

**234. Rudolf Schenck, H. Semiller und V. Falcke:
Experimentelle Studien über die Reduktion und die Carbid-
bildung beim Eisen.**

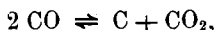
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg und aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingang. am 27. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Weigert.)

Vor zwei Jahren ist durch R. Schenck¹⁾ und seinen inzwischen leider verstorbenen Mitarbeiter W. Heller der experimentelle Nachweis erbracht worden, daß zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff und dessen beiden gasförmigen Oxyden Gleichgewichte bestehen. Aus dem Massenwirkungsgesetz sowohl wie aus der Phasenregel läßt sich herleiten, daß diese Gleichgewichte univariant sein müssen — es handelt sich um ein System aus den drei Komponenten Eisen, Kohlenstoff, Sauerstoff bei Konsistenz von 4 Phasen. Zu jeder Temperatur gehört ein ganz bestimmter Gleichgewichtsdruck der beiden gasförmigen Oxyde. Die Gleichgewichtsdrucke, welche damals bestimmt wurden, sind die folgenden:

Temperatur	Druck mm	Temperatur	Druck mm
468°	10.3	703°	308.0
540	30.0	719	395.8
600	65.0	728	438.4
620	81.5	778	750.0
669	169.2	780	780.0

Mit den Gleichgewichten zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd haben sich auch Baur und Glässner²⁾ beschäftigt und es lassen sich aus ihnen Messungen, wenn man sie mit den Ergebnissen der Untersuchungen Boudouards³⁾ über das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und seinen Oxyden,



kombiniert, ebenfalls für einige Temperaturen die Gleichgewichtsdrucke, welche dem totalen Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff und den beiden Gasen entsprechen, ableiten. Die Druckwerte sind:

650°	190 mm
685°	760 » .

¹⁾ R. Schenck und W. Heller, diese Berichte **38**, 2132, 2139 [1905].

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **43**, 359 [1903].

³⁾ Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 5—85 [1901].

Man sieht sofort, daß sie höher sind als die oben aufgeführten, und es ist auch von Baur ¹⁾ auf diese geringe Übereinstimmung die Aufmerksamkeit gelenkt worden. Diese Unsicherheit suchte Schenck ²⁾ durch den Umstand zu erklären, daß die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen verschiedene Druckwerte aufweisen müssen, daß die Baur und Glässnerschen Werte dem Gleichgewichte Fe, FeO CO, CO₂ und amorphem, die Beobachtungen von Schenck und Heller dagegen dem Gleichgewichte der oben genannten Stoffe und graphitischem Kohlenstoff entsprechen. Die Reduktion von Eisenoxydul mit Zuckerkohle lieferte in der Tat Drucke, welche beträchtlich näher an denen von Baur und Glässner liegen, nämlich

570°	190 mm
650°	760 » .

Die Werte Boudouards, welche den Berechnungen von Baur und Glässner zugrunde liegen, sind hauptsächlich durch Messungen an Holzkohle gewonnen worden.

Wenn man annimmt, wie Schenck und Heller auf Grund ihrer Versuche es taten, daß die durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen entstehende Kohlenmodifikation Graphit ist, so lassen sich scheinbar die bestehenden Unterschiede erklären. Die Druckwerte für Graphit und für Kohlenoxydkohle fallen ja für das gesamte Beobachtungsintervall zusammen (vergl. diese Berichte **38**, 2142 [1905]). In Wahrheit liegen aber die Verhältnisse ganz anders.

Bei unseren weiteren Untersuchungen hat sich nämlich herausgestellt, daß die Kurven für Kohlenoxydkohle und für Graphit trotz ihrer nahen Kongruenz absolut nichts mit einander zu tun haben, sondern ganz verschiedenen unvarianten Gleichgewichten entsprechen. Diese sind, da zwei Gase in der Gasphase vorhanden sind, durch die Druckwerte allein nicht eindeutig definiert. Zur völligen Bestimmung gehört stets noch die Kenntnis der Zusammensetzung der Gasphase.

Unter gewissen Umständen tritt nämlich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen, Eisencarbid [Zementit (Fe₃C)] auf, welches neue Komplikationen in das System hineinträgt. Es ist uns aber gelungen, wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, völlige Klarheit über die verwickelten Beziehungen zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff, Zementit und den beiden gasförmigen Oxyden des Kohlenstoffs zu schaffen und damit auch die zwischen den verschiedenen Beobachtungen bestehenden Divergenzen aufzuklären.

Wir haben uns eine Beschränkung auferlegt und unsere Beobachtungen nur bis 700° geführt, weil oberhalb dieser Temperatur die

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 122 [1906].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 220 [1906].

Bildung von Mischkrystallen zwischen Eisen und Zementit beginnt. Durch diese festen Lösungen würden die ohnehin nicht ganz einfachen Verhältnisse noch verwickelter werden; man kann sie erst übersehen, wenn man über die einfachen Gleichgewichtssysteme völlig im klaren ist.

Was die Versuchsanordnung betrifft, so haben wir uns im wesentlichen der früher beschriebenen Apparatur zur Bestimmung der Reaktionsdrucke bedient, nur haben wir das kostspielige Rohr aus Quarzglas durch ein wohlfeileres und ebenso haltbares aus Berliner Porzellan ersetzt. Neu ist die Verbindung mit einem Gassammler, mit dem das Innere des Rohres, nachdem das Gleichgewicht eingestellt, der Druck konstant geworden ist, durch Öffnen eines Hahnes schnell in Verbindung gebracht werden kann. Auf diese Weise gelingt es, die Gase,

welche sich im Gleichgewicht mit den festen Stoffen befinden, in so kurzer Zeit, daß eine neue Reaktion auf ihre Zusammensetzung einen Einfluß nicht mehr gewinnen kann, für die Analyse aufzusammeln. Die Einrichtung des Gassammlers geht aus der Zeichnung (Fig. 1) hervor. Er besteht im wesentlichen aus einer kleinen Töplerschen Quecksilberluftpumpe, aus der man das Gas durch Quecksilber bequem in die Analysenapparate überführen kann. Die Gasmengen sind namentlich bei den tieferen Temperaturen, bei denen kleine Reaktionsdrucke auftreten, recht klein. Um demnach genaue Analysen zu erhalten, haben wir enge Gasbüretten, welche eine genaue Messung der Gasvolumina gestatteteten, verwendet. Diese Miniaturapparate haben sich durchaus bewährt. Das Gas wurde stets feucht über Quecksilber gemessen. Die Form der Büretten sowie die der Absorptionspipetten ähnelt den von Travers in seinem Werke »Experimentelle Untersuchung von Gasen« beschrieben.

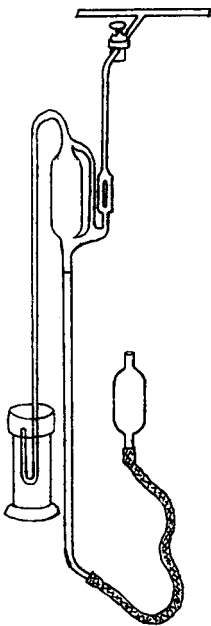


Fig. 1.

