

211. Zur Kenntnis der Magnesiumcarbide<sup>1)2)</sup>

von F. Irmann.

(31. VII. 48.)

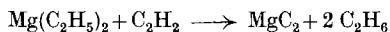
## Einleitung.

Die Magnesiumcarbide — man kennt die Verbindungen  $\text{MgC}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  — zeigen gegenüber den Carbiden der Erdalkalimetalle ein in verschiedener Hinsicht abweichendes Verhalten. Am auffälligsten ist ihre geringe Beständigkeit bei erhöhter Temperatur. Wie *J. Novak*<sup>3)</sup> in seiner grundlegenden Arbeit festgestellt hat, zersetzt sich  $\text{MgC}_2$  schon unterhalb  $500^\circ$  nach:



während oberhalb  $700^\circ$  beide Carbide in die Elemente zerfallen.

Daher gelingt es auch nicht, die Carbide aus Kohlenstoff und Metall herzustellen, wie kürzlich wieder *A. Perret* und *J. Rietmann*<sup>4)</sup>, in noch eindeutigerer Weise als *Novak*<sup>3)</sup> und *H. H. Franck*, *M. A. Bredig* und *K. H. Kou*<sup>5)</sup>, nachgewiesen haben. Die Bildung carbidhaltiger Produkte erreicht man nach *Novak* durch Überleiten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen über erhitztes Magnesium. Ein anderer Weg ist die von *W. H. C. Rueggeberg*<sup>6)</sup> versuchte Fällung von Magnesiumdiäthyl mit Äthin in ätherischer Lösung:



Die Hydrolyse von  $\text{MgC}_2$  mit Wasser oder verdünnten Säuren führt, wie bei den übrigen „Acetylen“, zum Äthin (Acetylen); das  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  dagegen bildet als einziges der bekannten Carbide reines Propin (Methylacetylen).

Die physiko-chemischen Eigenschaften der Magnesiumcarbide sind noch kaum gemessen worden, was nicht verwunderlich ist in Anbetracht der Schwierigkeiten, die ihrer Reindarstellung im Wege stehn. Es wurde daher zunächst versucht, von den beiden Carbiden möglichst stark angereicherte Präparate herzustellen. Im folgenden soll hierüber berichtet werden, ferner über Analyse, thermische Zersetzung, Lösungswärme und Pulverdiagramm dieser Präparate.

<sup>1)</sup> Für Einzelheiten und weitere Literatur sei auf die demnächst erscheinende Dissertation von *F. Irmann* verwiesen.

<sup>2)</sup> Vergleiche auch die vorläufige Mitteilung von *F. Irmann* und *W. D. Treadwell*, *Helv.* **30**, 775 (1947).

<sup>3)</sup> *Z. physikal. Ch.* **73**, 513 (1910); *B.* **42**, 4209 (1909).

<sup>4)</sup> *Helv.* **30**, 218 (1947).

<sup>5)</sup> *Z. anorg. Ch.* **232**, 110 (1937).

<sup>6)</sup> *Am. Soc.* **65**, 602 (1943).

Versuche<sup>1)</sup>.

## Bildung der Magnesiumcarbide:

Von den verschiedenen Darstellungsmethoden wurde zunächst die Reaktion zwischen Magnesium und gasförmigen Kohlenwasserstoffen aufgegriffen, da sie, nach den Angaben der Literatur, am interessantesten erschien. Das Auftreten der beiden Carbide  $MgC_2$  und  $Mg_2C_3$  bei verschiedenen Temperaturen unter der Einwirkung von Äthin und Pentan sowie einige andere Versuche sind bereits früher<sup>2)</sup> beschrieben worden. Mit Petroleumdampf konnten wir ebenfalls  $Mg_2C_3$  herstellen; bei 720° erhielten wir in 3 Stunden ein 50-proz. Carbid. Unter Beimischung von 3% Na war das Produkt bei 650° nach 2 Stunden schon 42-proz., wobei etwa 11% des Petroleums zu Carbid reagiert hatten, 6% als Kohle abgeschieden und der Rest in Form von Crackgasen abgegeben wurden. Leuchtgas ergab nur 3% Carbid, während das übrige aus Oxyd und Nitrit bestand.

Die Umsetzung von Magnesiumdiäthyl mit Äthin in ätherischer Lösung nach Rueggeberg<sup>2)</sup> wurde ebenfalls nachgeprüft, weil sie die Möglichkeit nicht ausschloss, ein reines, kohlenstoffreies Carbid zu erhalten. Die Fällungen waren weiss und wurden mit der Zeit gelblich; nach einigen Wochen hatten sie sich zersetzt. Das beste Präparat zeigte, nach Trocknen bei 100° an der Pumpe, einen Gehalt von 44,0%  $MgC_2$  und 36,3% Gesamtmagnesium. Rechnet man das überschüssige Magnesium auf Oxyd um, so bleibt immer noch ein Fehlbetrag von 33%, der entweder aus angelagertem Äther oder aus Nebenprodukten besteht. Diese Methode liefert also wohl ein weisses Carbid, das indessen weniger rein ist als die in der Hitze dargestellten Produkte.

Um nun für die kalorimetrische Messungen brauchbare Carbide zu erhalten, wurden für das Verfahren mit Metall und Äthin bzw. Propin die optimalen Bedingungen ermittelt. Wesentlich war hierbei die Reaktionsfähigkeit des Magnesiumpulvers. Dieses kam in einer Korngrösse von  $< 60 \mu$  zur Anwendung. Es hatte einen Metallgehalt von 95,4% und wurde zur Aktivierung während kurzer Zeit im Vakuum auf 850° erhitzt. Die gereinigten und getrockneten Gase wurden in raschem Strom über das in einem Eisenschiffchen befindliche Metall geleitet; das Pentan wurde hierzu aus einem Tropftrichter in das Reaktionsrohr gedrückt. Die Reaktionszeit wurde so bemessen, dass sich eine genügende Menge Carbid, aber noch nicht zuviel Kohle bildete, wobei das Verhältnis Carbid:Metall wegen der nachträglichen Entfernung des letzteren ebenfalls zu berücksichtigen war. Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

- a)  $MgC_2$ : Schiffchen (9 cm lang, 1 cm Radius, in Porzellanrohr von 3,6 cm Durchmesser) mit ca. 8 g Mg-Pulver beschickt und mit Stahlwolle bedeckt.  
Zur Entfernung von Luft, Rohr zweimal evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt.  
40 Minuten angeheizt auf 700° in langsamem  $H_2$ -Strom.  
10 Minuten abgekühlt unter 11 mm Hg bis auf 450°.  
15 Minuten Äthin eingelassen bis Atmosphärendruck.  
55 Minuten bei 450° Äthin übergeleitet mit 6 Lit./Std.  
Rohr aus Ofen entfernt, abgekühlt in langsamem Wasserstoffstrom.

Die Produkte waren stahlblau bis schwarz und sehr hart. Sie erwärmten sich an der feuchten Luft und wurden deshalb sofort unter scharf getrocknetem Äther zerrieben und aufbewahrt. Die rohen Carbide wurden noch gereinigt durch Weglösen des überschüssigen Magnesiums mit Äthylbromid in Äther, was in einem kleinen Soxhlet-Extraktionsapparat vorgenommen wurde, um Feuchtigkeit auszuschliessen. Die hierbei erzielte Anreicherung des Carbides mögen folgende Analysen illustrieren:

Rohcarbid . . . . .	43,2% $MgC_2$	35,6% Mg	8,6% C
gereinigtes Carbid . . . . .	70,0% $MgC_2$	0,83% Mg	16,4% C

<sup>1)</sup> Unter Mitwirkung der Herren cand. chem. J. Kopp, U. Manz, W. Hürzeler, C. Haselbach, R. de Montmollin, A. Gygas und E. Cakiroglu.

<sup>2)</sup> Am. Soc. 65, 602 (1943).

b)  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ : Beschickung des Ofens und Entfernung der Luft wie oben.

1 Stunde Aufheizung auf  $850^\circ$  in langsamem  $\text{H}_2$ -Strom.

Abkühlung unter 11 mm Hg bis auf  $700^\circ$ .

2 Stunden bei  $700^\circ$  und 1 Stunde bei  $710^\circ$  Pentan übergeleitet unter schwachem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe;  $35 \text{ cm}^3$  Pentan in 30 Tropfen pro Minute, entsprechend einem Gasstrom von 2,5 Lit./Std.

Abkühlung in Wasserstoff wie oben.

