

Zur Kenntnis der thermischen Darstellung von Magnesium

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

ERWIN MOSER

aus Neuhausen am Rheinfall

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern.

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell

spreche ich für die wertvollen Ratschläge und das rege Interesse bei der Ausführung vorliegender Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung	9
----------------------	---

I. Die Verfahren der thermischen Darstellung von Magnesium:

a) Verdrängungsmethoden zur Gewinnung von Magnesium	11
b) Verfahren mit Kohle als Reduktionsmittel	12
c) Verfahren mit Calciumcarbid als Reduktionsmittel	15
d) Verfahren mit Ferrosilicium als Reduktionsmittel	16
e) Verfahren mit Aluminium als Reduktionsmittel	19
f) Reduktion von nichtoxydischen Verbindungen des Magnesiums	20
g) Verfahren mit thermischer Spaltung von Verbindungen des Magnesiums	21

II. Theoretischer Teil:

a) Die thermodynamischen Grundlagen der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle	22
b) Die thermodynamischen Grundlagen der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Calciumcarbid	23
1. Ueber die Darstellung von Calciumcarbid	23
2. Die Bildungswärme von Calciumcarbid	26
3. Die Berechnung der freien Bildungsenergie von Calciumcarbid aus den Elementen	26
4. Die freie Energie der Reaktion von Kalk mit Kohle	28
5. Die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Calciumcarbid	30
c) Die Reduktion von Magnesiumchlorid mit Calciumcarbid	31
d) Die thermodynamischen Grundlagen der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium	34
1. Die Berechnung der freien Bildungsenergie von Siliciumdioxid (Cristobalit) aus den Elementen	34
2. Die Berechnung der freien Bildungsenergie von Calciumorthosilikat aus Calciumoxyd und Siliciumoxyd	38
3. Die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium	42
4. Die freie Bildungsenergie von Calciumorthosilikat aus Calciumoxyd, Silicium und Sauerstoff	43
5. Die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium unter Bildung von Magnesiumorthosilikat	44
e) Die thermodynamischen Grundlagen der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Aluminium	47

III. Experimenteller Teil:

a) Beschreibung des Ofens	50
b) Die Messung des elektrischen Stromes	54
c) Die Messung der Temperatur	54
d) Die Messung des Druckes im Ofen	55
e) Herstellung der Reaktionsmischungen	56

	Seite
f) Untersuchung der Sublimate	56
1. Bestimmung des Kohlenstoffs und des Unlöslichen	57
2. Bestimmung von Magnesium und Calcium	58
3. Bestimmung von Acetylen und Wasserstoff	58
g) Vorversuche	59
h) Hauptversuche	68
1. Versuche mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel	69
2. Versuche mit Calciumcarbid als Reduktionsmittel	71
3. Versuche mit Ferrosilicium und Siliciumcarbid als Reduktionsmittel	74
Zusammenfassung	76
Literaturverzeichnis	77

EINLEITUNG.

Das Magnesium hat sich im Laufe der letzten Jahrzehnte als eines der wichtigsten Legierungselemente in der Industrie der Leichtmetalle erwiesen. Die Entwicklung seiner technischen Gewinnung hat daher den riesigen Aufschwung, welche die Aluminium-Industrie zu verzeichnen hat, miterlebt. Seit dem Anfang des Jahrhunderts dürfte die Weltproduktion des Magnesiums sich von etwa 1000 Tonnen/Jahr auf mindestens das 100fache vermehrt haben.

Die industrielle Entwicklung der Magnesiumherstellung setzte in größerem Umfange erst am Anfang dieses Jahrhunderts ein. Vorher benötigte man das Magnesium meist nur für pyrotechnische Zwecke. Durch die von Wilm¹ 1906 erfundene vergütbare Aluminiumlegierung »Duralumin«, welche Magnesium als Legierungsbestandteil enthält, eröffnete sich diesem Metall ein neues Anwendungsgebiet. Pistor, Rakowicz² und weitere Mitarbeiter förderten die Entwicklung durch Einführung von Legierungen, welche Magnesium als Hauptbestandteil enthalten, wie zum Beispiel das Elektron. Als Legierungszusätze zu Magnesium werden heute hauptsächlich Aluminium, Zink, Mangan und Silicium verwendet.

Neben dem niedrigen spezifischen Gewicht von nur 1,8 sind es vor allem die leichte spanabhebende Bearbeitbarkeit und Schweißbarkeit, welche den Legierungen Anwendungsgebiete im Fahrzeugbau, Maschinen- und Apparatebau und nicht zuletzt im Flugzeug- und Motorenbau gesichert haben. So sind neben Gußlegierungen auch schmied-, walz-, preß- und spritzbare Legierungen entwickelt worden, die sich als sehr wertvolle Werkstoffe erwiesen haben. Als Legierungszusatz zu Aluminium ist Magnesium unentbehrlich geworden³. Die hochwertigen Magnesiumlegierungen zeigen auch die Erscheinung der Vergütbarkeit, von der aber die Technik bis dahin noch keinen Gebrauch machen konnte⁴.

Bis vor kurzem wurde das Magnesium ausschließlich durch Schmelzflußelektrolyse von Carnallit gewonnen. In neuester Zeit ist nun auch die thermische Darstellung in Angriff genommen worden. Aus den technisch orientierten Mitteilungen über das thermische Verfahren, welches auf der Reduktion des Oxyds mit Kohle beruht, wobei das dampfförmig

erhaltene Magnesium auf geeignete Weise der Reaktion entzogen wird, lassen sich noch keine genaueren Anhaltspunkte über das Gleichgewicht der Reduktionsvorgänge entnehmen. Es erschien daher wünschenswert, eine physikalisch-chemische Untersuchung der Mg-Darstellung durchzuführen, um eine kritische Beurteilung der vorgeschlagenen thermischen Verfahren auf Grund der bestehenden Gleichgewichtsverhältnisse zu erlangen.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. W. D. Treadwell habe ich es unternommen, die thermische Darstellung des Magnesiums aus seinen Oxyden in einem größeren Laboratoriumsofen zu studieren, um einen genaueren Einblick in das Gleichgewicht der Reduktion und die erzielbaren Ausbeuten zu erhalten.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Angaben aus der Literatur über die thermische Gewinnung des Magnesiums zitiert werden.

I. Die Verfahren der thermischen Darstellung von Magnesium.

a) VERDRÄNGUNGSMETHODEN ZUR GEWINNUNG VON MAGNESIUM.

Die erste thermische Reduktion hat 1828 *Bussy*⁵ mit entwässertem Chlormagnesium unter Durchleiten von Kaliumdämpfen durchgeführt. *Wöhler* und *Matthießen*⁶ setzten der Schmelze noch Natriumchlorid oder Kaliumchlorid zu und reduzieren mit festem Natrium. *Schwarz*⁷ nimmt statt dessen das natürliche Kalium-Magnesiumdoppelchlorid, den Karnallit. *Sainte-Claire Deville* und *Caron*⁸ verbesserten das Verfahren durch Zusatz von Alkalichloriden und Flußspat als Flußmittel unter Verwendung des billigen Natrium als Reduktionsmittel. Sie destillierten auch zum ersten Male Magnesium im Wasserstoffstrom ab, um reines Metall zu erhalten.

In der Folge sind die Verdrängungsmethoden zu Gunsten der elektrolytischen Verfahren ganz verlassen worden. Hier waren es vor allem die Beobachtungen von *Faraday*⁹, welche den neuen Weg wiesen. Ihm gelang es 1833, das Magnesium durch Schmelzflußelektrolyse von entwässertem Magnesiumchlorid herzustellen. *Bunsen*¹⁰ verbesserte 1852 das Verfahren durch Verwendung von Karnallit, der sich leichter als Magnesiumchlorid entwässern läßt.

Die technische Darstellung des wasserfreien Magnesiumchlorids aus dem Hexahydrat erweist sich als eine recht unangenehme Aufgabe, bei der die auftretenden korrodierenden Gase einen großen Verschleiß an Apparaten verursachen. Es sind daher zahlreiche Varianten für die Entwässerung ausgearbeitet worden. Erwähnt seien nur die bekannte Entwässerung mit Chlorwasserstoff, mit Ammonchlorid und mit Kaliumchlorid¹¹.

Wesentlich glatter gelingt die Darstellung des wasserfreien Chlorids aus dem Oxyd mit Chlor und Reduktionsmitteln (Kohle oder besser reduzierende Gase wie Kohlenmonoxyd). Aber auch mit diesen verbesserten Methoden zur Darstellung des Magnesiumchlorids bleibt die

Schmelzflußelektrolyse ein relativ kostspieliger Prozeß. Die Luftempfindlichkeit der Karnallitschmelze im Sinne der Gleichung:



kann durch Verunreinigung der Bäder mit Oxyd zu einer Störung der Elektrolyse führen. Die hier angedeuteten Schwierigkeiten bei der Schmelzflußelektrolyse sollen nun durch die thermische Darstellung des Magnesiums vermieden werden. Durch die direkte Verwendung des Oxyds würde gegenüber der Schmelzflußelektrolyse eine bedeutende Vereinfachung eintreten. Daß die Reduktion des Magnesiumoxyds mit Kohle durchführbar ist, wurde schon durch weit zurückliegende Versuche bewiesen.

G u n t z¹² reduzierte Magnesiumoxyd oder Oxychlorid, denen als Flußmittel noch Magnesiumchlorid, Calciumchlorid oder Calciumfluorid zugesetzt werden, mit Calcium im elektrischen Ofen im Vakuum. Beim Durchleiten von Wasserstoff soll Magnesium abdestillieren. Als weitere Reduktionsmittel untersuchte M a t i g n o n¹³ Aluminium und Calciumcarbid; W a l d o¹⁴ reduziert mit Aluminium im Vakuum.

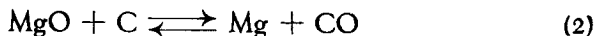
T h o m p s o n¹⁵ schlägt die Reduktion von Magnesiumoxyd und anderen Erdalkalioxyden mit Eisen im Bessemerkonverter vor. Es ist aber fraglich, ob die benötigte Reduktionstemperatur darin erzeugt werden kann. P e t i t j e a n¹⁶ verwendet ebenfalls Eisen, nimmt aber Magnesiumsulfid als Ausgangsprodukt.

Die ersten Ergebnisse mit Kohle und kohlehaltigen Reduktionsmitteln erzielte 1884 P ü t t n e r¹⁷, wobei er einen Zusatz von Eisenoxyd empfiehlt. Durch Reduktion von Stäbchen aus Magnesia und Kohlenstoff, welche zwischen zwei Elektroden eingespannt und erhitzt wurden, erhielt B o r c h e r s¹⁸ 1886 kleine Kügelchen aus Magnesium. Später sind von verschiedenen Forschern¹⁹ Verbesserungsvorschläge besonders in apparativer Hinsicht gemacht worden.

Im Folgenden sollen die bei der thermischen Gewinnung vorgeschlagenen Reduktionsmittel einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

b) VERFAHREN MIT KOHLE ALS REDUKTIONSMITTEL.

Bei der Reduktion des MgO nach der Gleichung:



verursacht die Rückbildung des Oxyds durch die Einwirkung der

Magnesiumdämpfe auf das vorhandene Kohlenmonoxyd besondere Schwierigkeiten. Es sind daher eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, um den Kontakt der Mg-Dämpfe mit CO bis zu ihrer Kondensation möglichst abzukürzen.

Die Oesterreichisch Amerikanische Magnesit A. G.²⁰ in Radenthein (Oesterreich), welche an der Entwicklung der Verfahren besonderen Anteil hat, verwendet für die Reduktion einen Lichtbogenofen, welcher mit Graphit ausgekleidet ist. Die Beschickung des Ofens mit den aus Magnesiumoxyd und Kohle durch starkes Pressen hergestellten Briketts erfolgt durch eine Schleuse. Der Druck im Ofen während der Reduktion beträgt einige cm Hg. Die bei einer Reaktionstemperatur von über 2000° entstehenden Magnesiumdämpfe und das Kohlenmonoxyd werden mit der 10fachen Menge Wasserstoff in einen Kanal, welcher in den Kondensationsraum führt, geblasen. Im Kanal erfolgt die Abschreckung des Gas- und Dampfgemisches mit kaltem Wasserstoff, welcher durch wassergekühlte Düsen eingeblassen wird. Der erhaltene, durch Oxyd und Kohlenstoff verunreinigte Staub enthält bis zu 80% metallisches Magnesium.

In einer zweiten Stufe wird der briquettierte Metallstaub der Destillation unterworfen, wobei entweder im Vakuum oder mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck gearbeitet wird. Das abdestillierende Metall wird an geheizten Kondensationsplatten flüssig abgeschieden.

Besondere Aufmerksamkeit ist der möglichst schroffen Kühlung der Reaktionsgase zu schenken. In einem weiteren Verfahren der Magnesit A. G.²¹ und in einem Verfahren der American Magnesium Corporation²² werden die heißen Gase bis zum Austritt aus dem Ofen auf einer Temperatur von 2000°, das heißt über dem Gleichgewicht der Reaktion gehalten und hierauf mit gekühltem Wasserstoff bis auf eine Temperatur von 200° abgeschreckt.

Durch die kontinuierliche Zuführung des Materials in Form kleiner Briketts kann der Nachteil, den eine große kompakte Charge wegen der langsameren Reaktion bietet, behoben werden. Die Magnesit A. G.²³ benutzt für dieses Verfahren einen Lichtbogenofen. Die Reaktionstemperatur wird so hoch gewählt, daß die in den Reaktionsraum eingeworfenen Briketts augenblicklich reduziert werden. Die nichtflüchtigen Begleiter, welche als Verunreinigungen in den Ausgangsstoffen vorhanden sind, werden von den dampf- und gasförmigen Reduktionsprodukten mitgerissen und vor oder nach der Kondensation vom Magnesium getrennt. Bei diesem Verfahren bleibt im Ofen kein Rückstand zurück.

Für die Kühlung und Verdünnung der aus dem Ofen austretenden

Gase sind nach Landis²⁴ 50—70 Kubikmeter Wasserstoff auf ein Kilo Magnesium erforderlich. Der mit Kohlenoxyd beladene Wasserstoff ist dann aber sehr bald nicht mehr weiter für die Abschreckung der Reaktionsgase verwendbar.

Der 3—5% Kohlenmonoxyd enthaltende Wasserstoff wird in einem Kontaktofen mit Wasserdampf behandelt, wobei das Kohlenmonoxyd oxydiert wird. Die Kohlensäure wird mit Wasser ausgewaschen und der getrocknete reine Wasserstoff in den Ofen zurückgeführt.

Von der American Magnesium Corporation²⁵ wird vorgeschlagen, das Kohlenoxyd durch Adsorption an Aktivkohle bei tiefen Temperaturen teilweise zu entfernen. Da die Adsorption an Aktivkohle nicht zur vollständigen Trennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd dienen kann, weil die Adsorptionskonstanten der beiden Gase in Bezug auf Adsorptionskohle zu nahe beisammenliegen, wird nur so viel Kohlenoxyd entfernt, als dem Zuwachs durch die Kohlenoxydbildung in der Reduktionsstufe entspricht. So kann der Kohlenoxyd-Gehalt des aus dem Ofen austretenden Wasserstoffs durch Adsorption von 5% auf 3½% herabgebracht werden. Daneben wird das Gas auch noch von sonstigen Verunreinigungen befreit, deren Anwesenheit im Kühlgas die Kondensation der Magnesiumdämpfe ungünstig beeinflussen würde. Der Gehalt an Magnesium des Kondensates soll dabei wesentlich gesteigert werden können.

Von der Oesterreichischen Amerikanischen Magnesit A. G.²⁶ ist ferner vorgeschlagen worden, an Stelle des Wasserstoffs die Kühlung der heißen Gase mittels einer sehr fein verteilten Flüssigkeit vorzunehmen. Die aus dem Ofen austretenden Gase und Dämpfe läßt man dabei mit einem freifallenden Schleier aus Oel zusammentreffen oder in diesen eindringen. Das dabei verwendete Kohlenwasserstofföl hat zugleich die Eigenschaft, den Magnesiumstaub zu benetzen und dadurch die Oxydation zu verhindern. Anstatt in einem freifallenden Oelschleier kann das Reaktionsprodukt auch auf einer von einem Oelfilm bedeckten und von Kühlwasser durchflossenen Platte abgeschieden werden. Eine Verdünnung der aus dem Ofen austretenden Gase mit Wasserstoff ist bei diesem Verfahren nicht notwendig, da die gebildeten Gase und Dämpfe bis unmittelbar vor die Kühlplatte oberhalb der Temperaturgrenzen gehalten werden, von welcher an eine Umkehrung der Reaktion eintritt.

Von der Magnesium Products Inc.²⁷ wird zur Abkühlung der Gase eine rotierende, innen mit Wasser gekühlte Trommel empfohlen. Die Kühl- und gleichzeitig auch die Schutzwirkung kann nach der American Metals Corporation²⁸ noch erhöht werden,

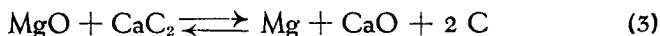
indem man die Trommel in ein Bad von Kohlenwasserstofföl eintauchen läßt, so daß sich an ihrer Oberfläche eine dünne Oelschicht bildet, die den niedergeschlagenen Metallstaub aufnimmt. Durch Abpressen in Filterpressen erhält man dann das unreine Magnesium, wobei das Oel zum größten Teil wiedergewonnen wird.

Eine völlig andersgeartete Kühlungsmethode schlägt die Société Générale du Magnesium²⁹ und die I. G. Farbenindustrie³⁰ vor. Es soll hier die Schmelzwärme solcher anhydridischer Salze zur Abkühlung benutzt werden, die bei Temperaturen unterhalb des Magnesium-Siedepunktes schmelzen, wie wasserfreies Magnesiumchlorid oder Karnallit. Die heißen Gase strömen durch einen Schacht, in dem auf einem Rost das grobstückige Salz aufgeschichtet ist. In Berührung mit den Gasen schmilzt das Salz ab unter Mitnahme des Magnesiums, während das Kohlenoxyd nach oben entweicht. Es kann auch staubförmiges Salz in die abziehenden Gase eingeblasen werden, durch die zum Schmelzen benötigte Wärme wird der Staub abgekühlt. Die die Staubpartikel umgebende Salzhaut bewirkt beim Weiterverarbeiten ein gutes Zusammenfließen des Metalls.

Die Schwierigkeiten mit der Gasatmosphäre fallen weg bei der Reduktion mit Stoffen, welche nicht flüchtige Oxyde bilden. In einer Reihe von Patenten sind denn auch Verfahren zur Darstellung des Magnesiums mit solchen Reduktionsmitteln vorgeschlagen worden.

c) VERFAHREN MIT CALCIUMCARBID ALS REDUKTIONSMITTEL.

Die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Calciumcarbid nach der Gleichung:



kann schon bei einer Temperatur von 1300° leicht beobachtet werden.

Matignon und Thierry³¹ schlagen die Reduktion bei Temperaturen von 1200—1600° C vor. Ueber 1750° soll nicht erhitzt werden, ansonst die Reaktion wieder umgekehrt unter Calciumcarbidbildung verlaufe. Die Studien- und Verwertungs A. G. Neuhäuser³² empfiehlt, die Reduktion im Karbidofen oder in einem zweiten geeigneten Ofen direkt mit dem flüssigen Carbid vorzunehmen. Dadurch kann die Brikettierung des Reaktionsgutes umgangen und die Wärme des flüssigen Carbids ausgenützt werden. Bei dieser hohen Reduktionstemperatur treten aber, wie später gezeigt wird, verschiedene

Nebenreaktionen auf, so daß die Reduktion nicht mehr nach Gleichung (3) verläuft.

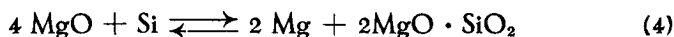
Durch Anwendung verminderter Drucke läßt sich die nötige Reaktionstemperatur herabsetzen; so empfiehlt die *Compagnie Minière Européenne*³³ Drucke von 2 bis 10 Millimeter und Temperaturen von ca. 1000°. Die *Aluminium-Industrie A. G.*³⁴ führt die Reduktion ebenfalls im Vakuum aus, bei Temperaturen von beispielsweise 1250—1350° C. Das zylindrische, stählerne Reaktionsgefäß weist eine große Wandstärke auf, um vor allem den Druck auszuhalten.

An Stelle des Vakuums verwenden die *Soc. des Produits Azotés*³⁵ Spülung mit einem inerten Gas.

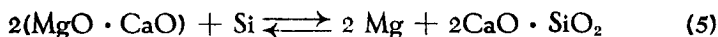
Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit werden bei der Reduktion mit Carbid Zusätze bis 5% an Kryolith, Calciumfluorid, Calciumchlorid und ähnlichen Stoffen empfohlen³⁶.

d) VERFAHREN MIT FERROSILICIUM ALS REDUKTIONSMITTEL.

Die Reduktion mit Silicium bzw. Ferrosilicium erfolgt nach der Gleichung³⁷:



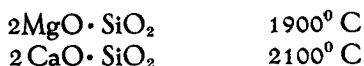
oder bei Verwendung von Dolomit nach:



Die *Electric Reduction Company*³⁸, welche zuerst die Reduktion mit Silicium in einer indifferenten Atmosphäre vorgeschlagen haben, verwendeten auf 1 Mol Silicium 2 Mole Magnesia. Die Umsetzung ist aber bei diesem Mischungsverhältnis nicht vollständig³⁹. Die Reduktion kommt bei Anwendung von zwei Molen Magnesia auf ein Mol Silicium bereits nach der Entbindung von nur etwa der Hälfte im Rohstoffgemisch vorhandenen Magnesiums zum Stillstand, wobei der Reaktionsrückstand aus Kieselsäure und Magnesiumoxyd neben nicht umgesetztem Silicium besteht. Dieses verbindet sich teilweise mit dem entwickelten Magnesium zu Magnesiumsilicid, welches bei der Reaktionstemperatur nicht flüchtig ist.

