

## Zur Thermochemie des Eisens, Mangans und Nickels.

Von Prof. Dr. W. A. Roth,

Technische Hochschule Braunschweig.

(Eingeg. 19. Juni 1929.)

Es ist auffällig, daß man die thermischen Grundlagen der Eisenherstellung, obwohl es sich um den Prozeß handelt, der auf der Erde in größtem Ausmaße technisch durchgeführt wird, nur sehr ungenau kennt. Aber unsere gesamten Kenntnisse in der anorganischen Thermochemie sind mangelhaft, obwohl die Meß- und die Präpariertechnik seit der Zeit der letzten systematischen Forschungen auf diesem Gebiet (J. Thomsen und Berthelot) große Fortschritte gemacht haben. Vielfach, namentlich in Amerika, kann man direkt von einer Abkehr von der experimentellen Thermochemie sprechen: man sucht die Wärmetönungen auf indirektem Wege abzuleiten und stellt die Werte als genauer hin als die direkt im Calorimeter gemessenen!

Im Auftrage und mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (metallurgischer Ausschuß) habe ich in den letzten Jahren mit meinen Mitarbeitern P. Chall, O. Doepke, R. Grau, D. Müller, P. Umbach und H. Zeumer metallurgisch wichtige Reaktionen thermochemisch verfolgt. Hier soll über den ersten Teil, der Versuche in der calorimetrischen Bombe umfaßt, berichtet werden. Später sollen die Zahlen durch Lösen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte in starker Salz- oder Flußsäure bei 100°<sup>1)</sup> nachgeprüft werden, doch habe ich mit den Herren Chall und Umbach noch nicht alle Schwierigkeiten dieser etwas kühnen calorimetrischen Methode überwunden.

Nicht nur der Notgemeinschaft haben wir zu danken, sondern auch vielen Firmen und Kollegen, die uns wertvolle Präparate zur Verfügung gestellt haben.

Die calorimetrische Bombe ist bei anorganischen Reaktionen nicht mehr das bequeme, fast automatisch arbeitende Universalinstrument wie bei organischen Verbrennungen, sondern für jeden Versuch müssen die Bedingungen herausprobiert und genaue Analysen der Reaktionsprodukte gemacht werden, denn die Reaktionen sind nie eindeutig: neben eingeschlossenem, unverbranntem Ausgangsmaterial liegen bei Eisen und Mangan so gut wie immer zwei Oxydationsstufen nebeneinander vor. Manche ältere Messungen sind unsicher, weil keine genauen Analysen beigebracht sind und weil unpraktische Hilfssubstanzen, wie Holz- oder Zuckerkohle, Papier, Naphthalin, verwendet wurden. Wir benutzten unsere oft erprobte Hilfssubstanz, Paraffinum liquidum, das nicht flüchtig, nicht hygroskopisch und nicht sauerstoffempfindlich ist, allerdings eine sehr hohe Verbrennungswärme (10 982 ± 2 cal/g bei unserer Probe) besitzt. Es durchtränkt die Reaktionsmasse vollständig, und infolge der sehr hohen Temperatur, die bei der Verbrennung erreicht wird (oft 1600° und mehr), kann man mit ihrer Hilfe auch Sauer-

stoff infolge thermischer Dissoziation unter Wärmebindung abspalten: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geht fast quantitativ in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> über, selbst Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verliert Sauerstoff und gibt etwas FeO. Da wir den Wasserwert der Apparatur auf  $\frac{1}{3} - \frac{1}{6000}$ , die Verbrennungswärme des Paraffinöls auf  $\frac{1}{5000}$  kannten, die Temperaturänderung auf 0,0005—0,0010° genau bestimmen können, erzielten wir befriedigende Übereinstimmung, auch wenn wir nur 1—3% der insgesamt entwickelten Calorien für die Schlußrechnung verwerten konnten.

Wegen der Meßtechnik und Berechnung verweise ich auf frühere Publikationen aus meinem Institut und meine „Physikalisch-chemischen Übungen“, 4. Aufl. (L. Voß, 1928).