Es handelte sich stets nur um Mischungen von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd; es wurde zunächst das Gesamtvolumen des Gases gemessen, dann die Kohlensäure mit Hilfe von festem angefeuchtetem Kali in der Absorptionspipette absorbiert und das übrig gebliebene Kohlenmonoxyd ermittelt. Durch besondere Kontrollversuche haben wir den Apparat selbst auf Dichtigkeit geprüft, aber nie ein Eindringen von Luft beobachten können. Die Abwesenheit fremder Gase

zeigte sich daran, daß das Gas nach der Entfernung der Kohlensäure durch eine ammoniakalische, frische Kupferchlorürlösung ohne Rückstand aufgenommen wurde, also aus reinem Monoxyd bestand.

Durch unsere Versuchsanordnung waren wir imstande, uns erstens davon zu überzeugen, daß sich das Gleichgewicht des Gases mit den festen Stoffen tatsächlich eingestellt hatte, und zweitens alle für das Gleichgewicht charakteristischen Größen, Reaktionsdruck und Zusammensetzung der Gasphase gleichzeitig zu bestimmen.

Es wurde stets darauf geachtet, daß alle Phasen gleichzeitig vertreten waren; im übrigen wurden Zeit, Ort, Beobachter, Apparatur und Material variiert. Da im wesentlichen gleiche Resultate erhalten wurden, dürfte ein ziemlich hoher Grad der Genauigkeit erreicht sein.

Zu den in Aachen ausgeführten Versuchen ist zu bemerken, daß hier die Temperaturkonstanz bei weitem nicht so gut war als in Marburg. An dem letzteren Orte stand eine selbständige Akkumulatoren-batterie zur Verfügung, während in Aachen die Heräusschen Widerstandsöfen an das äußerst stark belastete und wegen des unregelmäßigen Betriebes von vielen Motoren erheblichen Spannungsschwankungen ausgesetzte Netz der städtischen Elektrizitätswerke angeschlossen werden mußten. Die Differenzen, welche die verschiedenen Beobachter bei den stark von der Temperatur abhängigen Druckwerten fanden, sind auf diesen Umstand zurückzuführen. Auf das Ergebnis der Analyse haben die Temperaturschwankungen weniger Einfluß, da die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Gase von der Temperatur keine sehr beträchtliche ist. So gut es möglich war, haben wir durch vorgeschaltete Widerstände die Spannungsschwankungen unschädlich zu machen versucht (bei 220 Volt Netzspannung arbeiteten wir meist mit einer Klemmenspannung am Ofen von 60—70 Volt).

Zuerst wandten wir uns den totalen Gleichgewichten des Systems Eisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff (durch Spaltung von Kohlenoxyd erhalten), Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd zu.

I. System Fe, FeO, C (amorph), CO, CO₂.

Es wurden nach der in den früheren Arbeiten beschriebenen Methode die Entwicklungsdrucke beim Erhitzen eines innigen Gemisches von Eisenoxydul, Eisen und amorphem Kohlenstoff bestimmt. Dieses Gemisch erhielten wir, indem wir in einem Verbrennungsrohre, welches in den Heräus-Ofen eingeschoben war, Ferrooxalat im Wasserstoffstrom durch langsames Anheizen zunächst trockneten und zersetzten und dann bei 650° reduzierten. Der Wasserstoff wurde aus Aluminium und Salzsäure unter Zusatz von etwas Kupfersulfat entwickelt und vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr durch ein Rohr mit Natriumcarbonat und eine Waschflasche mit konzentrierter

Schwefelsäure gesendet. Um jeden Eintritt von Luft zu verhindern, liessen wir das aus dem Verbrennungsrohre austretende Gas eine leere und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche passieren. Nach beendeter Reduktion leitete man sodann bei einer Temperatur von 600° vier Stunden Kohlenmonoxyd über das Metall, um eine ordentliche Menge von Kohlenstoff und Eisenoxydul zu erzeugen. Das Gas wurde aus einer Mischung von Ameisensäure (spez. Gewicht 1.2) und konzentrierter Schwefelsäure in einem Wasserbade in langsamem Strome entwickelt und vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr durch Waschflaschen mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure geschickt.

Für einige Versuche wurde auch Eisenpulver verwendet, welches bei 600° mit Kohlenoxyd längere Zeit behandelt war. Beide Präparate lieferten die gleichen Resultate.

Die Präparate, ungefähr 10 g, wurden in das Porzellanrohr des Untersuchungsapparates eingeführt, dieser wurde mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe evakuiert. Um die letzten Reste von anhängender Luft zu entfernen, haben wir Kohlenoxydgas mehrere Male eingelassen und wieder evakuiert. Hierauf wurde der Ofen auf die gewünschte konstante Temperatur erhitzt, der Apparat nochmals völlig evakuiert, die Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe durch einen Hahn abgeschlossen, die auftretenden Reduktionsdrucke am Manometer abgelesen und nach konstanter Einstellung des Druckes das Gas für die Analyse in der oben beschriebenen Weise dem Apparat entnommen.

Es ergaben sich die folgenden Drucke und Analysenresultate.

Temp.	Druck	Zusammensetzung des Gases		Beobachter	Temp.	Druck	Zusammensetzung des Gases		Beobachter	
		% CO	% CO ₂				% CO	% CO ₂		
	mm					mm				
455°	27			H. Semiller-Marburg. Präparat: aus Ferrooxalat mit H ₂ und CO					V. Falck e. Aachen. Präparat: Eisenpulver mit CO	
510	43									
538	81									
552	130	53.7	46.3							
556	137	53.4	46.6							
561	142	53.6	46.4							
562	177					566°	141	53.1		46.9
586	266					589	219	55.3		44.7
596	296	55.5	44.5							
616	401									
619	411	56.8	43.2			621	392			
629	469					629	402	55.6		44.4
643	561					639	534.5			
651	571	57.9	42.1							
662	662	58.4	41.6			659	726.5	57.5		42.5
670	858					659	714	59.5		40.5

Die Druckwerte in der Aachener Beobachtungsreihe sind (abgesehen von den letzten Werten, wo in der Marburger Reihe wohl Beobachtungsfehler vorliegen), niedriger als in der Marburger; vielleicht sind diese Abweichungen auf die etwas mangelhafte Temperaturkonstanz, vielleicht aber auch auf die grobkörnigere Beschaffenheit des Eisenpulvers zurückzuführen.

Im allgemeinen verdienen die Marburger Werte, mit einigen kleinen Ausnahmen, das größere Vertrauen.

II. System: Fe, FeO, Graphit, CO, CO₂.

In der Abhandlung von Schenck und Heller ist gezeigt worden, daß sich der Druck des totalen Gleichgewichts zwischen Kohlenstoff, Eisenoxydul, Eisen und den Gasen durch die Gleichgewichtskonstanten der partiellen Gleichgewichte

$$\eta = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{x}{1-x} \quad \text{für} \quad FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$$

$$\zeta = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{x^2}{1-x} \cdot P \quad \text{für} \quad 2CO \rightleftharpoons C + CO_2$$

ausdrücken läßt. Der Gesamtdruck P der beiden Gase im Gleichgewicht mit den genannten festen Phasen ist

$$P = \zeta \cdot \frac{1 + \eta}{\eta^2}.$$

ζ ist für die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen verschieden, dagegen wird, wenn wir die amorphe Kohle durch Graphit ersetzen, an dem Werte für η nichts geändert; deshalb müssen die Analysen der mit den beiden festen Systemen Fe, FeO, C (amorph) und Fe, FeO, C (Graphit) im Gleichgewichte befindlichen Gase bei gleichen Temperaturen gleich sein. Dieser Schluß ist durch das Experiment bestätigt worden.

