

100. Zur Kenntnis der Carbide des Magnesiums.

Vorläufige Mitteilung

von F. Irmann und W. D. Treadwell.

(13. III. 47)

A. Perret und J. Rietmann berichteten kürzlich¹⁾ über interessante Versuche zur Darstellung von Magnesiumcarbid. Sie fanden, dass im Bereich von 800—1200° C keine Tendenz zur Bildung von Magnesiumcarbiden aus den Elementen besteht. Zur Erklärung der Bildung von Magnesiumcarbiden bei der Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und auch von Kohlenoxyd auf Magnesiumdämpfe, gemäss den Angaben der Literatur, nehmen die Autoren an, dass Magnesiumcarbid thermodynamisch unbeständig sind und nur durch die Einwirkung energiereicher Radikale von Kohlenwasserstoffen auf Magnesiumdämpfe intermediär auftreten. In ähnlicher Weise deuten sie auch die Bildung von Magnesiumcarbiden bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Magnesiumdämpfe²⁾.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur thermischen Darstellung der Erdalkalien durch Reduktion ihrer Oxyde mit Kohle sind wir ebenfalls der Frage nach dem Existenzbereich der Magnesiumcarbide begegnet. Da unsere Versuche, obgleich von andern Gesichtspunkten ausgehend, die Auffassung von Perret und Rietmann über die Bildungstendenz der Magnesiumcarbide zu bestätigen scheinen, möchten wir hier jetzt schon vorläufig über unsere noch in Gang befindlichen Versuche berichten.

J. Novak³⁾ hatte bereits bei der Einwirkung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen auf Magnesium Reaktionsprodukte erhalten, die bei der Zersetzung mit Säure Gemische von Äthin und Propin lieferten, woraus auf das Vorhandensein von MgC_2 und Mg_2C_3 geschlossen wurde.

Zur Nachprüfung dieser Angaben haben wir Äthin und Pentan im Temperaturbereich von 430—800° C über Magnesiumpulver geleitet und die aus den erhaltenen carbidischen Produkten durch Säurezersetzung gewonnenen Kohlenwasserstoffe mittels Desorption von Aktivkohle getrennt und bestimmt.

Bei der Einwirkung des Äthins auf das Magnesium konnten Reaktionsprodukte von stahlblauer bis schwarzer Farbe erhalten werden. Mit Pentan wurden graue bis schwarze Produkte erhalten, die weniger spröde waren als die mit Äthin gebildeten.

In der folgenden Tabelle sind die bei der Carburierung mit Äthin gewählten Versuchsbedingungen nebst dem Gehalt der Reaktionsprodukte an MgC_2 , Mg_2C_3 und Kohle aufgeführt.

¹⁾ Helv. **30**, 218 (1947).

²⁾ Siehe z. B. Helv. **17**, 1382 (1934); **26**, 412 (1943).

³⁾ B. **42**, 4209 (1909); Z. physikal. Ch. [A] **73**, 513 (1910).

Temperatur ° C	Versuchs- dauer Std.	Zusammensetzung %		
		MgC ₂	Mg ₂ C ₃	C
430	5	14	—	23
450	4	33	—	39
510	7	26	4	
580	5	20		46
620	5	17		51
700	7	—	8	58

Der Gehalt an Carbiden wurde aus der Menge der gefundenen Kohlenwasserstoffe berechnet. Danach weist das MgC₂ ein Maximum der Bildungsmöglichkeit im Bereich von 450—500° C auf, worauf bereits *Novak* hingewiesen hat. Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Anteil des MgC₂ ziemlich rasch ab und kleinere Mengen von Mg₂C₃ treten auf. Mit steigender Temperatur nimmt auch der Gehalt an freiem Kohlenstoff zu. Wegen der starken Zersetzung des Äthins bei den höheren Temperaturen eigneten sich diese Versuche nicht, um die obere Temperaturgrenze für die Bildungsmöglichkeit des Mg₂C₃ zu bestimmen.