Die erhaltenen Carbide waren hell- bis dunkelgrau und liessen sich leicht zerdrücken; mit Wasser reagierten sie noch heftiger als die  $\text{MgC}_2$ -Präparate. Eine Reinigung von Magnesium erwies sich nicht als notwendig, wie man aus folgendem Analysenbeispiel ersieht:

85,4%  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ ; 0,81 Mg; 9,4% C.

#### Analysenmethoden:

Die auf verschiedene Weise hergestellten Präparate enthielten die Carbide  $\text{MgC}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ , daneben Magnesium, graphitischen Kohlenstoff und Magnesiumoxyd. Zur Analyse wurden sie mit Wasser und Säure hydrolysiert, wobei ausser Kohlenstoff und einem geringen Teil des Magnesiumoxyds alles in Lösung ging. Das Carbid  $\text{MgC}_2$  liefert hierbei Äthin (Acetylen,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), das Carbid  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  dagegen Propin (Methylacetylen, Allylen,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ), während das Magnesium Wasserstoff entwickelt. Diese Gase wurden nun gesammelt und getrennt. Wir fanden ausser den Alkinen keine weiteren Kohlenwasserstoffe, was zeigt, dass eine merkliche Hydrierung nicht eingetreten ist.

Die Carbide wurden in einem evakuierten Kolben gelöst und die Gase nachher abgepumpt. Die hierfür verwendete Apparatur ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. In dem Gefäss E wurden die eingeschmolzenen Carbidproben (ca. 50 mg) in Schwefelsäure 1 : 3 aufgelöst durch Zerdrücken der Einschmelzröhrchen oder durch Aufweichen der Gelatine, mit welcher sie zugeklebt waren. Für besonders heftig reagierende Proben wurde wasserhaltiges Dioxan verwendet. In der Lösung bestimmte man nach den üblichen Methoden Gesamtmagnesium und Kohlenstoff, während die entstandenen Gase mit der Töpler-Pumpe F in der Bürette H gesammelt wurden. In der Pipette K wurden die Alkine in 20-proz. Quecksilber(II)-cyanidlösung in 2-n. Natronlauge absorbiert, während der Wasserstoff, nach Befreiung von Sauerstoff mittels Pyrogallol in L, über Kupferoxyd verbrannt wurde (Ofen M). Kontrollversuche zeigten, dass der gesamte Gasgehalt auf 0,1% erfasst werden konnte.

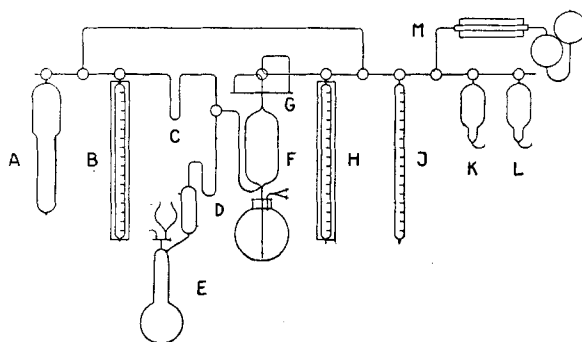


Fig. 1.

#### Analysen-Apparatur.

A Vorratsgefäss, B Bürette, C Adsorptionsgefäss, D U-Rohr mit Silicagel, E Lösegefäss, F Töpler-Pumpe, G Wärmeleitfähigkeitszelle, H, J Büretten, K Quecksilbercyanid-Lösung, L Pyrogallol-Lösung, M Verbrennungsofen mit Kupferoxyd.

Enthielt das Präparat die beiden Carbide nebeneinander, so musste zu ihrer Bestimmung das Äthin vom Propin getrennt werden. Da mit dem Verfahren von *Berthelot*<sup>1)</sup>, welches die Löslichkeitsunterschiede ihrer Kupfer(I)-verbindungen verwendet, keine genauen Resultate erwartet werden durften, wurde eine fraktionierte Desorption von Aktivkohle benutzt. In Anlehnung an *R. Henjes*<sup>2)</sup> und *K. Peters* und *W. Lohmar*<sup>3)</sup> wurde folgendermassen verfahren:

#### Trennung von Äthin und Propin:

Das Gasgemisch (etwa 20 cm<sup>3</sup>) wurde bei  $-80^{\circ}$  im U-Rohr C (Fig. 1) an 0,10 g Aktivkohle adsorbiert. Dann wurde es bei einigen mm Hg Druck mit der *Töpler*-Pumpe F in kleinen Portionen wieder abgepumpt unter langsamem Aufheizen der Aktivkohle. Die jeweilige Zusammensetzung der Fraktionen wurde in der Wärmeleitfähigkeitszelle G bestimmt. Diese enthielt einen 0,03 mm dicken, mit konstanter Stromstärke geheizten Platindraht, dessen Temperatur und Widerstand sich je nach der Wärmeleitfähigkeit des Gases einstellen und mit der Brückenschaltung, Fig. 2, durch den Ausschlag des Millivoltmeters mV gemessen wurden. Das Volumen der Messzelle betrug 0,55 cm<sup>3</sup>, was mithin etwa ihre Empfindlichkeit darstellt.

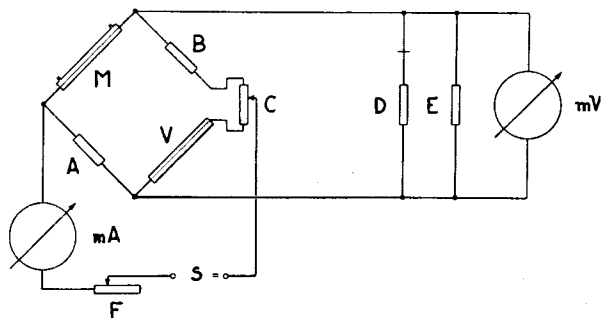


Fig. 2.

#### Wärmeleitfähigkeitsapparatur – Schaltschema.

A, B Widerstände 40 Ohm, C Widerstand 50 Ohm zur Einstellung des Nullpunktes, D, E Nebenschlüsse 3 und 15 Ohm, F Widerstand 100 Ohm zur Regulierung der Stromstärke, mV Millivoltmeter 60 mV 77 Ohm, mA Milliampèremeter 300 mA, S Gleichstromquelle 24 V.

Um die Leistungsfähigkeit dieser Anordnung zu prüfen, wurden bekannte Gemische von Äthin und Propin desorbiert, von denen das erstere nach *Kistiakowski*<sup>4)</sup> gereinigt und das letztere nach *T. H. Vaughn*<sup>5)</sup> synthetisiert worden war. Der Ausschlag des Millivoltmeters mV wurde gegen das Volumen aufgetragen und aus den so erhaltenen Kurven (Fig. 3) die Anteile der einzelnen Gase abgelesen. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis.

Bei Gemischen mit überwiegendem Äthingehalt wurde die Summe durch Absorption in Quecksilbercyanid bestimmt und das Propin durch die Wärmeleitfähigkeitsmessung ermittelt. Aus der Differenz ergab sich die Menge des Äthins.

Es lassen sich durch diese Methode noch Mengen von 0,5 cm<sup>3</sup> der einen Komponente im Gemisch der beiden Alkine bestimmen. Die gefundenen Werte liegen in der Regel,

<sup>1)</sup> Ann. chim. et physique [4] **9**, 423 (1866).

<sup>2)</sup> Öl u. Kohle ver. Erdöl u. Teer **14**, 1079 (1938).

<sup>3)</sup> Z. angew. Ch. **50**, 40 (1937); Beiheft 25 (1937).

<sup>4)</sup> Am. Soc. **61**, 1868 (1939).

<sup>5)</sup> J. Org. Chem. **2**, 1 (1937).

besonders beim Propin, einige Prozente unter dem Sollwert. Da die Differenzen merklich grösser sind als der Ablesefehler, ist zu vermuten, dass kleine Mengen der Gase durch Polymerisation an der Oberfläche des Adsorbens verloren gehen.

Tabelle 1.