Die Bestimmungen der Drucke der Graphitgleichgewichte sind ganz in derselben Weise wie bei den früheren Untersuchungen von Heller ausgeführt worden. Es wurde eine Mischung von Graphit, Ferrooxalat und Eisenpulver in das Porzellanrohr eingefüllt und bei mäßiger Temperatur das Oxalat zersetzt; dann wurden nach oftmaligem Evakuieren die Reduktionsgleichgewichte bestimmt und dazu die Gase analysiert.

Zum Vergleiche führen wir die von Heller beobachteten Werte noch einmal mit auf.

Die Einstellung der Graphitgleichgewichte ist eine sehr viel langsamere als die für amorphen Kohlenstoff. Bei 660° war die Konstanz erst nach drei Tagen sicher erreicht.

Temp.	Druck mm	Temp.	Druck mm	Temp.	Druck mm	Gasanalyse	
						% CO	% CO ₂
500°	12.3	629°	102	660°	129	59.6	40.4
536	27.3	640	111	665	157		
550	36.8	680	204	700	306	60.4	39.6
567	49.2	700	287	710	304		
582	59.3	732	462				
609	77.5	755	574				

Beobachter: W. Heller-Marburg

Beobachter: V. Falcke-Aachen

Die Druckwerte sind kleiner als bei Anwesenheit von amorpher Kohle, weil die Gleichgewichtskonstante ζ für Graphit kleiner ist als für die amorphe Modifikation.

III. System: Fe₃C, FeO, C amorph, CO, CO₂.

Die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf Eisenpulver liefert, wie wir oben gesehen haben, Eisenoxydul und amorphes Kohlenstoff. Erhitzt man eine größere Menge Eisen (etwa 10 g) in der in den früheren Arbeiten angegebenen Weise in einer Atmosphäre von Kohlenmonoxyd, so tritt bei den geeigneten Temperaturen kräftige Gasabsorption ein, welche Halt macht, wenn das totale Gleichgewicht zwischen dem Eisen, den festen Reaktionsprodukten und den Gasen eingetreten ist. Der Druckwert, welcher sich unter diesen Umständen einstellt, gehört, wie wir oft beobachten konnten, dem System I an.

Modifiziert man aber die Versuchsbedingungen etwas, nimmt man kleine Mengen von Eisen und macht das Kohlenoxydvolumen relativ groß, so erhält man ganz andere Resultate. Diese Bedingungen waren bei den früheren Versuchen von Schenck und Heller, bei denen ungefähr 0.5 g auf Bimsstein niedergeschlagenes Eisen und 15 ccm Kohlenoxydgas miteinander in Reaktion gebracht wurden, erfüllt. Bei gleicher Temperatur und gleichem Anfangsdruck des Kohlenoxydes erhält man doch viel niedrigere Gleichgewichtsdrucke als in dem oben erwähnten Falle.

Auch mit gewöhnlichem Eisenpulver und mit dem reinen reduzierten Eisen von Kahlbaum kann man die gleichen Werte erreichen, wenn man wenig (bei unseren Versuchen etwa 2—3 g) Eisen verwendet und den Gasraum durch Verkürzung des Porzellanstabes, welcher den toten Raum des Porzellanrohres ausfüllt, vergrößert.

Die Druckwerte gehören einem neuen univarianten Gleichgewichte an, sie lassen sich einmal erreichen, indem man Kohlenoxyd durch Eisen absorbieren und zweitens (vergl. die Versuche von Heller), indem man die mit Kohlenoxyd mehrmals behandelten Präparate im

Vakuum Gas entwickeln läßt. Beide Grenzdrucke stimmen überein. Daß es sich etwa um partielle Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff und seinen Oxyden handelt, ist völlig ausgeschlossen¹⁾.

Da die Drucke ganz in der Nähe der Drucke des Systems Fe, FeO, Graphit, CO, CO₂ liegen, so war die Vermutung berechtigt, daß die durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen unter diesen Umständen entstehende Kohlenstoffmodifikation die stabilste, nämlich Graphit, sei. Dann hätte die Gasanalyse Werte liefern müssen, die bei gleichen Temperaturen denen des Systems I entsprechen. Zu unserer Überraschung war das nicht der Fall, die Gase erwiesen sich als sehr reich an Kohlenmonoxyd (85—90%), der Unterschied der Gleichgewichtssysteme I und III kann also nicht durch die Kohlenstoffmodifikation bedingt sein. Die Unterschiede konnten nur in anderen Phasen liegen.

Man könnte sich etwa vorstellen, daß an Stelle des Eisenoxyduls ein anderes, noch niedrigeres Oxyd des Eisens gebildet sei, mit einem hohen Werte des Gleichgewichtskonstanten η einer Reaktion



Indes ist diese Annahme unwahrscheinlich, weil für die Existenz eines solchen niederen Oxydes Anzeichen sonst nicht vorliegen.

Sehr viel größere Wahrscheinlichkeit besitzt a priori die Annahme, daß durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf das Eisen zunächst eine oberflächliche Bildung von Carbid, Zementit (Fe₃C), etwa nach der Gleichung



stattgefunden, und daß dieser Zementit sich mit amorphem Kohlenstoff, Eisenoxydul und den Gasen ins Gleichgewicht gesetzt hat, daß das Eisen in dem System I durch Zementit ersetzt ist.

Um diesen Schluß zu prüfen, haben wir ein sehr zementitreiches weißes, manganfreies Roheisen mit 4% Kohlenstoffgehalt (entsprechend mehr als 50% Zementit) unter Bedingungen, unter denen sich bei reinem Eisen das Gleichgewicht des Systems I einstellt, Kohlenoxyd einwirken lassen. Es ergaben sich dabei Werte für den Druck und die Analyse des Gases, welche absolut in die neue Reihe hineingehören. Es kamen dabei 9 g des feingepulverten zementitreichen Präparates zur Verwendung.

Weitere Beweise für die Richtigkeit unserer Vermutung liefert die Tatsache, welche man aus der graphischen Darstellung entnehmen kann, daß diese neuen Gleichgewichte in dieselbe Gruppe hineingehören wie die Gleichgewichte bei den manganhaltigen Roheisensorten, bei denen

¹⁾ Vergl. hierzu Ztschr. für Elektrochem. **12**, 218 [1806].

nachgewiesenermaßen Mischkrystalle von Eisen- und Mangancarbid vorliegen (vergl. den letzten Abschnitt, S. 1724—1725).

Ferner läßt sich aus unseren Daten die Bildungswärme des Zementits berechnen, welche mit der von Campbell calorimetrisch gefundenen sehr nahe übereinstimmt (vergl. S. 1722).

Die Ergebnisse der Beobachtung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Bimsstein- eisen Beobachter: Heller		Bimssteineisen Beobachter: Semiller			Beobachter: Falcke				Präparat	
Temp. °C	Druck mm	Temp. °C	Druck mm	Analyse CO % CO ₂ %	Temp. °C	Druck mm	Analyse CO % CO ₂ %			
468	10.3	—	—	—	—	—	—	—	Eisenpulver	
540	30.0	—	—	—	—	—	—	—		
600	65.0	—	—	—	—	—	—	—		
620	81.5	634	82.9	—	—	—	—	—		
669	169	672	131	86.0	14.0	665	179.4	85.4		14.6
703	308	691	195	—	—	—	—	—		—
719	396	722	298	87.5	12.5	—	—	—		—
728	438	734	341	88.0	12.0	—	—	—	—	
778	750	735	344	88.3	11.7	735	649?	89.3	10.7	Zementitreiche Roheisen
780	780	774	562	89.5	10.5	—	—	—	—	
		779	657	—	—	—	—	—	—	

Die Semillerschen Beobachtungen sind mit besonderer Sorgfalt angestellt worden, die Falckeschen dienten zur Kontrolle. Wahrscheinlich sind die zu hohen Werte Hellers und Falckes dadurch verursacht, daß bei den Beobachtungen oberhalb 700° die Löslichkeit des Zementits im Eisen störend in das Spiel tritt; auch könnte wohl die Oberflächenbeschaffenheit von Einfluß auf die Gleichgewichte geworden sein.