Die entstehende Kieselsäure hat die Tendenz, sich mit den vorhandenen Basen (MgO oder CaO) bis zur Bildung von dibasischen Silikaten

zu sättigen. Ist hiernach die zur Verfügung stehende Basenmenge verbraucht, so kommt die Reaktion zum Stillstand. Die *Société Générale du Magnesium*⁴⁰ schlägt deshalb vor, so viel Magnesiumoxyd oder Dolomit zuzusetzen, daß die Reaktion entsprechend den Gleichungen (4) und (5) verläuft. Die Schmelzpunkte der entstehenden Schlacken sind hoch, so daß bei der Umsetzung kein Schmelzen eintritt. Sie betragen für⁴¹:



Der aus Kieselsäure und Magnesia bestehende Reaktionsrückstand kann nach *Gire und Fouquet*⁴² im elektrischen Ofen zu Silicium und Magnesiumsilicid reduziert und zur Reduktion von MgO wieder verwendet werden.

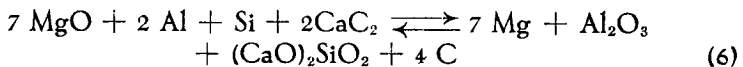
Für die Heizung der Reduktionsöfen empfiehlt die *Soc. Générale du Magnesium*⁴³ Strahlungskörper aus Kohle oder Siliciumcarbid. Das Zuführen der Charge und Abführen der Schlacken kann durch Förderschnecken erfolgen. Die Metaldämpfe entweichen an der Oberfläche des Materials.

Werden die über dem Reaktionsgut liegenden Magnesiumdämpfe nicht rasch weggeführt, so wird die Umsetzung zu langsam oder hört vorzeitig auf. Die *Soc. Générale du Magnesium*⁴⁴ und die *I. G. Farbenindustrie*⁴⁵ reduzieren das Material in einem durch Widerstände geheizten Muffelofen. Die Beschickung wird auf einer siebartigen Unterlage mittels Rüttelbewegung durch den Ofen transportiert. Ueber der Beschickung münden Zuführungsrohre für Wasserstoff, welcher durch die Charge nach unten abgesaugt wird und dabei die Magnesiumdämpfe mitreißt. Durch eine starke Vergrößerung des Strömungsquerschnittes des Gases wird die Kondensation des Metaldampfes gefördert.

Ein Verfahren der *I. G. Farbenindustrie*⁴⁶ benützt einen elektrischen Schachtofen, welcher eine Bodenelektrode aus Eisen besitzt. Durch die Decke wird ein mit der Reaktionsmischung gefülltes Eisenrohr eingeführt. Bei Anlegen einer Spannung von 50 Volt tritt Lichtbogenbildung ein und es findet ein kontinuierliches Abschmelzen der Elektrode unter gleichmäßiger Entwicklung von Magnesiumdampf statt. Die Hohlelektrode wird im Maße des Abschmelzens nachgestellt. Durch Zuführen von Wasserstoff werden die sich entwickelnden Magnesiumdämpfe in einen Kondensationsraum geleitet. Der Stromverbrauch soll sich auf 12,5 KWh pro Kilogramm Magnesium belaufen.

Anstatt die Reduktion in indifferenten Atmosphäre vorzunehmen, schlagen Gire und Fouquet⁴⁷ das Arbeiten im Vakuum vor. Sie benötigen dabei eine Temperatur von 1200—1450° C, wobei das Vakuum zur Entfernung der Luftfüllung des Ofens und zur schnelleren Entfernung der Magnesiumdämpfe zu dienen hat.

Da die bei der Reduktion gebildete Kieselsäure die Tendenz hat, Orthosilikate zu bilden, werden bei Verwendung von Magnesit nur die Hälfte desselben zu Metall umgewandelt. Die Kapazität der Reduktionsöfen wird dadurch stark herabgesetzt. Dieser Nachteil kann nach einem Vorschlag der Aluminium-Industrie A. G. Neuhause⁴⁸ dadurch umgangen werden, daß man Silicium, das meist als Ferrosilicium verwendet wird, mit Calciumcarbid als Reduktionsmittel kombiniert, wobei das Silikat des Calciums als Endprodukt auftritt. Das Magnesiumoxyd wird dabei zum Teil vom Silicium, zum Teil vom Calciumcarbid reduziert und das entstandene Calciumoxyd zur Bildung der dibasischen Schlacke verbraucht. Man erreicht nach diesem Verfahren eine höhere Ausbeute als bei der Verwendung von Silicium oder Calciumcarbid allein. An Stelle von Silicium oder Ferrosilicium kann auch Ferrosilicoaluminium verwendet werden, das Aluminium wirkt dabei ebenfalls reduzierend. Bei einem Molekularverhältnis des Aluminiums zu Silicium von 2 zu 1 scheint die Reaktion nach:



zu verlaufen.

Das in die Oefen eingeführte Material muß zweckmäßig briquettiert werden. Dies geschieht durch Mischen mit Pech und Verpressen bei hohem Druck. Die dabei erhaltene Festigkeit ist jedoch nicht besonders groß. Nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie⁴⁹ wird das Material ohne Bindemittel gepreßt und dann bei einer Temperatur von 700—1200° geglüht. Dabei wird bereits eine Reduktion eingeleitet, das gebildete Magnesium entweicht aber noch nicht. Die so erhaltenen Briketts weisen eine erheblich größere Festigkeit auf.

Von der I. G. Farbenindustrie⁵⁰ werden Zusätze zu den Reaktionsmischungen von einigen Prozenten an Alkali- oder Erdalkalichloriden — oder Fluoriden empfohlen. Dadurch kann die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöht werden. Ebenso soll sich die Ausbeute des Erzes von 75% auf 95% steigern lassen.

Bei der thermischen Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium liegen die Gleichgewichtsdrucke des Magnesiums über den andern als

festen Bodenkörper vorliegenden Reaktionsteilnehmern bei Temperaturen von 1200—1350° C zwischen 1 und 12 Millimeter⁵¹. Bei der Reduktion von Dolomit mit Silicium scheinen die Gleichgewichtsdampfdrucke wesentlich höher zu liegen als bei der Reduktion von Magnesiumoxyd allein. Die in der Zeiteinheit erzielten Umsatzbeträge können bei Dolomit etwa viermal so groß werden als bei der Verwendung von reinem Magnesiumoxyd allein. Bei der Reduktion von Dolomit bietet sich der Vorteil, daß das gesamte in die Reaktion eingebrachte Magnesiumoxyd zu Metall reduziert wird, während der Kalk Calciumorthosilikat bildet. Bei Verwendung von reinem Magnesiumoxyd als Ausgangsmaterial wird die Hälfte zur Bildung von Magnesiumorthosilikat verbraucht. Die Bildung von Calciumorthosilikat wird bei der Reduktion von Dolomit beobachtet.

e) VERFAHREN MIT ALUMINIUM ALS REDUKTIONSMITTEL.

Die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Aluminium erfolgt nach der Gleichung:



Waldo⁵² schlägt die Reduktion von Briquets aus feinst pulverisiertem Magnesiumoxyd und Aluminium vor. Im Vakuum soll das Magnesium bei 900° anfangen zu verdampfen. Um die Reaktion zu beschleunigen, empfiehlt die Comp. Minière Européenne⁵³ einen Zusatz von 3% Magnesiumsulfid und 0,5% Schwefel, die Temperatur soll dabei 1050°, der Druck 2—4 Millimeter betragen.

Die Calloy Limited⁵⁴ nehmen die Reduktion in flüssigem Aluminium vor. In ein geschlossenes Gefäß von der Form eines Tiegels wird gebrannter Magnesit in stückiger Form eingetragen und dieser mit geschmolzenem Aluminium im Ueberschuß gefüllt. Der luftdicht geschlossene Tiegel wird sodann in einem beliebigen Ofen auf eine Temperatur von 1200—1300° erhitzt. Durch ein Ableitungsrohr entweicht der Magnesiumdampf vom Tiegel in das Kondensationsgefäß. Eine Anwendung von Wasserstoff oder von Vakuum soll bei diesem Verfahren nicht notwendig sein.

Ein Verfahren der Gesellschaft für elektrochemische Industrie München⁵⁵ verwendet an Stelle von Aluminium ein geschmolzenes Bad von Metallen und Metallverbindungen,

welches einen möglichst tiefen Schmelzpunkt aufweist. Ein solcher Schmelzfluß besteht beispielsweise aus Aluminium, Silicium, Calcium und Verbindungen wie Calciumsilicid, Aluminiumsilicid, Calciumcarbid, Aluminiumcarbid, aus denen sich bei der Reduktion schwerflüchtige Oxyde bilden. Dabei kann als Ofenmaterial Graphit verwendet werden. Eine elektrische Widerstandsheizung mittels in das Bad eintauchender Elektroden dient zur Heizung. Die Reduktion erfolgt im Vakuum bei einem Druck von 10—40 Millimeter.

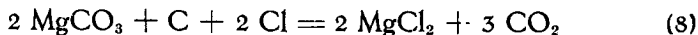
f) REDUKTION VON NICHTOXYDISCHEN VERBINDUNGEN DES MAGNESIUMS.

Leichter als mit Magnesit oder Dolomit erfolgt die Reduktion von Verbindungen des Magnesiums mit dem Chlorid oder Sulfid.

Nach einem Verfahren der Studien- und Verwertungs A. G.⁵⁶ kann Magnesiumsulfid mit Calciumcarbid im Vakuum oder inerte Atmosphäre leicht reduziert werden. Bei Zugabe von Flußmitteln, zum Beispiel Chloriden oder Fluoriden, soll die Reaktion bereits bei 1300° einsetzen, während ohne Flußmittel eine Temperatur von 1600° C notwendig ist. Die Herstellung des Magnesiumsulfids erfolgt durch Erhitzen einer Magnesiumverbindung mit Schwefeldämpfen in Gegenwart von Kohlenstoff.

Als Ausgangsmaterial für die Reduktion mit Calciumcarbid kann auch Magnesiumsulfid nach dem Verfahren von Gardner⁵⁷ verwendet werden, welches sich eines aus Calciumchlorid und Aluminiumfluorid bestehenden Flußmittels bedient.

Bei der Verwendung von Magnesiumchlorid oder Oxydchlorid⁵⁸ wird die Reduktion vorteilhaft mit flüssigem Calciumcarbid im Carbidofen selbst oder in einem benachbarten Ofen durchgeführt. Die Verwendung von geschmolzenem Calciumcarbid ermöglicht eine wesentliche Einsparung an Energie. Ebenfalls fällt das Pulverisieren und das Brikettieren weg. Wird Dolomit als Ausgangsprodukt verwendet, so wird dieser durch Behandeln mit wasserhaltigem Magnesiumchlorid oder Chlorwasserstoffgas in Magnesiumchlorid bzw. Oxydchlorid übergeführt. Wird Magnesit verwendet, so kann dieser mit Chlor und Kohlenstoff nach



in Magnesiumchlorid übergeführt werden.

g) VERFAHREN MIT THERMISCHER SPALTUNG VON VERBINDUNGEN DES MAGNESIUMS.

Außer durch thermische Reduktion und Elektrolyse besteht die Möglichkeit, Magnesium auf einem technisch interessanten Weg durch thermische Spaltung von Magnesiumverbindungen darzustellen.

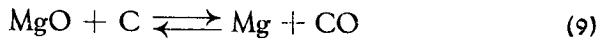
Nach einem Verfahren der Studien- und Verwertungs A. G.⁵⁹ wird Magnesiumnitrid auf 1500° C erhitzt, wobei sich dieses in Magnesium und Stickstoff zersetzt. Eine Rückverbindung in der kälteren Zone des Ofens wird durch Einführen einer Metallverbindung verhindert, welche unterhalb der Zersetzungstemperatur den frei werdenden Stickstoff bindet. Dafür kann Calciumcarbid oder Calciumsilicid verwendet werden. Durch die Aufnahme des Stickstoffs wird der Smp. auf ca. 900° herabgesetzt, so daß die Schlacke abfließt.

Ein Verfahren von C. G. M i n e r⁶⁰ schlägt vor, aus Magnesiumcarbonat mittels Kohle und Stickstoff zunächst Mg_3N_2 herzustellen und diese Verbindungen mit Hilfe verschiedener Metalle, wie beispielsweise Al, Si, Ti oder Legierungen wie FeSi, FeTi, FeSiAl bei solchen Temperaturen wieder zu zerlegen, daß Magnesium in Dampfform neben einem als Düngemittel verwendbaren Rückstande erhalten wird.

II. Theoretischer Teil.

a) DIE THERMODYNAMISCHEN GRUNDLAGEN DER REDUKTION VON MAGNESIUMOXYD MIT KOHLE.

Das Verfahren beruht auf der Reaktion:



wobei nicht die Reduktion an sich Schwierigkeiten bietet, sondern die Erfassung und Trennung des entstandenen Gemisches von Magnesium und Kohlenoxyd. Erfolgt die Abkühlung der Gase langsam, so verwandelt sich das Gemisch in Magnesiumoxyd und Kohlenstoff zurück⁶¹. Die bei der Darstellung des Metalls aus dem Oxyd bestehenden Gleichgewichte sind in neuerer Zeit im hiesigen Laboratorium in Arbeiten von *Treadwell*⁶² insbesondere mit *Hartnagel* und *Hemmeler* bearbeitet worden. Eine Fortsetzung dieser Studien stellt auch die vorliegende Dissertation dar. Bei diesen Arbeiten ist versucht worden, das thermodynamische Gleichgewicht der Magnesiumoxydreduktion nach verschiedenen Methoden zu bestimmen.

In Figur 1 sind die EMK-Werte der Gleichung 9 gegen die Temperatur aufgetragen⁶³. Daraus ist ersichtlich, daß das Gleichgewicht der Reduktion bis unterhalb 2200° K auf der linken Seite der Gleichung liegt. Bei tieferen Temperaturen kann der Reduktionsvorgang nur durch Absaugen der gasförmigen Reaktionsprodukte bei entsprechendem Minderdruck in Gang gesetzt werden. Für einige Temperaturen sind die berechneten Gleichgewichtsdrucke in Figur 1 angegeben.

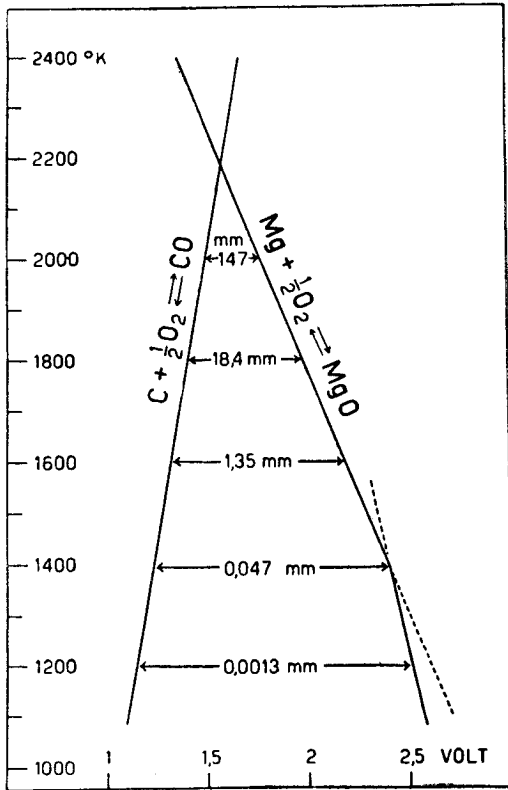
Bei der Durchführung der Reduktion im Vakuum kann der Dampfdruck über dem Reaktionsgut bedeutend gesenkt werden. Wie Figur 1 zeigt, erfolgt dann die Reduktion bei tieferen Temperaturen. Der durch Senkung der Partialdrucke gewonnene Energiebetrag läßt sich, da die beiden Komponenten Magnesiumdampf und Kohlenoxyd gasförmig auftreten, durch die Gleichung:

$$E = \frac{RT}{46150} \ln \frac{1}{p^2}$$

ausdrücken. Da das Temperaturgefälle für die Abschreckung des Dampf-

fes beim Arbeiten im Vakuum kleiner wird, kann die Reduktionsenergie der Kohle besser ausgenutzt werden⁶⁴.

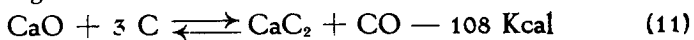
Figur 1.



b) DIE THERMODYNAMISCHEN GRUNDLAGEN DER REDUKTION VON MAGNESIUMOXYD MIT CALCIUMCARBID.

1. Ueber die Darstellung von Calciumcarbid.

Das Gleichgewicht:



ist von Gr e e f⁶⁵, andererseits von B r u n n e r^{66*} untersucht worden.

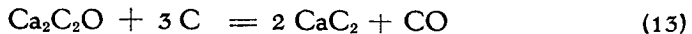
* ETH Laboratorium von Prof. Dr. E. Baur.

Die Autoren bestimmen die Gleichgewichtsdrucke im System Kohle - Carbid. Die Messungen zeigen befriedigende Uebereinstimmung, woraus auf die Eindeutigkeit der Druckabhängigkeit von der Temperatur geschlossen werden kann (Monovarianz).

Der graphische Mittelwert der Beobachtungen ist in Figur 2 in bekannter Weise im $\log p, 1/T$ -Diagramm dargestellt. Darnach wird eine Atmosphäre CO-Druck bei 2050°K (1777°C) erreicht. Es konnte gezeigt werden⁶⁷, daß CO-Drucke, welche über dem Gleichgewichtsdruck liegen, zur Bildung von Kohle und Calciumoxyd Anlaß geben, entsprechend einer Umkehrung der Reaktionsgleichung.

Solange die Bodenkörper Calciumcarbid, Calciumoxyd und Kohlenstoff separat in reiner Form vorliegen, verhält sich das System gemäß der Gibbs'schen Phasenregel monovariant, sowie aber der Schmelzpunkt des Calciumcarbid erreicht wird und dieses Calciumoxyd zu lösen beginnt, ändert sich je nach der Konzentration der Lösung die Aktivität der Komponenten, wodurch dann auch der Partialdruck des CO beeinflußt wird. Ein stationärer Zustand wird hierbei bestehen, solange die Lösung mit Calciumoxyd gesättigt bleibt.

So können folgende Stadien im Carbidprozeß festgestellt werden:



Die Verbindung $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}$ schmilzt bei 1980° und bildet ein Dystektikum* bei 53,8% CaC_2 .

Ueber die Schmelzkurve des Systems $\text{CaO} - \text{CaC}_2$ wurden von Flus in und A a l l⁶⁸ Untersuchungen ausgeführt. Das erste Eutektikum hat einen Schmelzpunkt von 1750° , der Carbidgehalt beträgt 68%. Das zweite schmilzt bei 1800° , der Carbidgehalt beträgt 35,6%. Dazwischen liegt ein Dystektikum mit einem Gehalt von 53,8% CaC_2 .

Der Schmelzpunkt von Carbid kann durch Verunreinigungen von Tonerde, Magnesiumoxyd und Kieselsäure herabgesetzt werden⁶⁹. Die Löslichkeit dieser Verbindungen nimmt in der Reihenfolge $\text{Al} - \text{Mg} - \text{Si}$ stark ab. Aluminiumoxyd erniedrigt den Schmelzpunkt am stärksten (bis 160° bei 3% Al_2O_3), während der Einfluß von SiO_2 am geringsten ist.

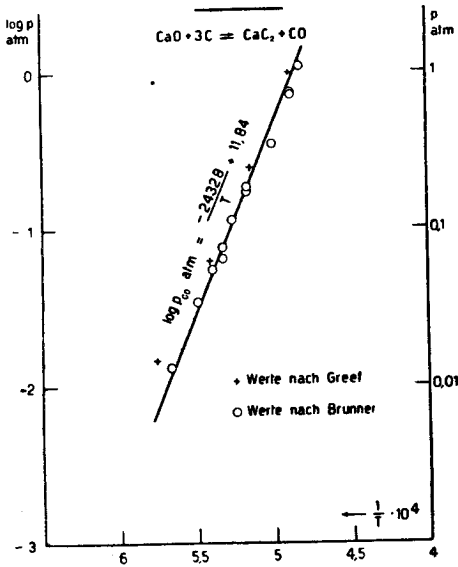
Die Verschiebung, welche der Kohlenoxyddruck durch die Bildung der mit Calciumoxyd gesättigten Lösung an Carbid erfährt, scheint nicht genau bekannt zu sein.

Die Ofentemperatur ist durch den »Siedepunkt« des Systems gegeben,

* Vgl. Eucken-Jakob, Chemie Ing. III 5. Teil S. 453.

das heißt, die Temperatur, bei welcher die Kohlenoxyd-Tension Atmosphärendruck erreicht, was nach Figur 2 bei 2050° K der Fall ist.

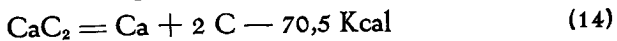
Figur 2.
CO-Druck über dem System
CaO-C-CaC₂



Durch die Bildung einer Lösung des Carbides mit Calciumoxyd kann diese Temperatur eine gewisse Erniedrigung erfahren. Indem wir zum Zwecke eines rohen Ueberschlages eine Lösung von je 1 Mol Calciumoxyd in 1 Mol Calciumcarbid annehmen, würde sich die Endothermie der Reaktion um ca. 2,8 Kcal vermindern, dementsprechend würde der Siedepunkt des Systems um etwa 70° herabgesetzt.