Nr.	Propin cm <sup>3</sup>		Äthin cm <sup>3</sup>	
	angew.	gef.	angew.	gef.
1	0,5	0,5	0,5	0,5
2	0,5	0,5	5,5	5,1
3	0,9	0,9	12,9	12,7
4	3,0	2,8	10,9	10,9
5	6,9	6,5	6,9	7,0
6	8,4	8,0	4,1	3,8
7	6,5	6,3	1,0	0,9
8	4,8	4,7	—	—

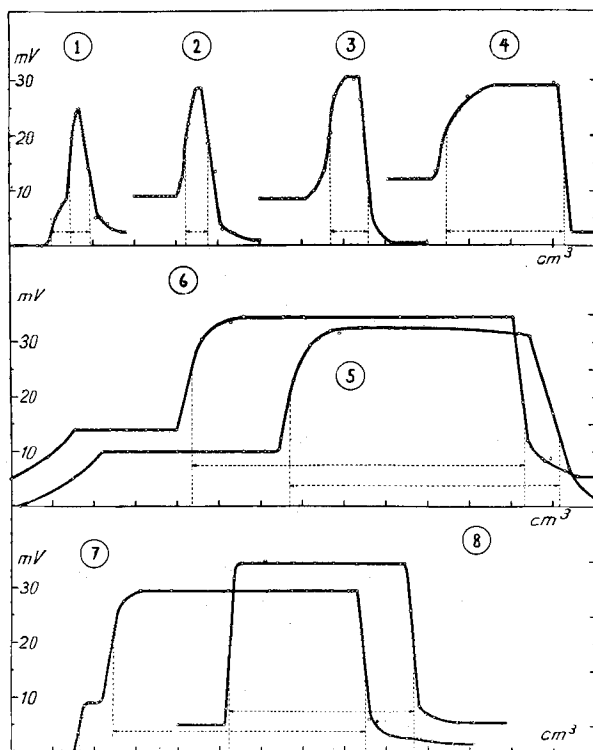


Fig. 3.

Desorptionskurven von Äthin-Propin-Gemischen.

Von einem ca. 70-proz. Präparat, welches bei 450° aus Äthin und Magnesium hergestellt und vom überschüssigen Metall befreit worden war, ergaben 3 Parallelanalysen folgende Resultate:

Tabelle 2.

	I	II	III
% $\text{MgC}_2$	69,88	68,14	63,83
% Mg	0,75	0,50	1,05
% C	14,0	15,2	16,26
% Unlös.	0,36	0,52	0,58
% MgO ber.	15,17	16,27	18,45
Summe	100,16	100,63	100,17

Die dritte Probe hatte offenbar durch Feuchtigkeit eine geringe Zersetzung erfahren, die sehr leicht eintritt.

Das Magnesiumoxyd wurde aus dem Gesamtmagnesium nach Abzug des freien Metalls und des an Carbid gebundenen Magnesiums erhalten. Aus der gut auf 100% stimmenden Summe geht hervor, dass der Überschuss des Magnesiums tatsächlich als Oxyd vorlag.

Etwa 85-proz. Proben von  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ , welche durch Überleiten von Pentan über Magnesium bei 700° hergestellt worden waren, sind in analoger Weise analysiert worden. Tabelle 3 enthält die Resultate für 2 verschiedene Präparate:

Tabelle 3.

	A	B	B
% $\text{Mg}_2\text{C}_3$	85,39	73,92	83,14
% Mg	0,81	7,75	7,68
% C	9,39	5,88	3,16
% Unlös.	1,56	0,54	1,15
% MgO ber.	7,09	14,16	5,04
Summe	104,25	102,25	100,17

Die Analysen zeigen die Tendenz, Summen von über 100% zu geben; eine Erklärung hierfür wurde vorderhand nicht gefunden.

#### Thermischer Zerfall der Magnesiumcarbide:

Um die Umwandlung von  $\text{MgC}_2$  in  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  und die Zersetzung beider Carbide in die Elemente zu studieren, wurden Proben von  $\text{MgC}_2$  in schwerschmelzbares Glas eingeschmolzen, während gewisser Zeit auf erhöhte Temperatur gebracht und nachher analysiert. Für die Versuche bei 700° und 800° verwendete man ein Eisengefäß, welches in ein Quarzrohr eingeschmolzen war. In der nachstehenden Tabelle 4 sind die Resultate aufgeführt, sowie zum Vergleich die Zahlen, die sich bei stöchiometrischer Zersetzung in  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  bzw. in die Elemente ergeben würden.

Behält man im Auge, dass das Ausgangsmaterial nicht völlig homogen ist, so ergibt sich folgendes Bild:

Bei 350° ist die Zerfallsgeschwindigkeit des  $\text{MgC}_2$  noch unmessbar klein. Bei 550° ist ein geringer Zerfall in die Elemente festzustellen; der grösste Teil wandelt sich jedoch

in  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  um. Diese Reaktion setzt etwas langsamer ein; nach 2 Stunden ist sie schon ziemlich zu Ende, und das gebildete  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  lässt bei dieser Temperatur keine Veränderung erkennen, wie auch die graphische Darstellung (Fig. 4) zeigt. Bei den höheren Temperaturen indessen zerfällt auch dieses Carbid, und bei  $800^\circ$  ist nach  $\frac{1}{2}$  Stunde bereits kein Carbid mehr nachzuweisen, dagegen hat sich elementares Magnesium gebildet. Dies bestätigt völlig die Befunde von Novak<sup>1)</sup>.

Tabelle 4.

Temperatur ° C	Erhitzungs- dauer	$\text{MgC}_2$ %	$\text{Mg}_2\text{C}_3$ %	Mg %	C %
Ausgangsmaterial		70	—	0,8	18
Zersetzung in $\text{Mg}_2\text{C}_3$		—	61	0,8	27
Zersetzung in Mg + C		—	—	36	53
350°	1 Tag	66	—		20
350°	8 Tage	72	—	0,8	20
550°	$\frac{1}{2}$ Std. <sup>1)</sup>	47	—	0,8	32
550°	1 Std.	50	4	0,3	29
550°	$1\frac{1}{2}$ Std.	21	34	2,1	18
550°	2 Std. <sup>1)</sup>	5	44		44
550°	4 Std.	—	47	1,4	41
700°	$\frac{1}{2}$ Std.	—	25	3,1	23
800°	$\frac{1}{2}$ Std.	—	—	20	57
800°	1 Std.	—	—	—	62
<sup>1)</sup> Ausgangsmaterial		60	—	0,8	16

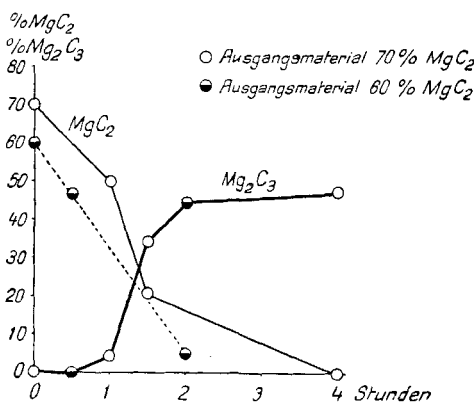


Fig. 4.  
Zerfall von  $\text{MgC}_2$  bei  $550^\circ$ .

#### Die Lösungswärmen der Magnesiumcarbide:

Um die Bestimmung der Lösungswärmen mit einer genauen Gesamtanalyse der Proben zu verbinden, wurde in einem geschlossenen Kolben gearbeitet, der ein quantitatives Sammeln der Zersetzungsgase und des Löserückstandes erlaubte.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **73**, 513 (1910); B. **42**, 4209 (1909).

Als Kalorimeter diente ein kugeliges *Dewar*-Gefäß mit *Beckmann*-Thermometer welches 600 cm<sup>3</sup> Salzsäure (2,53 Mol HCl + 3,16 Mol NaCl/1000 g H<sub>2</sub>O) enthielt, die zur Verringerung der Gaslöslichkeit mit Kochsalz nahezu gesättigt war; der Wasserwert wurde jeweils durch elektrische Eichung bestimmt. Das Carbidpulver war in einer Glasampulle eingeschmolzen und konnte durch Zerdrücken derselben zur Reaktion gebracht werden.

Korrekturen: Die gemessene Wärmemenge wurde um den Faktor 0,960 erniedrigt, welcher nötig war, um Kontrollversuche mit der Lösungswärme von reinem Magnesium an den Literaturwert  $\Delta H = -111,32$  kcal (siehe unten) anzupassen. Auf Grund der Analyse wurden für die Verunreinigungen an Magnesium und Magnesiumoxyd die berechneten Abzüge gemacht; für letzteres  $-36,7$  kcal/Mol (*Taylor und Wells*<sup>1)</sup>). Die Lösungswärmen der gasförmigen Alkine, die teilweise in der Säure gelöst blieben, wurden durch orientierende Löslichkeitsmessungen bei zwei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Tabelle 5.