Den späteren Berechnungen wollen wir stets die Semillerschen Beobachtungen zugrunde legen.

Aus ihnen geht hervor, daß das Zementit leichter oxydierbar ist als das metallische Eisen; es sind dafür in dem Gemisch von Monoxyd und Dioxyd Konzentrationen des letzteren hinreichend, durch welche sich Eisen nicht in Oxydul überführen läßt. Zwischen Zementit, Oxydul und den Gasen besteht die Beziehung



Bezeichnen wir die Gleichgewichtskonstante mit ϑ . so gilt bei konstanter Temperatur die Gleichung

$$\vartheta = \frac{P_{\text{CO}}^5}{P_{\text{CO}_2}^4} \quad \text{oder} \quad \vartheta = P \frac{x^5}{(1-x)^4}$$

wenn wir mit P den Gesamtdruck der Gase und mit x den Bruchteil, welchen das Kohlenoxyd in dem Gemisch bildet, bezeichnen.

Kombinieren wir diese Gleichung mit der anderen

$$2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2; \quad \zeta = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = P \frac{x^2}{1-x},$$

welche bei dem univarianten Gleichgewicht Zementit, Oxydul, amorphe Kohle, Gas gleichzeitig besteht, so folgt:

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt[3]{\frac{\vartheta}{\zeta}}; \quad x = \frac{\sqrt[3]{\frac{\vartheta}{\zeta}}}{1 + \sqrt[3]{\frac{\vartheta}{\zeta}}}; \quad P = \zeta \frac{1 + \sqrt[3]{\frac{\vartheta}{\zeta}}}{\left(\sqrt[3]{\frac{\vartheta}{\zeta}}\right)^2}.$$

Haben wir in dem System I und III die gleiche Kohlenstoffform, so ergibt sich für konstante Temperatur die Beziehung

$$P_I : P_{III} = \frac{1+\eta}{\eta^2} : \frac{1 + \sqrt[3]{\frac{\vartheta}{\zeta}}}{\sqrt[3]{\left(\frac{\vartheta}{\zeta}\right)^2}} = \left(\frac{1-x}{x^2}\right)_I : \left(\frac{1-x}{x^2}\right)_{III}.$$

Diese Beziehung eignet sich zur Prüfung über die Zuverlässigkeit der Beobachtungen.

Für die Temperatur 650° ergibt sich durch graphische Interpolation der Beobachtungsdaten.

$$\begin{aligned} P_I &= 560 \text{ mm}; & x_I &= 0.58; & 1-x_I &= 0.42. \\ P_{III} &= 85 \text{ »}; & x_{III} &= 0.85; & 1-x_{III} &= 0.15. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\frac{P_I}{P_{III}} = \frac{560}{85} = 5.89; \quad \frac{1-x_I}{1-x_{III}} \cdot \frac{x_{III}^2}{x_I^2} = \frac{0.42 \cdot 0.85^2}{0.15 \cdot 0.58^2} = 6.01.$$

Die linke und die rechte Seite der Gleichung stimmen also bis auf 2% miteinander überein, sie verhalten sich wie 100 : 102.

System IV: Fe_2O_4 , FeO , C (amorph), CO , CO_2 .

Wenn man Ferrooxalat an der Luft zersetzt, dann durch Behandeln mit Kohlenmonoxyd eine Mischung von Oxydul und amorphem Kohlenstoff erzeugt und diese Mischung längere Zeit im Kohlensäurestrom erhitzt, so erhält man ein einigermaßen reaktionsfähiges Präparat, welches Eisenoxydoxydul, Oxydul und Kohlenstoff enthält.

Erhitzt man dieses Präparat im Vakuum, so entwickelt es Gas, bis ein bestimmter maximaler Druck erreicht ist. Diese Drucke liegen höher als die bisher behandelten. Es wurden folgende Werte beobachtet. Die Einstellung der Gleichgewichte nahm sehr lange Zeit

in Anspruch. Sie sind teils bei steigender, teils bei fallender Temperatur bestimmt worden.

Temperatur ° C	Druck mm	Temperatur ° C	Druck mm	Beobachter
528	121	560	308	V. Falcke
535	129	568	418	
551	169	581	440	
	185		699	
	starke Schwankungen			

Gasanalysen sind nicht ausgeführt, es läßt sich aber aus diesen Druckwerten und aus den Beobachtungsdaten für das System I die Zusammensetzung der Gasphase berechnen. Da wir in beiden Systemen die gleiche Kohlenstoffmodifikation haben, so ist

$$P_I = \zeta \frac{1 + \eta_I}{\eta_I^2}; \quad P_{IV} = \zeta \frac{1 + \eta_{IV}}{\eta_{IV}^2}.$$

Durch Division folgt

$$\frac{P_I}{P_{IV}} = \frac{(1 + \eta_I) \cdot \eta_{IV}^2}{(1 + \eta_{IV}) \cdot \eta_I^2} \cdot \frac{1 - x_{IV}}{1 - x_I} \cdot \frac{x_I^2}{x_{IV}^2}.$$

Setzen wir für x_I , P_I und P_{IV} die bei 581° gefundenen Zahlenwerte 0.54⁵, 231, 699 ein, so folgt

$$\frac{1 - x_{IV}}{x_{IV}^2} = \frac{231 \cdot 0.46}{699 \cdot 0.54^2} = 0.5213$$

$$x_{IV} = 0.426, \text{ also } 42.6\% \text{ CO, } 57.4\% \text{ CO}_2.$$

Baur und Glässner fanden bei der Interpolation ihrer Beobachtungen bei der gleichen Temperatur 41.9% CO, 58.1% CO₂.

Danach ist es wohl als zulässig zu betrachten, wenn man innerhalb des von uns untersuchten Temperaturintervalles die Zahlen von Baur und Glässner benutzt.

Die vollständige graphische Darstellung unserer Beobachtungsdaten erfordert ein räumliches Modell mit den drei Koordinaten Temperatur T, Druck P und Zusammensetzung der Gasphase x. Die vier univarianten Gleichgewichte lassen sich als Raumkurven darstellen. Wir geben hier ihre Projektionen in die drei Koordinatenebenen wieder (s. Fig. 2 u. 3, S. 1715).

Daraus läßt sich sofort ersehen, daß die beiden Kurven II) Graphit, Eisen, Eisenoxydul, Gas und III) Zementit, Eisenoxydul, amorphe Kohle, Gas tatsächlich von einander verschieden sind. Nur in der Projektion in die P, T-Ebene fallen sie fast zusammen. (Der Maßstab ist gegen die frühere Publikation vergrößert.)

