

Mitteilungen.

54. Otto Ruff und Ewald Gersten: Über das Triferrocacbld (Zementit) Fe_3C .

[Aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der
Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 25. Januar 1913.)

Fast gleichzeitig mit unserer letzten Mitteilung über das Triferrocacbld¹⁾ erschien im Journal der Russischen Metallurgischen Gesellschaft 1911, 357—366 eine Abhandlung von Jermilow über die Bildungswärme des Eisencarbids, die auf Veranlassung des Petersburger Professors Hrn. A. Baikoff ausgeführt worden ist. Jermilow hat ebenso wie wir durch Verbrennung des Triferrocacbids in komprimiertem Sauerstoff erst die Verbrennungswärme des Triferrocacbids bestimmt, und dann mit Hilfe der Verbrennungswärmen des Graphits zu CO_2 und des Eisens zu Fe_3O_4 und FeO die Differenz der Wärmetönungen gebildet, die ihn zur Bildungswärme des Carbids führten; auch er erkannte bei seinen Versuchen, daß eine Neubestimmung der Bildungswärme von Fe_3O_4 resp. der Verbrennungswärme von Eisen zu Eisenoxyduloxyd für die Berechnungen notwendig sei.

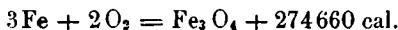
Im einzelnen verfuhr er wie folgt:

In einer durch Verbrennung von Naphthalin geeichten Bombe wurde Eisenpulver von Kahlbaum mit 99.9% Eisengehalt in komprimiertem Sauerstoff verbrannt. Das Eisenpulver verbrannte hierbei in Übereinstimmung mit unseren Versuchen zu Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul bei Anwendung relativ kleiner Mengen; bei größeren Mengen hat Jermilow — und dies steht im Gegensatz zu unseren Beobachtungen — teilweise Zerstäubung des verbrennenden Eisens, sowie das Vorhandensein von metallischem Eisen und erheblichen Mengen Fe_2O_3 in den Verbrennungsprodukten bemerkt.

Die Unvollständigkeit der Verbrennung war jedenfalls durch die Zerstäubung veranlaßt, indem das geschmolzene Eisenoxyduloxyd unverbranntes Eisen einschloß, welches an den Wandungen der Bombe rasch erkaltend, vor vollständiger Verbrennung bewahrt blieb. Die teilweise Zerstäubung des Materials führte Jermilow auf die Benutzung zu kleiner Tonschälchen zurück; gleiches konnte bei unserem Versuchen infolge Verwendung von höheren Quarziegeln nicht eintreten; auch waren bei unseren Versuchen nur so geringe Mengen von Fe_2O_3 zu bemerken, daß Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd in den Verbrennungspunkten neben einander nicht bestimmt werden konnten.

¹⁾ B. 45, 63 [1912].

Jermilow machte von seinem Eisen fünf Verbrennungen und erhielt aus ihnen, indem er für die Bildungswärme von 1 Mol FeO 66713 cal. oder für 1 g FeO 926.6 cal. annahm, im Mittel 1183.9 cal. für 1 g Fe_3O_4 bezw. die Gleichung:



Bei der Verbrennung seines Triferoocarbids ergab sich, daß die Verbrennungswärme in allen Fällen um einen geringen Betrag kleiner war, als die Summe der Bildungswärmen der Verbrennungsprodukte und zwar um 12.6 cal. auf 1 g Carbid bezw. 2.27 Cal. auf 1 Mol.-Gew. Fe_3C .

Der von Jermilow ermittelten Bildungswärme von 274 660 cal. für 1 Mol Fe_3O_4 entspricht eine Verbrennungswärme von 1640.7 cal. ($Fe = 55.8$) pro 1 g Eisen — ein Wert, der bedeutend größer als der von uns ermittelte ist.

Da unserem Wert als einzige nicht von uns selbst bestimmte Größe die von Le Chatelier¹⁾ ermittelte Oxydationswärme $3FeO \rightarrow Fe_3O_4$ zugrunde liegt, entschlossen wir uns, um die Jermilowschen Zahlen diskutieren zu können, auch noch diese so genau als möglich festzustellen.

