

12. Zur Thermodynamik der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle und Calciumcarbid

von B. Mauderli, E. Moser und W. D. Treadwell.

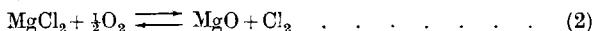
(20. XII. 43)

Unlängst wurde in Gemeinschaft mit *E. Moser* und *W. Hemmeler*¹⁾ über die thermische Magnesiumgewinnung aus dem Oxyd berichtet, wobei die Reduktion mit Kohle, Calciumcarbid, Ferrosilicium und Siliciumcarbid ausgeführt wurde. Im Folgenden soll die Thermodynamik der Reduktion des Magnesiumoxyds mit Kohle und Calciumcarbid behandelt werden, um einen übersichtlichen Vergleich der beiden Reduktionsmittel zu gewinnen.

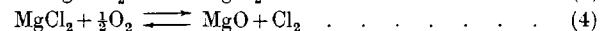
Das Gleichgewicht:



ist über ein weites Temperaturgebiet gut bekannt. Aus der Bildungsenergie und den Wärmeinhalten der Reaktionsteilnehmer konnte die freie Bildungsenergie des Magnesiumoxyds nach dem dritten Hauptsatz berechnet werden²⁾. Andererseits liegen Messungen über die Magnesiumchlorid-Kette vor³⁾. Durch Kombination mit dem *Moldenhauer*-Gleichgewicht⁴⁾



erhält man:



Die Magnesiumchlorid-Kette ist im Temperaturbereich von 700° K bis 924° K, das *Moldenhauer*-Gleichgewicht im Bereich von 800° K bis 1000° K gemessen worden. Der Anschluss an die Gleichgewichtswerte aus den thermischen Daten für das Temperaturgebiet von 1000—2000° K ist ausreichend. Wir dürfen daher den früher abgeleiteten linearen Ausdruck der freien Energie:

$$E(\text{Mg}, \text{O}) = 3,318 - 0,747 \times 10^{-3} T \quad (800-1000^\circ\text{K}) \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

für das Magnesiumoxyd-Gleichgewicht nach (5) im Bereich von 1000—2000° K beibehalten.

Bei der Reduktion des Magnesiumoxyds mit Kohle liegen die Gleichgewichtstemperaturen weit über den zugehörigen Sättigungstemperaturen des auftretenden Magnesiumdampfes, so dass die freie Energie der Reaktion durch:

$$A = -RT \ln p_{\text{Mg}} \cdot p_{\text{CO}} = -RT \ln p_{\text{CO}}^2 \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

¹⁾ Helv. 26, 398 (1943).

³⁾ Helv. 22, 433, 1341 (1939).

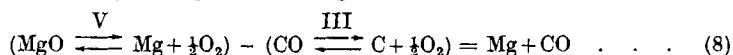
²⁾ Helv. 19, 1256 (1936).

⁴⁾ Helv. 19, 1262 (1936).

gemessen wird, wenn von einer kohlenoxydfreien Atmosphäre aus gegangen wurde.

Die A-Werte beziehen sich auf den Normaldruck von 1 Atm. Wenn nun die Reduktion bei verminderter Druck ausgeführt wird, so vermindert sich dadurch die Reduktionsarbeit um den Energiebetrag, welcher von den Reaktionsgasen zwischen 1 Atm. und dem gewählten Partialdruck der Reaktionsgase gewinnbar ist.

Stellen wir nun die Reaktionsenergie von Gleichung (1) als die Differenz der Bildungsenergie von Magnesium und Kohlenoxyd dar:



indem wir die bekannte Bildungsenergie der Klammerausdrücke voneinander abziehen, so erhalten wir die freie Energie, ΔA , welche der Kohlenoxydbildung noch zugefügt werden müsste, um das Magnesiumoxyd zum Metalldampf von 1 Atm. reduzieren zu können.

Da die Reduktionskraft der Kohle mit der Temperatur zunimmt, während die Bindefestigkeit des Sauerstoffs im Magnesiumoxyd mit steigender Temperatur abnimmt, wird die zusätzlich nötige Energie für die Reduktion des Magnesioxyds mit steigender Temperatur rasch kleiner, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Etwa bei 2200°K wäre Magnesiumdampf und Kohlenoxyd von je 1 Atm. mit einem Gemisch von Magnesioxyd und Kohle im Gleichgewicht.

