chem.-techn. u. elektroch. Institut d. techn. Hochschule, Mai 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1906.