## I. Thermochemie des Eisens.

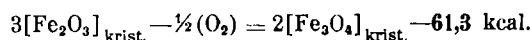
a)  $3[\text{Fe}]_{\alpha} + 2(\text{O}_2) = [\text{Fe}_3\text{O}_4]$ . Mit O. Doepke u. H. Zeumer.

Reines Elektrolyteisen wurde im Hochvakuum bei 900° entgast und langsam abgekühlt, so daß  $\alpha$ -Eisen vorlag. Verbrennung mit Paraffinöl in einer V<sub>2</sub>A-Bombe nach Roth.

Stets entsteht FeO neben Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in wechselndem Verhältnis. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Bildungswärme des FeO schwanken zwischen 60,5 und 65,3 kcal. Ich kombinierte vier sehr sorgfältige Versuche von H. Zeumer, bei denen das Verhältnis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : FeO sehr verschieden war, und berechnete die Bildungswärme der beiden Oxydationsstufen nach der Mischungsregel. Es ergaben sich die Werte 265,7 und 69,5 kcal. 265,7 kcal Bildungswärme pro mol Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1586 cal pro g Fe) geht gut mit den besten Literaturwerten (Andrews, Mixter, Ruff-Gersten) zusammen. Den hohen Wert für FeO (in Gegenwart von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, wahrscheinlich in fester Lösung mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) halte ich für sicher, denn ich kann fünf in meinem Institut sehr sorgfältig angestellte Versuche von O. Doepke und H. Zeumer mit einer durchschnittlichen Abweichung von nur 0,15% nur mit diesen beiden Werten darstellen, ob nun fast reines Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder auf 1 mol Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fast 2 mol FeO entstanden waren. Wir werden sehen, daß die Bildungswärme von reinem FeO erheblich niedriger ist: 64,0 kcal, etwa dem Mittel der drei vorliegenden Daten (Le Chatelier, Mixter, Ruff-Gersten) entsprechend; die Bildungswärme der festen Lösung beträgt also 5,5 kcal pro mol FeO.

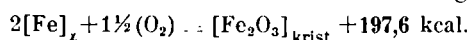
b)  $3[\text{Fe}]_{\alpha} + 1\frac{1}{2}(\text{O}_2) = [\text{Fe}_2\text{O}_3]_{\text{kr.}}$ . Mit O. Doepke.

Direkte Messungen sind nicht möglich, aber gepulvertes, mit Paraffinöl durchtränktes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reinsten Roteisenstein aus Zorge im Harz) geht beim Zünden in der Bombe nach den Analysen zu etwa 92% in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> über. Pro g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden dabei 128,5, 127,0, 124,8 cal absorbiert; die Zersetzungswärme entspricht nur 3 bis 3,5% der gesamten Wärmetönung des Versuchs. Aus dem Mittel folgt:



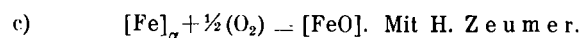
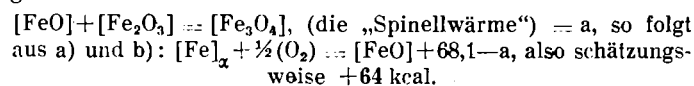
<sup>1)</sup> Vgl. W. A. Roth u. P. Chall, Ztschr. Elektrochem. 34, 185 [1928]. Material über spezifische Wärmen zur Umrechnung der Wärmetönungen auf hohe Temperaturen findet man bei W. A. Roth u. W. Bertram, ebenda 35, 297 [1929].

Le Chatelier fand mit Holzkohle als Initialzündler einen ähnlichen Wert. Aus unserer Zahl folgt:

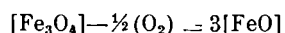


Unsicherheit 0,3–0,4%.