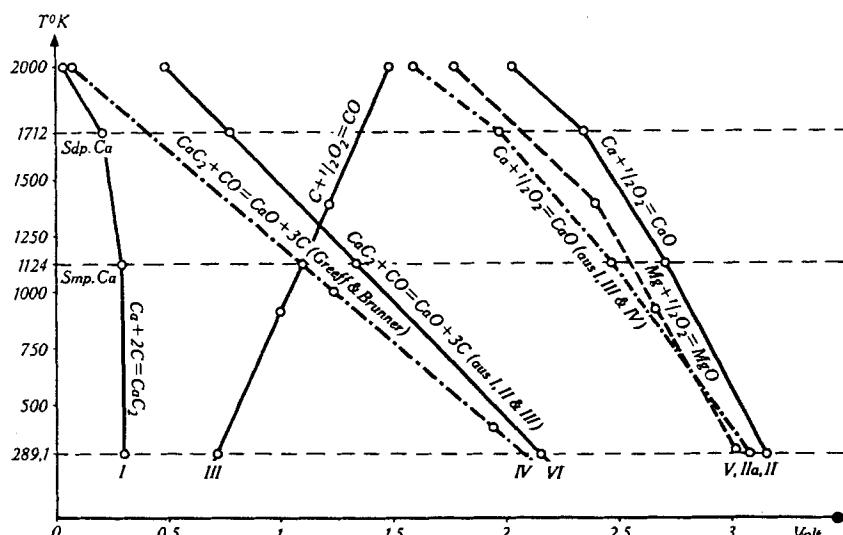


Fig. 1.

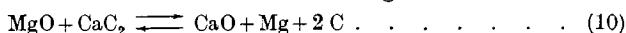
Bei tieferen Temperaturen kann der zur Reduktion noch fehlende Energiebetrag durch eine entsprechende Druckentlastung von je 1 Atm. auf $P_{CO} = P_{Mg}$ geleistet werden. Aus dem Abstand ΔE von

zwei Punkten gleicher Temperatur auf den Linien V und III in Fig. 1 berechnet sich der Partialdruck des Kohlenoxyds resp. Magnesiumdampfes, unter welchem die Reduktion bei der gewählten Temperatur erfolgen kann, wie folgt:

$$P_{CO} = P_{1, Mg} (\text{Atm.}) = e^{-\frac{\Delta E_1 \times 46150}{2RT}} \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

Die Energiedifferenz ΔE ist hierbei in Volt, die Gaskonstante $R = 1,986 \text{ cal}$ eingesetzt. Die grosse Druckabhängigkeit der Magnesiumoxydreaktion mit Kohle wird durch Gleichung (9) in Verbindung mit den Werten von ΔE (V, III)_T auf Fig. 1 sehr deutlich zum Ausdruck gebracht.

Merklich leichter als mit Kohle gelingt die Reduktion des Magnesiumoxyds mit Calciumcarbid nach der Gleichung:



Da die Bildungsenergie des Magnesiums nach den obigen Ausführungen gut bekannt ist und in ähnlicher Weise auch die freie Bildungsenergie des Calciums berechnet werden kann, wird Gleichung (10) zweckmäßig zur Bestimmung der Bildungsenergie von Calciumcarbid aus Kalk und Kohle mit thermischen Daten verwendet. Wir wollen jedoch zunächst versuchen, die Frage nach der Reduzierbarkeit des Magnesiumoxyds im Sinne der Gleichung (10) zu beantworten.

Die direkte Bestimmung der Bildungswärme von Calciumcarbid aus den Elementen lässt sich wegen zu langsamer Reaktion nicht durchführen.

Ruff und *Josephy*¹⁾ haben deshalb die Lösungswärme von Carbid in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ermittelt. Mit Benützung der von *Guntz* und *Benoit*²⁾ bestimmten Lösungswärme von Calcium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und der Bildungswärme von Acetylen von *Mixter*³⁾ konnte nun die Bildungswärme des Calciumcarbids aus den Elementen durch Kombination der genannten Wärmedaten ermittelt werden.

Für die Lösungswärme des Calciums in verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhielten *Guntz* und *Benoit* mit 99,8-proz. Metall 129,8 Kcal. Die Bildungswärme des Acetylens von *Mixter* im Betrage von 55,88 Kcal ist um weniger als 1 Kcal unsicher.

Aus diesen Daten finden *Ruff* und *Josephy* die Bildungswärme von Calciumcarbid bezogen auf Graphit zu 14,1 Kcal. Der ältere, auf Diamant bezogene Wert von *de Forcrand*⁴⁾, der mit den Verbesserungen von *Guntz* und *Basset*⁵⁾ 13,15 Kcal betrug, ist durch den höheren Wert von *Ruff* und *Josephy* zu ersetzen.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 153, 17 (1926).

³⁾ Am. J. Sci. [4], 22, 13 (1906).

²⁾ C. r. 176, 219 (1923).

⁴⁾ C. r. 120, 682 (1895).