Der Einfachheit halber soll aber in der Folge mit dem in Figur 2 erwähnten Ansatz von Greef und Brunner gearbeitet werden. Die Lösekraft des Carbids für Calciumoxyd scheint nicht sehr groß zu sein, da das Carbid bei höherer Temperatur mit höherem Prozentgehalt anfallen soll⁷⁰.

Bei sehr heißem Ofengang steigen andererseits die Verluste an Carbid durch seine Dissoziation gemäß:



Den Dissoziationsdruck von Carbid haben Ruff und Foerster⁷¹ ermittelt, sie haben dazu aber Carbid mit 8% Verunreinigungen ver-

wendet. Nach ihren Messungen beträgt der Dissoziationsdruck bei 1800°C 1 Millimeter, bei 2500°C 1 Atm. Im Gegensatz dazu glauben *Frank*⁷² und Mitarbeiter bereits bei etwa 1200°C eine Dissoziation von Calciumcarbid festgestellt zu haben, in Uebereinstimmung mit anderen Autoren⁷³, welche einen merklichen Calciumdampfdruck über Calciumcarbid schon um 1000°C angenommen hatten.

2. Die Bildungswärme von Calciumcarbid.

Die direkte Bestimmung der Bildungswärme von Calciumcarbid durch Vereinigung der beiden Elemente ist nicht durchführbar, da diese auch bei höherer Temperatur langsam verläuft.

Ruff und *Josephy*⁷⁴ haben deshalb die Lösungswärme von Carbid in verdünnter Salzsäure ermittelt und daraus unter Benützung der von *Guntz* und *Benoit*⁷⁵ bestimmten Lösungswärme von Calcium in verdünnter Salzsäure, sowie der Bildungswärme von Acetylen, für welche der Wert von *Mixter*⁷⁶ verwendet wurde, die Bildungswärme von Calciumcarbid bestimmt.

Guntz und *Benoit* bestimmten die Lösungswärme des Calciums in verdünnter Salzsäure zu 129,8 Kcal. Sie verwendeten dazu Calcium von 99,8% Reinheit.

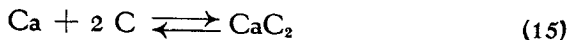
Die Bildungswärme des Acetylens von *Mixter* von 53,88 Kcal ist höchstens mit einem Fehler von 1 Kcal behaftet.

Aus obigen Daten erhalten *Ruff* und *Josephy* für die Bildungswärme von Calciumcarbid aus den Elementen bei Zimmertemperatur den Wert von 14,5 Kcal, bezogen auf Diamant und 14,1 Kcal bezogen auf Graphit. Damit ist der ältere auf Diamant bezogene Wert von *de Forcrand*⁷⁷ mit den Verbesserungen, die *Guntz* und *Basset*⁷⁸ angegeben haben, im Betrage von 13,15 Kcal überholt.

Die Bildungswärme von Calciumcarbid dürfte damit auf wenige Zehntel Kcal sichergestellt sein.

3. Die Berechnung der freien Bildungsenergie von Calciumcarbid aus den Elementen.

Die freie Bildungsenergie von:



könnte nun nach dem ersten Wärmesatz unter Benützung der Entropien der reagierenden Stoffe berechnet werden. Es fehlt uns aber die Entropie des Calciumcarbids, die nun in roher Weise geschätzt werden muß.

Indem wir im Sinne von L a t i m e r ⁷⁹ die Entropie S gegen den Logarithmus des Molekulargewichtes auftragen und von der Tatsache Gebrauch machen, daß die Entropien gleichartiger Konstanten auf einer Geraden liegen, suchen wir die Entropie des Calciumcarbids abzuschätzen. Wir nehmen an, daß die bei den Erdalkalioxyden gefundene Neigung der Entropiegeraden auch für die Abschätzung des Entropiewertes von Calciumcarbid verwendet werden darf. Es ergibt sich daraus der Entropiewert des Calciumcarbids bei Zimmertemperatur zu 10,3 cal.

Der Wert der Molarwärme für Zimmertemperatur wird im Verhältnis: Entropie des Calciumcarbid zu Entropie des Calciumoxyd vergrößert. Es ergibt sich daraus ein Wert von $C_p = 11$ cal für Calciumcarbid gegen 10,2 für Calciumoxyd bei Zimmertemperatur. Unter Berücksichtigung der von R u f f u n d J o s e p h y ⁸⁰ bestimmten Werte der mittleren spezifischen Wärmen von Calciumcarbid wird nun der Anstieg der Kurve so gewählt, daß bei einer Temperatur von 1600° K eine wahre spezifische Wärme von 21 cal erreicht wird. Die Kurve liegt bei 800° K ungefähr in der Mitte zwischen dem Wert von Calciumoxyd und dem Wert von 4-Kohlenstoff und nähert sich beim weiteren Anstieg gegen die Kurve der spezifischen Wärmen von 4-Kohlenstoff.

Tabelle 1 enthält die aus dieser Schätzung erhaltenen Werte der Molarwärmen, der Wärmeinhalte und der Entropien von Calciumcarbid.

Die Berechnung der freien Bildungsenergie erfolgt nun nach:

$$A_T = U_T - T \sum S_T \quad (16)$$

aus der Bildungswärme und den Entropiewerten. Die zur Berechnung notwendigen Daten der Wärmeinhalte und Entropiewerte von Calcium sind von H e m m e l e r ⁸¹, diejenigen von Graphit von T e r e b e s i ⁸² berechnet worden.

Die freie Bildungsenergie von Calciumcarbid aus den Elementen läßt sich durch folgende zwei Gleichungen ausdrücken:

$$E_{\text{Volt}} = 0,289 - 0,41 \cdot 10^{-4} (T - 300) \quad \text{für } 300 - 1124^\circ \text{ K} \quad (17)$$

$$E_{\text{Volt}} = 0,254 - 1,09 \cdot 10^{-4} (T - 1124) \quad \text{für } 1124 - 1712^\circ \text{ K} \quad (18)$$

Die Punkte 1124° K und 1712° K sind die Schmelz- bzw. Siedepunkte von Calcium.

Tabelle 1.

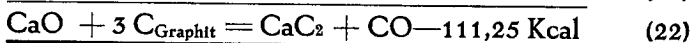
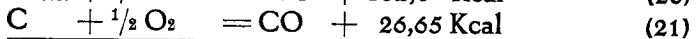
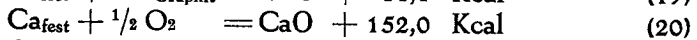
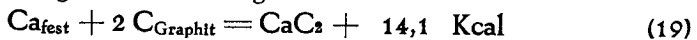
Molarwärme, Wärmeinhalte und Entropien von Calciumcarbid.
(Schätzungswerte)

T°K	C_p	$H_T - H_{298,1}$	S_T
298,1	10,95	0	10,3
400	13,0	1230	13,8
600	15,8	4120	19,6

T°K	C _p	H _T —H _{298,1}	S _T
800	17,9	7505	24,5
1000	19,3	11235	28,6
1124	19,8	13660	30,9
1200	20,1	15180	32,2
1400	20,6	19240	35,4
1600	21,0	23405	38,1
1712	21,3	25775	39,4

4. Die freie Energie der Reaktion von Kalk mit Kohle.

Die Wärmetönung der Reaktion von Calciumoxyd mit Kohle ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:



Für die Bildungswärme von Calciumcarbid wird der Wert von *Ruff* und *Josephy* benützt.

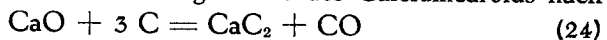
Die Bildungswärme des Calciumoxyds aus seinen Elementen ist von verschiedenen Autoren bestimmt worden. Gut übereinstimmende Werte geben *Guntz* und *Basset*⁸³ (151,9) und *Guntz* und *Benoit*⁸⁴ (152,1) an. Im Folgenden benütze ich den Mittelwert 152,0 Kcal, der keinen merklichen Fehler mehr aufweisen dürfte.

Dasselbe gilt von der Bildungswärme des Kohlenmonoxyd aus Graphit und Sauerstoff, für welche von *Chipman*⁸⁵ die Formel:

$$U = 27,070 - 0,00205 \cdot T + 2,25 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4,0 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \quad (23)$$

angegeben wurde, aus welcher sich für Zimmertemperatur der Wert 26,65 Kcal ergibt. Von *Rossini*⁸⁶ werden ebenfalls 26,65 Kcal für 25° C angegeben. Damit dürfte auch die Bildungswärme von Kohlenmonoxyd als sichergestellt gelten.

Somit ergibt sich für die Bildungswärme des Calciumcarbids nach



der Betrag von —111,25 Kcal.

Aus den Daten über die Kohlenoxyd-Tension von *Greef* und *Brunner** erhalte ich bei sorgfältiger Berücksichtigung vom Gewicht der einzelnen Bestimmungen als Wert für die Gleichgewichtskonstante die Gerade:

* ETH Laboratorium von Prof. Dr. E. Baur.

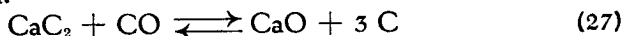
$$\log p_{\text{CO atm.}} = \frac{-24328}{T} + 11,84 \quad (25)$$

und für die Wärmetönung der Carbidbildung den Betrag von 111,25 Kcal, während Brunner den merklich niedrigeren Wert von 106 Kcal abliest. Die Differenz entsteht dadurch, daß zu meiner Berechnung die höheren Druckwerte in vermehrtem Maße berücksichtigt worden sind, und zwar deshalb, um möglichst die Uebereinstimmung der Bildungswärme bei Zimmertemperatur zu erlangen, mit der in der graphischen Darstellung von Gleichung 22 enthaltenen Annahme, daß die Wärmekapazität der verschwindenden und entstehenden Stoffe gleich groß sei. Wieweit dies zutrifft, müssen weitere Untersuchungen feststellen.

Die freie Bildungsenergie der Reaktion von Kalk mit Kohle kann deshalb durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$A_{\text{cal}} = RT \cdot \log p_{\text{CO}} = -111,25 + 11,84 \cdot RT \quad (26)$$

Zur Berechnung der freien Energie der Reaktion von Carbid mit Kohlenoxyd nach:



wird die Gleichung 26 in folgende Form gebracht:

$$A_{\text{cal}} = RT \cdot \log p_{\text{CO}} = 111,25 - 11,84 \cdot RT \quad (28)$$

oder für die Bildungsenergie in Volt:

$$\text{I.} \quad E_{\text{volt}} = 2,4106 - 11,732 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (29)$$

Durch Addition der Gleichung für die freie Bildungsenergie von Kohlenmonoxyd nach:



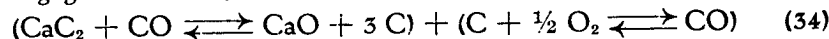
für welche von Terebes⁸⁷ die Gleichungen:

$$\text{IIa.} \quad E_{\text{volt}} = 0,810 + 4,66 \cdot 10^{-4} (T - 500) \quad \text{von } 250 - 930^{\circ} \text{K} \quad (31)$$

$$\text{IIb.} \quad E_{\text{volt}} = 1,043 + 4,51 \cdot 10^{-4} (T - 1000) \quad \text{von } 930 - 1500^{\circ} \text{K} \quad (32)$$

$$\text{IIc.} \quad E_{\text{volt}} = 1,488 + 4,33 \cdot 10^{-4} (T - 2000) \quad \text{von } 1500 - 2000^{\circ} \text{K} \quad (33)$$

angegeben werden, erhält man für die freie Bildungsenergie von:



also für:



die Gleichungen:

$$A_{\text{cal}} = 105240 - 33,33 (T - 1000) \quad \text{von } 930 - 1500^{\circ} \text{K} \quad (36)$$

$$A_{\text{cal}} = 71640 - 34,15 (T - 2000) \quad \text{von } 1500 - 2000^{\circ} \text{K} \quad (37)$$

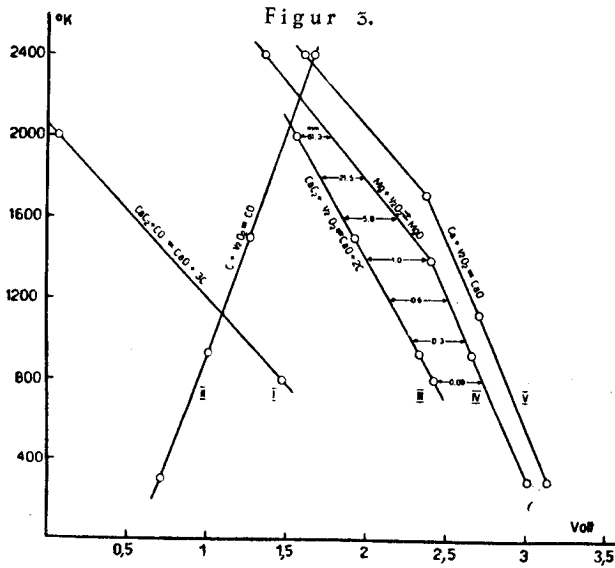
oder in Volt ausgedrückt:

$$\text{IIIa} \quad E_{\text{volt}} = 2,280 - 7,22 \cdot 10^{-4} (T - 1000) \quad \text{von } 930 - 1500^{\circ} \text{K} \quad (38)$$

$$\text{IIIb} \quad E_{\text{volt}} = 1,552 - 7,40 \cdot 10^{-4} (T - 2000) \quad \text{von } 1500 - 2000^{\circ} \text{K} \quad (39)$$

5. Die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Calciumcarbid.

In Figur 3 ist die Kurve der freien Bildungsenergie von Carbid der Kurve der freien Bildungsenergie von Magnesiumoxyd gegenübergestellt. Der horizontale Abstand gibt den Energiebetrag in Volt an, welcher für die Auslösung der Reaktion überwunden werden muß.



Der Dampfdruck des entstehenden Magnesiums ist gegeben durch:

$$\log K_p = \frac{-A_R}{4,573 \cdot T} \quad (40)$$

In Tabelle 2 sind für das Temperaturgebiet von 800—2000° K die Werte der freien Bildungsenergie von Calciumcarbid und Magnesiumoxyd sowie der Druck des Magnesiumdampfes angegeben.

Für die Berechnung der freien Bildungsenergie des Magnesiumoxyds wurden die Gleichungen von Treadwell, Ammann und Zürrer⁸⁸ benützt. Sie lauten für die Reaktion:



$$\text{IVa } E_{\text{Volt}} = 3,01 - 5,53 \cdot 10^{-4} (T - 298) \quad \text{von } 298 - 924^{\circ} \text{ K} \quad (42)$$

$$\text{IVb } E_{\text{Volt}} = 2,66 - 5,61 \cdot 10^{-4} (T - 924) \quad \text{von } 924 - 1393^{\circ} \text{ K} \quad (43)$$

$$\text{IVc } E_{\text{Volt}} = 2,40 - 10,38 \cdot 10^{-4} (T - 1393) \quad \text{von } 1393 - 2400^{\circ} \text{ K} \quad (44)$$

Nach Greef und Brunner wird mit meiner Gleichung der Siedepunkt zu $2055^{\circ} \text{K} = 1782^{\circ} \text{C}$ gefunden. Die reduzierende Wirkung des Carbids ist somit auf das Temperaturgebiet unterhalb dieses Siedepunktes beschränkt.

Zum Vergleich ist in Figur 3 ebenfalls noch die Kurve für die freie Bildungsenergie von Calciumoxyd nach:



aufgenommen, für welche H e m m e l e r die Gleichungen:

$$\text{Va } E_{\text{volt}} = 2,768 - 0,523 \cdot 10^{-3} (T - 1000) \quad \text{von } 298 - 1124^{\circ} \text{K} \quad (46)$$

$$\text{Vb } E_{\text{volt}} = 2,546 - 0,568 \cdot 10^{-3} (T - 1400) \quad \text{von } 1124 - 1712^{\circ} \text{K} \quad (47)$$

$$\text{Vc } E_{\text{volt}} = 1,601 - 1,117 \cdot 10^{-3} (T - 2400) \quad \text{von } 1712 - 2400^{\circ} \text{K} \quad (48)$$

angibt.

T a b e l l e 2.

T°K	A _{III}	A _{IV}	A _R	$\log \frac{1}{p_{\text{atm}}}$	p mm ber.
800	111777	126100	14323	3,915	0,09
1000	105289	120800	15561	3,403	0,3
1200	98574	115610	17036	3,105	0,6
1400	91908	110380	18472	2,885	1,0
1600	85300	100800	15500	2,118	5,8
1800	78472	91220	12748	1,549	21,5
2000	71643	81640	9997	1,093	61,3

c) DIE REDUKTION VON MAGNESIUM- CHLORID MIT CALCIUMCARBID.

Figur 4 enthält die freie Bildungsenergie von Calciumcarbid aus den Elementen, wie sie weiter vorn berechnet wurde, die freie Bildungsenergie von Magnesiumchlorid, sowie diejenige von Calciumchlorid.

Die Gleichung für die freie Bildungsenergie von Magnesiumchlorid aus den Elementen ist von Treadwell, Ammann und Zürcher⁸⁹ auf Grund des von Moldenhauer und Sano bestimmten Magnesiumchlorid-Oxydgleichgewichts im Temperaturgebiet von $800 - 1000^{\circ} \text{K}$ zu:

$$E_{\text{volt}} = 3,318 - 0,747 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (49a)$$

bestimmt worden. Treadwell und Cohen⁹⁰ haben eine sorgfältige Neubestimmung des Moldenhauer-Gleichgewichts durchgeführt.

Aus diesen Daten berechne ich die freie Bildungsenergie des Magnesiumchlorids zu

$$E_{\text{Volt}} = 3,329 - 0,768 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (49b)$$

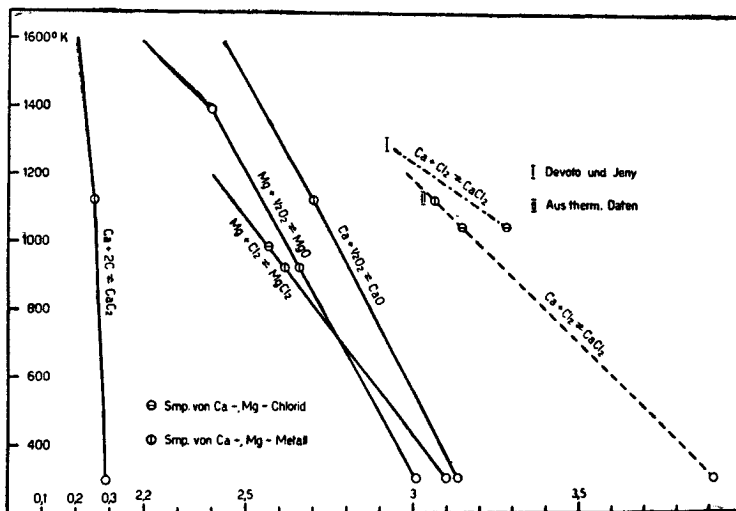
für das Temperaturgebiet von 700—924° K.

Die freie Bildungsenergie von Calciumchlorid wurde von Devoto und Jeny⁹¹ aus der Polarisationsspannung des geschmolzenen Salzes berechnet. Aus seinen Daten erhalte ich für die freie Bildungsenergie von Calciumchlorid aus den Elementen den Ausdruck:

$$E_{\text{Volt}} = 3,278 - 14,3 \cdot 10^{-4} (T - 1045) \quad (50a)$$

Diese Gleichung liefert eine um ca. 30 Kcal zu hohe Wärmetönung, nämlich 220 Kcal und darf wohl nur als eine ganz rohe Orientierung über die Zersetzungsspannung bewertet werden.

Figur 4.



Berechnet man die freie Bildungsenergie von CaCl₂ für Zimmertemperatur nach

$$A_T = U_T - T \cdot \sum S$$

unter Benützung der Bildungswärme von Calciumchlorid von 191 Kcal und eines Schätzwertes der Entropie von 28,1 cal, so findet man, mit den Entropiedaten 9,95 cal für Calcium und 53,0 cal für Chlor, die freie Bildungsenergie für Calciumchlorid zu $A = 180615 \text{ cal} = 3,913 \text{ Volt}$.

Nimmt man den Temperaturkoeffizienten als konstant an, den man aus der Helmholtz'schen Gleichung:

$$A_T - U_T = T \frac{dA}{dT}$$

berechnen kann, so findet man für die freie Bildungsenergie von Calciumchlorid den Ausdruck:

$$E_{\text{Vollt}} = 3,913 - 0,756 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (50b)$$

welcher von Zimmertemperatur bis zum Schmelzpunkt des Calciumchlorids gültig ist. In Figur 4 ist diese Gleichung gestrichelt angegeben.

Aus den einzelnen Bildungswärmen ergibt sich für die Umsetzung von Magnesiumchlorid mit Calciumcarbid nach:



eine starke exotherme Wärmetönung. In welchem Umfang hierbei mit der Bildung von Magnesiumcarbid nach:



zu rechnen ist, läßt sich aus den vorhandenen Wärmedaten nicht ersehen.

N o v a k ⁹² stellte ca. 40% iges Magnesiumdicarbid durch Ueberleiten von Acetylen über Magnesiummetall bei 490° C her. Beim Erhitzen auf 1318° C zerfiel dieses vollständig in Magnesium und Kohlenstoff. Erhitzte er es dagegen auf 610° C, so stellte er im Reaktionsprodukt einen Gehalt von 0,8% MgC₂ und 31,7% Mg₂C₃ fest. Es mußte also ein Zerfall des Dicarbids in das Tricarbid nach:



stattgefunden haben. Beim weiteren Erhitzen auf 700° C zerfiel das Magnesiumtricarbid nach:



in Magnesium und Kohlenstoff.

Nach dem Erhitzen auf 780° C waren nur noch Spuren von Magnesiumcarbid nachzuweisen. Die obere Grenze der Existenzmöglichkeit dieser Substanz fand N o v a k aber erst bei 1200° C.

