

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  $\frac{1}{3}$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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  $\frac{1}{3}$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> experimentell neu bestimmt; es wurde der Wert  $28.6 \pm 1.8$  Cal. gefunden.

4. Eine Neuberechnung unserer früher ermittelten Zahlen unter Zugrundelegung dieses Wertes ergab

als molekulare Bildungswärme von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe = 55.8)	267.1 $\pm$ 0.2 Cal.
»        »        »        »        FeO	60.4 $\pm$ 1.8    »
»        »        »        »        Fe <sub>3</sub> C aus $\alpha$ -Eisen und Graphit	$-15.3 \pm 0.2$ Cal.

5. Die Abweichung des Jermilowschen Wertes für die Bildungswärme des Fe<sub>3</sub>C von dem unseren findet ihre Erklärung in der Verwendung höherer Werte für die molekulare Bildungswärme des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeO. Benutzt man die unter 4 gegebenen Zahlen bei der Berechnung der Bildungswärme des Fe<sub>3</sub>C 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 Trimanganocarbide, Mn<sub>3</sub>C.

Wie das Triferrocarbide<sup>1)</sup> ist auch das Trimanganocarbide 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 Triferrocarbide 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.

<sup>1)</sup> B. 45, 63 [1912] und die vorhergehende Abhandlung.

Moissan<sup>1)</sup> stellte es in seinem elektrischen Ofen her und gab an, daß es zwischen 1500° und 3000° entstehe. Auch erhielt er es stets, wenn er Calciumcarbid und Manganoxyduloxyd in beliebigem Mischungsverhältnis im elektrischen Ofen erhitze. Le Chatelier<sup>2)</sup> benutzte zu seinen thermochemischen Versuchen ein Präparat, das er durch Schmelzen von Mangan im Kohletiegel während zweier Stunden und darauf folgendes langsames Erkalten in krystallinischer Form mit deutlichen Spaltungsrichtungen erhielt. In ähnlicher Weise verfuhr auch Berthelot<sup>3)</sup>.

Die Untersuchung von A. Stadeler<sup>4)</sup> ergänzte diese Angaben. Sie zeigte, daß sich das geschmolzene Mangan schon bei etwa 1250° so weit an Kohlenstoff zu sättigen vermag, daß die Zusammensetzung der Schmelze derjenigen des Carbid  $Mn_3C$  entspricht. Und diese Zusammensetzung scheint sich auch noch bis 2000° nicht wesentlich zu ändern, selbst wenn die Schmelze mit Graphit gesättigt wird, denn Stadeler erhielt bei 2000° eine an Kohlenstoff gesättigte Schmelze mit 6.72 %.

Wir bereiteten unser Mangancarbid aus aluminothermisch hergestelltem Mangan, indem wir dieses ca. 20 Minuten im Kohletiegel bei etwa 1600° in unserem elektrischen Vakuumofen unter einem Druck von etwa 20 mm mit Kohlenstoff sättigten. Wir wählten diese Temperatur, um in der angegebenen Zeit mit Sicherheit eine Sättigung an Kohlenstoff zu erreichen; eine höhere zu wählen, war nicht möglich, nachdem wir in Vorversuchen den Siedepunkt einer an Kohlenstoff gesättigten Manganschmelze zu 1585° unter etwa 20 mm Druck ermittelt hatten.

Das aluminothermisch hergestellte Mangan, welches wir verwendeten, hatte folgende Zusammensetzung:

	I	II	Im Mittel
Mn . . . . .	98.73 %	98.63 %	98.68 %
Fe . . . . .	0.42 »	0.43 »	0.42 »
Al . . . . .	0.51 »	0.60 »	0.55 »
Unlöslicher Rückstand	0.27 »	0.24 »	0.25 »
C . . . . .	0.02 »	0.02 »	0.02 »
Summe . . . . .	99.95 %	99.92 %	99.92 %

<sup>1)</sup> Moissan, A. ch. [7] 9, 320 [1896]; C. r. 127, 840 [1897].

<sup>2)</sup> Le Chatelier, C. r. 122, 80; J. 1896, 70.

<sup>3)</sup> Berthelot, C. r. 132, 281 [1901].

<sup>4)</sup> Stadeler, Met. 5, 260–267, 281–288.

Mit diesem Material wurden verschiedene Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt, deren Temperatur optisch gemessen wurde, und folgende Werte gefunden:

1242°, 1247°, 1239°.

C. G. Burgess<sup>1)</sup> gibt  $1225^\circ \pm 17$  an, A. Stadeler<sup>2)</sup> fand  $1207^\circ$  für ein 96-prozentiges Mangan. Heraeus<sup>1)</sup> gibt  $1245^\circ$  an.