⁵⁾ J. chim. phys. 4, 1 (1906); C. r. 140, 836 (1905).

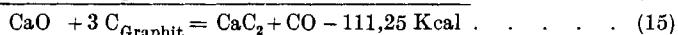
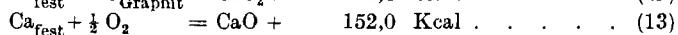
Die Bildungswärme des Calciumoxyds aus den Elementen ist übereinstimmend von verschiedenen Autoren bestimmt worden. *Guntz* und *Basset*¹⁾ erhielten 151,9 Kcal, *Guntz* und *Benoit*²⁾ 152,1 Kcal. Wir rechnen mit dem Mittelwert von 152,0 Kcal.

Für die Bildungswärme des Kohlenoxyds aus Graphit und Sauerstoff gibt *Chipman*³⁾ die Formel:

$$U = 27,070 - 0,00205 \times T + 2,25 \times 10^{-8} \times T^2 - 4,0 \times 10^{-10} \times T^3 \dots \quad (11)$$

Nach *Chipman's* Gleichung resultiert für 25° C eine Bildungswärme des Kohlenoxyds von 26,65 Kcal. Dieser Wert wird auch von *Rossini*⁴⁾ angegeben.

Für die Bildungswärme des Calciumcarbids aus Calciumoxyd und Kohle ergibt sich dann eine Endothermie von 111,25 Kcal, gemäss der folgenden Bilanz:



Die so erhaltene Endothermie der Bildung des Calciumcarbids nach Gleichung (15) scheint auch zu den Kohlenoxyddrucken zu passen, welche *Brunner*⁵⁾ und *Greeff*⁶⁾ bei der technischen Carbidbildung gemessen haben. Diese Druckwerte lassen sich durch die Gleichung:

$$\log p_{\text{CO}} (\text{Atm.}) = - \frac{24328}{T} + 11,84 \dots \quad (16)$$

darstellen. Die zugehörige Wärmetönung entspricht dem A-Wert für ~ 0° K, also:

$$Q = 4,573 \times 24328 \times 10^{-3} = 111,25 \text{ Kcal} \dots \quad (16a)$$

und stimmt somit zufällig mit dem oben zitierten calorischen Wert überein. Da die beobachteten Kohlenoxyddrucke sich zum Teil auf geschmolzenes Carbid beziehen, sollte beim Schmelzpunkt ein Knick in der Tensionskurve auftreten. Die Genauigkeit der vorhandenen Tensionsdaten reicht indessen noch nicht aus, um den Knick zu erkennen.

Der Einfluss der Sättigung des Calciumcarbids mit Calciumoxyd auf die Bildungsenergie liesse sich vielleicht durch weitere genaue Messung der Kohlenoxyddrucke ermitteln. Nach *Flusin* und *Aall*⁷⁾ zeigt das System CaC₂ + CaO ein erstes Eutektikum bei 1750° C mit einer flüssigen Phase von 68 % Carbid. Ein zweites Eutektikum wurde bei 1800° C beobachtet, mit einer Carbidschmelze

¹⁾ J. chim. phys. **4**, 1 (1906). ²⁾ C. r. **176**, 219 (1923).

³⁾ Ind. engin. Chem. **24**, 1013 (1932).

⁴⁾ Bur. Standard, J. Res. **6**, 46 (1931).

⁵⁾ Z. El. Ch. **38**, 62 (1932). ⁶⁾ Diss. Hannover (1912).

⁷⁾ C. r. **201**, 451 (1935).

von 35,6 %. Dazwischen liegt ein Dystektikum mit einem Carbidgehalt von 53,8 %.

Der Schmelzpunkt von Carbid kann durch Verunreinigungen von Tonerde, Magnesiumoxyd und Kieselsäure herabgesetzt werden¹⁾. Aluminiumoxyd erniedrigt den Schmelzpunkt am stärksten (bis 160° bei 3% Al₂O₃), während der Einfluss von Siliciumdioxyd am geringsten ist.

Wir müssen indessen darauf verzichten, den Einfluss solcher Verunreinigungen auf den Kohlenoxyddruck des Systems abzuschätzen und müssen uns mit der folgenden Betrachtung über Gleichung (16a) begnügen.