Setzt man die unbekannte, von mir vor den Versuchen mit ziemlich reinem FeO nach Analogien zu etwa 4 kcal geschätzte Wärme der Reaktion:

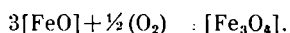


Wir stellten drei Versuche mit sehr reinem, fein gepulvertem Magnetit aus Grängesberg (Mittelschweden) an, den wir mit Paraffin tränkten. Wir bestimmten den Sauerstoffverlust und die dabei gebundene Wärme. Beide Größen waren klein, aber einander deutlich proportional: insgesamt wurden 17,65 mg O<sub>2</sub> abgegeben und 83,0 cal gebunden. Auf 16 g O<sub>2</sub>, der Reaktion:



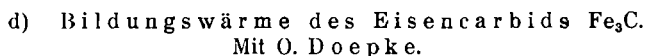
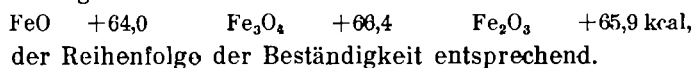
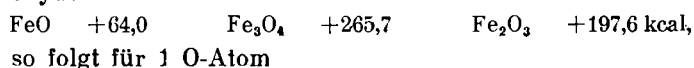
entsprechend, werden also 74,7 kcal gebunden; daraus erhält man für die Bildungswärme von 1 mol FeO (mit erheblicher Unsicherheit, aber von der richtigen Größenordnung) + 63,7 kcal.

Die Entscheidung brachte die umgekehrte Reaktion:



Herr Kollege Eyländer, Aachen, hatte uns in dankenswerter Weise recht reines FeO zur Verfügung gestellt: es war schroff abgeschreckt, so daß die Disproportionierung in Fe und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nicht weit gegangen war ( $d_{25} = 5,74\%$ ). Es wurde die Sauerstoffaufnahme gewogen und für die Oxydation der kleinen Menge metallischen Eisens korrigiert. Für 16 g O<sub>2</sub> fanden wir in drei Versuchen +74,9, +70,6 und +75,4 kcal; diesmal wurden 7,5% der gesamten Wärmeentwicklung für unsere Reaktion ausgenutzt. Aus dem Mittel  $73,6 \pm 1,5$  kcal folgt eine Bildungswärme von reinem FeO von 64,0 kcal. Die Zahl mag um 1% unsicher sein.

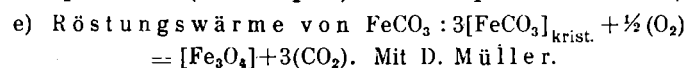
Vergleicht man die Bildungswärmen für drei Eisenoxide:



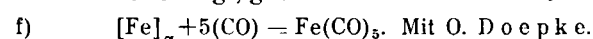
Die Bildungswärme des Zementits ist metallurgisch wichtig und oft gemessen, aber die Zahlen streuen von +8,5 bis –19,2 kcal. Eine Fehlerquelle, die die Bildungswärme zu stark negativ finden läßt, ist die starke Okklusion von H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, falls man Zementit und Ferrit durch Lösen in Säure trennt. Wir pumpen die Gase im Hochvakuum bei 400° ab. Unser Carbid war sehr rein (6,63 statt 6,68% C); nach dem Erhitzen war Graphit röntgenographisch nach der Debye-Scherrer-Methode auch nicht andeutungsweise zu sehen<sup>2)</sup>. Während das nicht entgaste Carbid eine spezifische Verbrennungswärme (zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>) von  $2150 \pm 4$  cal hatte, woraus eine Bildungswärme von –26 kcal folgen würde, hatte das entgaste Carbid nur noch  $2027 \pm 7$  cal/g; Bildungswärme pro mol –3,9 kcal.

<sup>2)</sup> Messungen von Frl. Dr. A. Lindner im Kaiser Wilhelm-Institut für Silicidforschung zu Dahlem, dessen Herren wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Aus T. Watasés Versuchen<sup>3)</sup> folgt der etwas größere Wert –7,0 kcal. Ich schlage vor, zunächst mit dem Mittelwert –5,4 kcal zu rechnen, der sich auf –5,7 kcal erhöht, wenn man statt des gewöhnlichen β-Graphits Temperkohle (= α-Graphit) als Komponent rechnet<sup>4)</sup>.