Der aus diesem Metall erhaltene Carbidregulus zeigte beim Zerschlagen in seiner Mitte Nester von etwas dunklerer Zusammensetzung als das übrige Material. Diese Nester ließen sich leicht mechanisch von der übrigen Schmelze trennen und bestanden aus dünnen, hochglänzenden Fasern und schön ausgeprägten Krystallnadeln; sie wurden mit Acetylentetrabromid zur Entfernung etwaigen überschüssigen Kohlenstoffs sorgfältig geschlämmt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und analysiert; die Krystalle enthielten 6.83% Gesamtkohlenstoff, aber keinen Graphit, bestanden also aus reinem Mangancarbid (theoretisch 6.78% Kohlenstoff).

Die Hauptmasse der Schmelze wurde fein gepulvert, was infolge der Sprödigkeit des Materials keine Schwierigkeiten bot, durch Abschlämmen mit Acetylentetrabromid von Graphit und überschüssigem Kohlenstoff befreit, mit Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Abschlämmen mit Acetylentetrabromid wurde so lange fortgesetzt, bis sich in dem Material kein Graphit mehr nachweisen ließ.

Die Gesamtkohlenstoff- und Graphit-Bestimmungen wurden genau wie beim Eisen, die ersteren im Corleis-Kolben mit Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung, die letzteren durch Auflösen des Carbids in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.2 ausgeführt; der abgeschiedene Graphit wurde dann noch in Filterröhrchen im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxyd verbrannt, das gewogen wurde, da er hydratisches Mangansuperoxyd enthielt, dessen Gegenwart eine einfache Wägung ausschloß.

Die Gesamtkohlenstoff-Bestimmung des graphitfreien Mangancarbids ergab in 3 Versuchen:

6.80% C; 6.74% C; 6.87% C, im Mittel 6.80% C (theor. 6.78% C).

Zwei Manganbestimmungen als  $\text{MnSO}_4$  ergaben: 93.30% Mn und 93.20% Mn, im Mittel 93.25% Mn, theoretisch 93.22% Mangan.

Härte. Zur Härtebestimmung fand derjenige Teil der kohlenstoffgesättigten Schmelze Verwendung, der fast nur aus einem Aggregat glänzender nadelförmiger Krystalle bestand.

Schon Härte II (Gips) der mineralogischen Härteskala gab beim Ritzen tiefe Eindrücke in den kleinen Carbidkrystallen, wie sich

<sup>1)</sup> Heraeus, Z. El. Ch. 8, 185; C. 1902, I, 1075.    <sup>2)</sup> Stadeler, l. c.

unter dem Mikroskop erkennen ließ. Die Härte I (Talk) hinterließ keinen Eindruck auf den Krystallen, so daß die Härte des Mangancarbids zwischen I und II angenommen werden kann.

Ebenso wie das Triferrocarbid, ist also auch das Trimangano-carbid eine verhältnismäßig weiche Substanz, deren härtende Eigenschaften erst in seiner festen Lösung mit Mangan zur Geltung kommen.

Molekularvolumen. Nach A. Stadeler<sup>1)</sup> ist das spezifische Gewicht des Mangans 7.089 (in Alkohol bestimmt, ohne Temperaturangabe), die des Mangancarbids 6.888.

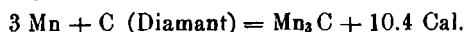
Mit Rücksicht auf unsere entsprechenden Berechnungen am Triferrocarbid berechnen wir hieraus das Molekularvolumen wie folgt:

$$3\text{Mn} + \text{C (auf Wasser von } 21^\circ \text{ bezogen)} = \frac{165}{7.089} + \frac{12}{1.84} = 29.80.$$

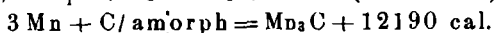
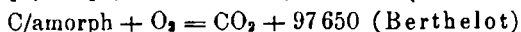
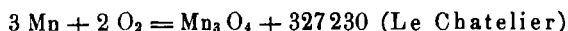
$$\text{Das gefundene Molekularvolumen des } \text{Mn}_3\text{C ist } \frac{177}{6.888} = 25.70.$$

Es besteht auch hier wie beim Eisencarbid zwischen den berechneten und gefundenen Werten eine Differenz von 4.1 Einheiten.

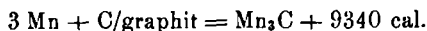
Bildungswärme. Le Chatelier<sup>2)</sup> gibt die Bildungswärme des Mangancarbids zu +10.4 Cal. an, entsprechend der von ihm aufgestellten Gleichung:



M. A. Pavloff berechnet in seiner zusammenfassenden Abhandlung »Über die Bildungswärmen chemischer Verbindungen«<sup>3)</sup> diese Wärmetönung für C/amorph in folgender Weise:



Für C/graphit erhält man entsprechend:



Der von uns gefundene Wert (s. u.) ist etwas größer.

Wasserwert des Calorimeters. Zunächst wurde der Wasserwert des Calorimeters, das schon für die Bestimmungen am Triferrocarbid gedient hatte, kontrolliert.