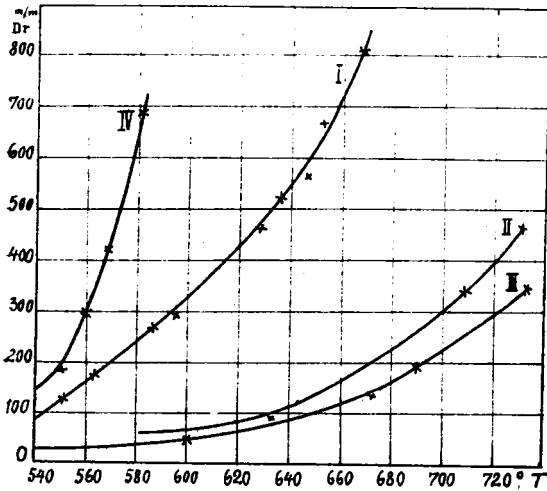


Fig. 2.

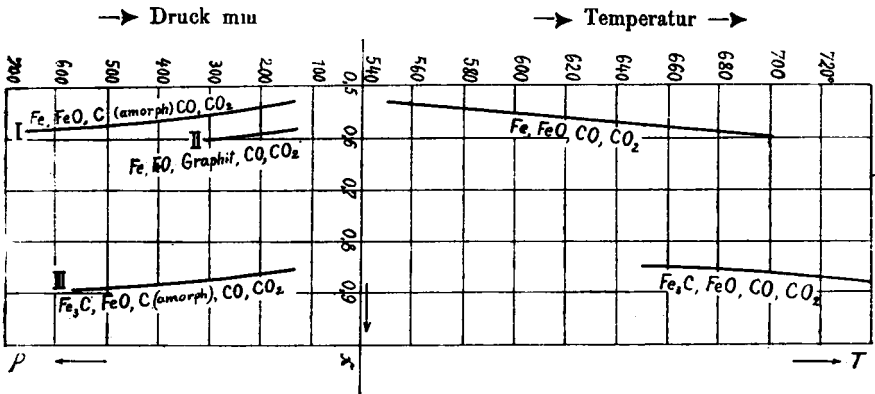


Fig. 3.

Außerdem geben unsere Untersuchungen im wesentlichen eine Bestätigung der Resultate von Baur und Glässner, wenigstens innerhalb des Temperaturintervalls 550—700°. Nur erscheint es uns zweifelhaft, ob in der Fe, FeO-Kurve ein Minimum vorhanden ist, unsere Versuche lassen ein solches nicht erkennen; wir bekommen bei allen Beobachtungen sich wiederfindendes Ansteigen der Kohlenoxydkonzentration mit steigender Temperatur und bei den Temperaturen in der Umgebung von 550° niedrigere Analysenwerte für CO als Baur und Glässner, nämlich durchgehends 53.5 statt 64. Aus

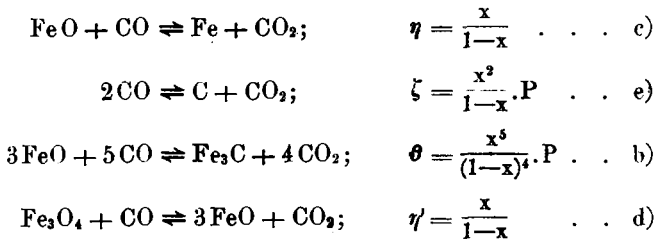
diesem Grunde fallen auch die von ihnen berechneten Temperaturen, bei denen der Gleichgewichtsdruck gleich einer Viertelatmosphäre wird, viel höher aus, als die von uns beobachteten.

Durch welche Umstände wohl der von Baur und Glässner erhaltene falsche Wert gewonnen wurde, ist natürlich schwer anzugeben. Vielleicht ist der Fehler durch die Anwesenheit von etwas Zementit verursacht worden. Bei den tieferen Temperaturen erfolgt die Einstellung der Gleichgewichte sehr langsam. Wir hatten infolge unserer Versuchsanordnung die Garantie, daß sie auch wirklich erreicht waren. Bei den höheren Temperaturen über 700° könnten übrigens ebenfalls unrichtige Werte vorliegen, da bei diesen Temperaturen sich Mischkrystalle aus Eisen und Carbid bilden, deren Zusammensetzung für die Zusammensetzung der Gasphase von ausschlaggebender Bedeutung ist. Jedenfalls müssen die Versuche unter Berücksichtigung dieses Umstandes nochmals wiederholt werden.

Die Bedingungen der Carbidbildung.

Aus unseren Beobachtungen lassen sich die Bedingungen für die Bildung und die Existenz des Eisencarbids angeben, und zwar wollen wir sie zunächst für eine konstante Temperatur hier ableiten. Wir haben eine Reihe von univarianten Gleichgewichten kennen gelernt, welche sich für eine konstante Temperatur durch je einen Punkt in der x, P -Ebene zur Darstellung bringen lassen.

Diese Punkte lassen sich als Durchschnittspunkte von Kurven, durch welche divariante Gleichgewichte dargestellt werden, betrachten. Die Gleichungen für diese divarianten Gleichgewichte haben wir bereits oben kennen gelernt. Sie lauten für:



Die geometrische Bedeutung dieser Gleichungen ist eine sehr einfache. Die Kurven c) und d) sind gerade Linien, welche der P -Achse parallel laufen. Kurve e) ist eine Parabel, welche durch den Punkt $x = 1, P = 0$, das rechte Ende der Abszissenachse hindurchgeht, ihr Scheitel hat eine negative Ordinate und die Abszisse $x = 2$, er liegt außerhalb unseres Zeichenfeldes. Diese Beziehung gilt für jede Kohlenstoffmodifikation, diese unterscheiden sich nur durch die Werte von

ζ. Ist ζ groß, so bildet der Parabelbogen einen spitzen Winkel mit der P-Achse, je mehr ζ abnimmt, um so mehr weitet sich dieser.

Die Kurve b) läuft ebenfalls durch den Punkt $x = 1, P = 0$, sie ist eine Parabel höherer Ordnung, sie vermag die Kohlenstoffparabeln außer in ihrem Eintrittspunkt, noch in einem anderen Punkte zu schneiden, welcher dem oben behandelten univarianten Gleichgewicht $\text{Fe}_3\text{C}, \text{FeO}, \text{C}(\text{amorph}), \text{Gas}$ entspricht.

Die Schnittpunktsbedingungen der Parabel e) mit der Kurve b) sowohl, wie mit der Geraden für das Gleichgewicht c) sind bereits oben gegeben worden.

Kurve b) verläuft bei den höheren Drucken ziemlich steil, aber doch mit einer kleinen Neigung gegen die P-Achse. Daher muß auch ein Schnittpunkt zwischen ihr und der Geraden c) existieren.

Dieser Punkt verdient ein besonderes Interesse, da er ein bisher noch nicht behandeltes univariantes Gleichgewicht darstellt zwischen Eisen, Eisenoxydul, Zementit und den Gasen CO und CO_2 . Es ist der experimentellen Untersuchung, wegen der sehr hohen Druckwerte, nicht zugänglich, wohl aber der Berechnung.

Die Schnittpunktsbedingung der beiden Kurven

$$\text{c) } \eta = \frac{x}{1-x} \quad \text{und} \quad \text{b) } \vartheta = \frac{x^5}{(1-x)^4} \cdot P$$

ist die folgende:

$$x = \frac{\eta}{1+\eta}; \quad P = \frac{\vartheta \cdot (1+\eta)}{\eta^5}$$

Wir wollen die Gleichgewichtsdrucke für die Temperaturen 650° und 700° bestimmen.

Für 650° ist $x = 0.58, \vartheta_{650} = 83240$.