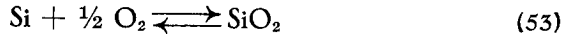
Auf die Instabilität der Magnesiumcarbide im Temperaturbereich von 800—1700° C ist auch von F r a n c k , B r e d i g und K i n h s i n g - k o u ⁹³ hingewiesen worden.

K r a u ß ⁹⁴ hat nun auch die Bildung von Magnesiumcarbiden bei der Reduktion von magnesiumchloridhaltigen Schmelzen mit Calciumcarbid unterhalb des Erstarrungspunktes von reinem Magnesiumchlorid beobachtet und bestätigt die Existenzgebiete der beiden Magnesiumcarbide im Sinne von N o v a k.

d) DIE THERMODYNAMISCHEN GRUNDLAGEN DER REDUKTION VON MAGNESIUMOXYD MIT SILICIUM.

1. Die Berechnung der freien Bildungsenergie von Siliciumdioxyd (Cristobalit) aus den Elementen.

Die Berechnung der freien Bildungsenergie von Siliciumdioxyd nach:



erfolgt aus der Wärmetönung unter Berücksichtigung der Entropieänderung, welche die Bildung des Oxyds begleitet.

Als Grundlage der Berechnung dient die thermodynamische Gleichung:

$$A_T = U_T - T \sum S_T \quad (54)$$

Dabei bedeutet A_T die freie Energie der Reaktion, U_T ihre Wärmetönung und S_T die Entropie bei der Temperatur von $T^\circ\text{K}$.

Die Entropien der an der Reaktion beteiligten Bestandteile lassen sich über das ganze Temperaturgebiet nach folgender Gleichung berechnen:

$$S_T = \int_0^{T_1} C_{p \text{ fest}} \cdot d\ln T + \frac{H_1}{T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_{p \text{ flüssig}} \cdot d\ln T + \frac{H_2}{T_2} + \int_{T_1}^T C_{p \text{ Gas}} \cdot d\ln T \quad (55)$$

C_p fest, C_p flüssig und C_p Gas sind die Molarwärmen des Körpers in festem, flüssigem und gasförmigem Zustand, H_1 ist die Schmelz- und H_2 die Verdampfungswärme.

Für die Berechnung der freien Bildungsenergie von Cristobalit bis zum Schmelzpunkt des Siliciums vereinfacht sich die Gleichung auf:

$$S_T = \int_0^T C_{p \text{ fest}} \cdot d\ln T \quad (56)$$

Da aber in der festen Phase eine Umwandlung des α -Cristobalit in die β -Modifikation erfolgt, wobei die Umwandlungswärme bei der Berechnung berücksichtigt werden muß, ergibt sich folgende Form:

$$S_T = \int_0^{T_1} (C_p)_\alpha \cdot d\ln T + \frac{\lambda_1}{T_1} + \int_{T_1}^T (C_p)_\beta \cdot d\ln T \quad (57)$$

Die Wärmetönung ist gegeben durch:

$$U_T = U_O + \int_0^T C_p dT = U_{T_1} + \int_{T_1}^T C_p dT \quad (58)$$

wobei U_{T_1} eine experimentell bestimmte Wärmetönung bei der Temperatur T_1 bedeutet.

Um also auf diese Weise die freie Bildungsenergie berechnen zu können, muß man die Werte der Molarwärmen der Reaktionsteilnehmer in dem zu untersuchenden Temperaturbereich und die Bildungswärme bei einer bestimmten Temperatur kennen.

Die Wärmeinhalte und Entropien der reagierenden Bestandteile.

Silicium.

Die wahren Molarwärmen sind von Kelley⁹⁵ bestimmt worden. Die Gleichung für festes metallisches Silicium im Temperaturgebiet von 0—900° C lautet mit 2% Unsicherheit:

$$C_p = 5,74 + 6,17 \cdot 10^{-4} \cdot T - \frac{101000}{T^2} \quad (59)$$

Travis Anderson⁹⁶ bestimmte die spezifischen Wärmen von Zimmertemperatur an abwärts, seine Werte stimmen mit denen aus der Gleichung von Kelley für Zimmertemperatur gewonnenen sehr gut überein. Für die Berechnung der Wärmeinhalte und Entropien wurde die Gleichung bis zum Schmelzpunkt von Silicium (1712° K) extrapoliert. Die Entropie bei Zimmertemperatur ist von Kelley⁹⁷ zu $4,50 \pm 0,05$ cal bestimmt worden. Anderson⁹⁶ bestimmte dafür 4,52 cal bei 25° C. Ich rechnete mit dem Wert von Kelley.

Siliciumdioxyd (Cristobalit).

Für das Temperaturgebiet von 0—250° C gibt Kelley⁹⁵ für α -Cristobalit die Gleichung:

$$C_p = 3,65 + 2,40 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad (60)$$

für welche die Unsicherheit 2—3% beträgt, und für das Gebiet von 250—1700° C für β -Cristobalit:

$$C_p = 17,09 + 4,54 \cdot 10^{-4} T - \frac{897200}{T^2} \quad (61)$$

mit 2% Unsicherheit.

Die Werte von Wietzel⁹⁸ sowie diejenigen von Cohn⁹⁹ stimmen mit denjenigen von Kelley befriedigend überein. Die Umwand-

lung von α -Cristobalit in die β -Modifikation findet je nachdem, wie hoch die Ausgangsprodukte geglüht wurden, nach S m i t u n d E n d e l l ¹⁰⁰ bei Temperaturen von 190—270° statt. Ein aus amorpher Kieselsäure gewonnener Cristobalit zeigt stets eine tiefere Umwandlungstemperatur als ein solcher, der aus Quarz hergestellt wurde¹⁰¹. N i e u v e n - b u r g ¹⁰² gibt für den Umwandlungspunkt eine Temperatur von ca. 220° C an.

Für die Berechnung der Wärmeinhalte und der Entropien wurde der Umwandlungspunkt auf 500° K festgelegt. Die Umwandlungswärme ist von C o h n ¹⁰³ zu 6 cal/Gramm bestimmt worden, was 360 cal pro Mol entspricht.

Für die Berechnung der Entropie wurde der Wert von U l i c h ¹⁰⁴ zu Grunde gelegt, welcher für Cristobalit 10,34 cal angibt.

Die Bildungswärme von Cristobalit aus den Elementen wurde von R o t h u n d B e c k e r ¹⁰⁵ zu 205,6 \pm 0,3 Kcal bestimmt. Die älteren Werte sind damit überholt.

Die numerischen Werte der Wärmeinhalte und Entropien wurden nun in Gleichung 54 eingesetzt. Dabei bedeuten:

$$U_T = \frac{1}{2}U_{298,1} + \frac{1}{2}(H_T - H_{298,1})_{Si} + \frac{1}{2}(H_T - H_{298,1})_{O_2} - \frac{1}{2}(H_T - H_{298,1})_{SiO_2} \quad (62)$$

und

$$S_T = \frac{1}{2}(S_T)_{Si} + \frac{1}{2}(S_T)_{O_2} - \frac{1}{2}(S_T)_{SiO_2} \quad (63)$$

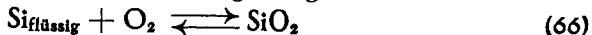
In Tabelle 5 sind die Bildungswärmen und Bildungsenergien von 298,1° K zusammengefaßt. Der Temperaturverlauf der freien Bildungsenergie zerfällt in zwei Gebiete, welche nahezu linear sind. Der Knickpunkt ist der Umwandlungspunkt bei 500° K.

Die Gleichungen für die EMK von Cristobalit in diesen zwei Gebieten lauten:

$$E_{\text{Volt}} = 2,0874 - 0,047 \cdot 10^{-2} (T - 300) \text{ von } 300 - 500^\circ \text{ K} \quad (64)$$

$$E_{\text{Volt}} = 1,9935 - 0,0447 \cdot 10^{-2} (T - 500) \text{ von } 500 - 1712^\circ \text{ K} \quad (65)$$

C h i p m a n ¹⁰⁶ hat die freie Bildungsenergie von Cristobalit aus:



für die Temperatur von 1600° C (1873° K) bestimmt. Er findet dafür 2,742 Volt. Durch Extrapolation meiner Gleichung bei Annahme einer geradlinigen Fortsetzung auch für die Bildungsenergie aus flüssigem Silicium findet man für 1873° K 2,760 Volt gegen 2,742 Volt nach C h i p m a n. Die Uebereinstimmung ist sehr gut. In der graphischen Darstellung der freien Bildungsenergie von Siliciumdioxyd in Figur 5 ist der Wert von C h i p m a n eingezeichnet.

Tabelle 3.

Molarwärmern, Wärmeinhalte und Entropien von Silicium.

T°K	C _p	H _T — H _{298,1}	S _T
298,1	4,763	0	4,50
300	4,778	8,9	4,53
400	5,356	520	5,99
500	5,645	1071	7,22
600	5,830	1646	8,27
700	5,966	2235	9,18
800	6,076	2859	9,98
900	6,171	3451	10,70
1000	6,256	4073	11,36
1100	6,335	4702	11,96
1200	6,410	5340	12,51
1300	6,482	5984	13,03
1400	6,552	6636	13,51
1500	6,621	7294	13,97
1600	6,685	7960	14,40
1700	6,754	8631	14,80
1712	6,762	8713	14,85

Tabelle 4.

Molarwärmern, Wärmeinhalte und Entropien von Silicium-Dioxyd (Cristobalit).

T°K	C _p	H _T — H _{298,1}	S _T
298,1	10,80	0	10,34
300	10,85	20,6	10,41
400	13,25	1226	13,88
500	15,65	2671	17,10
	Umwandlungswärme	360	0,72
500	13,73	3031	17,82
600	14,87	4467	20,43
700	15,58	5992	22,78
800	16,05	7574	24,89
900	16,39	9197	26,81
1000	16,65	10850	28,55
1100	16,85	12525	30,14
1200	17,01	14218	31,61

T°K	C _p	H _T —H _{298,1}	S _T
1300	17,15	15926	32,98
1400	17,27	17647	34,26
1500	17,37	19379	35,46
1600	17,46	21121	36,59
1700	17,55	22872	37,65
1712	17,56	23083	37,78

Tabelle 5.

Bildungswärme und freie Bildungsenergie von Siliciumdioxid.
(Bezogen auf ½ O₂)

T°K	Bildungswärme cal	Bildungsenergie cal
298,1	102800	96365
300	102801	96323
400	102812	94165
500 α	102729	92014
500 β	102548	92014
600	102495	89911
700	102418	87818
800	102328	85738
900	102228	83672
1000	102128	81615
1100	102026	79567
1200	101924	77529
1300	101823	75500
1400	101725	73482
1500	101628	71467
1600	101534	69463
1700	101442	67468
1712	101432	67230

2. Die Berechnung der freien Bildungsenergie von Calciumorthosilikat aus Calciumoxyd und Siliciumoxyd.

Die Berechnung der freien Bildungsenergie von Calciumorthosilikat nach:



aus der Wärmetönung und der Entropieänderung wurde gleich durchgeführt, wie diejenige des Siliciumdioxids.

Die Wärmeinhalte und Entropien der reagierenden Bestandteile.

Siliciumdioxid.

Es wurden dafür die hier berechneten Daten der Wärmeinhalte und Entropien von Cristobalit verwendet.

Calciumoxyd.

Die Daten der Wärmeinhalte und der Entropien wurden der Arbeit von *Hemmeler*¹⁰⁷ entnommen.

Calciumorthosilikat.

Gronow und *Schwiete*¹⁰⁸ haben die mittlere spezifische Wärme von Calciumorthosilikat bestimmt. Die Umwandlung von der γ - in die β -Modifikation erfolgt bei 675° C. Die Umrechnung der mittleren spezifischen Wärmen auf wahre ist nicht ohne weiteres durchführbar. Ich habe es deshalb vorgezogen, die wahren spezifischen Wärmen durch Addition der wahren spezifischen Wärmen von α -Calciummetasilikat (Pseudowollastonit), welche genau bekannt sind und derjenigen von Calciumoxyd durchzuführen.

*Kelley*¹⁰⁹ gibt für die wahre Mol-Wärme von α -Wollastonit die Gleichung:

$$C_p = 25,48 + 4,132 \cdot 10^{-5} \cdot T - \frac{488100}{T^2} \quad \text{von } 0\text{—}1300^\circ \text{ C} \quad (68)$$

an, mit einer Unsicherheit von 1%. Die Werte von *Wagner*¹¹⁰ stimmen von 0—400° C mit den Werten von *Kelley* gut überein, von 400—800° C sind sie größer und von 800—1300° C kleiner als diejenigen von *Kelley*. Die Bestimmungen von *White*¹¹¹ stimmen von 900—1300° C mit der Gleichung von *Kelley* überein, unterhalb 900° sind sie nur wenig größer.

Die Gleichung von *Kelley* wurde bis 1712° K, d. h. bis zum Schmelzpunkt von metallischem Silicium¹¹² extrapoliert.

Zu den aus der Gleichung von *Kelley* gefundenen Molarwärmen des α -Wollastonits wurden nun die von *Hemmeler* bestimmten Molarwärmen von Calciumoxyd zugezählt und zur Berechnung der Wärmeinhalte die Molarwärmen gegen die absolute Temperatur aufgetragen. Die Wärmeinhalte wurden auf graphischem Wege ermittelt.

Die Berechnung des Entropiewertes von Calciumorthosilikat für Zimmertemperatur erfolgte ebenfalls additiv aus der Entropie von α -Wollastonit und derjenigen von Calciumoxyd.

Für die Entropie bei 25° C von α -Wollastonit erhält *Wagner*¹¹³

den Wert 20,62 cal aus gemessenen spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen. Ulich¹¹⁴ berechnet aus Messungen von Parks und Kelley¹¹⁵ die Entropie zu 22 cal. Ich verwendete für die Rechnung den Wert von Wagner.

Für die Entropie von Calciumoxyd wurde der Wert von Parks und Kelley¹¹⁶ von 9,6 cal verwendet.

Es ergibt sich somit aus dem Entropiewert von α -Wollastonit und dem Entropiewert von Calciumoxyd für die Entropie von Calciumorthosilikat der Schätzungswert von 30,22 cal.

Zur Berechnung der Entropiewerte von Zimmertemperatur bis 1712° K wurden die wahren Molarwärmen gegen $\ln T$ aufgetragen. Die Integration wurde ebenfalls graphisch durchgeführt.

Tabelle 6 enthält die Molarwärmen, Wärmehalte und Entropiewerte von Calciumorthosilikat, welche durch diese angenäherten Berechnungen erhalten wurden. Der Umwandlungspunkt des Calciumorthosilikates bei 675° C wurde dabei nicht berücksichtigt.

Vergleicht man die durch Addition der Molarwärmen des α -Wollastonits und des Calciumoxyds gefundene Kurve der wahren Molarwärmen mit der Kurve der von Wagner gefundenen mittleren Molarwärme, so erkennt man, daß beide Kurven über das ganze Temperaturgebiet hinweg die gleiche Neigung aufweisen. Die Differenz zwischen der näherungsweise berechneten wahren Molarwärme und der gemessenen mittleren Molarwärme beträgt zwischen 300 und 675° C (γ -Calciumorthosilikat) 2,5 cal; zwischen 675 und 1300° C (β -Calciumorthosilikat) 1 cal.

Die näherungsweise berechnete Molarwärme von Calciumorthosilikat scheint von der wahren nur wenig abzuweichen.

Die Bildungswärme von Calciumorthosilikat aus Calciumoxyd und Siliciumdioxyd.

Johannson und Thorvaldson¹¹⁷ geben für die Bildungswärme von Calciumorthosilikat bei Zimmertemperatur nach:



für die γ -Modifikation (< 675° C) 34,27 Kcal und für die β -Modifikation (> 675° C) 33,24 Kcal an. Der Wert von Nacken¹¹⁸ mit 36,11 Kcal scheint mir zu hoch zu sein.

Für die Berechnung der freien Bildungsenergie von Zimmertemperatur bis 1712° K wurde der Wert 33,24 Kcal verwendet.

Die für die γ -Modifikation angegebene höhere Wärmetönung wird bei der Berechnung der freien Bildungsenergie kompensiert, da bei der

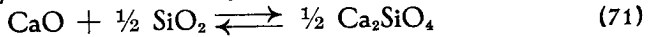
additiven Berechnung der spezifischen Wärme von Calciumorthosilikat die Modifikationsänderung nicht berücksichtigt wurde und die zur Berechnung verwendete spezifische Wärme bis 675° C deshalb höher, als die wirkliche ist.

Die freie Bildungsenergie ergibt sich nun nach:

$$A_T = U_T - T \sum S \quad (70)$$

aus der Bildungswärme bei der betreffenden Temperatur unter Berücksichtigung der Entropieänderung. Die numerischen Werte sind in Tabelle 7 enthalten. Daraus ist ersichtlich, daß die Bildungsarbeit über das ganze berechnete Temperaturgebiet praktisch konstant bleibt.

Die Gleichung der freien Bildungsenergie von Calciumorthosilikat aus Calciumoxyd und Siliciumdioxyd nach:



ergibt sich zu:

$$\bar{E}_{\text{Voll}} = 0,364 - 0,03 \cdot 10^{-4} (T-500) \quad \text{von } 500-1712^{\circ} \text{K} \quad (72)$$

Tabelle 6.

Molarwärmen, Wärmehalte und Entropien von Calciumorthosilikat aus 2 CaO und SiO₂ (Cristobalit).

T°K	C _p	H _T -H _{298,1}	S _T
298,1	31,42	0	30,22
300	31,51	60	30,42
400	35,22	3417	40,05
500	37,25	7049	48,14
600	38,55	10842	55,05
700	39,56	14749	61,07
800	40,37	18747	66,41
900	41,07	22819	71,21
1000	41,70	26958	75,57
1100	42,29	31158	79,57
1124	42,42	32175	80,49
1200	42,84	35415	83,27
1300	43,36	39725	86,72
1400	43,87	44087	89,95
1500	44,36	48498	92,99
1600	44,84	52957	95,87
1700	45,28	57463	98,60
1712	45,34	58007	98,93

Die C_p-Werte sind additiv aus den C_p-Werten von α-CaSiO₃ (Kelley) und aus den C_p-Werten von CaO (Hemmeler) erhalten worden.

Tabelle 7.

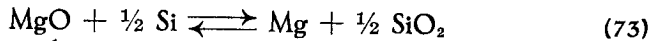
Bildungswärmen und freie Bildungsenergie von Calcium-orthosilikat aus 2 CaO und SiO₂ (Cristobalit).

T°K	Bildungswärme cal	Bildungsenergie cal
298,1	16620	16742
300	16620	16745
400	16622	16775
500 α	16668	16809
500 β	16848	16809
600	16852	16798
700	16868	16781
800	16888	16776
900	16904	16758
1000	16914	16743
1200	16913	16709
1400	16853	16679
1600	16688	16610
1712	16595	16595

3. Die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium.

In Figur 5 ist die Kurve der freien Bildungsenergie von Siliciumdioxyd, wie sie weiter vorn berechnet wurde, der Kurve der freien Bildungsenergie von Magnesiumoxyd gegenübergestellt.

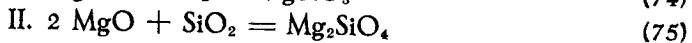
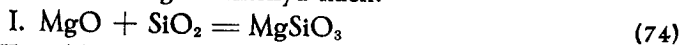
Aus dem Kurvenbild ist ersichtlich, daß der für den Ablauf der Reduktion nach:



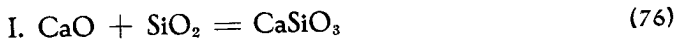
notwendige Energiebetrag mit steigender Temperatur sinkt. Der Dampfdruck des Magnesiums erreicht erst oberhalb 2500° K den Betrag von 1 Atmosphäre. Der horizontale Abstand zwischen der Kurve der freien Bildungsenergie von Siliciumdioxyd und derjenigen von Magnesiumoxyd gibt den Energiebetrag an, welcher zur Durchführung der Reaktion bei tieferen Temperaturen notwendig wäre.

Im Folgenden wird gezeigt, daß aber die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium nicht nach Gleichung 73 verlaufen kann.

Es bestehen nämlich bei der Reduktion mit Silicium noch weitere Reaktionsmöglichkeiten, indem sich das entstandene Siliciumdioxyd mit dem vorhandenen Magnesiumoxyd nach:



noch weiter umsetzt. Die Berechnung der freien Bildungsenergie dieser Reaktionen stößt auf Schwierigkeiten, da vom Magnesiummetasilikat nur sich widersprechende und vom Orthosilikat keine Bildungswärmen bekannt sind. Ebenso ist nur vom Metasilikat die zur Berechnung der freien Bildungsenergie notwendige spezifische Wärme bekannt, welche aber derjenigen des Calciummetasilikates ähnlich ist. Zum Vergleich wurden deshalb die Bildungswärmen der analogen Reaktionen mit Calciumoxyd nach:



herangezogen. Für das Calciummetasilikat beträgt der von Troitsch¹¹⁹ bestimmte Wert $21,8 \pm 0,1$ Kcal bei 77°C , Roth und Troitsch¹²⁰ haben für 20°C $21,75$ Kcal bestimmt. Für den Wert bei 500°C wird $22,2$ und für denjenigen bei 900°C $22,6$ Kcal von den gleichen Autoren angegeben. Die Bildungswärme des Calciummetasilikates ist also nur wenig von der Temperatur abhängig.

Die Bildungswärme von Calciumorthosilikat wurden von Johnson und Thorvaldson¹²¹ bestimmt. Sie erhielten für die γ -Modifikation $34,27$ Kcal und für die β -Modifikation $33,24$ Kcal für 20°C .