Angewandt: 0.7194 g Benzoesäure, 1704.0 g Wasser, 0.0285 g Zünddraht = 45.0 cal., beobachtete Temperaturerhöhung 2.189°.

Daraus berechnet sich der Wasserwert zu 395.2 cal. (früher 395 cal.).

Um eine sichere Verbrennung zu erreichen, wurde das Mangan, ebenso wie das Mangancarbid in einem Quarztiegel erst mit Zucker-

<sup>1)</sup> Stadeler, l. c.

<sup>2)</sup> Le Chatelier, C. r. 122, 81 [1896].

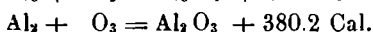
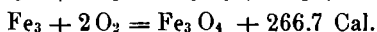
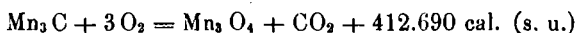
<sup>3)</sup> St. Petersburg 1911, 25.

kohlepulver vermittelt eines Platindrahts innig durchmengt und dann in Sauerstoff von 25 Atm. Druck in der Bombe verbrannt.

Die Verbrennungswärme des Zuckerkohle-Pulvers wurde in drei Versuchen bestimmt und mit guter Übereinstimmung der Einzelergebnisse untereinander zu

8234 cal. für 1 g Zuckerkohle gefunden.

Verbrennungswärme des Mangans. Der Berechnung der Verbrennungswärme der Verunreinigungen wurden folgende Daten zugrunde gelegt:



(Der unlösliche Rückstand des Metalls bestand aus Aluminiumoxyd und konnte deshalb unberücksichtigt bleiben.)

Sie ergab entsprechend nachstehender Aufstellung eine Korrektur von 52.3 cal., die von der beobachteten Verbrennungswärme für 1 g Rohmangan in Abzug gebracht werden mußte.

Zusammensetzung des Mn	Verbrennungswärme pro 1 g in cal.	In Abzug kommen für 1 g verbr. Mn in cal.
C = 0.02 % = 0.295 % $\text{Mn}_3\text{C} = 0.00295 \text{ g Mn}_3\text{C}$	2322	6.9
Fe = 0.42 % = 0.0042 % Fe	1593	6.8
Al = 0.55 % = 0.0055 % Al	7015	38.6
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.23 \text{ %} = 0.0023 \text{ % Al}_2\text{O}_3$	—	—
Mn = 98.68 % = 0.9868 % Mn	?	?
Summe 1 g		52.3 cal.

Die Verbrennung des Metalls in 2 Versuchen führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.
Angewandte Menge Mn . . . . .	1.4506 g	1.4754 g
Wasser . . . . .	1700 »	1700 »
Kohlepulver . . . . .	0.4353 »	0.4705 »
Zünddraht . . . . .	0.0284 g = 45 cal.	0.0285 g = 45 cal.
Beobachtete Temperaturerhöhung .	3.128°	3.292°

Die Verbrennungswärme x des Metalls berechnet sich demnach:

$$\begin{aligned} \text{I. } (1700 + 395) \cdot 3.128 &= x \cdot 1.4506 + 0.4353 \cdot 8234 + 45 \\ x &= 2015.6 \text{ cal. pro 1 g Mn roh.} \end{aligned}$$

Von dieser Verbrennungswärme sind in Abzug zu bringen 52.3 cal.; es bleiben somit 1963.5 cal. für 0.9878 g Mangan bezw.

1990 cal. für 1 g reines Mangan.

$$\text{II. } (1700 + 395) \cdot 3.292 = x \cdot 1.4754 + 0.4705 \cdot 8234 + 45$$

$$x = 2024.9 \text{ cal. für 1 g verbrannten Mangans,}$$

davon sind in Abzug zu bringen wie oben 52.3 cal.; es bleiben somit 1972.8 cal. für 0.9878 g Mangan oder

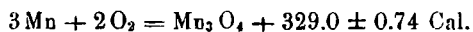
für 1 g reines Mangan  $1999 \pm 4.5 \text{ cal.}$

Unsere Analyse der Verbrennungsprodukte war eine indirekte und wurde derart vorgenommen, daß das gebildete Manganoxydgemisch aus dem Quarztiegel herausgeklopft und mitsamt den anhaftenden Quarzsplittern mit möglichst wenig Schwefelsäure im Platintiegel unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt wurde, worauf die Lösung eingedampft, auf dem Finkener-Turm vorsichtig abgeraucht und der Rückstand bei schwacher Rotglut auf  $\text{MnSO}_4$  verglüht wurde. Nach der Wägung wurde der aus  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{SiO}_2$  bestehende Rückstand mehrmals mit Salzsäure eingedampft, und dann mit verdünnter Salzsäure aufgenommen; die Kieselsäure wurde abfiltriert und nach Veraschung des Filters und nach dem Glühen gewogen.