Für 700° ist $x = 0.60, \vartheta_{700} = 384000$.

Die Werte für ϑ sind aus den Beobachtungsdaten des Systemes III berechnet worden, nach der Formel

$$\vartheta = \frac{x^5}{(1-x)^4} P;$$

Für 650° war $P = 95 \text{ mm}; x = 0.85,$

Für 700° war $P = 220 \text{ mm}; x = 0.87.$

Für die Gleichgewichtsdrucke des Systems $\text{Fe}_3\text{C}, \text{Fe}, \text{FeO}, \text{Gas}$ folgt nun

$P_{650} = 39640 \text{ mm} = 51.92 \text{ Atm.}; P_{700} = 126400 \text{ mm} = 166.3 \text{ Atm.}$

Die Berechnung dieser hohen Drucke ist keine müßige Spielerei, sie vermittelt uns die Kenntnis einer Größe, welche von großer praktischer Bedeutung ist. Sie ermöglicht es, die Bedingungen anzugeben, unter denen metallisches Eisen durch Kohlenoxyd zementiert wird.

Der eben berechnete Gleichgewichtspunkt ist nicht nur Schnittpunkt für die Kurve der divarianten Systeme Fe, FeO, CO, CO₂ und Fe₃C, FeO, CO, CO₂. Da in ihm drei feste Phasen mit dem Gas im Gleichgewicht sind, muß auch die Kurve für die dritte mögliche Kombination Fe₃C, Fe, CO, CO₂ durch ihn hindurchführen. Es besteht in dem Punkte auch das Gleichgewicht



und wird der Berechnung zugänglich. Auch dieses Gleichgewicht ist divariant, denn es sind drei Gleichgewichtskomponenten (C, Fe, O) vorhanden und drei Phasen.

Die Gleichgewichtskurve ist ebenso wie die Kurve für den Kohlenstoff eine Parabel und hat die Gleichung

$$\mu = \frac{x^2}{1-x} \cdot P.$$

Die Konstante μ ist mit den beiden anderen Konstanten η und ϑ durch eine einfache Beziehung verknüpft. Es gelten die beiden Schnittpunktsbeziehungen

$$P = \mu \cdot \frac{1+\eta}{\eta^2} \quad \text{und} \quad P = \vartheta \cdot \frac{1+\eta}{\eta^5},$$

aus ihnen folgt:

$$\mu = \frac{\vartheta}{\eta^3}.$$

Es ist für 650° $\vartheta = 83240$; $\eta = 1.381$,

für 700° $\vartheta = 384000$; $\eta = 1.500$,

also $\mu_{650} = 31600$; $\mu_{700} = 113800$.

Aus diesen Daten und der Gleichung

$$\mu = \frac{x^2}{1-x} \cdot P$$

läßt sich die Zusammensetzung des Gases berechnen, welches bei einem bestimmten Drucke mit Eisen und Zementit im Gleichgewicht steht. Bei Atmosphärendruck würde sein:

$$x_{650} = 0.96 \quad \text{und} \quad x_{700} = 0.99.$$

Es ist also Zementation des metallischen Eisens nur mit solchen Gemischen von Kohlenmonoxyd und -dioxyd möglich, welche mehr als 96 bzw. 99 % von dem Monoxyd enthalten. Eisenoxydul kann auch noch bei niedrigeren CO-Konzentrationen in das Carbid übergeführt werden.

Die experimentelle Prüfung dieser Ableitung ist sehr schwierig, weil gewöhnlich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine Mischung von Eisen und Zementit Oxydationsreaktionen eintreten. Auf Grund der früheren Arbeiten haben wir nun versucht, diese Unannehmlichkeit zu umgehen, indem wir ein sorgfältig im Wasserstoff-

strom reduziertes Gemisch von Zementit und Eisen (weißes Roheisen¹⁾ mit 4 % C) mit Kohlenoxyd von Drucken, welche unter den Gleichgewichtsdrucken des Systems III liegen, erhitzten. Es ergaben sich tatsächlich sehr hohe Kohlenoxydkonzentrationen. Es wurden folgende Werte beobachtet (Falcke):

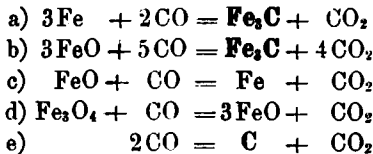
Temp.	Druck mm	Analyse	
		% CO	% CO ₂
560°	31.5	ca. 100	—
712°	51.2	95.4	5.6
730°	102	96.2	3.8

Die bei den hohen Temperaturen gefundenen Werte sind niedriger als die oben berechneten. Bei den kleinen, zur Analyse gelangenden Gasmengen und der geringen Absorption kann aber leicht ein Fehler bei der Ablesung untergelaufen sein. Jedenfalls zeigen sich auch hier sehr große Kohlenoxyd-Konzentrationen, wie sie die Berechnung ergibt.

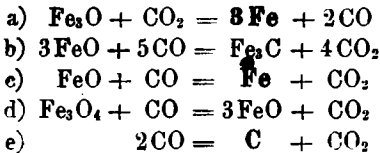
Außer dem univarianten Gleichgewicht Fe₃C, Fe, FeO, Gase würde sich ein weiteres Fe₃C, Fe, Fe₃O₄ rechnerisch ermitteln lassen. Die Drucke liegen noch höher, und die Berechnung erfolgt ganz genau so, wie die eben durchgeführte. Da sie keine praktische Bedeutung besitzen, wollen wir sie im folgenden nicht weiter berücksichtigen.

Die fünf Kurven der divarianten Gleichgewichte teilen die x. P-Ebene in neun Felder, in denen sich die folgenden Reaktionen abspielen (vergl. hierzu Fig. 4, S. 1720).

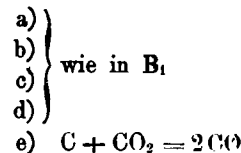
Feld A.



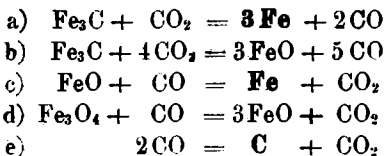
Feld B₁.



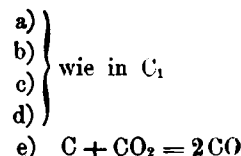
Feld B₂.



Feld C₁.



Feld C₂.



¹⁾ Dieses Präparat verdanken wir Hru. Dr. Görens-Aachen.

Feld D₁.

- a) $\text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2 = 3\text{Fe} + 2\text{CO}$
- b) $\text{Fe}_3\text{C} + 4\text{CO}_2 = 3\text{FeO} + 5\text{CO}$
- c) $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$
- d) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$
- e) $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$

Feld D₂.

- a) } wie in D₁
- b) }
- c) }
- d) }
- e) $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$.

Feld E₁.

- a) $\text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2 = 3\text{Fe} + 2\text{CO}$
- b) $\text{Fe}_3\text{C} + 4\text{CO}_2 = 3\text{FeO} + 5\text{CO}$
- c) $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$
- d) $3\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$
- e) $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$

Feld E₂.

- a) } wie in E₁
- b) }
- c) }
- d) }
- e) $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$.

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß in Gegenwart der Gase im Felde A nur Zementit und Kohle, in den Feldern B₁ und C₁ nur Eisen und Kohle, im Felde D₁ nur Oxydul neben Kohle, im Felde E₁ nur Eisenoxyduloxyd neben Kohlenstoff stabil ist. In den Feldern B₂, C₂, D₂ und E₂ verschwindet auch der Kohlenstoff.