Mit Pentan erhielten wir von 520° C an hellgraue Carburierungsprodukte. Bei höheren Temperaturen entstanden dunkler gefärbte Produkte, die mit geschmolzenen Magnesiumkügelchen durchsetzt waren. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen angegeben, bei denen die Bildung dieser Carbide erfolgte, und die aus der Analyse der Gase berechnete Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Der im angewandten Magnesiumpulver bereits enthaltene, ziemlich beträchtliche Gehalt an Magnesiumoxyd ist hierbei nicht aufgeführt. Der beim Auflösen des Produktes entstehende Kohlenwasserstoff wurde durch die Quecksilberverbindung Hg(C₃H₃)₂ (Smp. kor. 202,5—203,5° C) identifiziert.

Temperatur ° C	Versuchs- dauer Std.	Zusammensetzung %			
		MgC ₂	Mg ₂ C ₃	Mg	C
530	4	—	2	64	—
580	4½	—	24	42	13
630	6½	—	46	5	8
670	5	—	23	40	8
700	5½	—	23	6	69
800	3½	—	29	5	55

Diese Versuche zeigen ein Optimum für die Bildung des Mg₂C₃ bei ca. 650° C. Interessanterweise wurden bei diesen Versuchen keine merklichen Mengen von MgC₂ gebildet. Die Natur des Carbid's scheint somit in charakteristischer Weise von der Natur der auftretenden Kohlenwasserstoffradikale abzuhängen.

Recht aufschlussreich für die Natur der entstehenden Magnesiumcarbide waren Versuche, bei welchen Methan in einem Zirkulationssystem während 3—6 Stunden bei Temperaturen um 700° C über vorgelegtes Magnesiumpulver geleitet wurden. Hierbei erfolgte eine Zersetzung des Methans in die Elemente bis zu einem Methangehalt von 50—60% (Gleichgewichtswert bei 700° C = 11% Methan). Interessanterweise konnte bei diesen Versuchen keine Carbidbildung festgestellt werden. Das Reaktionsprodukt bestand im wesentlichen aus Kohlenstoff, während das Magnesium unverändert in die kälteren Teile der Apparatur destilliert war.

Bei weiteren Versuchen wurde Magnesiumdampf und Wasserstoff als Trägergas mit Äthin zur Reaktion gebracht. Auch hierbei trat praktisch keine Carbidbildung auf. Als Rückstand wurde nur Russ und in den kälteren Teilen des Apparates metallisches Destillat erhalten. Auch in einem Versuch, bei welchem mit Pentan beladener Wasserstoff bei 700° C über Magnesiumpulver geleitet wurde, bestand das Reaktionsprodukt fast ausschliesslich aus Kohle, der nur Spuren von Carbid beigemengt waren.

Diese Versuche stützen die Auffassung von *Perret* und *Rietmann*, dass die carbidbildende Reaktion mit energiereichen Bruchstücken der Kohlenwasserstoffmolekel stattfindet. In Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff werden nun offenbar diese Radikale vorzeitig deaktiviert, so dass die Carbidbildung ausbleibt.

Die Metastabilität der Magnesiumcarbide geht deutlich aus folgendem Versuch hervor:

Ein bei 450° C durch Einwirkung von Äthin hergestelltes Magnesiumcarbid wurde bei derselben Temperatur noch während 5 Stunden in einem Vakuum von 40 Mikron Hg gehalten, wobei der Gehalt an MgC_2 unter Bildung einer äquivalenten Menge Kohle von 25% auf 18% zurückging.

Diese Verschiedenheit der Magnesiumcarbide von den übrigen Carbiden der Erdalkalien scheint sich nach den Untersuchungen von *Franck*¹⁾ auch im Bau der Gitter zu zeigen.

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

101. Über Steroide.

60. Mitteilung²⁾.

Weitere Derivate der Doisynolsäuren: Aldehyde und Alkohole.

Über oestrogene Carbonsäuren XVII

von J. Heer und K. Miescher.

(15. III. 47.)

Bereits in einer früheren Mitteilung³⁾ sind Abkömmlinge der α -7-Methyl-bisdehydro-doisynolsäure (normal) (I)⁴⁾ beschrieben, in welchen die Carboxylgruppe durch verschiedene Reste R ersetzt war.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **232**, 110 (1937).

²⁾ 59. Mitt. und XVI siehe Helv. **30**, 550 (1947).

³⁾ G. Anner, J. Heer und K. Miescher, Helv. **29**, 1071 (1946).

⁴⁾ Bezüglich der sterischen Lage der Substituenten an C₁ und C₂ in den Formeln verweisen wir auf die 59. Mitteilung.