Aus der Bilanz der Bildungsenergien nach Gleichung (12), (13) und (14) lässt sich die freie Energie der Carbidbildung nach



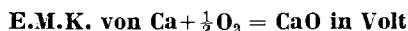
ermitteln und daraus die Kohlenoxyddrucke p'CO des Gleichgewichtes berechnen. Auf diese Weise erhält man

$$\log p'_{\text{CO}} = - \frac{24310}{T} + 9,58 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (16b)$$

Diese Gleichung zeigt gegenüber dem Ansatz nach den beobachteten Drucken von *Greeff* und von *Brunner* eine merkliche Abweichung. In Fig. 1 sind die entsprechenden Energiegeraden Nr. IV und VI eingezeichnet. Die bestehenden Abweichungen dürften z. T. auf Unterschiede in der Natur der vorhandenen Bodenkörper zurückzuführen sein.

Mit den von uns angenommenen Bildungsenergien der Oxyde des Calciums und Magnesiums gemäß den Geraden Nr. II und V in Fig. 1 steht die Carbidgleichung VI im Einklang. Würden wir dagegen mit der Geraden IV aus den Daten von *Greeff* und *Brunner* rechnen, so würde für Calciumoxyd eine geringere Zersetzungsspannung als für Magnesiumoxyd resultieren, gemäß Kurve IIa in Fig. 1, was mit den vorhandenen Wärmetönungen und Zersetzungswerten nicht vereinbar erscheint. Die Bildungsenergie des Calciumoxyds nach II muss als die richtige angesehen werden.

Die freie Bildungsenergie von Calciumcarbid aus den Elementen: Es besteht die Möglichkeit, die freie Bildungsenergie von reinem Calciumcarbid aus den Elementen mit Hilfe vorhandener Wärmedaten zu berechnen. *W. Hemmeler*²⁾ hat für die Bildungsenergie von Calciumoxyd aus den thermischen Daten die folgenden Gleichungen berechnet:



$$E = 2,768 - 0,523 \times 10^{-3} (T - 1000) \text{ von } 289,1 - 1124^\circ \text{K} \quad \dots \quad \dots \quad (17a)$$

$$E = 2,546 - 0,568 \times 10^{-3} (T - 1400) \text{ von } 1124 - 1712^\circ \text{K} \quad \dots \quad \dots \quad (17b)$$

$$E = 1,601 - 1,117 \times 10^{-3} (T - 2400) \text{ von } 1712 - 2400^\circ \text{K} \quad \dots \quad \dots \quad (17c)$$

¹⁾ C. r. 203, 1259 (1936); C. r. 204, 779 (1937).

²⁾ Diss. E.T.H. (1940).

Hierzu wurden die mittleren Molwärmen des Calciumoxyds von Gronow und Schwiete¹⁾ benutzt, die in Fig. 2 eingezeichnet sind.

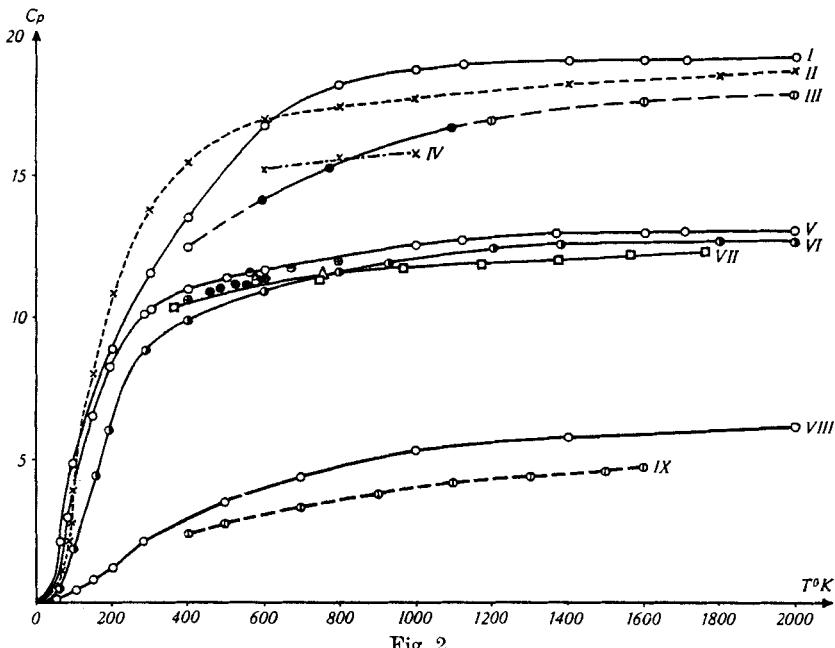


Fig. 2.

I = c_p von CaC_2 , geschätzt.

II = c_p von CaC_2 , berechnet mit $\beta\nu = 700$.

III = $\overline{c_p}$ von CaC_2 , aus der geschätzten Kurve berechnet.

Die ausgefüllten Punkte entsprechen den Messungen von Ruff und Josephy.

IV = $\overline{c_p}$ von CaC_2 , berechnet aus der Kurve mit $\beta\nu = 700$.