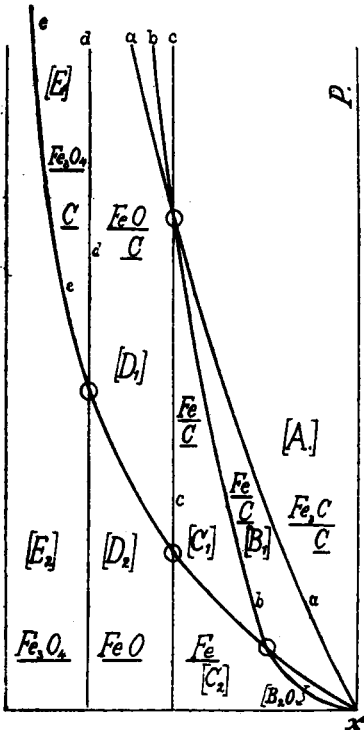
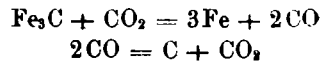


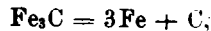
Fig. 4.

das Gas dient nur als Kohlenstoffüberträger, eine dauernde Änderung erleidet es nicht. Der Zementit wird durch das Gas zu Oxydul oxydiert, dieses durch das gleiche Gas zu Eisen reduziert.

Besonders möchten wir noch auf das Verhalten des Zementits innerhalb der Felder B und C aufmerksam machen. Die Bildung des an und für sich recht beständigen Zementites kann zwar innerhalb des Feldes B vor sich gehen, er befindet sich aber dort im metastabilen Zustande. Aus der Kombination der beiden dort geltenden Gleichungen



ergibt sich als einziges Resultat der Zerfall des Zementits,



Der Einfluß der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen ist dabei noch nicht berücksichtigt worden. Würde man die Parabeln für die verschiedenen Kohlenstoffformen ebenfalls in das Diagramm einzeichnen, so würde dieses in noch mehr Teile zerfallen. Wir wollen zunächst nur die amorphe Form und den Graphit betrachten; es interessiert uns vor allen Dingen die Frage, unter welchen Umständen sich beim Zerfall des Zementits, welchen wir soeben behandelt haben, die eine oder die andere Kohlenstoffform bildet.

Ein Blick auf das Diagramm (Fig. 5) zeigt sofort, daß amorphe Kohle nur im Felde B_1 und C_1 sich bilden kann, Graphit dagegen auch noch bei niedrigeren Gasdrucken innerhalb der Felder B_1' und C_1' .

Von Interesse würde es sein, die Lage der Parabel für den Diamanten zu kennen. Die Versuche von Schenck und Heller geben über die Größe des Konstanten ζ noch keine Auskunft. Die Kurve des Systems Fe, FeO, Diamant, Gas fällt nämlich nahe mit unserer jetzt erhaltenen Kurve des Systems Fe, FeO, amorpher Kohlenstoff, Gas zusammen, so daß wohl die Annahme von Baur¹⁾ und von Smits²⁾ zu Recht besteht, daß der labile Diamant während des Versuches eine partielle Umwandlung in amorphe Kohle erfahren hat.

Bezüglich der Lage der Diamantparabel können zwei Fälle eintreten. Sie kann rechts von der Zementitparabel liegen, dann ist alle Mühe vergeblich, oder sie liegt links von der letzteren; so besteht wenigstens in der Theorie die Möglichkeit, bei geeigneten hohen Drucken durch Zerfall von Zementit den Kohlenstoff in der Form des Diamanten zu erhalten. Vielleicht sind die hohen Drucke, welche Moissan bei seiner Darstellung der Diamanten als wirksam erkannte.

Isotherme für 650°.

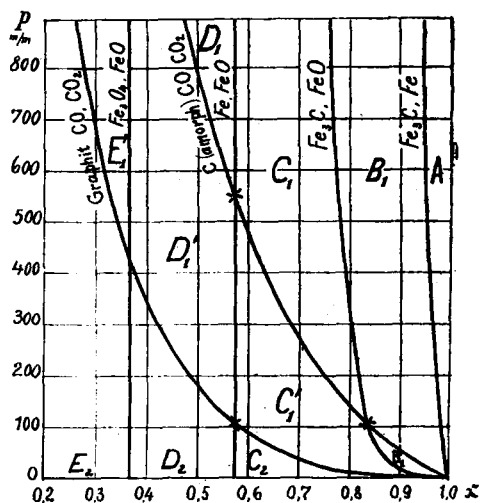


Fig. 5.

¹⁾ Ztschr. für Elektrochem. 12, 122 [1906].

²⁾ Diese Berichte 88, 4027 [1905].

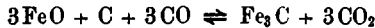
gerade deshalb günstig, weil sie eine starke Kompression der Gase im Innern des Eisenregulus bedingen. (Kohlenoxyd kann in einem Gußstück, wie die Erfahrungen der Gießereitechnik zeigen, sehr leicht auftreten.) Indes ist das nur eine Möglichkeit, sich die Wirkung der hohen Drucke bei den Versuchen Moissans zu erklären.

Die Bildungswärme des Zementits.

Aus unseren Beobachtungen läßt sich mit Hilfe der bekannten van t' Hoff'schen Beziehung aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten die Bildungswärme des Zementits ermitteln. Es ist das nicht unwichtig, da in der Literatur divergierende Ansichten darüber bestehen, ob der Zementit eine endothermische oder exothermische Verbindung ist. Z. B. tritt Benedicks¹⁾ in der jüngsten Zeit für die erstere Auffassung ein, während E. D. Campbell²⁾ auf Grund sorgfältiger calorimetrischer Messungen zu der Überzeugung gelangt ist, daß es sich um eine exothermische Verbindung handelt. Zwar stützt sich Benedicks bei seiner Behauptung unter anderem auch auf die Campbellschen Versuche, es liegt da aber ein Mißverständnis vor, denn aus der Abhandlung Campbells geht klar und deutlich hervor, daß das Zementit exothermisch ist. Der Irrtum von Benedicks ist, wie es scheint, dadurch veranlaßt, daß er einen vor den Zahlen stehenden Strich, welcher einem Kolon entspricht, für ein Minuszeichen gehalten hat.

Unsere Berechnung führt nun zu einer Bestätigung der Campbellschen Resultate.

Das univariante Gleichgewicht des Systems III läßt sich, wenn wir [die beiden gleichzeitig bestehenden divarianten Gleichgewichte zusammenfassen, durch das Symbol



zum Ausdruck bringen.

Die Gleichgewichtskonstante für das vierphasige System ist danach

$$K = \frac{\rho}{\xi} = \left(\frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2}} \right)^3$$

Für 650° (F = 923) ist $C_{\text{CO}} = 0.85$, $C_{\text{CO}_2} = 0.15$.

» 700° (F = 973) » $C_{\text{CO}} = 0.87$, $C_{\text{CO}_2} = 0.13$.

Setzen wir diese Zahlen in die van t' Hoff'sche Gleichung

$$\log K_2 - \log K_1 = -\frac{q}{1.98} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\} \frac{1}{2.3026}$$

ein, so folgt

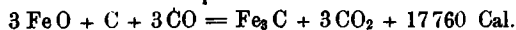
$$3 \log \frac{0.87 \cdot 0.15}{0.13 \cdot 0.85} = -q \cdot \frac{50}{1.98 \cdot 2.3026 \cdot 973.923}$$

¹⁾ Benedicks, Metallurgie 3, Heft 12—14 [1906].