Die Analyse der Verbrennungsprodukte ergab:

	I.	II.
Substanz . . . . .	0.2311 g	0.2943 g
Kieselsäure . . . . .	0.0798 »	0.1061 »
Differenz . . . . .	0.1513 g	0.1873 g
Diese angenommen als $\text{Mn}_3\text{O}_4$ entsprechen	0.1090 » Mn	0.1350 » Mn
Gefunden $\text{MnSO}_4$ . . . . .	0.3011 »	0.3734 »
Entsprechend . . . . .	0.1096 » Mn	0.1359 » Mn

Das Verbrennungsprodukt entsprach also der Formel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist:  $1994 \pm 4.5 \text{ cal. pro 1 g Mangan bezw. für 1 g Manganoxydul-oxyd (Mn} = 55)$



Le Chatelier hatte 327.23 Cal. gefunden.

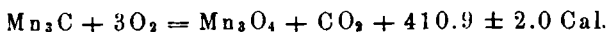
#### Verbrennungswärme des Mangancarbids:

	I.	II.
Angewandte Substanz . . . . .	1.6474 g	1.3154 g
Wasser . . . . .	1700 »	1700 »
Zünddraht . . . . .	0.0285 » = 45 cal.	0.0284 » = 44.9 cal.
Kohlepulver . . . . .	0.3430 »	0.3403 »
Beobachtete Temperaturerhöhung .	3.186°	2.824°
Verbrennungswärme für 1 g $\text{Mn}_3\text{C}$	2310 cal.	2333 cal.

Die Analyse des Verbrennungsproduktes ergab:

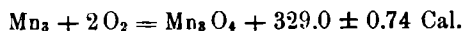
	I.	II.
Substanz . . . . .	0.3338 g	0.5424 g
Kieselsäure . . . . .	0.0208 »	0.1004 »
Differenz $Mn_3O_4$ . . . . .	0.3130 g	0.4420 g
	müßten entspr.	müßten entspr.
	0.2255 g Mn	0.3185 g Mn
Gefunden als $MnSO_4$ bestimmt .	0.2260 » »	0.3200 » »

Es lag also auch hier  $Mn_3O_4$  als Verbrennungsprodukt vor. Im Mittel erhält man hieraus als Verbrennungswärme für 1 g  $Mn_3C$   $2321.5 \pm 11.5$  cal. oder für 1 Mol  $410.9 \pm 2.0$  Cal. entsprechend der Gleichung

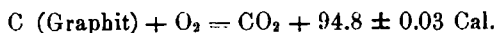


Für die Berechnung der Bildungswärme des Mangancarbids hat man nun folgende Werte:

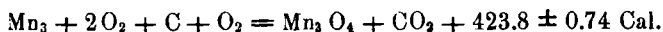
Bildungswärme des  $Mn_3O_4$ :  $329.0 \pm 0.74$  Cal., entsprechend der Gleichung



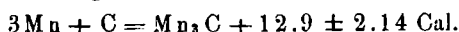
Bildungswärme des  $CO_2$ :  $94.8 \pm 0.03$  Cal., entsprechend der Gleichung



Summe beider Bildungswärmen  $423.8 \pm 0.74$  Cal., entsprechend:



Daraus folgt für die Bildungswärme des Mangancarbids die thermochemische Gleichung:



Der Wert ist etwas größer als der oben aus Le Chateliers Daten mit  $+9.34$  Cal. berechnete, zeigt aber, wenn man die beiderseitigen Fehlergrößen mit berücksichtigt, immer noch befriedigende Übereinstimmung.

#### Über das Trinickelocarbide ( $Ni_3C$ ).

Die Bestimmung der Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel durch O. Ruff und W. Martin<sup>1)</sup> führte zu dem interessanten Schluß, daß im gekohlten Nickel ein Trinickelocarbide gelöst sein dürfte, dessen Zusammensetzung derjenigen des Triferrocarbids gleicht. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Nickel erreicht bei etwa  $2100^\circ$  mit  $6.42\%$  Kohlenstoff ein Maximum und die Zusammensetzung der Schmelze

<sup>1)</sup> O. Ruff und W. Martin, Met. 9, 143.

entspricht dann ziemlich genau der Formel  $\text{Ni}_2\text{C}$ . Es wurde in dieser Arbeit auch festgestellt, daß die Zerfallgeschwindigkeit des Trinickelcarbids mit sinkender Temperatur wesentlich größer ist, als diejenige des Triferrocarbids; denn die beim Abschrecken der flüssigen Nickelkohlenstoff-Legierungen erreichten Konzentrationen an gebundenem Kohlenstoff, also Carbid-Kohlenstoff, waren weit kleiner als diejenigen der in gleicher Weise abgeschreckten Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.