V = c_p von CaO , neu berechnet.

VI = c_p von MgO .

VII = $\overline{c_p}$ von CaO (Gronow und Schwiete).

VIII = c_p von Graphit.

IX = $\overline{c_p}$ von Graphit.

Einzelwerte, die nicht durch eine Kurve verbunden sind:

• = $\overline{c_p}$ von CaO (Kolossowski und Skoulski).

△ = $\overline{c_p}$ von CaO (Magnus).

◦ = c_p von CaO (Wartenberg und Witzel).

• = c_p von CaO (Tamaru, Siomi und Adati).

c_p = wahre Werte.

$\overline{c_p}$ = mittlere Werte.

Durch andere Autoren sind diese Daten speziell für das Gebiet von $400 - 800^\circ\text{K}$ bestätigt worden. Zur Kontrolle der daraus abgeleiteten wahren spez. Wärmem von W. Hemmeler hat B. Manderli

¹⁾ Z. anorg. Ch. 216, 110 (1933).

diese Werte durch graphische Differentiation neu bestimmt und dabei fast genau dieselben Werte erhalten. Die Abweichungen betragen bei 300°K $-0,01$, bei 500°K $-0,27$ und bei 1124°K $-0,03$ Einheiten von c_p . Diese Werte liegen etwas höher als die Messungen von *Tamaru*, *Siomi* und *Adati*¹⁾, werden aber durch zwei in Fig. 2 eingetragene Werte von *Wartenberg* und *Witzel*²⁾ gestützt.

Für den Kohlenstoff wurden die von *L. Terebesi*³⁾ berechneten Energiedaten des Graphits verwendet.

Zu einer Orientierung über den Wärmeinhalt und die Entropie des Calciumcarbids gelangten wir in folgender Weise: Aus dem Ansatz der Gleichung (17) durfte entnommen werden, dass der Temperaturanstieg von $c_p(\text{CaC}_2)$ ungefähr gleich dem Temperaturgradienten der spez. Wärmen von $2 c_p(\text{C}) + c_p(\text{Ca})$ sein muss. Ferner standen einige Werte der mittleren spez. Wärmen des Calciumcarbids von *Ruff* und *Josephy*⁴⁾ zur Verfügung. Es wurde nun durch Probieren eine Kurve der wahren spez. Wärmen c_p von Calciumcarbid gezeichnet, welche sich den genannten Daten möglichst gut anpasste. Der Vergleich mit den mittleren spez. Wärmen erfolgte durch graphische Integration.

Im Gebiete von $200\text{--}500^{\circ}\text{K}$ liessen sich die c_v -Werte des Calciumcarbids durch eine *Nernst-Lindemann*'sche Funktion⁵⁾ mit $\beta v = 902$ darstellen. Bei höheren Temperaturen jedoch entsprach die Kurve einem Verlauf mit abnehmenden βv -Werten. Zur Umrechnung auf c_p -Daten wurde das *Lindemann*'sche Zusatzglied $k \times T^{3/2}$ mit $k = 10^{-5}$ verwendet.

Aus dieser Kurve wurde, ebenfalls durch graphische Integration, die Entropie des Calciumcarbids ermittelt. Der für Zimmertemperatur geltende Wert von $S_{\text{CaC}_2} = 10,77$ konnte mit einer empirischen Beziehung nach *W. M. Latimer*⁶⁾ gestützt werden. Es hatte sich gezeigt, dass wenn man die Entropie analoger Verbindungen gegen den log des Molekulargewichtes aufträgt, die Werte auf einer Geraden liegen, wobei indessen die Geraden der einzelnen Stoffgruppen ihre charakteristische Neigung aufweisen⁷⁾. Indem wir nun das Calciumcarbid in die bekannte Entropiegerade der Erdalkalioxyde einreihten, erhielten wir für dessen Entropie bei Zimmertemperatur den Schätzungswert 10,3, welcher dem oben erhaltenen Wert von 10,77 aus den angenommenen spez. Wärmen recht nahe steht. Der Wärmeinhalt und die Entropiewerte des Calciumcarbids wurden nun mit unserer angenommenen c_p -Kurve der wahren spez. Wärme des Calcium-

¹⁾ Z. physikal. Ch. **57**, 463 (1931).

³⁾ Helv. **17**, 804 (1934).

²⁾ Z. El. Ch. **25**, 209 (1919).

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Vgl. *W. Nernst*, Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes (1912).

⁶⁾ Am. Soc. **43**, 818 (1921).