Reinen Eisenspat konnten wir trotz der Unterstützung seitens des Mineralogischen Instituts der Berliner Universität nicht erhalten. Von etwa 50 Vorkommen wurden die zehn besten analysiert. Das Optimum war 82,46% FeCO<sub>3</sub>, 14,71% MnCO<sub>3</sub>, 1,05% MgCO<sub>3</sub>, 0,17% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,18% CaO, 0,96% MgO und 0,43% SiO<sub>2</sub>, Vorkommen von der Grube Apfelbaum im Siegerland. Die Hauptkorrektur, diejenige für MnCO<sub>3</sub>, bestimmten wir selbst genau. Leider waren keine Analysen zu machen, da die KMnO<sub>4</sub>-Methode bei der Zusammensetzung des Rückstandes ihre Schwierigkeiten hatte. Wir nahmen daher vollkommene Oxydation zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an; letzteres ist nach unseren Versuchen mit MnCO<sub>3</sub> sehr wahrscheinlich. Unsere Röstungswärme stellt also einen Minimalwert dar; wir hoffen, bald reinen Eisenspat untersuchen zu können. Da nur 1% des Wärmeumsatzes in die Schlußrechnung eingeht, muß man mit der Übereinstimmung (+90, +86, +99, +110 cal/g FeCO<sub>3</sub>) zufrieden sein. Die Röstungswärme ist für 3 mol  $[\text{FeCO}_3]_{\text{krist.}}$  mindestens  $+33,4 \pm 1,7$  kcal, nicht Null, wie Le Chatelier angibt. Die Bildungswärme pro mol aus  $[\text{FeO}] + (\text{CO}_2)$  wird mit unseren Zahlen +13,4, die aus  $[\text{Fe}]_{\alpha, \beta}\text{-Graphit}$  und  $1\frac{1}{2}(\text{O}_2) + 171,7$  kcal. Die Zahlen gehen, wie die Schlußabelle zeigt, gut mit denen von MnCO<sub>3</sub> zusammen.

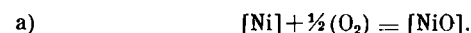


Die I.-G. hatte uns die Substanz geliefert. Nach Destillation unter Luftabschluß wurden etwa 0,5 g in Ampullen gefüllt, abgeschmolzen und mit etwas Vaseline (11 008 ± 3 cal/g Verbrennungswärme) verbrannt; der Rückstand wurde mit KMnO<sub>4</sub> auf FeO-Gehalt analysiert. Zwei Versuche, bei denen fast reines Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entstanden war, ergaben fast identisch 1902 cal Verbrennungswärme pro g. CO war niemals nachzuweisen, +372,5 kcal bei konstantem Volumen. In die Bildungswärme geht als nicht ganz sicherer und großer Faktor die seit Berthelot und Thomsen nicht mehr nachgemessene Verbrennungswärme von (CO) ein. Mit Thomsons Wert ergibt sich bei konstantem Volumen die überraschend hohe Bildungswärme von +54,4 kcal, fast genau A. Mittaschs Zahl ( $54,2 \pm 0,7$  kcal<sup>5)</sup>). Wir hoffen, auch die Bildungswärme von Ni(CO)<sub>4</sub> messen zu können, und erwarten einen erheblich kleineren Wert.

## II. Thermochemie des Nickels.

Mit D. Müller.

Da nur ein Oxyd NiO entsteht, liegen die Verhältnisse hier einfacher. Trotzdem schwanken die in der Literatur angegebenen Bildungswärmen von NiO zwischen +51,3 und +59,7 kcal. Die höchste und älteste, 1838 von Dulong bestimmte Zahl kommt unserem Resultat am nächsten.



Reinstes Ni-Pulver von Merck wurde im Vakuum entgast; es enthielt 93,5% Ni, 6,5% NiO. Wir konnten

<sup>3)</sup> Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 17, 1091 [1928].

<sup>4)</sup> W. A. Roth, Arch. Eisenhüttenwesen 2, Heft 4, Okt. [1928].

<sup>5)</sup> Diese Ztschr. 41, 828 [1928].

es ohne Zusatz im Quarzschälchen verbrennen und den Oxydationsgrad (57–66%) aus der Gewichtszunahme schließen. Die Temperaturerhöhung betrug zwar nur 0,14–0,29°, konnte aber sicher ermittelt werden. Es resultierte  $58,65 \pm 0,45$  kcal pro mol NiO, in logischer Abstufung zu FeO und MnO. Der in der Literatur angegebene Wert für CoO, der uns etwas zu klein erscheint, bedarf der Nachprüfung.

b)  $3[\text{Ni}] + [\text{C}] = [\text{Ni}_3\text{C}]$ .