100 cm<sup>3</sup> Salzsäure (2,53 Mol HCl + 3,16 Mol NaCl in 1000 g Wasser,  $d = 1,152$ ) lösen folgende Volumina Gas von 20° C und 720 mm Hg:

	11,2°	30,0°	20° (interpol.)	Lösungswärme $\Delta H$ kcal/Mol
Äthin . .	58 cm <sup>3</sup>	44 cm <sup>3</sup>	51 cm <sup>3</sup>	- 2,7
Propin . .	87 cm <sup>3</sup>	60 cm <sup>3</sup>	73 cm <sup>3</sup>	- 3,6

Zum Vergleich: Die Lösungswärme von Äthin in Wasser<sup>2)</sup> wird mit  $-4,0$  kcal angegeben. Die Messungen wurden auf einen Enddruck von 1 Atm. korrigiert. Ein Zahlenbeispiel möge die Verhältnisse illustrieren.

Tabelle 6.

Einwaage: 536,1 mg Carbid.

Analyse: 66,8% MgC<sub>2</sub>; 0,71% Mg; 17,6% MgO ber.; 14,5% C; 1,9% Unlösliches.  
Summe: 101,5%.

Elektrische Eichung: 622 cal/grad, 619 cal/grad Wasserwert, Mittel: 621 cal/grad.

Reaktion: Dauer ca. 3 Min., mittlere Temperatur 20°.

Temperaturänderung 1,149°, entspricht . . . . .	713 cal
bezogen auf 1000 mg Carbid . . . . .	1330 cal

Korrekturen:

a) Faktor 0,960 . . . . .	1278 cal
---------------------------	----------

b) Verunreinigungen:

0,71% Mg = 0,290 mMol · 111,3 =	32 cal
---------------------------------	--------

17,6% MgO = 4,36 mMol · 36,7 =	160 cal
--------------------------------	---------

192 cal
---------

66,8% MgC <sub>2</sub> = 13,82 mMol entsprechen	1086 cal
---	----------

1 Mol MgC <sub>2</sub> entspricht $\Delta H$	= - 78,5 kcal
--	---------------

c) Für Lösungswärme von Äthin, unter Berücksichtigung der Apparatvolumina

+ 1,6 kcal
------------

d) Druckkorrektur:  $P = 0,16$  Atm.;  $1,43 \cdot \log P$

= - 1,1 kcal
--------------

MgC <sub>2</sub> : Lösungswärme $\Delta H$	= - 78,0 kcal
--	---------------

<sup>1)</sup> J. Research Natl. Bur. Standards **21**, 133 (1938).

<sup>2)</sup> F. R. Bichowsky, F. D. Rossini, The Thermochemistry of Chemical Substances; Reinhold, New York 1936.

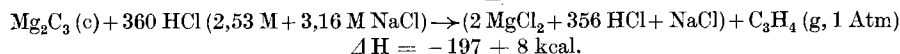
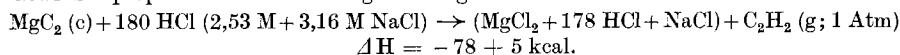


Ergebnisse: Für die Lösungswärmen der Magnesiumcarbide wurden die in folgender Tabelle 7 verzeichneten Werte gefunden:

Tabelle 7.

	Carbid Nr.	Carbidgehalt %	Lösungswärme $\Delta H$ kcal/Mol
MgC <sub>2</sub> :	G 40	62,0	– 73,1
	G 40 + G 37	66,4	– 76,0
	G 37	66,8	– 78,0
	G 37	56,8	– 86,2
Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub> :	64 + 68	66,7	– 207,9
	64 + 68	70,3	– 200,1
	G 53	80,5	– 190,2
	G 53	82,0	– 192,0

Die starke Streuung rührt nicht von der kalorimetrischen Messung, sondern von der Unsicherheit der Analyse her. Zur Mittelung wurde angenommen, dass die Werte der höherprozentigen Carbide genauer sind, und den einzelnen Zahlen wurden deshalb Gewichte proportional dem Carbidgehalt zugeteilt. Man erhielt so:



*Debeye-Scherrer-Aufnahmen*<sup>1)</sup>:

H. H. Franck, M. A. Bredig und K. H. Kou<sup>2)</sup> haben von den beiden Carbiden MgC<sub>2</sub> und Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, die sich nach Novak aus Metall und Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur gewonnen hatten, Pulveraufnahmen nach dem *Debeye-Scherrer*-Verfahren hergestellt. Sie fanden dabei, dass die tetragonale Calciumcarbidstruktur (*M. v. Stackelberg*<sup>3)</sup>) jedenfalls nicht vorliegen kann. Es soll die Linienabfolge des MgC<sub>2</sub> dagegen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Interferenzen des von ihnen gefundenen Calciumcarbides III zeigen, während das Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, nach der grossen Zahl seiner Interferenzen zu schliessen, ihrer Ansicht nach geringere Symmetrie besitzen soll.

Pulverdiagramme von Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> werden ausserdem von J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel<sup>4)</sup>, sowie von W. H. C. Rueggeberg<sup>5)</sup> angegeben; sie stehen mit demjenigen von Franck, Bredig und Kou in Übereinstimmung.

Von MgC<sub>2</sub>, das in der Kälte aus Magnesium-Diäthyl hergestellt worden war, versuchte Rueggeberg ebenfalls *Debeye*-Diagramme aufzunehmen. Er gibt nur fünf schwache, offenbar unscharfe Linien an, die ungefähr einigen der stärksten Interferenzen von Franck, Bredig und Kou entsprechen. Rueggeberg sowie auch M. A. Bredig<sup>6)</sup> vermuten,

<sup>1)</sup> Die erforderlichen Röntgendiagramme wurden im Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung am Mineralog. Institut der ETH. und an der EMPA. hergestellt. Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger bin ich für seine Ratschläge sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. **232**, 110 (1937).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. B **9**, 437 (1930).

<sup>4)</sup> Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 491 (1938).

<sup>5)</sup> Am. Soc. **65**, 602 (1943).

<sup>6)</sup> Am. Soc. **65**, 1482 (1943).

dass die beiden auf verschiedene Weise hergestellten Präparate das gleiche Carbid enthielten, dagegen erscheint der von *Rueggeberg* unternommene Versuch, die Linien seines  $\text{MgC}_2$ -Diagrammes nach einem Calciumcarbidgitter zu indizieren, auch nach der Ansicht von *Bredig*, äusserst zweifelhaft.

Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit liessen sich von den beiden Carbiden ebenfalls nur Pulverdiagramme anfertigen, da eine Herstellung grösserer Kristalle, wie sie die Einkristallmethoden verlangen, nicht gelang. Die *Debeye-Scherrer*-Diagramme wurden in einer Kamera von 57,3 mm Radius mit ungefilterter Kupfer-K-Strahlung aufgenommen und dabei die Präparate so hergestellt, dass die in Äther suspendierten Pulver in Glasröhrchen von ca. 1 mm Durchmesser eingesaugt und diese mit Zellulosekitt luftdicht verschlossen wurden. In den folgenden Tabellen 8 und 9 sind die in beiden Diagrammen beobachteten Linien, unter Angabe ihrer Beugungswinkel  $\vartheta$ , ihrer Intensität und der entsprechenden Netzebenenabstände R aufgeführt.

Tabelle 8.

*Debeye-Scherrer*-Aufnahme von  $\text{MgC}_2$ 

$\vartheta^0$	I	R (Å)	MgO- linien	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	(hkl)
14,45	mst	3,08		0,0623	0,0622	111
16,08	sst	2,78		767	772	200
17,90	st	2,50	2,425	945	944	002
18,58	ss	2,41		1014	1008	201
21,48	m	2,10	2,100	1341	1330	112
23,13	mst	1,957		1543	1544	220
24,50	st	1,854		1720	1716	202
26,08	s	1,749		1932	1930	310
27,73	mst	1,652		2164	2160	311
29,95	m	1,540		2492	{ 2488 2510	{ 222 113
31,18	ms	1,485	1,485	2679	2681	302
32,43	s	1,433		2875	{ 2874 2896	{ 312 203
33,75	s	1,383		3086	3088	400
35,13	ss	1,336		3310	3324	401
37,38	ms	1,267	1,266	3684	3668	223
38,10	ss	1,246		3807	3776	004
39,40	m	1,211	1,212	4029	{ 4032 4054	{ 402 313
42,50	ms	1,138		4564	4548	204
43,85	ss	1,110		4799	4804	422
45,00	ss	1,087		5000	5018	510
46,25	s	1,064		5219	{ 5232 5254	{ 403 511
46,85	ss	1,054		5323	5320	224
$\lambda^2/4 a^2 = 0,0193$			$a = 5,54 \pm 0,02 \text{ Å}$		$c/a = 0,906$	
$\lambda^2/4 c^2 = 0,0236$			$c = 5,02 \pm 0,02 \text{ Å}$			