⁷⁾ Über eine eingehendere Betrachtung dieser Beziehung soll demnächst berichtet werden.

carbids nach dem graphischen Verfahren berechnet. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1.
Molwärmen, Wärmeinhalte und Entropien von Calciumcarbid
(Schätzungswerte)

T° K	c _p	H _T - H _{298,1}	S _T
289,1	11,27	0	10,77
298,1	11,47	102	11,34
400	13,55	1381	15,08
600	16,70	4429	21,13
800	18,16	7937	26,04
1000	18,74	11630	30,29
1124	18,90	13965	32,55
1200	18,92	15412	33,50
1400	18,97	19192	36,34
1600	19,04	22994	39,01
1712	19,07	25120	39,79
1800	19,10	26880	40,74

Damit sind nun alle nötigen Wärmedaten vorhanden, um die freie Bildungsenergie von:



unter Benützung der thermodynamischen Gleichung:

$$A_T = U_T - T \cdot \Sigma S \dots \dots \dots \dots \dots \quad (19)$$

zu berechnen.

Für die freie Bildungsenergie von Calciumcarbid aus den Elementen wurden so die folgenden Gleichungen erhalten:

E.M.K. von Ca + 2 C = CaC₂ in Volt

$$E = 0,296 - 0,599 \times 10^{-5} \times (T - 1124) \quad (289 - 1124^{\circ}\text{K}) \dots \dots \dots \quad (20)$$

$$E = 0,217 - 1,34 \times 10^{-4} \times (T - 1712) \quad (1124 - 1712^{\circ}\text{K}) \dots \dots \dots \quad (21)$$

$$E = 0,028 - 6,56 \times 10^{-4} \times (T - 2000) \quad (1712 - 2000^{\circ}\text{K}) \dots \dots \dots \quad (22)$$

Beim Schmelzpunkt des Calciums (1124° K) tritt ein kaum merkbarer, beim Siedepunkt (1712° K) ein deutlicher Knick in der Geraden auf.

Aus obigen Gleichungen erhält man für die Tension des Calciumdampfes über reinem Calciumcarbid:

$$\log p_{\text{Ca}} = \frac{-4504,9}{T} + 1,35 \quad (1124 - 1712^{\circ}\text{K}) \dots \dots \dots \quad (23)$$

$$\log p_{\text{Ca}} = \frac{-13523,07}{T} + 6,62 \quad (1712 - 2000^{\circ}\text{K}) \dots \dots \dots \quad (24)$$

In der folgenden Tabelle 2 sind einige Druckwerte nach Gleichung (23) und (24) und die entsprechenden Sättigungsdrucke des

Calciums zusammengestellt, die aus der Tensionskurve von *Hartmann* und *Schneider*¹⁾,

$$\log p \text{ (mm)} = -\frac{8830}{T} + 8,03 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (25)$$

welche für flüssiges Calcium von $1256 - 1553^{\circ}$ K gültig ist, berechnet worden sind.

Tabelle 2.
Dampftension von Calcium über reinem Calciumcarbid

T° K	p _{Ca} von CaC ₂	p _{Ca} von Ca
1000	0,765 mm	(0,158 mm)
1500	17,0	139,10 mm
1600	26,2	324,53 mm
1800	97,5	(1331,8 mm)
2000	548,9	(4121,0 mm)

Den Dissoziationsdruck von Calciumcarbid haben *Ruff* und *Foerster*²⁾ an einem Präparat mit 8 % Verunreinigungen ermittelt. Nach ihren Messungen betrug der Druck des Calciumdampfes p_{Ca} bei 1800° 1 mm, bei 2500° 760 mm. Im Gegensatz dazu glauben *Frank* und Mitarbeiter³⁾, bereits bei 1200° C eine Dissoziation des Calciumcarbids festgestellt zu haben, in Übereinstimmung mit *Brunner* und *Kuhne*⁴⁾, die angeben, dass sich beim Erhitzen von Calciumcarbid in einem geschlossenen Gefäß auf $800 - 1000^{\circ}$ C eine teilweise Spaltung in die Elemente feststellen lässt. Aus dem Vergleich der Beobachtungen von *Ruff* und *Foerster* mit den Daten von Tabelle 2 muss wohl geschlossen werden, dass die Dissoziation des Calciumcarbids in die Elemente starken Reaktionswiderständen begegnet.

B. Mauderli hat die thermische Dissoziation von Calciumcarbid mit kompakten Stücken in Mengen von 7,3–12,3 g bei $1600 - 1800^{\circ}$ C und ca. 1 mm Hg untersucht. Der Calciumdampf wurde hierbei auf einem ringförmigen, wasser durchflossenen Kühler an der oberen Mündung des Heizrohres kondensiert, während die Kohle in Form von homogenem weichem Graphit zurückblieb. Bei Übergießen mit Wasser konnte keine Acetylenentwicklung mehr festgestellt werden. Die Graphitausbeute bei diesen Versuchen betrug ca. 94 %, diejenige des Calciums war wesentlich kleiner, da es gewisse Schwierigkeiten bereitet, das Metall unter Vermeidung von Oxydation für die Analyse zu sammeln, trotzdem es auf dem Kühler in

¹⁾ Z. anorg. Ch. 108, 275 (1929).