In dieser außerordentlich raschen Zerfallgeschwindigkeit des Nickelcarbids lag nun von vornherein schon die Schwierigkeit, ähnlich wie beim Eisen oder Mangan das Nickelcarbid zu isolieren oder wenigstens ein Produkt mit einigermaßen hohem Carbidgehalt zu gewinnen, um dieses als Ausgangsmaterial für die beabsichtigte thermochemische Untersuchung zu verwenden.

Eine weitere Schwierigkeit bot die außerordentliche Zähigkeit der abgeschreckten Nickelschmelzen; sie machte es unmöglich, das Nickelcarbid durch Ausschlämmen zu isolieren bezw. auch nur in bestimmten Fraktionen wesentlich anzureichern. Ein Ausschlämmen konnte natürlich nur von Erfolg begleitet sein, wenn das Material in äußerst feiner Verteilung vorlag, wie dies beim Eisen und vor allem beim Mangan in hervorragendem Maße der Fall war.

Wenn wir trotzdem versuchten, uns eine ungefähre Kenntnis von der Bildungswärme des Carbids zu verschaffen, so ist dies allein in der Hoffnung geschehen, daß es bei späteren Versuchen gelingen möge, das Carbid rein darzustellen und alsdann eine thermische Nachprüfung der hier mitgeteilten Ergebnisse vorzunehmen; denn es ist leicht ersichtlich, daß die Bestimmung der Verbrennungswärme eines Stoffes, der nur in einer Konzentration von etwa 4—5% vorliegt, mit so großen Fehlern behaftet sein muß<sup>1)</sup>, daß sie nur einen ungefähren Anhalt für den wahren Wert ergeben können.

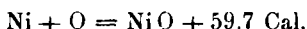
Die Bestimmung der Bildungswärme des Nickelcarbids wurde im allgemeinen entsprechend den vorher beschriebenen Bestimmungen beim Eisen- und Mangancarbid durchgeführt.

Zuerst mußte unter gleichzeitiger Analyse der Verbrennungsprodukte die Verbrennungswärme des Nickels festgestellt werden, da sich hierfür in der Literatur nur zwei Angaben fanden; die erste stammt von Dulong<sup>2)</sup> aus dem Jahre 1838, der für die Verbrennung von 1 g Nickel eine Verbrennungswärme von 5333 Einheiten angibt,

<sup>1)</sup> Wir versprechen uns vor allem von Versuchen, das Nickelcarbid z. B. mit Hilfe des elektrischen Stromes zu isolieren, Erfolg, da solche auch beim Triferrocarbid mit guter Ausbeute zum Ziele geführt haben.

<sup>2)</sup> Dulong, C. r. 7, 861 [1838].

woraus man nach Landolt-Börnstein (Tabellen 1903) die Gleichung ableiten kann:



die zweite von W. G. Mixer<sup>1)</sup>, der bei der Verbrennung von Nickel mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  die Wärmetönung



gemessen hat.

Experimentelles. Zur Verbrennung kam zweierlei Nickel: Elektrolyt-Nickel (von Pfannenstiehl) und Nickel, welches durch Reduktion von  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  im Wasserstoffstrom hergestellt worden war. Das Metall wurde im Quarzriegel in der Berthelot-Bombe, teils für sich allein, teils mit Zuckerkohle gemischt, und unter 25 Atm. Druck im Sauerstoff verbrannt.

Das Elektrolyt-Nickel von Pfannenstiehl mit 0.09% Cu und 0.11% Fe neben Spuren von Pb und Si wurde mit einer ganz sauberen Feile zu sehr feinen Spänen gefeilt und diese auf ein äußerst feines Sieb gebracht. Nur das feine Pulver, das durch das Sieb (900 Maschen pro qcm) ging, wurde zur Verbrennung verwandt, da Vorversuche ergeben hatten, daß gröberes Material sich nicht verbrennen ließ.

Das chemisch reine Nickel wurde wie folgt gewonnen: Reinstes Kahlbaumsches krystallisiertes Nickelsulfat wurde in Wasser gelöst und mit Brom und reiner Kalilauge als  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  in der Hitze gefällt; letzteres wurde abfiltriert, sorgfältigst ausgewaschen, nach dem Trocknen bei ca.  $1000^\circ$  in reinem Wasserstoffstrom 3 Stdn. geglüht und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Das Produkt sah gleichmäßig hell aus und enthielt eine große Menge feinsten glänzenden Metallfitters.

Von den drei folgenden Nickelverbrennungen sind die erste und dritte mit dem chemisch reinen Nickelpulver, die zweite mit Elektrolytnickel ausgeführt worden.

Die Verbrennung des Nickelpulvers verlief in keinem Falle vollständig zu  $\text{NiO}$ , auch nicht, wenn Zuckerkohle-Pulver zugemischt wurde. Es wurde, wie sich aus der Analyse der Verbrennungsprodukte ergab, stets nur ein Bruchteil des Gesamtnickels in das Oxyd übergeführt. Zur Berechnung der Verbrennungswärme des Nickels konnte naturgemäß nur das tatsächlich verbrannte Nickel herangezogen werden.