Für die Bildungswärme von:

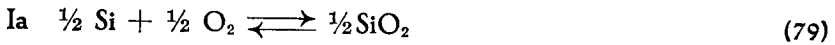


wurde von den gleichen Autoren $32,77$ Kcal für Zimmertemperatur bestimmt.

Vergleicht man nun die Bildungswärmen der Calciumsilikate untereinander, so sieht man, daß das Orthosilikat den höchsten Wert aufweist. Da Calciumoxyd und Magnesiumoxyd fast gleiche thermochemische Eigenschaften aufweisen, kann für das Magnesiumorthosilikat ein Wert in ähnlicher Höhe angenommen werden, wie er für Calciumorthosilikat von Johnson und Thorvaldson gemessen wurde. Es kann daher auch die freie Bildungsenergie von Magnesiumorthosilikat aus den Oxyden ähnlich derjenigen von Calciumorthosilikat angenommen werden.

4. Die freie Bildungsenergie von Calciumorthosilikat aus Calciumoxyd, Silicium und Sauerstoff.

Aus der in dieser Arbeit berechneten freien Bildungsenergie von Siliciumdioxyd nach:



und der freien Bildungsenergie von Calciumorthosilikat nach:



wird nun durch Addition der beiden Ausdrücke:

$$\text{Ib } E_{\text{Volt}} = 1,9935 - 0,0447 \cdot 10^{-2} (T - 500) \quad \text{von } 500 - 1712^{\circ} \text{ K} \quad (81)$$

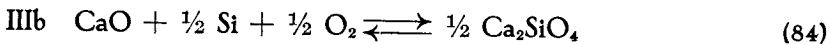
und:

$$\text{IIb } E_{\text{Volt}} = 0,364 - 0,03 \cdot 10^{-4} (T - 500) \quad \text{von } 500 - 1712^{\circ} \text{ K} \quad (82)$$

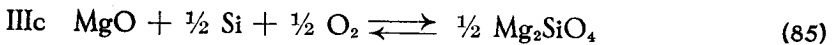
der Ausdruck:

$$\text{IIIa } E_{\text{Volt}} = 2,36 - 4,55 \cdot 10^{-4} (T - 500) \quad \text{von } 500 - 1712^{\circ} \text{ K} \quad (83)$$

für die freie Bildungsenergie von Calciumorthosilikat nach:



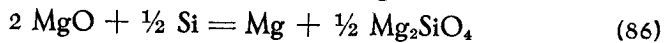
erhalten, welcher aber auch für Magnesiumorthosilikat nach:



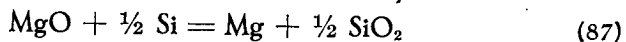
angenähert gilt. Die graphische Darstellung ist aus Figur 5 ersichtlich. Die gestrichelte Linie wurde der Kurve des Siliciumdioxys parallel gezogen.

5. Die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium unter Bildung von Magnesiumorthosilikat.

In Figur 5 ist die Kurve für die freie Bildungsenergie von Calciumorthosilikat aus Calciumoxyd, Silicium und Sauerstoff (welche angenähert auch für Magnesiumorthosilikat aus Magnesiumoxyd, Silicium und Sauerstoff gilt), der Kurve für die freie Bildungsenergie von Magnesiumoxyd gegenübergestellt. Man ersieht daraus, daß der für die Reduktion fehlende Energiebetrag bei der Bildung von Orthosilikat nach:



kleiner ist als er bei der Bildung von Siliciumdioxid nach:



betragen würde.

Hieraus kann geschlossen werden, daß bei der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium Magnesiumorthosilikat gebildet wird.

Die Temperatur, bei welcher der Partialdruck des Magnesiums eine Atmosphäre erreicht, liegt, wie aus der Figur zu ersehen ist, wenig unterhalb 2200° K .

Der Energiebetrag, welcher zur Durchführung der Reduktion bei tieferen Temperaturen notwendig ist, beträgt:

$$A_{\text{cal}} = RT \log K_p \quad (88)$$

wobei als:

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{Mg}}} \quad (89)$$

gesetzt werden kann, da der Dampfdruck des als Bodenkörper vorhandenen Siliciums vernachlässigt werden kann. Nach E u c k e n ¹²² gilt für den Dampfdruck über festem Silicium:

$$\log p_{\text{mm}} = \frac{-18000}{T} + 12,83 - 1,022 \log T \quad \text{von } 1200\text{—}1688^\circ \text{K} \quad (90)$$

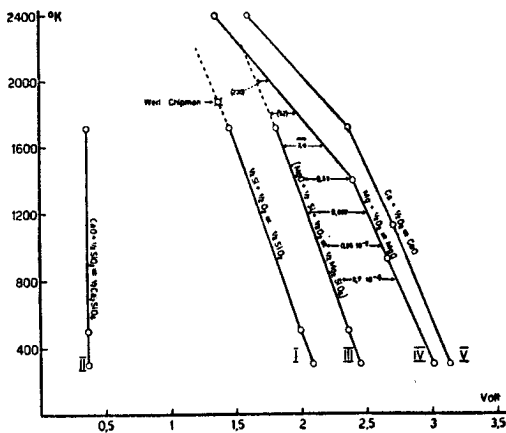
und über flüssigem Metall:

$$\log p_{\text{mm}} = \frac{-17100}{T} + 12,31 - 1,022 \log T \quad \text{von } 1688\text{—}3000^\circ \text{K} \quad (91)$$

Nach dieser Gleichung erreicht der Partialdruck von Silicium bei 1910°K den Betrag von 1 Millimeter.

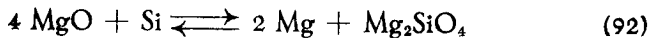
Die Kurve der freien Bildungsenergie von Calciummetasilikat (und von Magnesiummetasilikat) würde entsprechend der kleineren Bildungswärme aus den Oxyden zwischen der Kurve des Siliciumdioxys und derjenigen des Orthosilikates liegen. Eine Bildung von Metasilikat bei der Reduktion ist deshalb nicht anzunehmen.

Figur 5.



Die Bildung von Orthosilikat bei der Reduktion von Magnesiumoxyd durch Silicium wird gestützt durch die Arbeiten von J a n d e r u n d W u h r e r ¹²³. Diese Autoren erhitzten Gemische von Magnesiumoxyd und Kieselsäure in molaren Mischungsverhältnissen von 2 : 1, 1 : 1 und 1 : 3 bei 1170° C. Zuerst bildete sich dabei immer das Orthosilikat und erst nach längerem Erhitzen von einigen Stunden bildete sich je nach dem Mischungsverhältnis Metasilikat in Mengen von 0 bis ca. 5%. Vom Magnesium sind nur das Meta- und Orthosilikat bekannt. Aehnliche Verhältnisse fanden J a n d e r u n d H o f f m a n n ¹²⁴ bei den Calciumsilikaten vor. Die zuerst entstehende Verbindung ist auch hier das Orthosilikat. Erst in sekundärer Reaktion bilden sich daraus die anderen Silikate: 3CaO · SiO₂, 3CaO · 2SiO₂ und CaO · SiO₂.

Das Gleichgewicht der thermischen Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium nach:



wurde von S c h n e i d e r u n d H e s s e ¹²⁵ untersucht. Die Messung des Partialdruckes des entstehenden Magnesiumdampfes erfolgte nach der Mitführungsmethode. Diese beruht darauf, daß eine bestimmte Menge eines indifferenten Gases bei einer bestimmten Temperatur über die kondensierte Phase geleitet wird, deren Dampfdruck bestimmt werden soll. Der mitgeführte Metaldampf wird bei tieferen Temperaturen kondensiert.

Bei einer Temperatur von 1350° C wurde ein Partialdruck des Magnesiums von 12 Millimeter gemessen. Aus den Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich im log p, 1/T-Diagramm eine Gerade, für welche ich die Gleichung:

$$\log p_{\text{Mg}} \text{ mm} = \frac{-1,353 \cdot 10^4}{T} + 9,333 \quad (93)$$

aufstellte. Berechnet man nun die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck 760 mm, d. h. Atmosphärendruck, erreicht, so erhält man dafür 2070° K. Nach Figur 5 wird der Druck von einer Atmosphäre Magnesiumdampf etwas unterhalb 2200° K erreicht. Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der weitgehenden Extrapolation der aus den Daten von S c h n e i d e r u n d H e s s e gewonnenen Dampfdruckkurve befriedigend.

Vergleicht man die von S c h n e i d e r u n d H e s s e gemessenen Dampfdrucke von Magnesium mit den von mir berechneten, so ergibt

sich ebenfalls eine gute Uebereinstimmung, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

Temperatur °C	1250	1300	1350
p_{Mg} mm gemessen (Schneider und Hesse)	1,9	7,2	13,1
p_{Mg} mm berechnet (Autor)	1,5	5,4	9,7

Die Bildung von Magnesiumorthosilikat bei der Reduktion wurde von Schneider und Hesse röntgenographisch nachgewiesen. Durch Vergleich der Interferenzmuster des bei der Reduktion erhaltenen Orthosilikates mit künstlich hergestelltem wurde der Nachweis der Orthosilikatbildung auf experimentellem Wege erbracht.

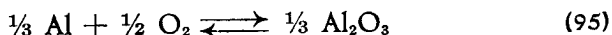
e) DIE THERMODYNAMISCHEN GRUNDLAGEN DER REDUKTION VON MAGNESIUMOXYD MIT ALUMINIUM.

In Figur 6 ist die Kurve der freien Bildungsenergie von Magnesium der Kurve derjenigen des Aluminiumoxyds gegenübergestellt.

Das Gleichgewicht der Reaktion:



wurde im hiesigen Laboratorium von Treadwell, Ammann und Zürrer¹²⁶ berechnet. Die freie Bildungsenergie von Tonerde nach:



wurde 1933 von Treadwell und Terebesi¹²⁷ auf Grund einer kritischen Sichtung der vorhandenen Daten der Bildungswärme und der Wärmekapazitäten neu bestimmt. Unterdessen (1940) wurde aber der Wert für die Bildungswärme von Tonerde mit reinstem Aluminium von Roth, Wolf und Fritz¹²⁸ neu bestimmt und an Stelle des bisherigen Wertes von 393,2 Kcal der wesentlich höhere von $402,9 \pm 0,3$ Kcal für 22° C ermittelt.

Ich habe deshalb eine Neuberechnung der freien Bildungsenergie nach den Werten von Treadwell und Terebesi unter Verwendung des neuen Wertes der Bildungswärme durchgeführt. Die Gleichungen für die Bildungsenergie lauten:

$$\text{Ia } E_{\text{Volt}} = 2,643 - 5,37 \cdot 10^{-4} (T - 500) \text{ von } 200 - 930^{\circ} \text{ K} \quad (96)$$

$$\text{Ib } E_{\text{Volt}} = 2,372 - 5,65 \cdot 10^{-4} (T - 1000) \text{ von } 930 - 2320^{\circ} \text{ K} \quad (97)$$

$$\text{Ic } E_{\text{Volt}} = 1,587 - 5,41 \cdot 10^{-4} (T - 2400) \text{ von } 2320 - 2600^{\circ} \text{ K} \quad (98)$$

Die numerischen Werte der Bildungswärme und der freien Bildungsenergie von Tonerde sind in Tabelle 8 enthalten.

Durch Gleichsetzung der Gleichungen der freien Bildungsenergie von Magnesiumoxyd, wie sie weiter vorn angegeben wurde, mit derjenigen von Aluminiumoxyd erhält man als Temperatur, bei welcher Magnesiumdampf von 1 Atm. mit Magnesiumoxyd und flüssigem Aluminium im Gleichgewicht steht, 1920° K .

Der Partialdruck von Aluminium kann vernachlässigt werden, er beträgt bei 1880° K ca. 1 Millimeter.

Eucken¹²⁹ gibt für den Dampfdruck über flüssigem Aluminium die Gleichung:

$$\log p \text{ mm} = \frac{-16450}{T} + 12,36 - 1,023 \log T \quad (99)$$

für das Temperaturgebiet von 1200 bis 2800° K .

Figur 6.

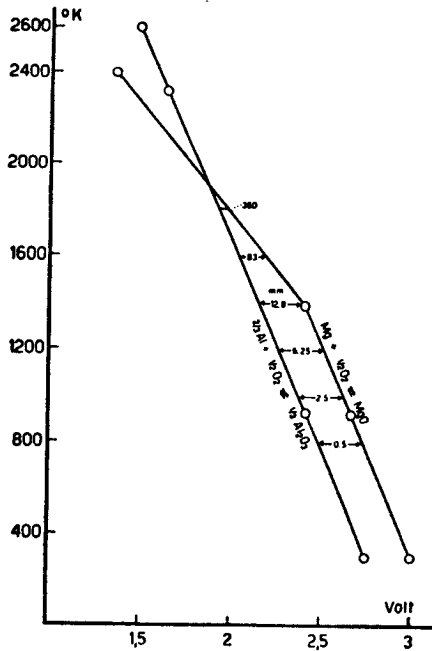


Tabelle 8.

Bildungswärmen und freie Bildungsenergie von Aluminiumoxyd.

T°K	Bildungswärme Volt	freie Bildungsenergie Volt
298,1	2,9117	2,7517
300	2,9117	2,7506
500	2,9128	2,6430
700	2,9109	2,5348
900	2,9085	2,4279
930 a	2,9084	2,4117
930 b	2,9445	2,4117
1000	2,9431	2,3727
1200	2,9395	2,2583
1400	2,9362	2,1454
1600	2,9332	2,0328
1800	2,9305	1,9197
2000	2,9283	1,8076
2200	2,9261	1,6957
2300	2,9252	1,6410
2320 a	2,9250	1,6298
2320 b	2,8816	1,6298
2400	2,8790	1,5871
2600	2,8726	1,4793

III. Experimenteller Teil.

a) BESCHREIBUNG DES OFENS.

Für die Reduktionsversuche wurde ein besonderer Ofen entwickelt, der im Laufe der Arbeit zahlreiche Verbesserungen erfahren hat. Benötigt wurde ein größerer Versuchsofen, dessen Atmosphäre auf ca. 0,1 Millimeter gehalten werden konnte. Die flüchtigen Reduktionsprodukte sollten möglichst quantitativ aufgefangen werden. Als solche kamen in Frage die von der Pumpe abgesaugten Reaktionsgase und vor allem die aus dem Reaktionsgemisch wegdampfenden Verbindungen und das gebildete Metall. Diese letzteren sollten möglichst quantitativ auf einem geeigneten Kühler aufgefangen werden, unter gleichzeitiger Messung der Reaktionstemperatur der Mischung.

Nach zahlreichen orientierenden Versuchen erwies es sich am zweckmäßigsten, zur Erhitzung ein vertikal gestelltes Kohlerohr zu verwenden. In der Mitte desselben wurde das Reaktionsgut in einem besonderen Tiegel angeordnet. Um die flüchtigen Produkte vollständig sammeln zu können, wurde oben auf das Kohlerohr ein wasserdurchflossener Metallkühler aufgesetzt. Durch ein Fenster im Deckel des Ofens konnte die Temperatur der Reaktionsmasse gemessen und außerdem der Verlauf der Sublimation gut beobachtet werden.

Nach über 200 Betriebsstunden zeigte das Kohlerohr, welches von der Firma Ce-Ce Graphitwerke Zürich aus Preßkohle hergestellt wurde, nur eine unmerkliche Graphitierung, obwohl die Temperatur meist 1800⁰, zeitweise auch 2000⁰ C betrug. Die Abnahme des Widerstandes war deshalb nur unwesentlich.

Der Strombedarf betrug bei einer Temperatur von 1800⁰ 12 Kilowatt bei 15 Volt Spannung und 800 Amp. Stromstärke.

An Kühlwasser wurde pro Minute 1 Liter benötigt.

Nach zahlreichen Versuchen und Ausprobieren verschiedener Abänderungen wurde der im Folgenden näher beschriebene Ofen entwickelt, der sich dann bestens bewährte.

Der Vakuumofen, in welchem die Versuche zur Reduktion von Magnesiumoxyd durchgeführt wurden, ist in Fig. 7 dargestellt. Das Ge-

häuse des Ofens besteht aus einem 55 cm hohen und 55 cm weiten zylindrischen Kessel aus Stahlblech von 0,6 cm Wandstärke. Am oberen Rand ist ein Flansch von 12 cm Breite und 2,5 cm Dicke angeschweißt. Zur Aufnahme der Gummidichtung ist darin eine Nut von 0,8 cm Breite eingedreht. In der Kesselwandung sind, einander gegenüberliegend, zwei Stahlrohre von 5 cm Weite zur Aufnahme der Stromzuführungen angebracht. Das für die Kühlung der Destillationsprodukte benötigte Wasser wird mittels zwei Stahlrohren von 1 cm Weite durch die Kesselwand zu- und abgeführt.

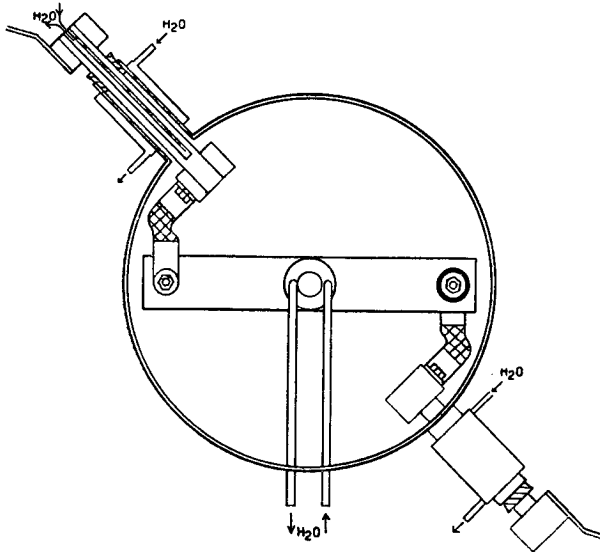
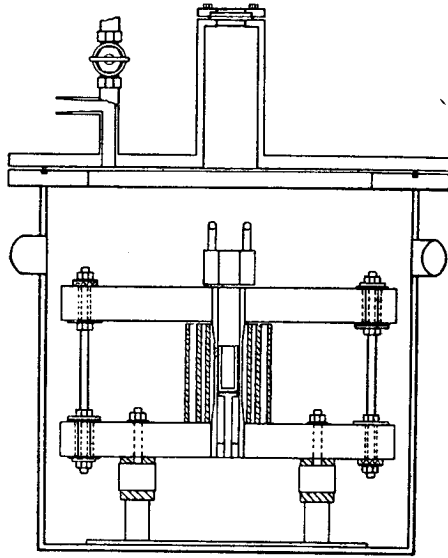
Der Deckel besteht aus einer runden Eisenplatte von 65 cm Durchmesser und 2 cm Dicke. In der Mitte ist ein 20 cm hoher Rohraufsatz mit Schauglas angebracht. Dieses dient zur Beobachtung der sich im Ofen abspielenden Reaktionen und zur Temperaturmessung mittels dem optischen Pyrometer. Ein 2 cm weites, in den Deckel eingelassenes Rohr führt zur Vakuumpumpe. Der Deckel wird mit 8 am Rande verteilten Mutterschrauben an der Gummidichtung des Ofenflansches angepreßt. Mit einem auf einer Laufschiene verschiebbaren Flaschenzug kann der Deckel abgehoben und zur Seite gefahren werden.

Der ganze Ofen ruht auf einem Rahmen aus Winkeleisen, welcher mit vier drehbaren Laufrollen versehen ist.

Die Durchführung des Stromes durch den Ofenmantel geschieht durch zwei 32 cm lange und 3,2 cm dicke Rundstäbe aus Kupfer, welche in den beschriebenen seitlichen Ansatzrohren liegen. Gegen diese sind sie durch ein darübergeschobenes keramisches Rohr elektrisch isoliert. Für den vakuumdichten Abschluß zwischen Stahlrohr und Kupferstange dienen durchbohrte Gummistopfen. Durch die Induktionswirkung des Wechselstromes auf das den Kupferstab umgebende Stahlrohr erwärmt sich dieses so stark, daß es mit einem Kühler versehen werden mußte. In den zur Leitung des Stromes dienenden Kupferstab ist auf der äußeren Seite ein Loch von 25 cm Tiefe und 1 cm Durchmesser gebohrt. In diesen Hohlraum sind das Zu- und Ableitungsrohr für das Kühlwasser eingeführt. Ueber den aus dem Ofen vorstehenden Teil des Kupferstabes wird ein 5 cm breiter Kupferring von 8 cm Durchmesser geschoben. Die Verbindung zwischen dem Anschluß am Ofen und den Stromschienen des Transformators wird durch flexible Kabel hergestellt.

Für diesen Zweck werden drei Kupferbänder, welche aus 0,05 mm dicken Kupferdrähten gesponnen sind, aufeinander gelegt. Es ergibt sich daraus ein Querschnitt von 195 mm^2 , welcher für die verwendeten Stromstärken genügt. Die Bänder hängen frei in der Luft und sind nicht isoliert.

Figur 7.



Auf dem Ofendeckel ist zur Abführung der durch Strahlung und Leitung erzeugten Wärme ein ringförmiger Kühlmantel angebracht. Dadurch werden die Gummidichtungen zwischen Deckel und Flansch vor zu starker Erwärmung geschützt.

An dem für die Evakuierung in den Deckel eingeschweißten Rohr ist ein seitlicher Ansatz angelötet, welcher zur Messung des im Ofen vorhandenen Druckes dient. Durch einen am gleichen Rohr angebrachten Hahn aus Bronze kann der Ofen gegen die Pumpe geschlossen werden.