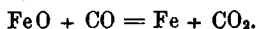
²⁾ E. D. Campbell, The Journal of the Iron and Steel Institute 59, 217 [1901]

Hieraus ergibt sich

$$-q = 17760 \text{ Cal.}$$



In analoger Weise ergibt sich die Wärmetönung für die Reaktion



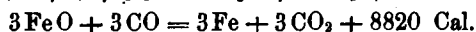
Das Gleichgewicht ist durch folgende Werte charakterisiert:

$$650^\circ, T = 923, \mu = \frac{0.58}{0.42}; \quad 700^\circ, T = 973, \mu = \frac{0.50}{0.40}.$$

Es folgt

$$-q = \frac{1.98 \cdot 2.3026 \cdot 923 \cdot 973}{50} \log \frac{0.60 \cdot 0.42}{0.40 \cdot 0.58} = 2940 \text{ Cal.}$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen

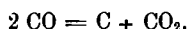


folgt



Es wird also bei der Bildung von Eisencarbid Wärme frei, der Zementit ist eine exothermische Verbindung. Campbell fand auf calorimetrischem Wege für die Bildungswärme 8494 Cal. bei Zimmertemperatur.

Aus unseren Gleichgewichtskonstanten läßt sich noch eine Reihe weiterer Reaktionswärmen ableiten; es würde indes zu weit führen, wenn wir alle diese Rechnungen hier mitteilen wollten. Wir führen nur noch ein Resultat an, dessen Grad der Übereinstimmung mit den calorimetrisch ermittelten Daten einen Maßstab für die Genauigkeit unserer Beobachtungen bietet. Es ist das die Wärmetönung der Reaktion



Aus den Beobachtungsdaten am System III:

$$t = 650^\circ, T = 923^\circ, P = 95 \text{ mm}, x = 0.85, 1-x = 0.15,$$

$$t = 700^\circ, T = 973^\circ, P = 220 \text{ mm}, x = 0.87, 1-x = 0.13,$$

und aus der Gleichung

$$\zeta = \frac{x^2}{1-x} \cdot P \text{ folgt}$$

$$\zeta_{650} = 457.5 \cdot \frac{273}{923}; \quad \zeta_{700} = 1280 \cdot \frac{273}{973}.$$

Führen wir diese Werte in die van t' Hoff'sche Gleichung ein, so folgt

$$-q = \frac{1.98 \cdot 2.3026 \cdot 923 \cdot 973}{50} \log \frac{1280 \cdot 923}{973 \cdot 457.5} = 34730 \text{ Cal.}$$

Der calorimetrische Wert Berthelots für die gleiche Reaktion beträgt 39000 Cal.

Der Einfluß eines Mangangehaltes auf die Zementitgleichgewichte.

Es läßt sich theoretisch voraussagen¹⁾, daß bei allen Metallen, welche weniger edel sind als das Eisen, die Schnittpunkte der Kurve des Systems Me, MeO, CO, CO_2 mit der Kohlenstoffparabel bei tieferen Drucken liegen. Das Gleiche gilt natürlich auch für die Carbide. Wir dürfen also erwarten, daß wir beim Mangan, welches sehr viel weniger edel ist als Eisen, sehr kleinen Gleichgewichtsdrucken begegnen. Durch die Versuche Hellers ist dieser theoretische Schluß bestätigt worden: die Drucke waren so klein, daß man sie überhaupt nicht beobachten kann.

Nun bildet das Mangancarbid mit Zementit völlig homogene Mischkristalle, und es war von Interesse, zu beobachten, wie die Erniedrigung der Gleichgewichtsdrucke von dem Mangangehalt der Legierung abhängig ist.

Die Versuche wurden angestellt mit manganhaltigen Roheisenarten der Friedrichshütte zu Neunkirchen im Siegerland, die wir der Güte des Hrn. Dr. Heusler in Dillenburg und einigen anderen Proben aus den Kruppschen Werken, welche wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. van Rey en in Neuwied verdanken. Die Präparate werden sehr fein gepulvert und in unserem Beobachtungsapparat mit Kohlenoxyd behandelt. Die Absorption des Gases erfolgte außerordentlich schnell und machte bei den in der Tabelle angegebenen Drucken Halt. Das Verhältnis von Eisen zu Mangan in den verschiedenen Phasen wurde durch die Analyse ermittelt.

Nr. der Präparate	Prozentgehalt		Herkunft
	Mn	Fe	
I.	0.95	96.9	Friedrichshütte (Siegerland)
II.	1.95	94.6	Hermannshütte
III.	2.90	94.3	Johanneshütte
IV.	4.01	93.0	Friedrichshütte
V.	6.38	92.3	„

Die Präparate II und III enthielten etwas Silicium und Schwefel, die bei den Siegerländer Präparaten fehlten. Aus diesem Grunde nehmen die Proben II und III eine etwas andere Stellung ein als die übrigen.

Vor der Ablesung der Drucke, welche wieder nicht nur bei Absorption des Gases, sondern auch bei der Entwicklung aus den festen

¹⁾ Vergl. hierzu Schenck, Über den Hochofenprozeß, Ztschr. f. angew. Chem. 17, Heft 31, S. 8 [1904].

Phasen beobachtet wurden, sind die Präparate oftmals mit Kohlenoxyd behandelt worden, um genügende Mengen von Oxydul und amorphem Kohlenstoff zu bilden. Die Ergebnisse sind die folgenden. Zum Vergleich sind die Druckwerte für den reinen Eisenzementit noch einmal mit aufgeführt.

Zementit, rein		Präparat I		Präparat II		Präparat III		Präparat IV		Präparat V	
Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm	Temp. °	Druck mm
634	83	629	28	—	—	—	—	—	—	—	—
672	131	679	41	—	—	—	—	—	—	—	—
691	195	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
722	298	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
734	341	730	86	—	—	—	—	—	—	—	—
774	562	751	101	—	—	—	—	—	—	—	—
779	657	—	—	807	18	—	—	—	—	—	—
—	—	820	180	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	849	217	—	—	850	23	853	17	—	—
—	—	880	349	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	900	396	912	57	—	—	911	28	943	15
—	—	938	607	—	—	951	50	965	46	956	20
—	—	959	802	—	—	—	—	—	—	981	20
—	—	—	—	1070	236	1063	142	1010	74	1031	34
—	—	—	—	—	—	—	—	1088	162	1086	62
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1093	68
—	—	—	—	—	—	—	—	1103	170	1110	96

Der Einfluß des gelösten Mangans ist danach ein ganz gewaltiger.

236. J. Houben und H. Pohl: Über Carbithiosäuren. III. Die geschwefelte Propion-, Butter-, Isobaldrian- und Isocapronsäure.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1907.)

Die allgemeine Methode zur Synthese von Carbithiosäuren mittels Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Organomagnesiumverbindungen¹⁾ sei im folgenden durch einige neue Beispiele aus der aliphatischen Reihe erläutert. Wir kennen danach nunmehr die einfachsten Vertreter der erstgenannten Körperklasse in analysenreinem Zustande, es ist und wohl nicht zu bezweifeln, daß man bei weiterer Anwendung

¹⁾ Houben und Kesselkaul, diese Berichte **35**, 3696 [1902]. Houben und Pohl, diese Berichte **39**, 3219 [1906] und diese Berichte **40**, 1303 [1907].