Da eine qualitative Untersuchung des Verbrennungsproduktes kein Auftreten eines höheren Oxyds des Nickels als  $\text{NiO}$  erkennen ließ (Prüfung mit konzentrierter  $\text{HCl}$  und eventl. Auftreten von Chlor),

<sup>1)</sup> W. G. Mixer, Am. [4] 30, 193 [1910].

wurde das NiO als einzige in Betracht kommende Oxydationsstufe des Nickels bei der Verbrennung in Sauerstoff angesehen.

Die erhaltenen Verbrennungsprodukte wurden fein gepulvert, im Rose-Tiegel mit trockenem reinen Wasserstoff vor dem Gebläse reduziert. Der Gewichtsverlust ergab den Sauerstoffgehalt, aus dem sich der NiO-Gehalt berechnen ließ.

Im Folgenden sind die experimentellen Daten der Nickel-Verbrennungen gegeben:

Tabelle I.

	I	II	III
Angewandte Substanz . . .	1.2297 g	1.3070 g	1.3541 g
Nickel . . . . .	(chem. rein)	(Elektrolytnickel)	(chem. rein)
Wasser . . . . .	1720 g	1713 g	1708 g
Zünddraht . . . . .	0.0285 g	0.0285 g	0.0285 g
Zuckerkohle . . . . .	—	—	0.7292 „
Temperaturerhöhung . . .	0.330°	0.376°	2.908°
Verbrannt zu NiO . . . .	0.7636 g Ni	0.8360 g Ni	0.07573 g
Berechnete Wärmetönung für 1 g Ni zu NiO . . .	855.1 cal.	894.3 cal.	880.5 cal.

Das Mittel aus den drei Bestimmungen ist  $876.6 \pm 11.5$  cal. Verbrennungswärme für 1 g Nickel bei der Verbrennung zu NiO. Für ein Mol. Ni (58.7) ergibt sich also die entsprechende Gleichung



wir erhalten somit einen Wert für die Verbrennungswärme des Nickels, der etwas kleiner als die bisher ermittelten ist.

Verbrennungswärme des Nickelcarbids zu NiO und CO<sub>2</sub>. Das durch wiederholtes Schlämmen mit Acetylentetramid von der Hauptmasse des Graphits gereinigte und durch ein Maschenetz von 900 Maschen pro qcm gesiebte Nickelcarbid wurde mit Zuckerkohle gemischt und in der wiederholt schon beschriebenen Weise in der Berthelot-Bombe verbrannt. Die Verbrennung der Substanz ging wie beim metallischen Nickel auch hier äußerst unvollständig vor sich, so daß eine genaue Analyse des Verbrennungsproduktes erforderlich wurde. Die bereits früher ermittelte Verbrennungswärme der Zuckerkohle wurde durch eine neue Bestimmung kontrolliert. Die benutzte Zuckerkohle war in einem verschlossenen Wägegläschen im evakuierten Exsiccator aufbewahrt worden und hatte keine Veränderung erlitten. Die Kontrollbestimmung der Zuckerkohlen-Verbrennungswärme ergab 8239 cal. pro 1 g (vorher 8234 cal. pro 1 g).

Das zur Bestimmung der Verbrennungswärme benutzte nickel-carbidhaltige Material hatte folgende Zusammensetzung:

- 1.57 % Gesamt-C (nach Corleis bestimmt),  
 1.29 » Graphit (mit  $\text{HNO}_3$  vom spez. Gew. 1.2),  
 98.43 » Nickel;

daraus berechnet sich für den Carbidkohlenstoff ein Gehalt von 0.28 % C oder 4.39 % Trinickelocarbide. Mit diesem Material wurden 5 Verbrennungen ausgeführt.

Die Untersuchung der Verbrennungsprodukte ließ jedoch bei der zweiten Verbrennung das Vorhandensein von Kohlenstoff erkennen, so daß diese wegen unvollständiger Verbrennung unberücksichtigt bleiben mußte.

Im Folgenden sind die einzelnen erhaltenen Werte gegeben.

Tabelle II.

	I	II	III	IV	V
Angewandte Substanz . . . . .	1.0915 g	unvollständig	1.198 g	1.3061 g	1.2111 g
Zuckerkohle . . . . .	0.3010 »		0.4116 »	0.4730 »	0.3258 »
Wasser . . . . .	1700.0 »		1700.0 »	1703.0 »	1703.0 »
Zünddraht . . . . .	0.0285 »		0.0285 »	0.0284 »	0.0285 »
Temperaturerhöhung . . . . .	1.360°		1.903°	2.134°	1.604°

#### Analyse des Verbrennungsproduktes.

I. 0.9461 g Verbrennungsprodukte erlitten bei der Reduktion 0.0256 g Gewichtsabnahme = 0.0256 g O.

Daraus berechnet sich für 98.43 % Ni von 1.0915 g angewandter Substanz oder 1.0744 g Ni:

0.1027 g Ni zu NiO verbrannt.