Die Verbrennung des von Le Chatelier benutzten FeO konnte insofern fehlerhaft sein, als das von ihm benutzte Eisenoxydul nicht rein war. Sollte eine einwandfreiere Bestimmung der angeführten Oxydationswärme vorgenommen werden, mußte versucht werden, ein reineres oder besser definiertes Eisenoxydul darzustellen. Im Handel war ein derartiges Präparat nicht zu erhalten. Aus der Literatur war zu ersehen, daß die Darstellung eines reinen FeO bisher überhaupt noch nicht gelungen war. Die in neuerer Zeit erschienenen Arbeiten von S. Hilpert und J. Beyer²⁾ über Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul boten allerdings einigen experimentellen Anhalt zur Darstellung von hochprozentigem FeO; da aber derartiges Oxydul mit Sicherheit nicht frei von metallischem Eisen zu erhalten ist, ließ es sich für den vorliegenden Zweck kaum verwenden. So blieb denn nichts übrig, als auf die Versuchsbedingungen von Le Chatelier zur Darstellung von FeO zurückzugreifen, und diese durch sorgfältige Analyse der dargestellten Produkte zu erweitern und zu sichern.

Die Darstellung von Eisenoxydul geschah dementsprechend, indem ein Gasstrom aus gleichen Teilen Wasserstoff und Kohlensäure über ein Gemisch von gleichen Teilen Eisencarbonat und Ferrooxalat

¹⁾ C. r. 120, 623 [1895].

²⁾ B. 44, 1618 [1911].

bei hellster Rotglut geleitet wurde. Die Bedingungen Le Chateliers wurden hierbei, soweit es dessen kurze Angaben gestatteten, möglichst eingehalten; trotzdem gelang es uns nicht, ein reines FeO zu erhalten, vielmehr ergaben mehrere Versuche derselben Art ein stets verschiedenartig zusammengesetztes Produkt; aber alle Proben enthielten neben FeO, Fe_3O_4 , CO_2 (wohl als $FeCO_3$) auch amorphe Kohlenstoff.

Die Analyse der dunkelschwarzen Produkte wurde derart ausgeführt, daß die Substanz unter Luftabschluß in Schwefelsäure gelöst wurde, worauf nach Abfiltrieren des Kohlerückstandes der FeO-Gehalt mit $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ titrimetrisch ermittelt wurde. Dann wurde die Lösung unter Luftabschluß mit metallischem Zink reduziert, und der Gehalt an Gesamtseisen ebenfalls titrimetrisch festgestellt. In einer besonderen Probe mußte der Gehalt an Eisen-carbonat ermittelt werden. Es wurde deshalb der Kohlensäuregehalt der Substanz bestimmt, indem die Substanz im Wasserstoffstrom mit Schwefelsäure zersetzt, längere Zeit erhitzt und die entweichende Kohlensäure nach sorgfältigem Trocknen durch Natronkalk-Röhrchen absorbiert und gewogen wurde.

Es wurden drei verschiedene Eisenoxydulproben analysiert. Die erste ergab folgende Zahlen:

FeO I: 0.3602 g Sbst. verbrauchten 35.33 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ entsprechend 0.2536 g FeO und hinterließen 0.0009 g Kohle.

Titration des Gesamtseins: 47.80 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄, davon abgezogen für FeO 35.33 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄, bleiben für Fe_2O_3 12.57 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ = 0.1004 g Fe_2O_3 ; es entspricht dieser Betrag, da 1 Mol Fe_2O_3 zur Bildung eines Mols Fe_3O_4 eines Mols FeO benötigt 0.0446 g FeO bzw. 0.1450 g Fe_3O_4 .

Die Kohlensäure-Bestimmung ergab für 0.6134 g Sbst. 0.0091 g CO_2 , für 0.3602 g Sbst. 0.0053 g CO_2 .

Aus diesen Daten berechnet sich die in nachstehender Tabelle I unter FeO I gegebene Zusammensetzung der analysierten Probe:

Tabelle I.