Ruff-Gersten<sup>6)</sup> geben, allerdings mit Vorbehalt, die ganz unmögliche Bildungswärme von –394 kcal an. Dann müßte  $\text{Ni}_3\text{C}$  der gefährlichste Sprengstoff sein, den es gibt: 23,6 cm<sup>3</sup> würden fast 400 000 cal entwickeln! Ruff-Gerstens Präparat enthielt nach ihrer Analysenmethode, die aber vielleicht erheblich zu niedrige Werte lieferte, nur 4,3%  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Unser bei tiefer Temperatur hergestelltes Präparat bestand aus 96,37%  $\text{Ni}_3\text{C}$  und 3,63% Ni. Freier Graphit war röntgenographisch auch nicht in Spuren nachzuweisen. Sein spezifisches Gewicht bei 18° war 7,97. Es wurde mit und ohne Paraffin verbrannt, der Kohlenstoff oxydierte sich vollständig zu  $\text{CO}_2$ , das Ni nur zu 8–17%. Aus vier Versuchen folgt als molekulare Bildungswärme –7,9, –10,6, –7,7 und –10,5 kcal. Der thermische Effekt ist im Mittel nur 5% der gesamten Wärmetönung, also ist die Übereinstimmung befriedigend. Das Mittel ist  $-9,2 \pm 0,8$  kcal. Der Wert ordnet sich nach unseren Messungen gut in die Reihenfolge  $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$  ein, geht mit der bis vor kurzem als sicher angenommenen Bildungswärme von  $\text{Fe}_3\text{C}$  (–15 kcal), den wir nicht bestätigen konnten, nicht zusammen. Wir sehen in beiden Zahlen (–4 bis –5,5 kcal für  $\text{Fe}_3\text{C}$ , –9 für  $\text{Ni}_3\text{C}$ ) eine gute gegenseitige Bestätigung. Daß die Bildungswärme von  $\text{Mn}_3\text{C}$  positiver ist, nimmt nicht wunder.

### III. Thermochemie des Mangans.

a)  $3[\text{Mn}] + (\text{O}_2) = [\text{Mn}_3\text{O}_4]$ . Mit D. Müller.

Das Verbrennungsprodukt wurde mit titrierter Oxalsäure gekocht, der Überschuß mit  $\text{KMnO}_4$  zurücktitriert. Die Resultate stimmten (R. Grau) mit den aus der Gewichtszunahme abgeleiteten gut überein. Unser Material von Goldschmidt, Essen, war aluminothermisch hergestellt; es enthielt 97,10% Mn, 0,43% Al, 0,71% Fe, 0,83%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,94% Si. D. Müller bestimmte die Bildungswärme von  $[\text{SiO}_2]$  zu  $202,8 \pm 2,1$  kcal, diejenige von  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$  zu  $379,9 \pm 0,4$  kcal, Zahlen, die nicht unerheblich höher sind als die bisher angegebenen. So waren die anzubringenden Korrekturen für die Oxydation der Verunreinigungen zwar hoch (109,3 cal pro g), aber recht sicher. Das Mangan wurde ohne Paraffinzusatz verbrannt. 41–50% der Einwaage wurden nur bis zum MnO oxydiert, wir bestimmten daher, siehe unter b), die Bildungswärme von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  aus MnO. Nach Anbringung aller Korrekturen ergab sich für  $3[\text{Mn}]$  in vorzüglicher Übereinstimmung  $+343,8 \pm 0,5$  kcal, während die fast identischen Werte von Ruff-Gersten und Le Chatelier 328 und 329 kcal sind. Wir halten unsere höhere Zahl für sicherer, da wir vorzügliche analytische Rückendeckung haben.

b)  $3[\text{MnO}]_{\text{krist.}} + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = [\text{Mn}_3\text{O}_4]$ . Mit D. Müller.