Vom Hahn weg führt ein flexibler Metallschlauch aus V2A-Stahl zum Flugstaubreiniger. Dieser besteht aus einem 10 cm weiten und 30 cm langen Rohr, das zur Hälfte mit feiner, in Öl getränkter Stahlwolle ausgefüllt ist. Die Füllung der zweiten Hälfte besteht aus granuliertem Calciumchlorid, welches zum Trocknen der abgesaugten Gase dient. Das andere Ende des Reinigers und Trockners wird an der Vakuumpumpe angeschlossen. Alle Verbindungen zwischen Pumpe und Ofen sind mit Bleipackungen gedichtet. Die lichte Weite der Absaugleitung beträgt durchgehend 2 cm.

Im Innern des Ofens befindet sich das Heizrohr aus Kohle, welches bei einer Länge von 25 cm, einer lichten Weite von 3,2 cm einen äußeren Durchmesser von 4,8 cm aufweist. In der Mitte ist das Rohr auf eine Länge von 7 cm auf 4 cm abgedreht und innerhalb dieses Teils befindet sich der eigentliche Ofenraum. Die Temperatur variiert in diesem Raum bei 1500° C zwischen der untern und obren Grenze ca. um $\pm 10^{\circ}$ C. Im Kohlerohr ist unten ein Kohlestab eingesetzt, welcher bis zur untern Zone des Ofenraumes reicht und den mit dem Reaktionsgut gefüllten Tiegel trägt. Derselbe wurde durch Ausbohren einer 3 cm dicken Graphitrundstange hergestellt. Die Höhe beträgt 8 cm, die Wandstärke 0,4 cm. Der nutzbare Tiegelinhalt von 25 ccm entspricht einer Einwage von 20—30 gr Mischung.

Das Kohlerohr ist auf beiden Seiten in je einen in der Mitte durchbohrten Graphitbalken von 8 cm Breite und 5 cm Dicke eingepaßt. Die Enden der Balken sind durchbohrt und werden durch zwei Gewindestangen aus Messing fest miteinander verbunden. Diese Gewindestangen sind auf einer Seite gegen den Graphitbalken elektrisch isoliert. Die Stromzuführungen aus flexiblen Kupferbändern werden auf der einen Seite auf dem Graphitbalken mittels Messingmuttern angeschlossen. Das andere Ende der Kabel ist an den ins Ofeninnere vorstehenden Kupfer- und Graphitstäben befestigt. Durch diese Anordnung konnten die Anschlüsse von dem Heizrohr so weit entfernt werden, daß eine Einwirkung der hohen Temperatur nicht zu befürchten ist.

Der Ofenaufbau ruht auf einem Gestell, welches auf dem Ofenboden

auffliegt. Zur Isolation gegen den Graphitbalken dienen zwei dickwandige Porzellanrohre. Als Wärmeisolation ist um das Kohleheizrohr ein Zylinder aus Zirkonoxyd von 6 cm lichter Weite und einer Wandstärke von 0,6 cm gestellt. Um diesen herum sind nochmals mit je 1 cm Zwischenraum 2 weitere Isolationsrohre aus Chamotte angeordnet. Die Temperatur direkt außerhalb des Rohres beträgt bei 1800° Innentemperatur 400° C und fällt nach außen rasch ab.

Ueber dem obern Ende des Kohlerohrs ist im Abstand von 0,5 cm ein Kühler in der Form eines Hohlzylinders angebracht. Die lichte Weite des innern Rohres ist gleich derjenigen des Kohlerohres, die Höhe beträgt 5 cm.

b) DIE MESSUNG DES ELEKTRISCHEN STROMES.

Für die Heizung des Kohlerohrs wird Wechselstrom verwendet, welcher von einem 18 KVA BBC Transformator geliefert wird. Dieser ist als Induktionsregler gebaut und kann stufenlos von 0—30 Volt reguliert werden. Die Maximalbelastung beträgt 600 Amp. Für höhere Belastungen steht ein 30 KVA BBC Stufentransformator zur Verfügung, mit einer Maximalbelastung von 1000 Amp. Die Ableitungen vom Transformator bis unmittelbar zum Ofen bestehen aus Kupferschienen mit einem Querschnitt von 360 mm². Der Ofen wird an den Stromschienen mittels flexibler Kupferbänder angeschlossen.

Die Messung des Stromes erfolgt durch einen Stromwandler der Firma Trüb-Täuber, Zürich. Er besteht aus einem in einen Holzkasten eingebauten Eisenring. Durch die Ringöffnung wird das zum Ofen führende Kabel durchgezogen. Die Induktionswirkung des Wechselstromes erzeugt in der um den Eisenring gewickelten Spule einen Strom, der mittels eines Ampèremeters gemessen wird.

c) DIE MESSUNG DER TEMPERATUR.

Die Messung der Temperatur wurde auf optischem Wege durchgeführt. Die zu beobachtende Reaktionsmasse befand sich, wie schon beschrieben, in einem zylindrischen Tiegel aus Graphit. Durch das Schauloch konnte die Oberfläche des in den Tiegel eingefüllten Materials direkt beobachtet werden. Die Reaktionsmasse war grau bis schwarz, so daß die Lichtemission von der eines schwarzen Körpers nur wenig verschieden war.

Die Temperaturmessungen wurden mit einem Glühfadenpyrometer der Firma Siemens & Halske durchgeführt. Der Temperaturbereich von 600—1200° konnte direkt gemessen werden, während für den Bereich von 1200—1600° ein Rauchglas im Instrument vorgeschaltet wurde.

Das Pyrometer ist als Fernrohr gebaut, in dessen Strahlengang sich eine geeichte Einfadenglühlampe befindet. Diese ist über einen Widerstand an eine dreizellige Trockenbatterie angeschlossen. Zur Messung wird das Fernrohr auf den zu messenden Glühkörper und den Faden der Lampe eingestellt. Durch Verändern des Widerstandes wird nun die Helligkeit des Glühfadens in Uebereinstimmung mit der Helligkeit des glühenden Körpers gebracht. An einem geeichten Ampèremeter kann die der benötigten Stromstärke entsprechende Temperatur des Glühfadens, welche gleich derjenigen des glühenden Körpers ist, abgelesen werden.

Mit einem weiteren zur Verfügung stehenden Instrument Marke »Optix« wurden einige Kontrollmessungen durchgeführt. Dieses ist ähnlich dem vorhin beschriebenen gebaut. Statt einem veränderlichen Widerstand wird hier die mit unveränderter Helligkeit brennende Lampe durch einen im Strahlengang befindlichen Graukeil auf gleiche Helligkeit mit dem Glühkörper eingestellt. Die Kontrollmessungen ergaben übereinstimmende Resultate.

Der Austritt des Lichtstrahls erfolgt durch ein horizontal liegendes Fenster im Aufsatz des Ofendeckels. Um eine bequeme Temperaturmessung vornehmen zu können, wird der Strahl durch ein totalreflektierendes Prisma in die Horizontale abgelenkt.

d) DIE MESSUNG DES DRUCKES IM OFEN.

Zum Absaugen der Gase wurde eine Vakuumpumpe der Firma Maschinenfabrik Oerlikon verwendet. Der Antrieb erfolgte mittels eines direkt an die Pumpe gekuppelten und im gleichen Oel laufenden Drehstrommotors. Mit einer Füllung von Transformatoröl konnte am Ansaugstutzen ein Vakuum von 0,01 mm erreicht werden. Die Zeit für das Auspumpen des 140 Liter fassenden Ofens betrug 5 Minuten.

Das Vakuum wird mit einem Manometer der Firma Leybold gemessen. Dieses wurde mittels eines mit Schliff versehenen Stutzen an der Absaugleitung angeschlossen. Das Meßgerät ist einerseits als verkürztes Barometer ausgebildet, mit welchem Drucke bis 50 mm gemessen werden können. Andererseits dient es nach einer Drehung um 180° als Kompressionsmanometer nach MacLeod für den Bereich von 10^{-2} bis 3 mm.

e) HERSTELLUNG DER REAKTIONSMISCHUNGEN.

Die meist in nußgroßen Stücken vorliegenden Ausgangsstoffe wurden in einer Kugelmühle gemahlen. Es gingen dabei Spuren von Eisen in die Substanz über, was aber die Reaktion nicht weiter störte. Das Pulver wurde durch ein Sieb mit 50 Maschen pro cm geschüttelt. Auf diese Art wurden Magnesit, Siliciumcarbid und Ferrosilicium vorbereitet. Das Calciumcarbid wurde in einem Eisenmörser pulverisiert und ebenfalls abgeseibt. Der Gehalt an Carbid wurde zu 70% bestimmt, der Rest war Calciumoxyd neben Vereinerungen von Eisenoxyd und Tonerde.

Als Kohle wurde Elektrodengraphit verwendet. Der Aschengehalt wurde zu 0,8% bestimmt.

Das Magnesiumoxyd wurde bei 1300° geglüht, dabei nahm das Volumen beträchtlich ab und das Produkt war nicht mehr hygroskopisch.

Die so vorbereiteten Ausgangsprodukte wurden nun innig gemischt und bei 1000° zum Vertreiben der noch restlichen Feuchtigkeit im Vakuum geglüht. Ein Vermischen des Materials mit 20% des Gewichtes an Asphaltlack und Verpressen zu Briketts brachte nicht den gewünschten Erfolg. Beim Erhitzen der Briketts zum Vertreiben der flüchtigen Bestandteile des Asphaltlackes wurden diese porös und zerfielen leicht.

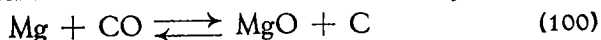
Eine besondere Verdichtung und Verklebung der Masse wird erreicht, wenn man mit Magnesiumfluorid mischt und dieses über 1000° aus der Masse herausdestilliert. Da jedoch solche und ähnliche Brikettierungsverfahren für die Praxis nicht in Frage kommen, wurden dieselben nicht weiter ausprobiert, sondern die Versuche mit gepreßter trockener Masse ausgeführt, wobei allerdings eine rasche Lockerung und Zerstäubung der Masse während der Reduktion nicht zu vermeiden ist. Um dauernd guten Kontakt beizubehalten, ist man daher auf sintternde oder schmelzende Zusätze angewiesen.

f) UNTERSUCHUNG DER SUBLIMATE.

Die bei einer Reduktion entwickelten Metaldämpfe und nichtmetallischen Sublimate konnten ziemlich vollständig auf drei aufeinander gelegten Ringen aus hartgebrannter Magnesia, welche auf den Rand des Kohletiegels paßten, aufgefangen werden. Die lichte Weite dieser Magnesiaringe war gleich groß wie diejenige des Kohletiegels, die Höhe

eines Ringes war 2,5 cm. Der oberste Magnesiumring ragte in den hohlzylinderförmigen Kühler aus Stahlrohr hinein, welcher von Wasser durchflossen wurde und welcher den Rest der Metalldämpfe praktisch vollständig zu kondensieren vermochte.

Die nichtmetallischen Sublimate und das durch Rückoxydation nach



entstandene Magnesiumoxyd war in der Hauptsache auf den beiden ersten Ringen über dem Kohletiegel niedergeschlagen, während auf dem dritten Ring ein metallisch glänzender Belag von Magnesium erhalten wurde. Die Grenze zwischen nichtmetallischem und metallischem Sublimat war meist scharf. Der nicht metallische Anteil bestand aus einem Belag von feinem, grauem bis schwarzem Pulver. Die Kristalle auf dem obersten Ring waren teilweise über 1 cm lang und senkrecht zur Ringoberfläche gewachsen. Einzelanalysen des blanken Metallsublimates ergaben über 95% an Metall, sodaß es für die Ausbeutebestimmung genügte, das metallische Sublimat als 100%ig zu rechnen, wobei der geringe Gehalt an Oxyd in demselben gegen das staubförmige Magnesium in den unteren Schichten reichlich kompensiert wurde.

Um eine Veränderung der Sublimate bei Berührung mit dem Luft-sauerstoff zu verhindern, wurden diese unter einer mit Stickstoff gefüllten Glocke mit einem Hornspatel von den Magnesiumringen abgelöst. Die Aufbewahrung erfolgte in einer mit Stickstoff gefüllten Pulverflasche. Das Abkratzen der Sublimate erfolgte zuerst mit einem Metallspatel. Infolge des manchmal etwas pyrophorischen Metallniederschla-ges, besonders wenn dieser mit kleinen Mengen von Calcium oder Sili-cium-Metall verunreinigt war, erfolgte beim Kratzen mit dem Metallspatel ein Abbrennen oder Verpuffen des Metalls.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs und des Unlöslichen.

Etwa 0,2 g der Substanz werden in einer Porzellanschale mit Salz-säure 1 : 1 übergossen und nach kurzem Aufkochen über kleiner Flam-me abgeraucht. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen und durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert. Nach dem Trocknen wurde der Rückstand gewogen und hierauf in einem elektrischen Tiegelofen bis zur Verbrennung des Kohlenstoffs ge-glüht. Die Gewichts-differenz ergab den Gehalt an Kohlenstoff. Daraus kann zugleich der Wert der Rückreaktion berechnet werden. Aus der Gewichts-differenz zwischen dem vom Kohlenstoff befreiten und dem leeren Tiegel ermittelt sich der Gehalt an Unlöslichen.

2. Bestimmung von Magnesium und Calcium.

Im löslichen Teil wurde nach den bekannten Methoden¹³⁰ das eventuell vorhandene Eisen und Aluminium mit Ammoniak gefällt, im Filtrat davon das Calcium als Oxalat und schließlich das Magnesium als Pyrophosphat bestimmt.

3. Bestimmung von Acetylen und Wasserstoff.

Die für diese Bestimmungen verwendete Apparatur bestand aus einem 100 ccm fassenden Zersetzungskolben, welcher mit einem Gas-einleitungsrohr und einem Tropftrichter versehen war. Das entwickelte Gas leitete man durch einen Rückflußkühler in ein Azotometer. Dieses hatte einen Inhalt von 50 ccm und war in Zehntelkubikzentimeter kalibriert. Eine Niveaubirne mit 30 % iger Kalilauge gefüllt, diente zur Bewegung des Gases. An das Azotometer war eine mit Oleum gefüllte Absorptionspipette angeschlossen.

Ein besonders gebauter Entwickler*, welcher durch ein enges Verbindungsrohr des Salzsäurebehälters mit dem Karbonatbehälter gekennzeichnet ist, lieferte reine Kohlensäure. Die Füllung bestand aus walnußgroßen Marmorstücken, welche zuerst in heißem Wasser ausgekocht und hierauf in eine konzentrierte Lösung von Calciumchlorid eingelegt wurden. Dadurch konnten die Poren im Marmor ausgefüllt werden.

Die zur Zersetzung verwendete Salzsäure wurde unter Vakuum kurz zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Um ein Eindringen von Luft in das Expansionsgefäß des Entwicklers zu vermeiden, mußte die Öffnung desselben mit einem zweiten Kipp verbunden werden. Mit dieser Anordnung konnte Kohlensäure entwickelt werden, welche unter 0,02 ccm Fremdgas pro Liter enthielt.

Zur Ausführung der Analyse wurde in folgender Weise verfahren: In einem Wägegläschen von ungefähr 1 ccm Inhalt wurde eine Probe von 100 mg abgewogen. Das Gläschen brachte man ohne Deckel in den vorher ausgespülten Entwicklungskolben und spülte hierauf nochmals während 10 Minuten mit einem Strom von Kohlensäure nach. Durch Heben der Niveaubirne wurde das Azotometer mit 30 % iger Kalilauge gefüllt und der Hahn geschlossen. Darnach spülte man nochmals während 5 Minuten mit Kohlensäure. Wenn die Absorption dieses

* Eine Abbildung des verwendeten Kohlensäure-Entwicklers zeigt Figur 50 in Treadwell, Tabellen zur quantitativen Analyse (1938).

Gases vollständig war, konnte mit der Zersetzung der Probe begonnen werden.

Aus dem Tropftrichter wurden nun 50 ccm Salzsäure 1 : 1 zugegeben. Die Zersetzung war nach kurzer Zeit beendet. Unter Einleiten eines Gasstromes von 1—2 Blasen pro Sekunde wurde bis nahe zum Sieden erhitzt und das entwickelte Azetylen in das Azotometer hinübergetrieben. Nach dem Erkalten füllte man das Zersetzungsgefäß durch den Tropftrichter bis zum Hals mit ausgekochtem Wasser auf und spülte erneut mit Kohlensäure, bis sich nach mehrmaligem Nachprüfen keine Volumvermehrung mehr ergibt. Nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur konnte am Azotometer die Summe von Azetylen und Wasserstoff abgelesen werden.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs wurde aus dem Gemisch das Azetylen mit 20 % igem Oleum absorbiert.

Das Gas wird durch Heben der Niveaubirne in die Absorptionspipette hinübergetrieben und während zwei Minuten mit dem Oleum geschüttelt. Um die Oleumdämpfe wegzubringen, wird das Gas in das Azotometer zurückgesogen und kurze Zeit über der Lauge stehen gelassen. Nach Einstellung der Volumenkonstanz ergab die Differenz der zwei Ablesungen die Menge an Azetylen.

Das Restgas bestand aus Wasserstoff. Zur Kontrolle wurde dieses mit Sauerstoff gemischt und an einer Platinspirale verbrannt. Die Bestimmung ergab einen Wasserstoffgehalt, der nur wenig von der Menge des Restgases abwich. Mit diesen Analysendaten konnte Magnesium, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd, Calciumcarbid, Kohlenstoff und das Unlösliche bestimmt werden.

Es ist darauf hinzuweisen, daß infolge des aus Graphit bestehenden Tiegelmateriale, welches an den Reaktionen teilnehmen kann, sowie durch Undichtheiten am Ofen und Gasentwicklung aus dem Ofenmaterial die Analysenwerte beeinflußt werden können. Da es sich aber nicht um die analytisch genaue Bestimmung der einzelnen Bestandteile handelte, konnte mit den hier beschriebenen Methoden ausgekommen werden.

g) VORVERSUCHE.

Die Vorversuche wurden in dem mit H e m m e l e r ¹³¹ entwickelten Vakuumofen durchgeführt, der in ein T-förmiges Stahlrohr von 12 cm lichter Weite eingebaut ist, das in einem Wassertrog gekühlt wird. Das Heizrohr liegt horizontal und besitzt in der Mitte eine kleine Öffnung, durch welche das Reaktionsgut durch den vertikalen Ansatz

des Ofenrohres von oben anvisiert werden kann. Weitere Einzelheiten über den Ofen sind von H e m m e l e r in seiner Dissertation beschrieben. Das 25 cm lange Rohr ist an den Enden mit Fassungen aus Kupfer für die Stromzufuhr versehen. In der Mitte ist das Kohlerohr bis auf eine Wandstärke von 0,2 cm abgedreht. In den zylindrischen Hohlraum von 1 cm Durchmesser können 4—6 Gramm Mischung eingefüllt werden.

Bei einer Spannung von 6 Volt und einer Stromstärke von 500 Amp. erreichte das Kohlerohr eine Temperatur von 1400° C. Durch Erhöhen der Spannung konnte diese bis auf 2000° gesteigert werden.

Die Destillationsprodukte entweichen aus dem Heizrohr durch einen kleinen Schlitz und kondensieren sich an dem über dem Heizrohr angeordneten Kühler. Dieser besteht aus einem wasserdurchflossenen Hohlzylinder von 8 cm Länge, 7 cm Außen- und 5 cm Innendurchmesser. Der untere Rand des Kühlers befand sich 2 cm über der Oeffnung für den Austritt der Reaktionsgase im Kohlerohr.

Die Messung der Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer, die Messung des Gasdruckes mit einem MacLeod-Manometer in gleicher Weise wie bei dem hier auf Seite 50 beschriebenen Vakuumofen durchgeführt.

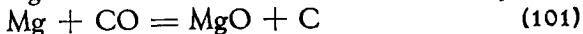
Mit der Vakuumpumpe der Maschinenfabrik Oerlikon, welche mit Transformatorenöl gefüllt ist, konnte ein Vakuum von 0,05 mm erreicht werden.

Das Reaktionsgemisch, welches durch ein Sieb mit 50 Maschen auf den cm ging, wurde mit 20 % des Gewichtes mit Asphaltlack vermischt, zu Briketts gepreßt und hierauf im Vakuum bei 1000° geglüht, um die flüchtigen Bestandteile zu vertreiben. Die so erhaltenen Briketts wurden in das Heizrohr eingefüllt.

Bei den nachfolgend beschriebenen Vorversuchen wurde die eingefüllte Charge nochmals bei 1000° geglüht, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. Hierauf wurde weiter aufgeheizt und das entstehende Kohlenmonoxyd jede Minute gemessen. Nach einiger Zeit ging die Menge des gebildeten Kohlenmonoxyds zurück, was ein Zeichen für das Abklingen der Reaktion ist. Bei Erhöhung der Temperatur setzte die Gasentwicklung wieder von Neuem ein. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis eine nochmalige Erhöhung der Temperatur keine Reaktion mehr auslöste. Die bei der gemessenen Temperatur entwickelte Gasmenge wurde in Funktion der Zeit aufgenommen. Beispiele von solchen Kurven sind weiter unten angeführt. Durch Blindversuche wurde die Menge der von der Pumpe abgesaugten Gase ohne Charge bestimmt.

Aus der Menge des entwickelten Kohlenmonoxyds kann auf die ge-

bildete Menge Metall geschlossen werden. Durch die Rückoxydation nach



wird ein Teil des Kohlenmonoxyds wieder als Kohlenstoff ausgeschieden. Im Destillat können ferner kleinere Mengen von Magnesiumcarbid vorhanden sein.

Das Sublimat war am Kühler zum Teil als Pulver, zum Teil als dünne zusammenhängende Metallfolie niedergeschlagen. Je nach der verwendeten Ausgangssubstanz war das Aussehen metallisch glänzend, grau oder schwärzlich.