**Tabelle 9.**  
*Debeye-Scherrer-Aufnahme von  $\text{Mg}_2\text{C}_3$*

$\vartheta^0$	I	R (Å)	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	(hkl)
13,80	sst	3,22	0,0569	0,0572	200
14,63	m	3,04	637	640	112
16,33	mst	2,73	790	783	202
18,33	sst	2,44	989	988	104
20,38	sst	2,21	1213	1212	122
21,45	m	2,10MgO?	1337	1340	301
22,83	m	1,981	1504	1498	302
24,45	st	1,857	1713	1716	220
25,50	mst	1,786	1854	1859	310
26,13	mst	1,745	1939	1927	222
27,70	m	1,654	2161	{ 2132 2191	{ 304 223
29,93	st	1,611	2489	2499	402
31,28	st	1,541	2696	2704	314
32,83	s	1,418	2940	2928	322
34,28	m	1,365	3171	3179	315
36,78	m	1,283	3584	{ 3575 3588	{ 500 217
37,05	s	1,276	3627	3628	501
38,23	m	1,242	3828	3848	414
39,18	mst	1,216	3990	4004	420
40,45	mst	1,185	4209	4215	422
42,90	mst	1,129	4634	{ 4618 4644	{ 326 512
44,20	m	1,103	4860	4849	424
45,70	m	1,074	5121	5095	228
49,13	mst	1,017	5728	5753	515
50,20	m	1,001	5901	5905	426
$\lambda^2/3 a^2 = 0,0143$ $a = 7,43 \pm 0,03 \text{ Å}$ $c/a = 1,424$					
$\lambda^2/4 c^2 = 0,00528$ $c = 10,59 \pm 0,05 \text{ Å}$					

$\text{MgC}_2$ : Analyse des zur Pulveraufnahme verwendeten Präparates: 70%  $\text{MgC}_2$ , 0,8% Mg, 16% C, Rest MgO. Nach Eliminierung von vier  $\beta$ -Linien stimmt das Diagramm nach Lage und Intensitätsabstufung der Interferenzen mit dem von *Franck*, *Bredig* und *Kou* angegebenen überein. An Magnesiumoxyd-Interferenzen scheinen die vier stärksten Reflexe vorhanden zu sein, wobei diese jedoch zum Teil mit Carbidlinien zusammenfallen. Anzeichen von Graphit- oder Magnesium- bzw.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Linien sind keine vorhanden. Die Linien des  $\text{MgC}_2$  konnten mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven tetragonal indiziert werden, wobei sich  $a$  zu  $5,54 \pm 0,02$  und  $c$  zu  $5,02 \pm 0,02 \text{ Å}$  ergab. Die Abweichung der beobachteten Sinusquadrate von den berechneten ist aus der Tabelle ersichtlich und beträgt im Mittel  $\pm 0,40\%$ . Mit einem nach der Schwebemethode in Bromoform-Tetrachlorkohlenstoff bestimmten Dichtewert im Bereich von 2,0–2,1 berechnet sich mit diesen Gitterkonstanten die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu 3,86–4,05, beträgt also offenbar 4.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten des  $\text{MgC}_2$  mit jenen, welche *Stackelberg*<sup>1)</sup> am Thoriumcarbid ermittelt hatte, lässt eine weitgehende Analogie erkennen:

Tabelle 10.

	a	c	c/a	N
$\text{ThC}_2$	5,85 Å	5,28 Å	0,903	4
$\text{MgC}_2$	5,54	5,02	0,906	4

Es legt diese Feststellung die Vermutung nahe, dass  $\text{MgC}_2$  möglicherweise mit  $\text{ThC}_2$  isotyp sein könnte. In der Struktur des  $\text{ThC}_2$  sind die Metall- und  $\text{C}_2$ -Gruppen nach Art einer tetragonal deformierten Steinsalzstruktur angeordnet; die hantelförmigen  $\text{C}_2$ -Gruppen sollen dabei in Ebenen parallel (001) liegen, und zwar so, dass die  $\text{C}_2$ -Gruppen in (400) und (040) parallel [110], jene in ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ) und (00 $\frac{1}{2}$ ) parallel [110] gerichtet sind. Wird für eine analoge  $\text{MgC}_2$ -Struktur die Grösse der Gitterkonstanten aus den Ionen-durchmessern von 1,6 Å für  $\text{Mg}^{++}$  und 3,3 bzw. 4,2 Å für die ellipsoidförmige  $\text{C}_2^{--}$ -Gruppe (*Stackelberg*<sup>1)</sup>) abgeschätzt, so erhält man für a bzw. c 4,9 bzw. 5,3 Å, also Werte, die mit den gefundenen Grössen 5,02 bzw. 5,54 verträglich wären. Eine Berechnung der Intensitätsunterschiede zeigt (naturgemäss unter Berücksichtigung der 4 MgO-Linien) im ganzen befriedigende Übereinstimmung mit den gefundenen Intensitäten, wobei allerdings das Auftreten einiger schwacher Linien, welche bei der  $\text{ThC}_2$ -Struktur aus Symmetriegründen nicht vorhanden sein dürften, unerklärt bleibt.

Eine Isotypie zwischen  $\text{ThC}_2$  und  $\text{MgC}_2$  ist auch vom chemischen Standpunkt aus nicht von der Hand zu weisen, verhält sich doch auch Thoriumcarbid, im Gegensatz zu den Carbiden von Titan und Zirkon, wie ein typisches Acetylid. Ausserdem würde die gleichsam kettenförmige Anordnung der C-Atome mit Abständen von wechselweise 1,4 und 2,5 Å die Möglichkeit nahelegen, dass sich  $\text{C}_3$ -Gruppen bilden, wenn die Verbindung nach Gleichung (1) in  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  zerfällt.

$\text{Mg}_2\text{C}_3$ : Das für die Röntgenaufnahme verwendete Pulver enthielt 77%  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  und 6% Mg, Rest MgO und Kohle. Nach Ausscheiden von 5  $\beta$ -Linien sowie von 4 schwachen Magnesiumlinien, die sich bereits durch andersartige Beschaffenheit (ungleichmässige Schwärzung) von den übrigen Interferenzen abhoben, decken sich die beobachteten Linien nach Lage und Intensität mit den Angaben von *Franck*, *Bredig* und *Kou* und der übrigen Autoren. Magnesiumoxyd war wegen Koinzidenz seiner stärksten Linien mit  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ -Interferenzen nicht sicher nachzuweisen; Magnesiumhydroxyd- und Graphitlinien konnten in dem Diagramm nicht festgestellt werden.

Wie Tabelle 9 erkennen lässt, gelingt es, die Linien des  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  einem hexagonalen Gitter mit  $a = 7,43 \pm 0,03$  Å und  $c = 10,59 \pm 0,05$  Å zuzuordnen (mittlere Abweichung der Sinusquadrate  $\pm 0,53\%$ ). Bei einem Dichtewert zwischen 2,2 und 2,3 (Schwebemethode) sind in einer Elementarzelle dieser Abmessungen 7,9–8,3, offenbar also 8 Formeleinheiten  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  enthalten, bzw. deren 24, wenn eine Elementarzelle mit dreimal grösserer Grundfläche gewählt wird.

Eine endgültige Bestätigung dieser Gittersymmetrie und der angegebenen Gitterkonstanten, sowie eine Aufklärung der Struktur selber dürfte hier nur möglich sein, wenn es gelingt, das  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  in hinreichend grossen Einkristallen zu züchten.

### Diskussion der Ergebnisse.

#### Bildung der Carbide.

Man kann vermuten, dass die Bildung der Carbide aus Magnesium und Kohlenwasserstoffen mit Hilfe thermisch entstandener Molekül-

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. B. **9**, 437 (1930).

bruchstücke vor sich geht. Um einen Begriff von den in Frage stehenden Energiebeträgen zu erhalten, sei ein Radikal  $C_2H_3\equiv$  betrachtet. Zur Lostrennung der 3 H-Atome unter  $H_2$ -Bildung wären  $3 \cdot 100 - 1\frac{1}{2} \cdot 100 = 150$  kcal aufzuwenden<sup>1)</sup>; bei der Kondensation des gasförmigen  $C_2$  werden etwa 170 kcal frei<sup>2)</sup>, so dass die Bildung auch eines endothermen Magnesiumcarbides im Bereich der Möglichkeiten läge.