Reinstes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  wurde im elektrischen Ofen bei 850–900° im trockenen Wasserstoffstrom erhitzt und dann im (vielleicht zu starken und nicht ganz trockenen!) Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Das

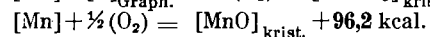
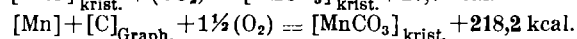
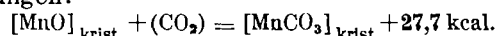
beste Präparat enthielt neben 99,56% MnO nur 0,44%  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Es war leuchtend grün und hatte bei 18° eine Dichte von 5,40. Auch hier konnte beim Verbrennen im Quarzschälchen mit Paraffinöl keine Silicatbildung nachgewiesen werden. Die Resultate schwanken hier etwas nach der Analysenmethode: in zwei Fällen wurde der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Gehalt durch Titration vor und nach der Verbrennung festgestellt, es resultierten +52,3 und +53,2 kcal. In vier Versuchen ergaben sich aus der Gewichtszunahme die Werte: +57,5, +58,8, +56,7, +56,3. Wahrscheinlich war das MnO nicht absolut trocken: 3–4 mg Wasser würden die Differenz erklären. Da die Oxydation von 0,65–0,80 g MnO nur eine Temperaturerhöhung von 0,0055–0,0065° bewirkt und beide Berechnungsmethoden ihre guten Seiten haben, rechnen wir vorerst mit dem Mittel aller Werte:  $3[\text{MnO}] + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = [\text{Mn}_3\text{O}_4] + 55,2$  kcal; pro mg Sauerstoffaufnahme +3,45 cal. Le Chatelier gibt die gleichen Werte an, hatte aber vollkommene Oxydation zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  angenommen, was bei unseren Versuchen nie der Fall war.

c)  $3[\text{MnCO}_3]_{\text{krist.}} + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = [\text{Mn}_3\text{O}_4] + 3(\text{CO}_2)$ . Mit D. Müller.

Wir erhielten vom Mineralogischen Institut der Berliner Universität dankenswerterweise ein Stück von wundervoll reinem Manganspat: rein rosa, durchsichtige Rhomboeder vom spezifischen Gewicht bei 18°  $3,686 \pm 0,001$ . Die Probe bestand zu 99,27% aus  $\text{MnCO}_3$ , 0,18%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,10% CaO und 0,43%  $\text{SiO}_2$ .

Nach dem Abbrennen des Paraffins blieb in zwei Fällen ein kleiner Rest  $\text{MnCO}_3$  unzersetzt zurück, neben  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in einem Fall ein wenig MnO, in zwei Fällen ein wenig  $\text{MnO}_2$ . Im ungünstigsten Fall waren 92% des Spates oxydiert und 3,5 mg Sauerstoff zu viel aufgenommen. Nur Le Chatelier hat die Wärmetönung von  $3[\text{MnO}_2] - (\text{O}_2) = [\text{Mn}_3\text{O}_4]$  bestimmt. Da die Korrektur pro mg nur 1,5 cal beträgt, spielt die Unsicherheit bei uns keine Rolle. Da aber auf 0,5 g Spat 0,3 g Paraffin zugesetzt werden mußten, geht wenig mehr als 1% des Wärmeumsatzes in die Schlußrechnung ein. Nach Anbringung der zahlreichen Korrekturen resultieren die Röstungswärmen pro g Spat: –81,6, –75,7, –86,3 cal; etwa –0,0150° entsprechend. Für die Reaktion  $3[\text{MnCO}_3]_{\text{krist.}} + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = [\text{Mn}_3\text{O}_4] + 3(\text{CO}_2)$  folgt  $-28,0 \pm 1,1$  kcal. Le Chatelier fand an einem Manganspat mit 6%  $\text{FeCO}_3$  ohne Korrektur für dessen Röstungswärme und unter der Annahme, daß sich reines  $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$  bildete, den gleichen Wert, der nach unserer Zahl für  $\text{FeCO}_3$  stärker negativ werden würde.

Aus unseren Zahlen folgen folgende Wärmetönungen:



Le Chatelier gibt für MnO +90,8 kcal an; für  $\text{MnCO}_3$  (kristallisiert oder amorph) liegen Zahlen für die Bildungswärme aus den Elementen von 207–211 kcal vor. Wir halten unsere Daten trotz aller Korrekturen für sicherer. Die Reihenfolge der Bildungswärmen von MnO, FeO, NiO bleibt die alte, nur der Unterschied zwischen MnO und FeO wird markanter und NiO nähert sich mehr dem FeO. Das erscheint durchaus plausibel.