Beim Herausnehmen des Kühlers unter Luftzutritt kam es manchmal zur Entzündung des feinst verteilten, pyrophorischen Anteils des magnesiumhaltigen Destillates. Enthielt die Mischung noch andere durch Kohle reduzierbare Verbindungen, z. B. Siliciumdioxyd oder vor allem Calciumoxyd, so war die Entzündlichkeit besonders groß. Das Vakuum des Ofens wurde deshalb mit Kohlensäure aufgehoben und das Abschaben des Materials unter einer gasgefüllten Glocke vorgenommen.

Die Destillate ergaben Metallgehalte bis zu 70%. Der Rest bestand aus unveränderter Charge, welche vom abdestillierenden Metall mitgerissen worden war. Als Verunreinigungen wurden kleine Mengen von Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbid, Kohlenstoff und Spuren von Silicium beobachtet.

Das Magnesiumoxyd bildet sich durch Rückoxydation des Magnesiumdampfes in der vorhandenen Kohlenmonoxyd-Atmosphäre. Bei einigen Versuchen konnten auch kleine Mengen Magnesiumcarbid anhand des gebildeten Acetylens bei der Zersetzung mit Wasser nachgewiesen werden.

Die bei den Versuchen zur Reduktion verwendeten Mischungen hatten Magnesiumoxyd und Kohlenstoff im Verhältnis von 1 : 3 Molen zur Grundlage. Dazu kamen als Zusätze bei den Versuchen Nr. 12 bis 15 Ferrosilicium, Ferrosilicoaluminium, Siliciumcarbid und metallisches Eisen; bei den Versuchen No. 16 und 17 Siliciumdioxyd und Magnesiumsilikat.

Der Zweck dieser Zusätze war, festzustellen, ob damit die Reaktionen beschleunigt werden können, sei es durch Bildung von Metallcarbiden mit dem Kohlenstoff, welche dann das Magnesiumoxyd reduziert hätten, sei es durch Bildung eines Schmelzflusses. Ein Schmelzfluß könnte die Umsetzung durch besseren Kontakt der Reaktionsteilnehmer, aber auch durch die Exothermie bei der Bildung der Silikatschmelze begünstigen.

Im Folgenden sollen die einzelnen Versuche kurz besprochen werden.

In Figur 8 ist der zeitliche Verlauf bei der Reduktion der Mischung von Versuch 11 dargestellt (vgl. Tabelle 9). Die Abszisse gibt die Ver-

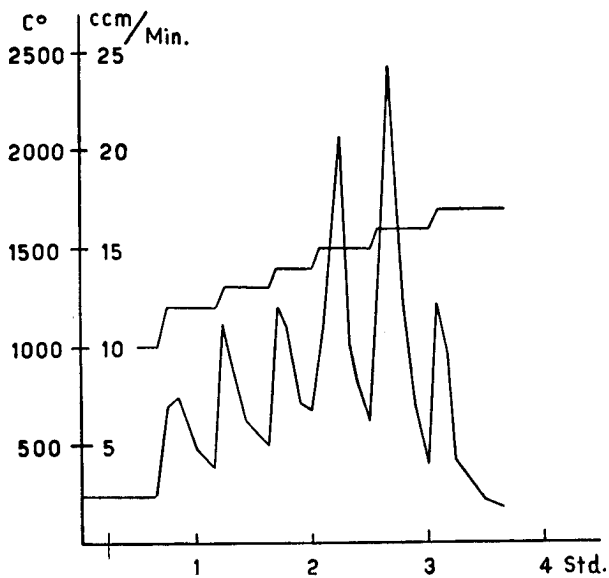
suchszeit an. Auf der Ordinate ist die Temperatur und das von der Pumpe abgesaugte Gas bei Zimmertemperatur und 720 mm angeführt, welches auf der Druckseite der Pumpe in einem Eudiometer aufgefangen wurde. Die schwachgestufte Kurve zeigt den Gang der Temperatur im Verlauf eines vierstündigen Versuches, in welchem die dem Ofen zugeführte Energie von 1000⁰ an gesteigert wurde. Den Temperaturstufen entsprechend wurden kurz dauernde Perioden der Gasentwicklung beobachtet. Die Geschwindigkeit dieser Gasentwicklung ist in der zweiten stark gezackten Kurve dargestellt. Der mittlere Gasdruck im Ofen betrug 0,3 Millimeter.

Dieser Versuch zeigt die sehr interessante Erscheinung, daß bei jeder Temperaturstufe von 1000⁰ an nur ein kleiner Bruchteil der Masse zu reagieren vermag. Sowie diese aktivsten Kontaktstellen reagiert haben, kommt der Prozeß wieder zum Stillstand und muß durch eine neue Temperatursteigerung wieder belebt werden. Man sieht nun aus der Kurve, daß in der Gegend von 1500⁰ eine sehr bedeutende Steigerung in der Umsetzung zu beobachten ist. Diese Temperatur entspricht schon einer bedeutenden Ueberhitzung des Systems. Der Siedepunkt des Systems ist indessen nicht mit der wünschenswerten Deutlichkeit erkennbar, weil die aktiven Stellen in der Masse schon zu Anfang der Heizperiode ausreagiert haben. Zumal in Figur 8 ist jedoch der Anfang der Reaktion bei 1200⁰ C deutlich erkennbar. In diesem Gebiet betrug der Druck im Ofen ca. 0,4 Millimeter.

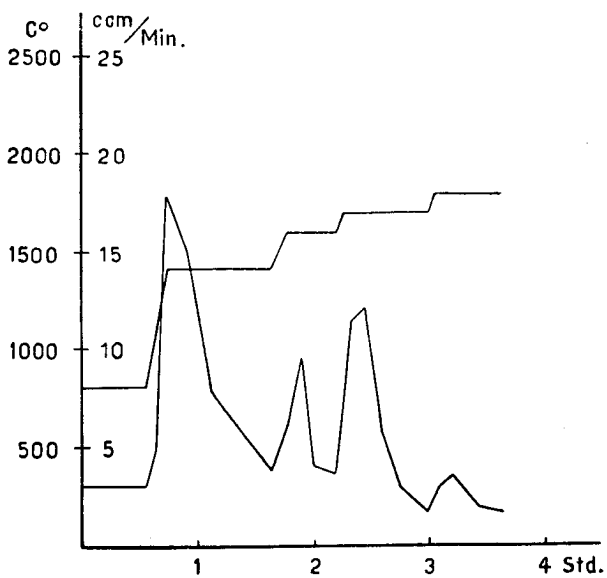
Tabelle 9.

Versuch No.	Mischung			Ansatz		Reduktion		
	Zusammen- setzung	Mole	Gew. %	gr	davon MgO	Gasentw. ccm	Sublimat gr	Rückstand gr
11	MgO	1	52,7	6,5	3,45	1800	1,7	0,1
	C	3	47,3					
12	MgO	1	35,4	5,7	1,95	1210	1,1	2,57
	C	3	31,8					
	FeSi ₂	1/3	32,8					
13	MgO	1	30,3	4,0	1,2	1020	0,7	2,0
	C	3	27,3					
	FeSi ₂ Al ₂	1/3	42,4					

Figur 8.



Figur 9.



In Figur 9 ist Versuch 12 von Tabelle 9, bei welchem Ferrosilicium zugesetzt wurde, dargestellt. In diesem erfolgte jedoch eine rasche Anheizung der Masse von 800° auf 1450° C, die von einer entsprechend schnellen Zunahme der Gasentwicklung begleitet ist. Nach 1¾ Stunden hatte die Masse ausreagiert und zeigte bei einer weiteren Steigerung der Temperatur von 1450° in 3 Stufen auf 1800° nur noch geringfügige Ansätze zur Gasentwicklung.

Figur 10 zeigt den Verlauf der Gasentwicklung von Versuch 13, Tabelle 9, welcher Ferrosilicoaluminium als Zusatz enthielt. Der Reaktionsbeginn ist wieder bei der Steigerung der Temperatur von 1000° auf 1200° C, wobei ein Gasdruck von 0,4 mm erreicht wurde. Beim Anstieg von 1300° auf 1500° war die Reaktion am stärksten. Da jedoch der Gleichgewichtsdruck der Gase beträchtlich über den im Ofen herrschenden Druck herausgegangen sein muß, reagierte die Masse schnell zu Ende.

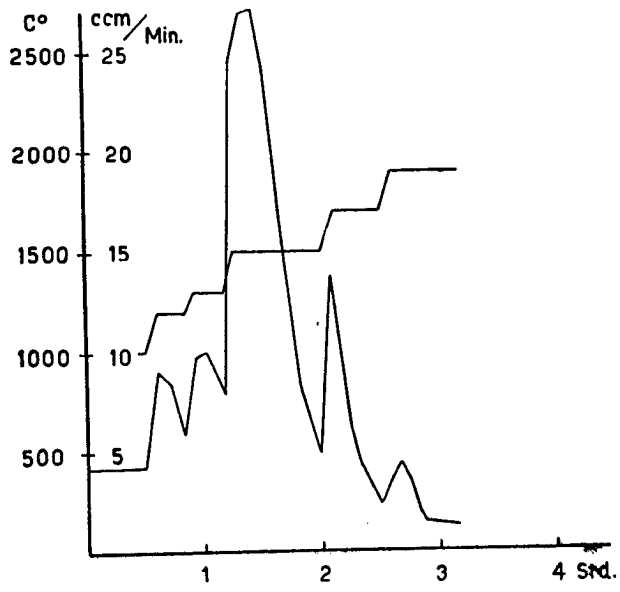
Tabelle 10.

Versuch No.	Mischung			Ansatz		Reduktion		
	Zusammen- setzung	Mole	Gew. %/o	gr	davon MgO	Gasentw. ccm	Sublimat gr	Rückstand gr
14	MgO	1	16,4	6,0	0,95	600	0,32	4,4
	C	3	14,8					
	Fe	3	68,8					
15	MgO	1	40,8	3,5	1,45	700	0,28	2,3
	C	3	36,7					
	Fe	1/3	18,4					
	SiC	1/10	4,1					

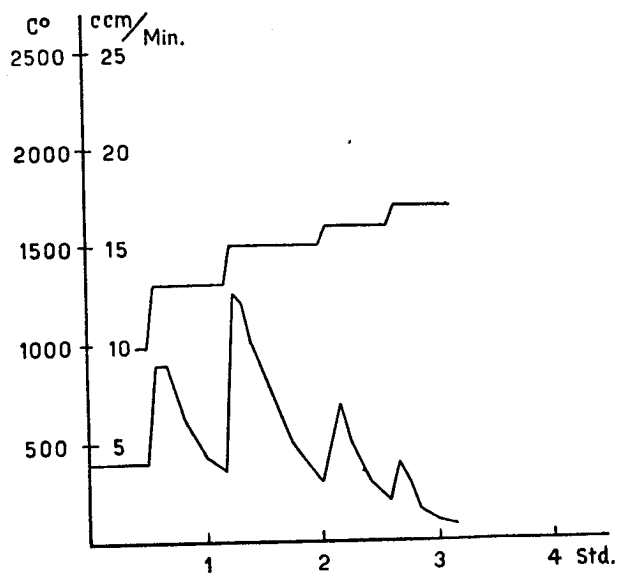
Ein ähnliches Bild zeigte die Masse der Figur 11 (Versuch 14, Tabelle 10) mit einem Zusatz von metallischem Eisen. Der Anfang der Reaktion lag oberhalb 1000°, während die Mischung bei 1300° rasch zu Ende reagierte, wenn auch nicht so schnell wie in Figur 10, was darauf zurückzuführen ist, daß keine so innige Mischung vorgelegen hatte. Das Sublimat bestand aus dünnen dunkeln Blättchen, in welchen Eisen nachgewiesen wurde. Der Rückstand war von geschmolzenen Eisenkugeln durchsetzt.

Beim Versuch No. 15 (Tabelle 10, Figur 12) wurde zum Eisen noch etwas Siliciumcarbid zugesetzt. Die Mischung reagierte nicht so rasch

Figur 10.



Figur 11.

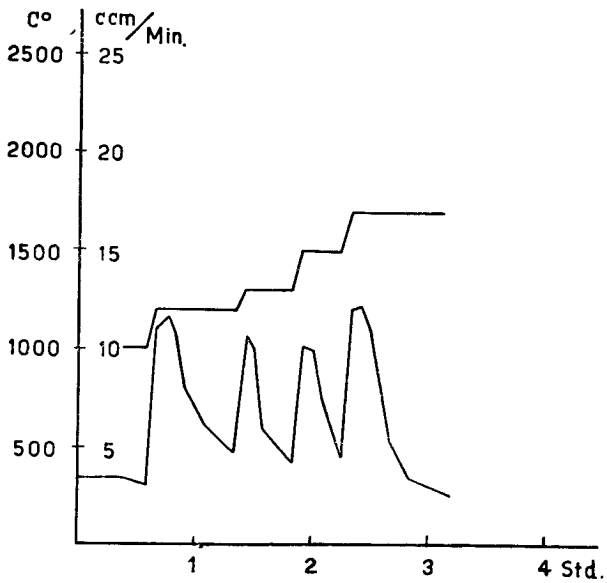


zu Ende, die Reduktion setzte bei jeder Erhöhung der Temperatur wieder von neuem ein.

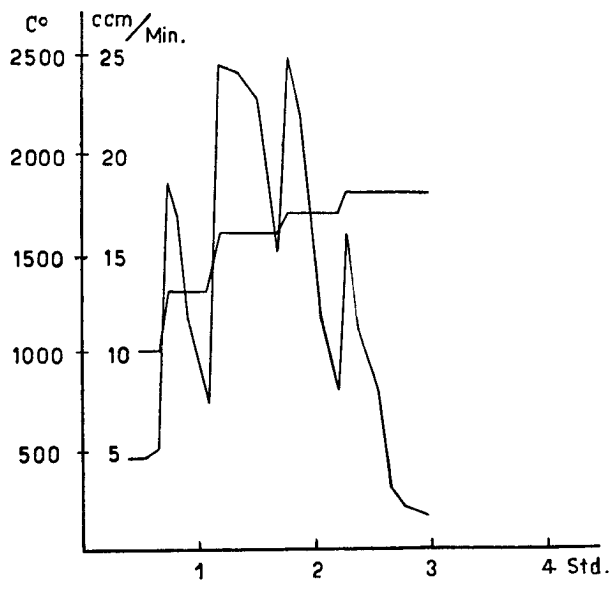
Tabelle 11.

Versuch No.	Mischung			Ansatz		Reduktion		
	Zusammensetzung	Mole	Gew. %	gr	davon MgO	Gasentw. ccm	Sublimat gr	Rückstand gr
16	MgO	1	29,4	3,4	1,0	1500	0,85	0,7
	C	3	26,5		+ 1,5			
	SiO ₂	1	44,1		SiO ₂			
17	MgO	1	22,7	2,8	1,27	1260	0,8	0
	C	3	20,5		+ 0,95			
	MgSiO ₃	1	56,8		SiO ₂			

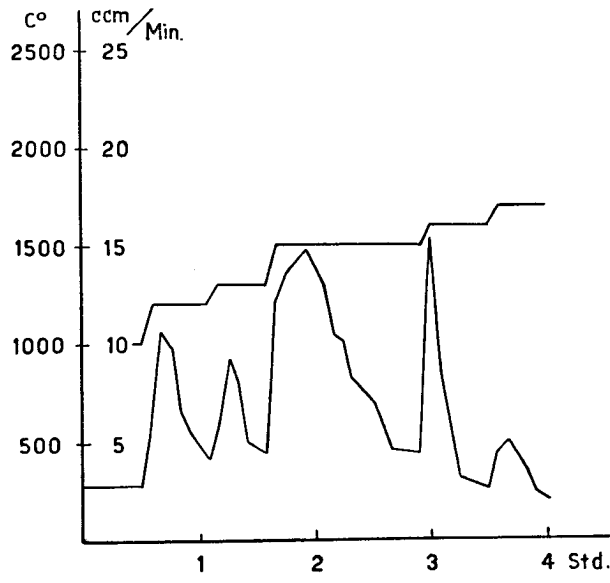
Figur 12.



Figur 13.



Figur 14.



Bei Versuch No. 16 wurde Kieselsäure und bei No. 17 mineralisches Magnesiumsilikat zugemischt (Tabelle 11, Figur 13 und 14). In beiden Proben setzte eine spontane Gasentwicklung bei 1500° C ein. Dabei wurde auch die Kieselsäure zu Silicium reduziert und destillierte ab. Eine Probe des Sublimates, welches aus dünnen, schwarz glänzenden Blättchen bestand, wurde verbrannt. Die Analyse ergab 66% MgO und 34% SiO₂. Bei Versuch No. 16 blieb ein gesinterter Rückstand, welcher aus SiO₂ bestand. Bei No. 17 war kein Rückstand mehr vorhanden.

h) HAUPTVERSUCHE.

Für diese Versuche diente der auf Seite 50 beschriebene Ofen.

Vor Beginn der Versuche wurde das Kohlerohr während längerer Zeit geglüht, um die Feuchtigkeit im Rohr und in der keramischen Masse zu vertreiben. Der Ofen wies ohne Einsatz einer Charge bei 25° 0,1 mm und bei 1000° 0,2 mm Vakuum auf. Der Stromverbrauch betrug bei 1500° 7,2 Kilowatt entsprechend 12 Volt und 600 Ampère. Es wurden mit Oxydgemischen von 20 bis 30 Gramm die Reduktionen ausgeführt. Das Erhitzen der Probe erfolgte so langsam, daß eine vollständige Entgasung und Entwässerung eintrat, bevor die Reduktion des Oxyds einsetzte. In der Reduktionsperiode stieg der Druck jeweils auf 1 bis 2 Millimeter.

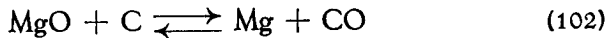
Das in den Kohletiegel eingefüllte Material wurde mit einem Stößel festgestampft und der Tiegel in den Ofen eingesetzt. Auf den Rand des Kohletiegels stellte man sodann drei aufeinandergelegte Rohrabschnitte aus hartgebrannter Magnesia von je 2,5 cm Höhe und 2 cm lichter Weite. Der oberste der Magnesiaringe reichte bis in den hohlzylinderförmigen Wasserkühler hinein. Auf der Innenfläche dieser Magnesiaringe schlugen sich die Destillationsprodukte nieder, und zwar war das metallische Magnesium auf dem obersten Ring zu finden, während sich die metallischen Destillationsprodukte auf den beiden unteren Ringen vorfanden. Eine Trennung der Destillationsprodukte konnte somit leicht durchgeführt werden. Durch das Schauglas am Ofenaufsatz ließ sich der Ansatz der Sublimate deutlich beobachten. Mit Hilfe eines optischen Pyrometers wurde die Beschickung im Ofen anvisiert und ihre Temperatur beobachtet. Von einer Korrektur durch die Absorption des Fensters wurde abgesehen. Die wahren Temperaturen im Reaktionsgebiet sind daher 40—60° höher gewesen.

Nach Beendigung eines Versuches wurde der Ofen während zwei Stunden erkalten gelassen. Um eine Oxydation des gebildeten Metalls

zu verhüten, wurde das Vakuum durch Einströmen von Kohlensäure aufgehoben. Die das Destillationsprodukt enthaltenden Ringe wurden herausgezogen, das Destillat abgelöst und analysiert.

1. Versuche mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche 21 und 22, Tabelle 13, hatte Magnesiumoxyd und Graphit im Verhältnis von 1 : 1 Molen gedient. Die Reaktion erfolgte nach der Gleichung



Das erhaltene Metall bestand aus großen nadelförmigen Kristallen, welche mit wenig grauer Substanz verunreinigt waren. Unterhalb des Metallsublimates war pulvriges Material niedergeschlagen, welches aus Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbid und Kohle bestand.

Die Werte der freien Energie der Reaktion bei Atmosphärendruck sind bis unterhalb 2200° K negativ, das Gleichgewicht liegt also auf der linken Seite. Um die Reaktion bei tieferer Temperatur in Gang zu bringen, muß der Druck durch Absaugen der Reaktionsgase erniedrigt werden. In Tabelle 12 sind die Temperatur- und Druckwerte angegeben, welche für eine Reduktion mindestens notwendig sind.

Tabelle 12.

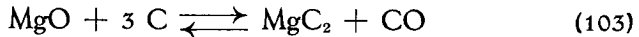
Druck des Magnesiumdampfes und Kohlenoxyds bei der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle.

Druck p mm ber.	Temperatur K°
760	2200
100	1960
10	1750
1	1580
0,1	1440
0,01	1320
0,001	1220

Um eine gute Ausbeute an Metall zu erreichen, ist es notwendig, die entstehenden Reaktionsgase bis zum Austritt aus der Reaktionszone, das heißt bis zur Abschreckvorrichtung, möglichst auf der Temperatur des dem Gleichgewicht entsprechenden Druckes zu halten. Im Gebiete der Kondensation der Magnesiumdämpfe kann eine Oxydation durch das

Kohlenmonoxyd nur langsam erfolgen. Es muß deshalb ein möglichst steiles Temperaturgefälle zwischen der Zone des Gleichgewichtes und derjenigen der Kondensation erreicht werden.

Eine andere Methode, um die Rückoxydation zu verkleinern, besteht im Einblasen von Wasserstoff oder einem anderen inerten Gas in die entstehenden Reaktionsgase. Dadurch wird der Partialdruck des Kohlenmonoxyds erniedrigt und zugleich das Gemisch abgeschreckt. Neben den Produkten der Rückoxydation ist bei beiden Versuchen unterhalb des Metallniederschlags ein Belag von Magnesiumcarbid in Mengen bis 10% des Sublimats bestimmt worden. Dieses entsteht wahrscheinlich primär nach der Gleichung



da in der restlichen Charge in den Kohletiegeln ebenfalls Acetylen nachgewiesen werden konnte. Bei dem vermutlich hohen Dampfdruck von Magnesiumcarbid destilliert dieses mit dem Metaldampf ab.