Das  $Mg_2C_3$  entsteht aus Pentan und Magnesium nicht auf dem Umweg über  $MgC_2$  nach Gleichung (1), sondern direkt, ohne Abscheidung einer äquivalenten Kohlenstoffmenge. Es wurden nämlich an hochprozentigen Carbiden Verhältnisse von Kohlenstoff zu Magnesium von 0,038 bis 0,080 gefunden, während Gleichung (1) ein solches von mindestens 0,142 erwarten liesse.

Der Wasserstoff scheint, entgegen einer eigenen früher geäußerten Annahme<sup>3)</sup>, auf die Bildung der Carbide keinen Einfluss zu haben, denn sowohl *Novak*<sup>4)</sup> wie *Rueggeberg*<sup>5)</sup> stellten  $Mg_2C_3$  in Gegenwart dieses Gases dar.

Durch kurzes Erhitzen im Vakuum wird die Reaktionsfähigkeit des Magnesiumpulvers verbessert. Diese dürfte auf einer Durchbrechung der die Körner bedeckenden Oxydschicht beruhen. Die aktivierende Wirkung von Natrium könnte man erklären durch eine intermediäre Bildung von Natriumcarbid, welches dann den Kohlenstoff an das Magnesium weitergibt, ähnlich wie es mit Calciumcarbid der Fall ist (*Buffat*)<sup>6)</sup>.

Man gewinnt aus den Darstellungsversuchen den Eindruck, dass weniger die Natur des verwendeten Kohlenwasserstoffes, als vor allem die Temperatur entscheidend ist, ob und in welchem Masse  $MgC_2$  oder  $Mg_2C_3$  entstehen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen und durch Anwendung von Aktivatoren dürfte es möglich sein, beide Carbide aus beliebigen Kohlenwasserstoffen herzustellen.

### Konstitution.

Die Formeln der Magnesiumcarbide sind durch Elementaranalysen nicht eindeutig festzulegen, da keine genügend reinen Präparate verfügbar sind. So zeigen die Analysen von *Novak*<sup>4)</sup> einen Magnesium-Überschuss von etwa 10%, der jedenfalls von vorhandenem Oxyd herrührt. Im obigen wurden unter Voraussetzung der

<sup>1)</sup> *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond, 2nd. Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca N.Y. 1940; *E. W. R. Steacie*, Atomic and Free Radical Reactions, Am. Soc. Monogr. Series No. 102, Reinhold Publ., New York 1946.

<sup>2)</sup> *F. R. Bichowsky*, *F. D. Rossini*, loc. cit.

<sup>3)</sup> Vergleiche auch die vorläufige Mitteilung von *F. Irrmann* und *W. D. Treadwell*, Helv. **30**, 775 (1947).

<sup>4)</sup> Z. physikal. Ch. **73**, 513 (1910); B. **42**, 4209 (1909).

<sup>5)</sup> Am. Soc. **65**, 602 (1943).

<sup>6)</sup> *A. Buffat*, thèse Lausanne 1927.

Formeln  $\text{MgC}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  aus den Gasanalysen stets befriedigende Resultate erhalten, und die bei der Auflösung entstehenden Gase Äthin und Propin machen ja diese Formeln sehr wahrscheinlich.

Das Vorliegen von Propin wurde durch die Quecksilberverbindungen  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_3)_2$  bestätigt. Ihr Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit einem Präparat aus synthetischem Propin lagen bei  $202,5\text{--}203,5^\circ$  (korr.), was mit dem Literaturwert<sup>1)</sup> übereinstimmt. Ferner wurde von dem Gas ein Infrarot-Absorptionsspektrum aufgenommen<sup>2)</sup>. Es war mit demjenigen von synthetischem Propin praktisch identisch bis auf eine Doppelbande, welche vermutlich von einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung herrührt, aber keinem der bekannten Alkine zugeordnet werden konnte. Propadien (Allen) war jedenfalls nicht nachweisbar.

Man könnte nämlich vermuten, dass die 3 Kohlenstoffatome im  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  wie  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  gebunden sind. Das hiesse, dass die Hydrolyse Propadien an Stelle von Propin ergeben müsste. Rechnet man indessen das Isomerisierungsgleichgewicht dieser beiden Kohlenwasserstoffe mit den freien Energien von *H. Kienitz*<sup>3)</sup> aus, so findet man für  $298^\circ\text{ K}$  die Konstante

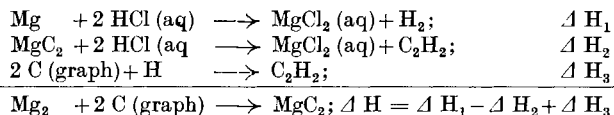
$$K_p = \frac{p_{\text{Propin}}}{p_{\text{Propadien}}} = 100,$$

und auch experimentelle Untersuchungen<sup>4)</sup> zeigen, dass sich das Propadien bei etwas erhöhter Temperatur leicht in das stabilere Propin umlagert. Selbst wenn also bei der Zersetzung des  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  primär Propadien entstehen würde, so ist die Wahrscheinlichkeit, es bei der Gasanalyse zu finden, gering.

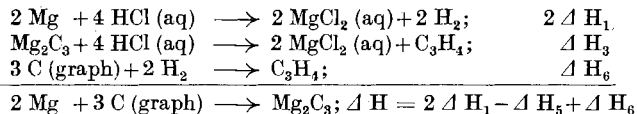
### Thermodynamische Eigenschaften.

Wegen der Unmöglichkeit der Synthese aus den Elementen war zu vermuten, dass es sich bei den Magnesiumcarbiden um endotherme Verbindungen handelt. Es wurde daher versucht, ihre Bildungswärmen zu bestimmen mit Hilfe der folgenden thermochemischen Gleichungen:

a)  $\text{MgC}_2$ :



b)  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ :



<sup>1)</sup> *J. R. Johnson, W. L. Mc Ewen, Am. Soc.* **48**, 469 (1926).

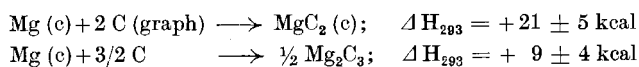
<sup>2)</sup> Herrn Dr. *H. Günthard* vom org.-chem. Laboratorium der ETH. bin ich für die Ausführung der Analyse zu Dank verpflichtet.

<sup>3)</sup> *Z. El. Ch.* **50**, 216 (1944).

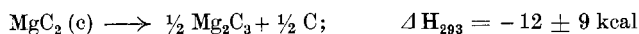
<sup>4)</sup> *G. Gustavson, N. Demjanoff, J. pr. (2)* **38**, 206 (1888); *Fr. Fichter, H. Spiegelberg, Helv.* **12**, 1161 (1929); *J. M. Slobodin, C.* **1937 I** 4491; *Chem. Abstr.* **31**, 4264 (1937); *R. N. Meinert, C. D. Hurd, Am. Soc.* **52**, 4540 (1930).

Die Reaktionsteilnehmer befinden sich im Normalzustand (20°, 1 Atm.); unter HCl (aq) und MgCl<sub>2</sub> (aq) sind die verwendeten kochsalzhaltigen Salzsäurelösungen zu verstehen.

Die Lösungswärme des Magnesiums in Salzsäure beträgt nach C. H. Shomate und E. H. Huffman<sup>1)</sup>  $\Delta H_1 = -111,32$  kcal; für Äthin geben Wagmann, Kilpatrick, Pitzer und Rossini<sup>2)</sup> in guter Übereinstimmung mit Zeise<sup>3)</sup> die Bildungswärme  $\Delta H_3 = +54,19$  kcal, und für Propin  $\Delta H_6 = +44,32$  kcal, während die Lösungswärmen der beiden Carbide in dieser Arbeit zu  $\Delta H_2 = -78 \pm 5$  kcal und  $\Delta H_5 = -197 \pm 8$  kcal bestimmt wurden. Setzt man diese Werte ein, so erhält man für die Bildungswärmen der Magnesiumcarbide, berechnet auf ein Grammatom Magnesium:



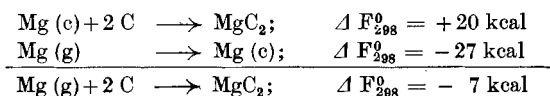
Die Wärmetönung der Zersetzung von MgC<sub>2</sub> in Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ergibt sich als Differenz:



Für die weiteren Betrachtungen wollen wir uns auf das MgC<sub>2</sub> beschränken. Die zur Berechnung der freien Energie nach der Formel  $\Delta F^0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$  benötigten Entropien sind zum Teil unbekannt. Das Entropieglied  $T \cdot \Delta S$  fällt jedoch bei festen Körpern nicht stark ins Gewicht, und beim MgC<sub>2</sub> kann man es, in Analogie zu dem für Calciumcarbid bei 298° K berechneten Wert von 1,2 kcal (B. Mauderli<sup>4)</sup>), zu 1 kcal annehmen. Die freie Bildungsenergie aus den festen Elementen wäre demnach für MgC<sub>2</sub>:

$$\Delta F_{298}^0 = +20 \pm 5 \text{ kcal.}$$

Dies gilt für die Bildung aus festem Magnesium. Geht man jedoch vom gasförmigen Metall aus, so kommt noch die freie Energie der Kondensation dazu, welche durch  $\Delta F^0 \doteq 4,573 \cdot T \cdot \log p$  (Atm.) gegeben ist. Der Dampfdruck  $p$  des festen Magnesiums beträgt nach der Gleichung von A. Eucken<sup>5)</sup> bei 298,1° K  $1,42 \cdot 10^{-20}$  Atm, die freie Kondensationsenergie bei dieser Temperatur damit  $-27,06$  kcal/Mol. Man erhält nun die freie Bildungsenergie von MgC<sub>2</sub> aus gasförmigem Magnesium durch Addition der beiden Gleichungen:



<sup>1)</sup> Am. Soc. **65**, 1625 (1943).