1.57 % Gesamt-Kohlenstoff entsprechen für 1.0915 g angewandte Substanz 0.01714 g C.

Es berechnet sich nun für 1 g  $\text{Ni}_3\text{C}$  direkt die Bildungswärme wie folgt:

$$\begin{aligned}
 (1700 + 395) \cdot 1.36 &= x \cdot \frac{1.0915 \cdot 4.39}{100} + 0.3010 \cdot 8234 + 45 \\
 &+ 0.01714 \cdot 7900 + 0.1027 \cdot 876.6 \\
 x &= \frac{100}{0.0479} = -2102 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

III. 0.9134 g Verbrennungsprodukt gaben 0.0708 g O bei der Reduktion ab, also sind von 0.8426 g Gesamt-Nickel 0.2435 g verbrannt.

Das sind von 98.43 % Ni von 1.198 g angewandter Substanz

0.3408 g Ni zu NiO verbrannt.

1.57 % Gesamt-Kohlenstoff = 0.01881 g C = 148.6 cal.

Daraus folgt für die Bildungswärme x:

$$\begin{aligned}(1700 + 395) \cdot 1.903 &= x \cdot \frac{1.198 \cdot 4.39}{100} + 0.4116 \cdot 8234 + 45 \\ &+ 0.3408 \cdot 876.6 + 0.01881 \cdot 7900 \\ x &= \frac{105.6}{0.05259} = -2008 \text{ cal.}\end{aligned}$$

IV. 0.8597 g Verbrennungsprodukt gaben bei der Reduktion 0.0577 g O ab, entsprechend

0.1982 g Ni verbrannt von 0.8020 g Gesamt-Nickel.

Von 98.43 % Ni von 1.3061 g Substanz = 1.2863 g Ni sind also

0.3178 g Ni zu NiO verbrannt.

1.57 % Gesamt-Kohlenstoff entsprechen 0.0205 g C.

Daraus folgt für die Bildungswärme x:

$$\begin{aligned}(1703 + 395) \cdot 2.134 &= x \cdot \frac{1.3061 \cdot 4.39}{100} + 0.4730 \cdot 8234 + 45 \\ &+ 0.0205 \cdot 7900 + 0.3178 \cdot 876.6 \\ x &= \frac{98.0}{0.05734} = -1709 \text{ cal.}\end{aligned}$$

V. 0.9276 g Verbrennungsprodukt gaben bei der Reduktion 0.0826 g O ab, entsprechend

0.2839 g Ni verbrannt von 0.8450 g Gesamt-Nickel.

Von 98.43 % Ni der angewandten Substanz 1.2111 g = 1.1921 g Ni sind also

0.4005 g Ni zu NiO verbrannt.

1.57 % Gesamt-Kohlenstoff = 0.01901 g C.

Daraus folgt für die Bildungswärme x:

$$\begin{aligned}(1703 + 395) \cdot 1.604 &= x \cdot \frac{1.2111 \cdot 4.39}{100} + 0.3258 \cdot 8234 + 45 \\ &+ 0.01901 \cdot 7900 + 0.4005 \cdot 876.6 \\ x &= \frac{136.1}{0.05317} = -2560 \text{ cal.}\end{aligned}$$

Das Mittel aus diesen 4 Bestimmungen der Bildungswärme von 1 g  $\text{Ni}_3\text{C}$  ist  $-2095 \pm 56 \text{ cal.}$

Daraus berechnet sich nun für 1 Mol.  $\text{Ni}_3\text{C}$  (188.1)

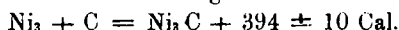
$$188.1 \cdot 2095 \text{ cal.} = 394000 \text{ cal.} = -394 \pm \text{ca. } 10 \text{ Cal.}$$

Diese Bildungswärme ist derartig stark negativ, daß man geneigt sein mag, bei diesen Bestimmungen das Vorhandensein eines konstanten Fehlers anzunehmen, und als ein solcher könnte vor allem eine unvollständige Verbrennung des im Nickel enthaltenen Kohlenstoffs bzw. ein Kohlenstoffgehalt im unverbrannt gebliebenen Nickel in Betracht kommen. Wir haben deshalb das unverbrannte Nickel

auch noch auf seinen Kohlenstoffgehalt hin untersucht; solchen aber nicht feststellen können.

Da das angewandte Carbid nur 4.39-prozentig war, so entspricht die gefundene Bildungswärme dem wahren Wert sicher nur in sehr angenäherter Form, obwohl die Übereinstimmung der einzelnen Werte unter einander befriedigend genannt werden darf. Da außerdem ein Teil des Carbids sich im Nickel zweifellos in fester Lösung befand, so ist auch ein Teil der gefundenen Wärmetönung auf Rechnung der jedenfalls negativen Lösungswärme des Trinickelo-carbids in Nickel zu setzen.