	FeO I	FeO II	FeO III
	g	g	g
Angewandte Substanz	0.3602	0.5028	0.4355
FeO	0.2090	0.2740	0.3297
Kohle	0.0009	0.0020	0.0007
Fe_3O_4	0.1450	0.2242	0.0995
CO_2	0.0053	0.0039	0.0040
Summe	0.3602	0.5041	0.4339
(theoretisch)	0.3602	0.5028	0.4355

Die in gleicher Weise durchgeführten Analysen zweier weiterer Präparate ergaben die unter FeO II und FeO III obiger Tabelle verzeichneten Werte.

Verbrennungswärme des Eisenoxyduls: Le Chatelier führte die Messung der Verbrennungswärme von FeO in der calorimetrischen Bombe derart aus, daß er das FeO, mit einer bestimmten Menge Holzkohle-Pulver gemischt, in komprimiertem Sauerstoff verbrannte. Ähnlich verfahren auch wir, indem wir die oben analysierten Eisenoxydul-Gemische mit Zuckerkohle gemischt, im Quarztiegel in Sauerstoff unter 25 Atm. Druck in der calorimetrischen Bombe verbraunten. Der Wasserwert unserer Bombe war unseren früheren Bestimmungen zufolge (l. c.) 395 cal.

Die Verbrennungswärme für 1 g unserer Zuckerkohle wurde durch besondere Versuche zu 8234 cal. ermittelt, die Verbrennungswärme für 1 g Zünddraht ist mit 1585 cal. eingesetzt worden.

Als Verbrennungswärme des das FeO in sehr kleiner Menge verunreinigenden Kohlenstoffs wurde der Wert 94.8 Cal. pro g Atom Kohlenstoff (7900 cal. pro 1 g) benutzt.

Bei der Berechnung mußte schließlich auch noch diejenige Wärmetönung in Betracht gezogen werden, welche der Bildungswärme des in der Substanz vorhandenen FeCO_3 aus FeO und CO_2 entspricht.

Nach Le Chatelier¹⁾ beträgt die Bildungswärme des FeCO_3 25.2 Cal. entsprechend der Gleichung:



Danach ist die für das Ferrocarbonat pro g CO_2 von der Gesamtwärmetönung in Abzug zu bringende Wärmemenge gleich

$$\frac{25.200}{44} \text{ cal.}$$

Die Verbrennungswärme x für 1 g FeO I (s. Tabelle II) bei der Verbrennung zu Fe_3O_4 berechnet sich demnach aus folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} (395 + 1700) \cdot 1.085 &= x \cdot 0.5183 + 0.2486 \cdot 8234 + 45.0 \\ &+ 0.00223 \cdot 7900 - \frac{25.200}{44} \cdot 0.01314. \\ 171.0 &= x \cdot 0.5183 \\ x &= 330.1 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Entsprechend abgeänderte Gleichungen führen dann auch zu den übrigen in der nachstehenden Tabelle II unter FeO II und FeO III verzeichneten Werten.

¹⁾ Le Chatelier, C. r. 120, 623 [1895].

Tabelle 2.

	FeO I	FeO II	FeO III a	FeO III b
Angewandte Substanz	0.8933 g	1.6090 g	1.1690 g	1.2972 g
(entsprechend FeO)	0.5183 »	0.8768 »	0.8850 »	0.9820 »
Kohle	0.00223	0.0064	0.0019	0.0021
CO ₂	0.01314	0.01248	0.01074	0.01191
Zuckerkohle	0.2486	0.3008	0.2255	0.4273
Zünddraht	0.0285	0.0265	0.0285	0.0285
Calorimeterfüllung: Wasser . . .	1700.0	1703.0	1702.0	1702.0
Wasserwert des Calorimeters . .	395 cal.	395 cal.	395 cal.	395 cal.
Beobachtete Temperaturerhöhung . .	1.085°	1.397°	1.102°	1.889°
Berechnet: Wärmetönung für 1 g FeO zu Fe ₃ O ₄	330.3 cal.	417.0 cal.	452.4 cal.	395.1 cal.

Das Mittel aus diesen vier Bestimmungen ist 398.7 ± 25 cal. für 1 g FeO zu Fe₃O₄ verbrannt.