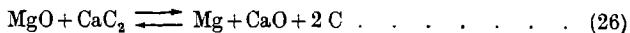
²⁾ Z. anorg. Ch. 131, 329 (1923).

³⁾ Z. anorg. Ch. 87, 129 (1914); C. r. 156, 620 (1913).

⁴⁾ Ch. Z. 37, 442 (1913).

Form eines glatten und dichten Belages erhalten wurde. Mit der Fortsetzung dieser Versuche sind wir beschäftigt.

Die Reduktion des Magnesiumoxyds mit Calciumcarbid nach der Gleichung



lässt sich nun durch algebraische Addition der freien Bildungsenergie der reagierenden Bestandteile ermitteln. Mit Benützung der Gleichungen (6), (17c) und (22) resp. der Kurven I, II und V von Fig. 1 erhält man in Analogie zu Gleichung (9) die Beziehung:

$$P_{2,\text{Mg}}(\text{Atm.}) = e^{-\frac{\Delta E_2 \times 46150}{RT}} \quad \dots \dots \dots \quad (27)$$

ΔE_1 bedeutet die entsprechende Energiedifferenz von Gleichung (14), gemäss dem horizontalen Abstand von zwei Punkten der Geraden III und V in Fig. 1. $P_{1,\text{Mg}}$ ist somit die Magnesiumtension, auf welche bei der Temperatur T verdünnt werden muss, um Reaktion (14) in Gang zu halten.

Durch Vergleich mit (9) erhält man:

$$\log P_{2,\text{Mg}} = \frac{-\Delta E_2 \times 46150}{4,573 \times T} \quad \dots \dots \dots \quad (27)$$

$$\log P_{1,\text{Mg}} = \frac{-\Delta E_1 \times 46150}{2 \times 4,573 \times T} \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

$$\log \frac{P_{2,\text{Mg}}}{P_{1,\text{Mg}}} = \left[-\Delta E_2 + \frac{\Delta E_1}{2} \right] \cdot \frac{46150}{4,573 \times T} \quad \dots \dots \dots \quad (28)$$

Gleichung (28) stellt das Verhältnis der Magnesiumdrucke dar, welches bei der Reduktion mit Kohle resp. Calciumcarbid und der gewählten Temperatur T erhalten wird. Daraus ergibt sich z. B. bei 1500°K $P_{2,\text{Mg}}/P_{1,\text{Mg}} = 1123,2$, bei 2000°K $P_{2}/P_1 = 75,54$, womit der Vergleich der Reduzierbarkeit des Magnesiumoxyds durch Calciumcarbid resp. Kohle in sehr anschaulicher Weise zum Ausdruck kommt. Wie man sieht, erweist sich das Calciumcarbid gegenüber der Kohle, insbesondere bei den tieferen Temperaturen, als das weit wirksamere Reduktionsmittel. Außerdem bietet das Calciumcarbid den grossen Vorteil, im Bereich der Reduktionstemperaturen zu sintern, wodurch ein guter Kontakt mit dem Magnesiumoxyd erzielt wird, was für den raschen Verlauf der Reduktion entscheidend wichtig ist.

Reaktionstechnisch besteht überdies bei Calciumcarbid der Vorteil, dass es von seinem Schmelzpunkt an (ca. 1800°C) einen weit besseren Kontakt mit dem Magnesiumoxyd vermittelt und damit einen schnelleren Verlauf der Reaktion begünstigt.

Reduktion von Magnesiumchlorid mit Calciumcarbid.

Über die Bildungsenergie von Calciumchlorid bei höheren Temperaturen scheinen noch keine genaueren Messungen vorzuliegen. *Devoto* und *Jeny*¹⁾ haben zwar einige Polarisationsmessungen an geschmolzenem Calciumchlorid durchgeführt, aus welchen aber eine um ca. 30 Kcal zu hohe Bildungswärme resultiert, so dass die freie Bildungsenergie besser aus thermischen Daten berechnet wird. Mit $U(CaCl_2) = 191$ Kcal; $S(CaCl_2)_{298} = 28,1$ Kcal, Schätzungs-wert mit Hilfe des weiter oben erwähnten Ansatzes nach *Latimer*; $S(Ca)_{298} = 9,95$ Kcal; $S(Cl)_{298} = 53,0$ erhält man mit Hilfe der thermodynamischen Gleichung:

$$A_T = U_T - TS_T$$

und den Temperaturkoeffizienten:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A_T - U_T}{T} \quad \dots \dots \dots \dots \quad (29)$$

für die Zersetzung des Calciumchlorids:

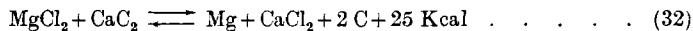
$$E_{\text{Volt}}(CaCl_2) = 3,913 - 0,756 \times 10^{-3} \times T \quad \dots \dots \dots \quad (30)$$

Der Temperaturkoeffizient wurde sehr ähnlich demjenigen der gut bekannten Chlor-Magnesiumkette erhalten, deren E.M.K. im Bereich von $800 - 1000^{\circ}\text{K}$ durch die Gleichung:

$$E_{\text{Volt}}(MgCl_2) = 3,318 - 0,747 \times 10^{-3} \times T \quad \dots \dots \dots \quad (31)$$

dargestellt wird.

Der thermochemischen Reaktion:



entspricht gemäss den Gleichungen (29), (20) und (28) die freie Energie:

$$E_{\text{Volt}}(30) = 0,292 - 0,30 \times 10^{-5} \times T \quad \dots \dots \dots \quad (33)$$

Danach muss sich Magnesiumchlorid mit Calciumcarbid sehr leicht zu Metall reduzieren lassen. In der Tat eignet sich die Reduktion nach Gleichung (32) zur Demonstration der Darstellung von Magnesium in einem schwer schmelzbaren Glasrohr. Bei tieferen Temperaturen wird zwar nach *Krauss*²⁾ ein Teil des Magnesiums in der Form der Carbide MgC_2 und Mg_2C_3 abgefangen. Nach *Franck*, *Bredig* und *Kinhsingkou*³⁾ zerfallen jedoch die Magnesiumcarbide im Bereich von $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ wieder in Magnesium und Kohlenstoff.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der vorhandenen Wärmedaten wird die freie Energie zur Reduktion von Magnesioxyd mit Kohle und Calciumcarbid berechnet.

¹⁾ G. 61, 305 (1931).

²⁾ D.R.P. 670 524, I. G. Farbenindustrie A. G. (1939).

³⁾ Z. anorg. Ch. 232, 111 (1937).

Es werden Versuche über die thermische Dissoziation von Calciumcarbid im Vakuum bei 1600 bis 1800° C mitgeteilt. Das Calcium wurde hierbei in kompakter Form auf einem Kühler kondensiert, während der Kohlenstoff in der Form von homogenem Graphit erhalten wurde.

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

13. Über das Thiophan-3-on

von P. Karrer und H. Sehmid.

(22. IX. 42.)

Während die dem Thiopyran entsprechenden Ketone schon längere Zeit bekannt sind und eine eingehendere Bearbeitung gefunden haben, ist über das Keton des Thiophans, das Thiophan-3-on (I), noch keine Arbeit veröffentlicht worden. Da dieser Verbindung im Hinblick auf die noch wenig bekannte Chemie des Thiophans einige Bedeutung zukommen kann, scheint es gerechtfertigt, über die Versuche, die zur Darstellung des Thiophan-3-ons führten, Näheres zu berichten.

Die Synthese dieses Stoffes haben wir auf zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Wegen ausgeführt.

Der Weg, den die erste Synthese nahm, ist durch die Formeln I—V gekennzeichnet. β -Jodpropionyl-chlorid (II), das aus β -Jodpropionsäure mittelst Thionylchlorid leicht erhalten werden kann, wurde mit absoluter ätherischer Diazomethanlösung behandelt, wobei zunächst das Diazoketon (III) erhalten worden ist. Dieses Zwischenprodukt wurde indessen bei den angewandten Versuchsbedingungen nicht isoliert, sondern gleich durch die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure in das α -Chlormethyl- β -jodäthyl-keton (IV) umgewandelt. Noch nicht zersetzes Diazoketon wurde dann noch nachträglich in das Chlorketon übergeführt. Das erhaltene Chlorketon, eine stechend riechende Verbindung, hat einen Zersetzungspunkt von 55° und ist wenig haltbar. Dieser Stoff ist der Umsetzung mit Natriumsulfid unterworfen worden. Um aussermolekulare Reaktionen möglichst auszuschliessen, haben wir diese Umsetzung in stark verdünnter Lösung vorgenommen. Das gebildete Thiophan-3-on wurde als Semicarbazone (V) vom Smp. 191—192° isoliert und dieses dann mittelst verdünnter Schwefelsäure in seine Komponenten gespalten.