<sup>2)</sup> J. Research Natl. Bur. Standards **35**, 467 (1945).

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. **47**, 644 (1941).

<sup>4)</sup> Dissertation ETH. Zürich 1947; vgl. auch Helv. **27**, 105 (1944).

<sup>5)</sup> Metallwirtschaft **15**, 27 (1936).

Diese freie Energie von  $-7$  kcal gestattet nun, den Magnesium-Dampfdruck des Carbides (mit  $p^*$  bezeichnet) zu berechnen. Er beträgt:

$$\log p^* (\text{Atm}) = \frac{\Delta F_{298}^0}{4,573 \cdot T} = -5,1; p^* = 7 \cdot 10^{-6} \text{ Atm.}$$

Das Verhältnis  $p^*/p = 5 \cdot 10^{14}$  zeigt, dass bei der Dissoziation des Carbides die Tendenz zur vollständigen Bildung von elementarem Magnesium besteht, was mit andern Worten wieder die Metastabilität des Carbides gegenüber den festen Elementen ausdrückt.

Nach dem Pulverdiagramm kommt dem  $\text{MgC}_2$  wahrscheinlich eine tetragonale Struktur mit geringer Abweichung vom kubischen System zu. Es liess sich daher der thermodynamische Wert der freien Bildungsenergie mit dem aus einem *Born-Haber*'schen Kreisprozess berechneten mit nicht allzu grosser Unsicherheit vergleichen. Dieser Kreisprozess, den wir uns in der Nähe des absoluten Nullpunktes durchgeführt denken, umfasst folgende Schritte:

Einerseits Verdampfung von festem Magnesium und Graphit zu Mg-Atomen und  $\text{C}_2$ -Partikeln unter Zufuhr der Sublimationswärmen  $S_{\text{Mg}}$  und  $S_{\text{C}_2}$ , doppelte Ionisation unter Bildung von  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{C}_2^{--}$  durch die Ionisierungsarbeit  $I_{\text{Mg}}$  und die Elektronenaffinität  $E_{\text{C}_2}$ , und Zusammentreten der Ionen zum Gitter unter Freiwerden der Gitterenergie  $G_{\text{MgC}_2}$ ; anderseits direkte Vereinigung der Komponenten mit der freien Bildungsenergie  $\Delta F_{\text{MgC}_2}$ . Die Energiesumme muss auf beiden Wegen gleich sein, so dass man erhält:

$$\Delta F_{\text{MgC}_2} = S_{\text{Mg}} + S_{\text{C}_2} + I_{\text{Mg}} - E_{\text{C}_2} - G_{\text{MgC}_2} \quad (2)$$

Für das  $\text{C}_2^{--}$ -Ion sind nun die Sublimationswärme  $S_{\text{C}_2}$  und vor allem die Elektronenaffinität  $E_{\text{C}_2}$  unbekannt. Wir eliminieren beide, indem wir einen analogen Kreisprozess durchführen für Calcium- oder Bariumcarbid, deren Bildungswärmen bekannt sind, und dann die Gleichungen subtrahieren:

$$\Delta F_{\text{CaC}_2} = S_{\text{Ca}} + S_{\text{C}_2} + I_{\text{Ca}} - E_{\text{C}_2} - G_{\text{CaC}_2} \quad (3)$$

$$\Delta F_{\text{MgC}_2} - \Delta F_{\text{CaC}_2} = S_{\text{Mg}} - S_{\text{Ca}} + I_{\text{Mg}} - I_{\text{Ca}} - G_{\text{MgC}_2} + G_{\text{CaC}_2}$$

$$\Delta F_{\text{MgC}_2} - \Delta F_{\text{CaC}_2} = (S_{\text{Mg}} + I_{\text{Mg}}) - (S_{\text{Ca}} + I_{\text{Ca}}) - (G_{\text{MgC}_2} - G_{\text{CaC}_2}) \quad (4)$$

Wir vernachlässigen nun die Unterschiede in der Krystallstruktur und legen zur Berechnung der Gitterenergie beim  $\text{MgC}_2$  sowohl wie beim  $\text{CaC}_2$  und  $\text{BaC}_2$  ein Gitter vom Steinsalztyp zugrunde, mit einer Gitterkonstanten gleich dem Mittel aus den gemessenen  $a$  und  $c$ . Die bekannte Formel für die Gitterenergie (*Born*) lautet:

$$G = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{Z^2 e^2}{r} \cdot A \cdot N_A = A \cdot N_A \cdot Z^2 \cdot e^2 \cdot \frac{1-1/n}{r} \quad (5)$$

Es bedeuten:  $A$  = *Madelung*-Konstante für Steinsalztyp = 1,75;  $N_A$  = *Avogadro*'sche Zahl =  $6,064 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$ ;  $Z$  = Wertigkeit der Ionen = 2;  $e$  = elektr. Elementarquantum =  $4,768 \cdot 10^{-10} \text{ c.g.s.}$ ; daraus:  $A \cdot N_A \cdot Z^2 \cdot e^2 = 9,63 \cdot 10^5 \text{ erg. cm} \cdot \text{Mol}^{-1} = 2,30 \cdot 10^{-2} \text{ cal. cm Mol}^{-1}$ .

Der Abstossungsexponent  $n$  hat nach *Pauling*<sup>1)</sup> für edelgasähnliche Ionen folgende Werte:

<sup>1)</sup> *L. Pauling*, loc. cit.



Ion. . . . .	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Ba <sup>++</sup>	C <sub>2</sub> <sup>''</sup>
Gleiche Elektronenkonfiguration wie . . . . .	Ne	Ar	X	
n . . . . .	7	9	12	8
Für die Carbide: n . . . . .	7,5	8,5	10	
1 - 1/n . . . . .	0,867	0,883	0,900	

Dem C<sub>2</sub><sup>''</sup>-Ion, dessen Elektronenzahl zwischen der von Ne und Ar liegt, wurde ein Wert von 8 zugeordnet. Der Abstossungsexponent für das Carbidgitter wurde als Mittel aus dem der beteiligten Ionen angenommen. Für r, den kürzesten Abstand der Ionenmittelpunkte, wurde das Mittel aus den halben, gemessenen Gitterkonstanten gewählt:

	a	c	$\frac{a/2 + c/2 = r}{2}$
MgC <sub>2</sub>	5,54	5,02	$2,64 \cdot 10^{-8}$ cm
CaC <sub>2</sub>	5,48	6,37	2,96
BaC <sub>2</sub>	6,22	7,06	3,32

Werden diese Zahlen in der Gleichung (5) eingesetzt, so erhält man für die Gitterenergien:

$$\text{MgC}_2: G = 755 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{CaC}_2: \quad 685$$

$$\text{BaC}_2: \quad 625$$

Trotz der groben Berechnung dürften die Differenzen dieser Gitterenergien der Wirklichkeit nahe kommen<sup>1)</sup>.