Beim Mangan ist die in den verschiedenen Oxydationsstufen pro g-Atom Sauerstoff entwickelte Wärme nicht mehr konstant, für MnO größer als für  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Wir hoffen, weiteres Material für Mn- und Co-Oxyde später beizubringen.

d)  $[\text{Mn}_3\text{C}] + 3(\text{O}_2) = [\text{Mn}_3\text{O}_4] + 3(\text{CO}_2)$ . Mit R. Grau.

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 400 [1913].

Leider war das uns zur Verfügung stehende Präparat recht kompliziert zusammengesetzt: 1 g enthielt 4,099 Millimole  $Mn_3C$ , 3,038 Millimole  $MnO$ , 0,283 Millimole  $FeSi_2$ , 0,042 Millimole  $Fe_2P$ , 0,003 Millimole  $Fe_3C$  und 1,798 Milliatome Graphit. Die Verbrennungs-

+ 17 kcal, während aus Ruff-Gerstens Bestimmungen an einem reineren Präparat +27 kcal resultieren. Le Chateliers Wert ist ähnlich. Wir halten ihn für zu hoch, da doch vielleicht nicht alles  $Mn$  zu  $Mn_3O_4$  oxydiert worden war. Unsere Hilfssubstanz war sicherer

Zusammenstellung der Bildungswärmen in kcal mit ihren mutmaßlichen Fehlergrenzen.

	Bei konstantem Volumen				Bei konstantem Druck			
	Mn	Fe	Co	Ni	Mn	Fe	Co	Ni
MeO . . . . .	+ 96,2 0,70%	+ 64,0 1 0%	(+ 57,5) *) ?	+ 58,6 1 0%	+ 96,5 0,70%	+ 64,3 1 0%	(+ 57,8) *) ?	+ 58,9 1 0%
Me <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	+ 343,8 0,30%	+ 265,7 0,20%	(+ 193 ) *) ?	—	+ 345,0 0,30%	+ 266,9 0,20%	(+ 194 ) *) ?	—
Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	+ 197,6 0,40%	—	—	—	+ 198,5 0,40%	—	—
MeCO <sub>3</sub> . . . . .	+ 218,2 0,40%	+ 171,7 0,50%	—	—	+ 219,1 0,40%	+ 172,6 0,50%	—	—
MeO+CO <sub>2</sub> . . . . .	+ 27,7 2-30%	+ 13,4 11 0%	—	—	+ 28,3 2-30%	+ 14,0 11 0%	—	—
MMe <sub>3</sub> C . . . . .	+ 23 100%	— 5,4 30 0%	—	— 9,2 10 0%	+ 23 10 0%	— 5,4 30 0%	—	— 9,2 10 0%
Me(Co) <sub>5</sub> . . . . .	—	+ 54,4 5 0% (wegen CO)	—	—	—	+ 57,3 5 0% (wegen CO)	—	—

\*) Nicht in unserem Institut bestimmt, wahrscheinlich zu klein.

wärmen von Graphit,  $MnO$  und  $Fe_3C$  haben wir bestimmt, die von  $FeSi_2$  und  $Fe_2P$  mußten aus denen der Komponenten nach Abzug der zu etwa 20 kcal geschätzten Bildungswärmen berechnet werden. 384 cal mußten pro g Einwaage in Abzug gebracht werden. Da die Analyse des Verbrennungsproduktes Schwierigkeiten machte (es wurde nur nachgewiesen, daß der Phosphor quantitativ zu Phosphat oxydiert wurde), halfen wir uns mit der Annahme, daß wie bei der Verbrennung von  $Mn$  und  $MnO$  im Mittel 55% zu  $Mn_3O_4$  oxydiert worden waren. Wären es 60% gewesen, so würde die Bildungswärme um 3 kcal höher ausfallen. Nach allen Korrekturen erhielten wir für die 4,099 Millimole  $Mn_3C$  in 1 g Einwaage 1741, 1722, 1710 und 1737 cal Wärmeentwicklung, pro mol  $[Mn_3C]$  + 421 kcal, einen Wert, der gewiß um mehrere Prozente unsicher ist. Die Bildungswärme aus Metall und  $\beta$ -Graphit ist danach

als die der früheren Forscher, unser Präparat unreiner, wir schlagen daher vor, mit dem Mittelwert + 23 kcal, der um 10% unsicher sein kann, zu rechnen.