Die thermochemische Gleichung



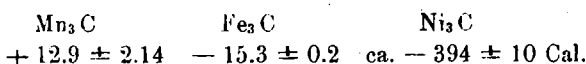
gilt also nur mit diesen Vorbehalten; sie zeigt aber soviel eindeutig, daß die Bildung des Trinickelo-carbids aus seinen Elementen mit einer erheblichen Wärmeabsorption verbunden sein muß, die wesentlich größer ist, als beim Triferro-carbid.

### Schl u ß.

Die Unterschiede zwischen den drei Carbiden Trimanganocarbid, Triferrocarbid und Trinickelocarbid, die wir in dieser und unserer voranstehenden Arbeit »Über das Triferrocarbid« festgestellt haben, entsprechen denen, die man nach dem sonstigen Verhalten der ihnen zugrunde liegenden Elemente erwarten durfte.

Mangan erweist sich dem negativeren Kohlenstoff gegenüber als das wenigst edle, Nickel als das edelste Element.

Die beobachteten molekularen Bildungswärmen für Zimmertemperatur sind:



Da der Bildungswärme in kondensierten Systemen die Affinität der sich verbindenden Elemente parallel geht, so findet in diesen Wärmetönungen auch die außerordentlich geringe Beständigkeit des Nickelcarbids, die etwas größere des Eisencarbids und die relativ große des Mangancarbids ihre Erklärung; denn während das Nickelcarbid sich auch bei raschster Abkühlung nur in sehr kleinen Konzentrationen vor dem Zerfall bewahren läßt, gelingt es, das Eisencarbid unter Umständen in Beträgen bis zu 90 % und etwas mehr durch rasches Abschrecken zu erhalten und das Mangancarbid erleidet beim Abkühlen seiner Lösung überhaupt keinen sichtbaren Zerfall. Es bildet sich vielmehr schon bei ganz niedriger Temperatur, unter geeigneten Verhältnissen, vielleicht schon bei Zimmertemperatur freiwillig.

Das Vorzeichen der Bildungswärme steht also in erfreulichem Einklang mit den von Ruff und Martin in dieser Beziehung geäußerten Erwartungen und bildet eine wertvolle Stütze für die von Ruff besonders zum Eisencarbid geäußerten theoretischen Erörterungen.

Was die sonst an Eisencarbid und Mangancarbid ermittelten bzw. neu geprüften Zahlen anlangt, so zeigt uns zunächst das spezifische Gewicht des Eisen- und Mangancarbids (7.396 bei 21° für  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) und das daraus berechnete Mol.-Volumen dieser Stoffe, daß deren Kondensation bei der Bildung aus den Elementen ungefähr gleicher Größe ist. Da diese Kondensation im allgemeinen um so größer ist, je größer die Affinität der sich vereinigenden Stoffe ist, so erkennt man hieraus, daß die Differenz der Bildungswärmen von 30 Cal. für das g/Mol. in dieser Beziehung von nicht allzu erheblicher Bedeutung ist.

Interessant sind die Beobachtungen bezüglich der Härte. Sowohl das Mangancarbid, wie das Eisencarbid sind recht weiche Stoffe und es geht nicht an, die Härte der diese Stoffe enthaltenden Legierungen mit der Härte dieser Carbide selbst zu begründen. Es ist vielmehr die Härte ihrer festen Lösungen, welche die Härte der Legierungen bedingt. Es steht dies vollständig im Einklang mit früheren entsprechenden Beobachtungen. So haben z. B. Untersuchungen von Kurnakow und Shemtschushny<sup>1)</sup> ergeben, daß die Härtewerte einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen kontinuierlich durch ein Maximum verlaufen, wie es vor allem beim System Kupfer-Nickel technisch interessant erscheint.

Leider entzog sich beim Vergleich der letzterwähnten Größen das Nickelcarbid unserer Beobachtung, da dessen Reindarstellung nicht gelungen war; auch ist es bedauerlich, daß die ermittelten thermischen Größen sich noch nicht zur Berechnung der Gleichgewichte in dem System Mangan-Kohlenstoff und Eisen-Kohlenstoff verwenden lassen, aber zur Zeit sind die spezifischen Wärmen der Schmelzen, die Umwandlungswärmen, soweit solche, wie z. B. beim Eisen, von Bedeutung sind, die Lösungswärmen und die Schmelzwärmen noch zu unvollständig bekannt, als daß sie sich mit hinreichender Aussicht auf Erfolg verwerten ließen. Immerhin dürfte mit den ermittelten Wärmetönungen wenigstens eine der möglichen Grundlagen für solche Berechnungen beschafft sein.

<sup>1)</sup> N. Kurnakow und S. Shemtschushny, *M.* 39, 211. C. 1907, I, 1727; 1908, II, 4, 1990.