Für den Kreisprozess benötigen wir noch die Sublimationswärmen bei 0° K. Diese sind (aus *Remy*<sup>2)</sup>): für Mg 36,56; für Ca 42,82 kcal. Für Ba geben *Bichowsky* und *Rossini*<sup>3)</sup> den Wert 49 kcal bei 298° K; wir schätzen 52 kcal bei 0° K. Die Ionisierungsarbeiten betragen (*Remy*<sup>2)</sup>): Mg<sup>++</sup> 520,2; Ca<sup>++</sup> 412,7; Ba<sup>++</sup> 348,9 kcal/Mol. Nach Einsetzen in Gleichung (4) findet man für die Differenzen der freien Bildungsenergien bei 0° K:

$$\Delta F_{\text{MgC}_2} - \Delta F_{\text{CaC}_2} = +31 \text{ kcal}$$

$$\Delta F_{\text{MgC}_2} - \Delta F_{\text{BaC}_2} = +26 \text{ kcal}$$

Um nun auf die Bildungsenergie des MgC<sub>2</sub> zu kommen, nehmen wir an, dass obige Differenzen bei der Temperatur von 298° K noch von gleicher Grösse sind. Ferner beträgt die Bildungswärme des CaC<sub>2</sub> nach *Bichowsky* und *Rossini*<sup>3)</sup>  $\Delta H_{298} = -14,5$  kcal, somit ist nach *Mauderli*<sup>4)</sup>  $\Delta F_{\text{CaC}_2}^0 = -15,7$  kcal. Vom Bariumcarbid haben

<sup>1)</sup> L. J. Kazarnowskaya (C.A. 41, 2956 (1947)) berechnet nach *Ewalds* Methode für CaC<sub>2</sub> den Wert 813,7 kcal.

<sup>2)</sup> H. Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Akadem. Verlagsges. Becker u. Erler Leipzig; Bd. I, S. 225 (1940).

<sup>3)</sup> F. R. Bichowsky, F. D. Rossini, loc. cit.

<sup>4)</sup> Dissertation ETH. Zürich 1947; vgl. auch *Helv.* 27, 105 (1944).

B. R. Atkins, W. J. Kramers, M. Pirani und H. G. Weil<sup>1)</sup> die Lösungswärme in Wasser zu  $\Delta H_{298} = -41,8 \pm 1$  kcal/Mol gemessen. Mit den neuesten Daten für die Reaktionsteilnehmer finden wir die Bildungswärme für  $\text{BaC}_2$  zu  $\Delta H_{298} = -5,0 \pm 1$  kcal, und demnach  $\Delta F_{\text{BaC}_2}^0 \approx -6$  kcal. Nun kann man diese Zahlen zu den oben berechneten Differenzen addieren und erhält für die freie Bildungsenergie des  $\text{MgC}_2$ :

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{MgC}_2}^0 & \text{ (berechnet über } \text{CaC}_2) \approx +16 \text{ kcal} \\ & \text{ (berechnet über } \text{BaC}_2) \approx +20 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Obschon diesen Zahlen, wegen der beträchtlichen Unsicherheiten der einzelnen Daten, kein allzugrosses Gewicht beizulegen ist, stimmen sie doch in der Grössenordnung mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert von  $20 \pm 5$  kcal gut überein.

Auf Grund dieser freien Energien kann man also annehmen, dass beide Magnesiumcarbide bei normaler und etwas erhöhter Temperatur metastabil sind. Sie entstehen als Zwischenprodukte bei der Tendenz, sich in einem Krystallgitter zu stabilisieren.

Die E.M.K.-Messungen von T. V. Baimakov und P. A. Prichenchik<sup>2)</sup> an einer Kette:  $\text{Mg} \mid \text{MgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{KCl} - (\text{Schmelze}) \mid \text{C}$  kommen für eine Auswertung nicht in Betracht, da weder die Natur des Anodenvorganges, noch seine Reversibilität untersucht wurden.

### Vergleich mit den übrigen Carbiden.

Für die salzartigen Carbide hat M. v. Stackelberg<sup>3)</sup> die Regel gefunden, dass „Acetylide“ auftreten, sobald der Radius des Metallions den Wert von 0,8—1 Å überschreitet. In den Vertikalreihen des periodischen Systems findet man diesen Übergang von Strukturen mit isolierten C-Atomen (Methanbildner) zu  $\text{C}_2$ -Strukturen zwischen  $\text{Be}_2\text{C}$  und  $\text{CaC}_2$  sowie  $\text{Al}_4\text{C}_3$  und  $\text{YC}_2$ , ferner bei  $\text{HfC}$ — $\text{ThC}_2$  und  $\text{WC}$ — $\text{UC}_2$ . Das Magnesium steht nun mit  $r = 0,8$  Å gerade an der Grenze, so dass sterisch verschiedene Strukturen möglich sind; für das  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  kann man nach J. Schmidt<sup>4)</sup> das Vorliegen von  $\text{C}_3$ -Gruppen vermuten, während das  $\text{MgC}_2$  sich den Carbiden der Erdalkalimetalle anschliesst.

Um die gemessenen Bildungswärmen der Magnesiumcarbide mit denjenigen anderer Carbide zu vergleichen, wurden diese, soweit sie bekannt sind, in Tabelle 11 zusammengestellt. Die Magnesiumverbindungen erscheinen als ausgesprochen endotherm, doch liegen die gefundenen Werte durchaus in der Grössenordnung der übrigen.

<sup>1)</sup> Coal Research, Dezember 1946.

<sup>2)</sup> Chem. Abstr. **40**, 2387 (1946).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. B. **9**, 437 (1930).

<sup>4)</sup> Z. El. Ch. **40**, 170 (1934).

**Tabelle 11.**  
Bildungswärme  $\Delta H$  der hydrolysierbaren Carbide  
kcal/Mol

$\text{Li}_2\text{C}_2$	- 13,9 <sup>1)</sup>	$\text{Ag}_2\text{C}_2$	+ 83,6 <sup>1)</sup>
$\text{Na}_2\text{C}_2$	+ 4,1 <sup>1)</sup>	$\text{ThC}_2$	- 46 <sup>2)</sup>
$\text{MgC}_2$	+ 21	$\text{UC}_2$	(- 29) <sup>1)</sup>
$\text{Mg}_2\text{C}_3$	+ 19	$\text{Mn}_3\text{C}$	- 3,6 <sup>3)</sup>
$\text{CaC}_2$	- 14,5 <sup>2)</sup>	$\text{Fe}_3\text{C}$	+ 2,5 <sup>3)</sup>
$\text{BaC}_2$	- 5,0 <sup>2)</sup>		+ 5,8 <sup>4)</sup>
$\text{Al}_4\text{C}_3$	- 40 <sup>3)</sup>	$\text{Co}_3\text{C}$	+ 9,1 <sup>5)</sup>
		$\text{Ni}_3\text{C}$	+ 9,2 <sup>3)</sup>

### Zusammenfassung.

1. Die Bildung der Magnesiumcarbide aus dem Metall und verschiedenen Kohlenwasserstoffen sowie aus Magnesiumdiäthyl und Äthin wurde untersucht und ihre Temperaturbedingungen wurden ermittelt, was zu einer Bestätigung und Ergänzung der Literaturangaben führte.

2. Um die bei der Hydrolyse der beiden Carbide entstehenden Gase, Äthin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) und Propin ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), zu bestimmen, wurde eine Adsorptionsmethode ausgearbeitet.

3. Es wurden Präparate mit 70 %  $\text{MgC}_2$  und solche mit 85 %  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  hergestellt.

4. Die Lösungswärmen beider Carbide in Salzsäure wurden gemessen. Daraus ergaben sich die Bildungswärmen aus den Elementen als endotherm, nämlich zu:

$$\text{MgC}_2: \Delta H_{298} = + 21 \pm 5 \text{ kcal/g-Atom Mg}$$

$$\frac{1}{2} \text{Mg}_2\text{C}_3: \Delta H_{298} = + 9 \pm 4 \text{ kcal/g-Atom Mg}$$

5. *Debye-Scherrer*-Diagramme von  $\text{MgC}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  konnten tetragonal bzw. hexagonal indiziert werden. Über die Struktur des  $\text{MgC}_2$  liess sich eine Vermutung aussprechen.

Herrn Prof. Dr. *W. D. Treadwell*, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, möchte ich hier für seine Förderung derselben bestens danken.

Dem *Arbeitsbeschaffungskredit der E.T.H.* sei für die finanzielle Unterstützung der obigen Arbeit der beste Dank ausgesprochen.

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

<sup>1)</sup> *F. R. Bichowsky, F. D. Rossini*, The Thermochemistry of Chemical Substances; Reinhold, New York 1936.

<sup>2)</sup> Vgl. oben S. 1600 und 1601.

<sup>3)</sup> *F. Weibke, O. Kubaschewsky*, Thermochemie der Legierungen, Springer Berlin 1943.

<sup>4)</sup> *H. Seltz, Mac Donald, C. Wells*, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. **140**, 263 (1940).

<sup>5)</sup> *K. K. Kelley*, U.S. Bur. Mines (Dept. Interior) Bull. No. 407 (1937).