#### Zusammenfassung.

In der calorimetrischen Bombe wurde eine Reihe von Oxydations- und Reduktionswärmen von Mangan-, Eisen- und Nickelverbindungen neu bestimmt, wobei eine sichere und wirksame Hilfssubstanz benutzt wurde, und man durch Analysen und Wägungen die Reaktionsprodukte feststellte. Meist wurden höhere Bildungswärmen der Verbindungen abgeleitet, als bisher angenommen wurden; die Unterschiede sind zum Teil erheblich. Die Bildungswärmen der Oxyde, Carbonate und Carbide von Mangan, Eisen und Nickel nehmen mit steigender Ordnungszahl regelmäßig ab; die Arbeit wird fortgesetzt. [A. 106.]

## Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien.

Von Professor Dr.-Ing. P. ROSIN, Dresden, und Dr.-Ing. H. JUST, Dresden.

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

(Fortsetzung aus Heft 40, S. 968.)

Inhalt: Entwicklung analytischer Verfahren zur Phenolbestimmung in Braunkohlen-Schwelwässern\*).

Wir gingen nunmehr daran, die Schwelwasserphenole gewichtsanalytisch nach der Äthermethode zu bestimmen, woraus sich neue Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Chinolinmethode ergeben sollten.

Ullrich und Kather fanden bei Kokerei-Ammoniakwasser beide Methoden übereinstimmend, beschreiben aber leider nicht genau, wie sie die Äthermethode ausführen. Über die Ausführung bestehen ja zunächst auch keine Zweifel: Extraktion im Scheidetrichter mit genügender Menge Äther, Trocknen des Ätherextraktes über Natriumsulfat, Abfiltrieren, Abdestillieren des Äthers, Aufnehmen mit Benzol, Ausziehen der Phenole aus der benzolischen Lösung mit 10%iger Natronlauge, Waschen der Lauge mit Äther zur Entfernung der Neutralöle, hierauf Neutralisieren der Phenollösung mit Schwefelsäure, Ausschütteln der freien Phenole mit Äther, Wiedertrocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat und Abfiltrieren, schließlich Abdestillieren des Äthers. Schwierigkeiten fanden wir nur im letzten Teil der Methode, wo es sich um Vertreibung der letzten Äthermengen handelt, welchen Vorgang wir als „Trocknung der Phenole“ bezeichnen. Diese

hat so zu erfolgen, daß der Äther quantitativ vertrieben wird, ohne daß gleichzeitig Phenole verflüchtigt werden. Das erfordert vor allem die Einhaltung einer ganz bestimmten Trocknungstemperatur. Ähnliche Verhältnisse hatten wir gelegentlich anderer Arbeiten bei Kreosotbestimmungen in Schwelteeren vorgefunden. Hier erhielten wir gut übereinstimmende Werte, wenn wir bei der Trocknung folgendermaßen verfahren: Vertreiben der Hauptäthermenge auf dem Wasserbad, dann 20 Minuten langes Erwärmen im Trockenschrank bei 50° (wobei sich die Phenole in einer Kristallschale befanden), nach dem Abkühlen erstmaliges Wägen. Es wurde dann noch ein- bis zweimal je 10 Minuten in den 50° warmen Trockenschrank eingestellt, worauf praktisch Gewichtskonstanz erreicht war.

In der gleichen Weise versuchten wir zunächst die Trocknung der Schwelwasser-Phenole. Wir nennen die gewichtsanalytisch erhaltenen Phenole „Roh-Phenole“, da sie, wie oben erörtert, vermutlich Fettsäuren enthalten.

Versuch 27. 500 ccm Schwelwasser werden mit 1mal 100 und 3mal 50 ccm Äther extrahiert. Weiterverarbeiten des

\*) Vgl. Inhaltsangabe der gesamten Arbeit in Heft 40, 968.