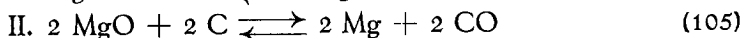
Tabelle 13.

Versuch No.	Mischung			Ansatz		Temp. °C	Vakuum während Versuch p mm	Zeit Min.
	Zusammensetzung	Mole	Gew. %	g	davon MgO			
21	MgO	1	77,0	22,8	17,5	1300— 1700	0,8	120
	C	1	23,0					
22	MgO	1	77,0	17,5	13,5	1250— 1650	1,5	80
	C	1	23,0					

Versuch No.	Gehalt an	Sublimat			Rückstand g	Ausbeute an blankem Metall %
		Rohr 1 g	Rohr 2 g	Rohr 3 g Mg-Metall		
21		0	1,25	4,1	0,8	38,7
	MgO %		62,3		49,5	
	MgC ₂ %		2,3		22,5	
	C %		29,9		24,6	
22		0	1,5	5,2	0	64,2
	MgO %		66,1			
	MgC ₂ %		16,6			
	C %		1,4			

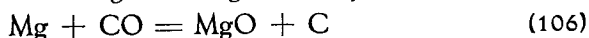
2. Versuche mit Calciumcarbid als Reduktionsmittel.

Bei den Versuchen No. 23 und 24 (Tabelle 14) wurde als Reduktionsmittel 70 % iges Calciumcarbid im Verhältnis von 1 : 1 Molen verwendet. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde 3 % Calciumfluorid zugegeben. Die Reaktion erfolgt in zwei Stufen gemäß den Gleichungen:

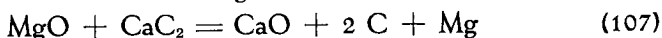


Das erhaltene Metall bestand aus silberglänzenden, über 1 cm langen Kristallen. Unterhalb des Metalls war ein grauschwarzes Sublimat in einer Breite von 3 cm niedergeschlagen. Dieses bestand bei Versuch 23 aus 65,6 % Calciumoxyd, 6,5 % Calciumcarbid, 13,8 % Magnesiumoxyd und 3,1 % Kohlenstoff. Auch bei weiteren Versuchen wurde eine ähnliche Zusammensetzung des Sublimates erhalten.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, werden beträchtliche Mengen von Calciumcarbid bis zum zweiten Ring hinaufsublimiert. Dadurch wird nun ohne Zweifel die Rückbildung von Magnesiumoxyd nach



sehr wirksam gehemmt, indem in der Dampfphase mindestens ebenso wahrscheinlich mit der Umsetzung



zu rechnen ist. So wirkt das verdampfende Calciumcarbid als reduzierendes Schutzgas. Die Magnesiumdämpfe, welche über den zweiten Ring hinaufsteigen können, kondensierten sich dann praktisch vollständig auf dem dritten Ring, dessen Temperatur weit unter den Schmelzpunkt des Magnesiums herabgedrückt war, in Form von metallisch glänzenden Drusen mit nur ganz geringem Oxydgehalt.

Primär wird auch Magnesium in Form von feinstem Pulver auf dem mittleren Ring abgeschieden. Dieser Anteil hat dann aber während der Abkühlungsperiode Gelegenheit, auf den oberen Ring hinaufzusublimieren.

Die Hauptverluste durch Rückbildung von Oxyd sind auf dem Weg zum mittleren Ring anzunehmen, wo der reaktionsfähige Magnesiumdampf und das Kohlenmonoxyd mit merklichem Ueberdruck gegenüber der mittleren Ofenatmosphäre vorhanden sind. Aus diesen Betrachtungen darf wohl geschlossen werden, daß unser Ofenmodell wertvolle Anhaltspunkte für die Dimensionierung eines technischen Reduktionsofens zu geben vermag. Solange größere Mengen von Calciumcarbid aus der Charge mitverdampft werden, wird man auf die Verwen-

Tabelle 14.

Versuch No.	Mischung			Ansatz		Temp. °C	Vakuum während Versuch p mm	Zeit Min.
	Zusammensetzung	Mole	Gew. %	g	davon MgO			
23	MgO	1	31,0	34,3	10,6	1300—	0,8	90
	CaC ₂	1	66,0			1600		
	CaF ₂		3,0					
24	MgO	1	31,0	32,3	10,0	1300—	1,0	90
	CaC ₂	1	66,0			1600		
	CaF ₂		3,0					
25	MgO	3	57,0	25,0	14,2	1250—	0,6	240
	CaC ₂	1	43,0			1350		
26	MgO	3	47,4	23,4	11,1	1250—	0,7	240
	C	3	14,2			1450		
	CaC ₂	1	38,3					

Versuch No.	Gehalt an %	Sublimat			Rückstand g	Ausbeute an blankem Metall %
		Rohr 1 g	Rohr 2 g	Rohr 3 g Mg-Metall		
23		1,3	6,9	4,5	3,8	70,5
	MgO	69,4	13,8		26,4	
	CaO	17,7	65,6		45,8	
	CaC ₂	1,4	6,5		4,6	
	C	1,9	3,1		16,6	
24		14,7	1,6	2,25	0	37,2
	MgO	22,2	60,3			
	CaO	49,2	11,9			
	CaC ₂	10,8	21,5			
	C	8,5	3,8			
25		0	0,75	4,7	15,8	54,8
	MgO		22,8		62,4	
	CaO		65,5		21,1	
	CaC ₂		7,5		5,6	
	C		4,1		0	
26		0	2,95	4,75	5,3	70,9
	MgO		5,8		24,8	
	CaO		67,7		24,4	
	CaC ₂		11,1		35,4	
	C		9,0		0	

dung eines Spülgases zur Abschreckung der Dämpfe verzichten können, da die Carbidämpfe die Rückoxydation des Magnesiums genügend zu hemmen vermögen.

Da bei der Bestimmung nur das regulinisch aus dem dritten Ring gewinnbare Magnesium gezählt wurde, stellen die angegebenen Werte die unteren Grenzen dar, die sich bei einem Versuch im Großen noch erheblich verbessern ließen.

Die Reduktion mit Calciumcarbid erfolgt bei den angewendeten Temperaturen in den oben erwähnten zwei Stufen. Dabei kann sich aus dem verdampfenden Calciumcarbid Metall bilden, welches abdestilliert. Infolge des höheren Siedepunktes kondensiert dieses aber schneller als das Magnesium. Das verdampfende Calcium wurde durch das Kohlenmonoxyd weitgehend zu Calciumoxyd oxydiert. Der relativ geringe Gehalt an Magnesiumoxyd des nicht metallischen Sublimates neben dem hohen Gehalt an Calciumoxyd und Calciumcarbid findet dadurch eine Erklärung.

In Versuch 25, Tabelle 14, kam ein Gemisch von 3 Molen Magnesiumoxyd zu 1 Mol Calciumcarbid zur Reduktion. Das Magnesium fand sich in glänzenden Kristallen vor. Ein dünner Belag angrenzend an die untere Zone des Metalls bestand aus 65,5% Calciumoxyd, 7,5% Calciumcarbid, 22,8% Magnesiumoxyd und 4,1% Kohlenstoff. Er ist also ähnlich zusammengesetzt wie das Sublimat von Versuch 23.

Die Bildung des nichtmetallischen Sublimates ist hier in gleicher Weise zu deuten wie bei den Versuchen 23 und 24. Da die Temperatur nicht über 1350° C gesteigert wurde, ging die Reduktion nur langsam vor sich und kam nach kurzer Zeit zum Stillstand. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß die Reaktion nicht über Stufe I herausging. Andererseits ist bei diesem Versuch kein Calciumfluorid zugesetzt worden, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt wurde. In der »trockenen« Charge entstehen bei der Reaktion Lücken im Gemisch. Beim Erhöhen der Temperatur setzt die Reaktion von neuem ein, um nach einiger Zeit wieder abzuklingen, wodurch die Umsetzung praktisch zum Stillstand kommt und erst nach einer Temperaturerhöhung wieder in Gang kommt, um aber schon nach kurzer Zeit wieder abzuklingen. Durch schmelzende Zusätze, welche den Kontakt der Teilchen verbessern, kann aber leicht ein vollständiger Umsatz erzielt werden.

Die Mischung bei Versuch 26 bestand aus Magnesiumoxyd, Kohlenstoff und Calciumcarbid. Die Reduktion fand zwischen 1250° und 1450° statt. Das Metallsublimat bestand aus langen, glänzenden Kristallen. Darunter befand sich ein 3 Millimeter dicker grauschwarzer Belag mit der Zusammensetzung: Calciumoxyd 67,7%, Calciumcarbid

11,1%, Magnesiumoxyd 5,8% und Kohlenstoff 9,0%. Der Tiegelrückstand bei Versuch 26 wies nach der Reaktion den gleichen Carbidgehalt auf wie vorher, was auf eine Carbidbildung während des Versuches hindeutet. Nach Frank¹³² tritt eine Carbidbildung bei Atmosphärendruck bereits schon bei 1400° C ein, ohne daß eine Sinterung erfolgt.

3. Versuche mit Ferrosilicium und Siliciumcarbid als Reduktionsmittel.

In Tabelle 15 sind die Daten von Versuch 27, welcher mit Ferrosilicium als Reduktionsmittel durchgeführt wurde, enthalten. Es entstanden dabei nur feste Reaktionsprodukte. Das Magnesiumoxyd wird nach folgender Gleichung reduziert:



Tabelle 15.

Versuch No.	Mischung			Ansatz		Temp. ° C	Vakuum während Versuch p mm	Zeit Min.
	Zusammensetzung	Mole	Gew. %	g	davon MgO			
27	MgO	5	64,1	29,8	19,2	1300— 1500	0,8	160
	FeSi ₂	1	35,9					
28	MgO	3	75,0	18,6	13,8	1400— 1650	1,0	60
	SiC	1	25,0					

Versuch No.	Gehalt an	Sublimat			Rückstand g	Ausbeute an blankem Metall %
		Rohr 1 g	Rohr 2 g	Rohr 3 g Mg-Metall		
27	MgO %	3,5	3,0	7,2	0	62,2
	Unlöslich %	39,0	54,4			
		58,0	42,8			
28	MgO %	0	3,4	4,9	1,9	58,4
	Unlöslich %		47,1			
			50,8			
					74,2	

Das erhaltene Metallsublimat bestand aus derben, glänzenden Kristallaggregaten, welche fast das Rohr ausfüllten. Unterhalb der Kristalle befand sich ein 3 cm breiter Ring aus schwarzem Sublimat, der zu 54% aus Magnesiumoxyd bestand. Der Rest war in Salzsäure unlöslich und bestand aus mitgerissenem Staub von Ferrosilicium. Das Ferrosilicium war 50%ig, die Formel dafür wurde deshalb als $(\text{Fe}, 2\text{Si})$ angenommen.

Tabelle 15 enthält außerdem die Daten eines Versuches mit Siliciumcarbid als Reduktionsmittel. Auf 3 Mole Magnesiumoxyd wurde 1 Mol Siliciumcarbid verwendet. Dabei entstand als festes Reaktionsprodukt Magnesiumorthosilikat neben dem als Gas entweichenden Kohlenmonoxyd. Die Reduktion erfolgte nach der Gleichung:



Eine Dissoziation des Siliciumcarbids tritt bei den angewandten Temperaturen noch nicht ein. Erst bei $2135^0 \pm 40^0 \text{C}$ erreicht Siliciumcarbid nach Ruff und Konschak¹³³ einen Dampfdruck von 1 mm.

Da die Masse rasch reagiert, wenn man bis zur Sintertemperatur von Magnesiumorthosilikat erhitzt, kommt nur eine geringfügige Rückoxydation durch das Kohlenmonoxyd zustande.

Zusammenfassung.

1. Die Verfahren zur thermischen Reduktion von Magnesiumverbindungen, vor allem Magnesit und Dolomit mit Kohle, Carbid, Ferrosilicium und Aluminium wurden anhand der Literatur besprochen.
2. Die thermodynamischen Grundlagen der Reduktion von Magnesiumoxyd mit Calciumcarbid, Silicium und Aluminium wurden aus bekannten Wärmedaten berechnet.
3. Für die Durchführung der Reduktionsversuche wurde ein Vakuumofen konstruiert, welcher bis zu Temperaturen von 2200° aufgeheizt werden kann und welcher während des Betriebes ein Vakuum von weniger als 1 Millimeter aufweist. Druck und Temperatur im Innern des Ofens konnten während des Versuches gemessen werden.
4. Zur Untersuchung der bei der Reduktion erhaltenen Sublimate wurde eine geeignete Analysenmethode ausgearbeitet.
5. Es wurde in Vorversuchen die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohlenstoff, allein und mit Beimischungen von Ferrosilicium, Ferrosilicoaluminium, Eisen und Siliciumcarbid durchgeführt.
6. Es wurde in den Hauptversuchen die Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohlenstoff, Calciumcarbid, Ferrosilicium und Siliciumcarbid durchgeführt und hierbei Ausbeuten bis über 70% erhalten.

LITERATURVERZEICHNIS.

1. Aluminium, 8, 509 (1938).
2. Z. El. Ch. 42, 437 (1936).
3. A. v. Zeerleder, Technologie des Aluminiums, 3. Aufl., 30 (1938).
4. A. Beck, Magnesium, 1. Aufl., 133 (1939).
5. J. Pharm. Sci. acces. 15, 30 (1829) — Pogg. Ann. 18, 140; 19, 137 (1830).
6. Jber. Chem. 1855, S. 320 ff.
7. Dingl. pol. J. 169, 44.
8. C.r. 44, 394 (1857) — Ann. chim. phys. (3) 67, 340 (1863).
9. Ostwalds Klassiker 86, 44 (1848).
10. Ann. Chem. Pharm. 82, 137 (1852) — Pogg. Ann. 92, 648 (1854).
11. R. Müller, Elektrometallurgie, 1. Aufl., 210 (1932).
12. Fr. P. 366 761 (1906).
13. C.r. 156, 1137, 1536 (1913).
14. Am. P. 1 379 880 (1920).
15. Br. P. 2 109 (1879).
16. Dingl. pol. J. 148, 371 (1858).
17. D. P. 31 319 (1884) — E. P. 1 031 (1885).
18. Borchers, Elektrometallurgie, 2. Aufl. (1896).
19. Regelsberger, Chem. Technologie der Leichtmetalle (1926).
20. Schw. P. 185 468 (1935).
21. Oe. P. 133 126 (1931).
22. Schw. P. 160 813 (1930).
23. Schw. P. 179 612 (1935).
24. Trans. electrochem. Soc. 72, 308 (1937) — The Metal Industry, Oktober 1937.
25. Schw. P. 212 889 (1941).
26. Schw. P. 176 687 (1935).
27. F. P. 755 467 (1934).
28. A. P. 2 018 265 (1934) — 2 018 266 (1934).
29. F. P. 779 838 (1934).
30. Schw. P. 177 977 (1935).
31. F. P. 488 735 (1915) — C.r. 172, 381 (1921).
32. Schw. P. 193 131 (1937).
33. F. P. 810 254 (1935).
34. Schw. P. 204 924 (1939).
35. F. P. 743 123 (1931) — F. P. 802 579 (1935).
36. Schw. P. 196 411 (1938).
37. Schw. P. 187 169 (1937).
38. A. P. 1 311 378 (1915) — A. P. 1 311 379 (1915).
39. C.r. 194, 885 (1932).
40. F. P. 800 163 (1935).
41. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 360 (1941).
42. E. P. 382 899 (1932).
43. F. P. 780 628 (1934).
44. F. P. 800 124 (1935).
45. Schw. P. 186 883 (1937).
46. Schw. P. 198 772 (1938).
47. F. P. 733 294 (1931).

48. Schw. P. 212 682 (1941).
49. Schw. P. 206 235 (1939).
50. Belg. P. 410 505 (1935).
51. Metallwirtschaft, **17**, 443 (1941).
52. A. P. 1 379 886 (1920) — E. P. 167 164 (1921).
53. F. P. 810 254 (1935).
54. Schw. P. 186 020 (1936).
55. Schw. P. 188 083 (1937).
56. Schw. P. 193 130 (1937).
57. E. P. 465 421 (1937).
58. Schw. P. 193 131 (1937).
59. Schw. P. 192 401 (1937).
60. A. P. 1 631 544 (1925).
61. Hansgirt, Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch **82**, 109 (1934).
62. Helv. **17**, 1372 (1934).
63. Diss. E.T.H. Zürich, **17** (1940).
64. Schweizer Archiv **3**, 69 (1940).
65. Diss. Hannover (1912).
66. Z. el. Ch. **38**, 62 (1932).
67. Chemie-Ingenieur III, 5. Teil, 451 (1939).
68. C.r. **201**, 451 (1935).
69. C.r. **203**, 1259 (1936) — C.r. **204**, 779 (1937).
70. Chemie-Ingenieur III, 5. Teil, 452 (1939).
71. Z.anorg.Ch. **131**, 329 (1923).
72. Z.anorg.Ch. **232**, 94 (1937).
73. Z.anorg.Ch. **87**, 129 (1914) — C.r. **156**, 620 (1913).
74. Z.anorg.Ch. **153**, 17 (1926).
75. C.r. **176**, 219 (1923).
76. Sillim. Journ. (4) **22**, 13 (1906).
77. C.r. **120**, 682 (1895).
78. Journ. de Chim. et de Phys. **4**, 1 (1906) — C.r. **140**, 836 (1905).
79. J. Am. chem. Soc. **43**, 818 (1921) — Diss. Hemmeler, E.T.H. Zürich, 30 (1940).
80. Z.anorg.Ch. **153**, 17 (1926).
81. Diss. E.T.H. Zürich, 25 (1940).
82. Helv. **17**, 813 (1934).
83. Journ. de Chim. et de Phys. **4**, 1 (1906) — C.r. **140**, 836 (1905).
84. C.r. **176**, 219 (1923).
85. Ind. engin. chem. **24**, 1013 (1932).
86. Bur. of Stand. Journ. Res. **6**, 46 (1931).
87. Helv. **16**, 935 (1933) — **17**, 817, 822 (1934).
88. Helv. **19**, 1255 (1936).
89. Helv. **19**, 1262 (1936).
90. Helv. **22**, 433, 1341 (1939).
91. Gazz. **61**, 305 (1931).
92. Z. phys. Ch. **73**, 545 (1910).
93. Z.anorg.Ch. **232**, 111 (1937).
94. D.R.P. 670 524, Jgfa (1939).
95. U.S. Bur. Mines Bull. **371** (1934).
96. J. Am. chem. Soc. **52**, 2301 (1930).
97. U.S. Bur. Mines Bull. **350** (1932), Zusammenstellung der Entropiewerte.
98. Zement **24**, 198 (1935) — Z.anorg.Ch. **116**, 76 (1921).
99. Diss. Charlottenburg (1923) — Journ. Americ. ceram. Soc. **7**, 359, 475, 548 (1924).
100. Z.anorg.Ch. **80**, 176 (1913) — Z.anorg.Ch. **106**, 143 (1919).
101. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate 333 (1941).
102. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 402 (1929).

103. Journ. Americ. ceram. Soc. **7**, 487 (1924).
104. Ulich, Chemische Thermodynamik 203 (1930).
105. Ph.Ch. (A) **159**, 19 (1932).
106. Trans. Americ. Soc. Met. **22**, 385 (1934).
107. Diss. E.T.H. Zürich, 26 (1940).
108. Z.anorg.Chem. **216**, 185 (1933).
109. U.S. Bur. Mines Bull. **371** (1934).
110. Z.anorg.Ch. **208**, 1 (1932).
111. Am. Journ. Science (4) **47**, 19 (1919).
112. van Arkel, Reine Metalle, **478** (1939).
113. Z.anorg.Ch. **208**, 1 (1932) — L. B.-Tab. III, 3, 2860 (1936).
114. Ulich, Chemische Thermodynamik 203 f. (1930).
115. Journ. Phys. Ch. **30**, 1175 (1926).
116. Journ. Am. Soc. **52**, 1032 (1930).
117. Journ. Am. Soc. **56**, 2327 (1934).
118. Diss. Frankfurt (1923).
119. Diss. Braunschweig (1936).
120. Arch. Eisenhüttenwesen **6**, 79 (1932).
121. Journ. Am. Soc. **56**, 2327 (1934).
122. Metallwirtschaft **15**, 27, 63 (1936).
123. Z.anorg.Ch. **226**, 236 (1936).
124. Z.anorg.Ch. **218**, 211 (1934).
125. Z.el.Ch. **46**, 279 (1940).
126. Helv. **19**, 1270 (1936).
127. Helv. **16**, 922 (1933).
128. Z.el.Ch. **46**, 42 (1940).
129. Metallwirtschaft **15**, 27, 63 (1936).
130. Treadwell, Tabellen zur quantitativen Analyse (1938).
131. Diss. E.T.H. Zürich 47 (1940).
132. Z.anorg.Ch. **232**, 94 f (1937).
133. Z.el.Ch. **32**, 520 (1926).

LEBENS LAUF.

Ich, Erwin Moser, von Neuhausen am Rheinfall, wurde am 9. Januar 1914 daselbst geboren. Nach dem Besuch der Primar- und Sekundarschule und anschließender Lehrzeit als Laborant absolvierte ich während 1½ Jahren das Institut Minerva in Zürich. Als Abschluß dieses Studiums legte ich die Aufnahmeprüfung an die Eidgenössische Technische Hochschule ab.

Nach siebensemestriger Studienzzeit erhielt ich im Frühling 1938 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Seither arbeite ich, öfters unterbrochen durch längeren Militärdienst, als Assistent im analytisch-chemischen Institut bei Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell, unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte.

Zürich, im Dezember 1941.