Die Analyse der Verbrennungsprodukte bestätigte in allen vier Fällen die tatsächliche Verbrennung des FeO zu Fe₃O₄. Es ist also die Übergangswärme von FeO in $\frac{1}{3}$ Fe₃O₄

$$398.7 . 71.8 = \text{nahe an } 28.6 \text{ Cal.}$$

entsprechend der Gleichung



Le Chatelier hat für denselben Wert in zwei Bestimmungen 25.7 ± 0.5 Cal. gefunden. Unsere Untersuchung zeigt also, daß dieser in unserer früheren Arbeit benutzte Wert von 25.7 Cal. den tatsächlichen Verhältnissen ausreichend Rechnung trug. Wir haben die Daten unserer früheren Arbeit trotzdem auf den neuen Wert von 28.6 Cal. umgerechnet.

Man hat danach zu setzen l. c.

S. 69 Z. 7 v. o. statt	458.4 cal.	512.6 cal.	S. 71 Z. 12 v. o. statt	1570.0 cal.	1585.6 cal.
» » 9 » »	83.66 »	93.5 »	» » 13 » »	1586.7 »	1597.1 »
» » 15 » »	2091.2 »	2101.0 »	» » 2 v.u. »	96.85 »	109.3 »
» » 22 » »	111.8 »	125.0 »	» » 1 » »	1586.2 »	1598.7 »
» » 23 » »	2088.5 »	2101.7 »	S. 72 Z. 6 v. o. »	106.4 »	119.0 »
» » 12 v.u. »	2089.9 »	2101.3 »	» » 7 » »	1577.9 »	1590.5 »
» » 11 » »	375.1 »	377.2 »	» » 8 » »	1582.0 »	1594.6 »
S. 70 Z. 2 v. o. »	46.01 »	51.5 »	» » 11 » »	1584.3 »	1595.9 »
S. 71 Z. 2 » »	1603.1 »	1608.6 »	» » 14 » »	265.2 »	267.1 »
» » 10 » »	46.8 »	52.3 »			

Wir bekommen also als Verbrennungswärme für 1 g Fe₃C zu Fe₃O₄ und CO₂ 2101.3 ± 0.4 cal. und für 1 Mol Fe₃C (M = 179.5) 377.2 ± 0.1 Cal., als Verbrennungswärme reinen Eisens für 1 g Fe zu Fe₃O₄ 1596 ± 1.3 cal. bzw. als molekulare Bildungs-

wärme von Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 ($\text{Fe} = 55.8$) 267.1 ± 0.2 cal. (Berthelots entsprechender Wert war 267.4 cal.).

Es ergibt sich hieraus die molekulare Bildungswärme des Eisenoxyduls FeO zu 60.4 ± 1.8 Cal. ($267.1 - 3 \cdot 28.6 = 181.3$ Cal. für 3FeO).

Die molekulare Bildungswärme des Triferrrocarbids aus α -Eisen und Graphit berechnet sich mit diesen Werten zu -15.3 ± 0.2 Cal., während wir früher -15.1 Cal. gefunden hatten.

Ein Vergleich dieser Daten mit denjenigen Jermilows ergibt nun folgendes:

Jermilow fand als Bildungswärme des Fe_3O_4 **274.66** Cal., also einen Betrag, der den von Berthelot zu **267.4** Cal. und den von uns auf grundsätzlich anderem Wege ermittelten zu **267.1** Cal. erheblich übertrifft. In der Benutzung dieses Wertes liegt die Hauptursache für die Abweichung der Werte Jermilows von den unseren; des weiteren in dem Umstand, daß Jermilow für die Bildungswärme des FeO den Wert 66713 Cal. pro Mol oder für 1 g FeO 926.6 cal. in seine Rechnung einführt, während wir 60.4 Cal. pro Mol FeO bzw. 841 cal. für 1 g FeO fanden. Indem Jermilow bei der Auswertung seiner Versuchswerte für die Bildungswärmen sowohl des Fe_3O_4 als auch des FeO zu hohe Werte benutzte, überstieg die für die Verbrennungsprodukte des Triferrrocarbids rechnerisch ermittelte Wärmestönung die experimentell gefundene Verbrennungswärme um den kleinen Betrag von 12.6 cal. pro 1 g, der innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Bei Benutzung unserer Werte berechnet sich aber auch aus den von Jermilow gefundenen Verbrennungswärmen des Fe_3C eine negative Bildungswärme, wie folgendes Beispiel zeigen mag, das dem Versuch III, Seite 6 in Jermilows Abhandlung, zugrunde gelegt worden ist:

1.0287 g Sbst. gaben bei der Verbrennung:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \dots 1.0990 \text{ g} \times 1152.6 \text{ cal.} = 1266.6 \text{ cal.}$$

$$\text{FeO} \dots 0.1053 \text{ g} \times 841 \text{ } \rightarrow = 88.6 \text{ } \rightarrow$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \dots 0.1317 \text{ g} \times 1251.9 \text{ } \rightarrow = 164.86 \text{ } \rightarrow$$

$$\text{CO}_2 \dots 0.2516 \text{ g} \times 2154.8 \text{ } \rightarrow = 542.15 \text{ } \rightarrow$$

$$\text{Summa } 2062.2 \text{ cal.}$$

Von Jermilow experimentell gefunden wurden 2101.0 cal.; wir finden also nach dieser Berechnungsweise eine Bildungswärme für 1 g Fe_3C von -37.8 cal. (1 Mol = -67.9 Cal.), während Jermilow nach seiner Weise $+ 4.88$ cal. für 1 g Fe_3C (1 Mol = $+ 8.2$ Cal.) berechnet hat.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß diese Differenzen die etwa durch Versuchsfehler bedingten weit überschreiten, und daß der von uns ermittelte Wert der Bildungswärme des Fe_3C aus α -Eisen

und Graphit mit -15.3 Cal. nunmehr so weitgehend als möglich sicher gestellt ist.

Zusammenfassung.

1. Jermilow hat die molekulare Bildungswärme des Triferrocarbids zu $+2.27$ Cal. gefunden, gegenüber unserem Wert von -15.1 Cal.
2. Die der Berechnung des letzterwähnten Wertes zugrunde liegenden Zahlen sind bis auf die Oxydationswärme des FeO zu $\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4$ so weit sicher gestellt, daß in diesen eine wesentliche Fehlerquelle nicht liegen kann.
3. Es wurde deshalb nun auch noch die von Le Chatelier mit 25.7 Cal. gefundene Oxydationswärme des FeO zu $\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4$ experimentell neu bestimmt; es wurde der Wert 28.6 ± 1.8 Cal. gefunden.
4. Eine Neuberechnung unserer früher ermittelten Zahlen unter Zugrundelegung dieses Wertes ergab

als molekulare Bildungswärme von Fe_3O_4 (Fe = 55.8)	267.1 ± 0.2 Cal.
» » » » FeO	60.4 ± 1.8 »
» » » » Fe_3C aus α -Eisen und Graphit	
	-15.3 ± 0.2 Cal.

5. Die Abweichung des Jermilowschen Wertes für die Bildungswärme des Fe_3C von dem unseren findet ihre Erklärung in der Verwendung höherer Werte für die molekulare Bildungswärme des Fe_3O_4 und FeO . Benutzt man die unter 4 gegebenen Zahlen bei der Berechnung der Bildungswärme des Fe_3C aus den Jermilowschen Versuchsdaten, so führen auch diese zu negativen Werten.

55. Otto Ruff und Ewald Gersten: Über die Carbide des Mangans und Nickels.

[Aus d. Anorgan. u. elektrochem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]
(Eingegangen am 25. Januar 1913.)

Über das Trimanganocarbid, Mn_3C .

Wie das Triferrocarbid¹⁾ ist auch das Trimanganocarbid wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, die sich unter anderem auch auf dessen Bildungswärme erstreckt haben; trotzdem unternahmen wir in Anbetracht der Unsicherheit, die wir beim Triferrocarbid bezüglich dieser Größe gefunden hatten, eine erneute Untersuchung auch des Trimanganocarbids.

Darstellung des Trimanganocarbids. Für die Darstellung des Trimanganocarbids finden sich in der Literatur mehrfach Angaben.

¹⁾ B. 45, 63 [1912] und die vorhergehende Abhandlung.