

**11. Otto Ruff und Ewald Gersten:
Über das Triferro-carbid (Zementit) Fe_3C .**

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1911.)

In einer Arbeit über das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen¹⁾ wies Otto Ruff darauf hin, daß eine einwandfreie direkte Bestimmung der thermischen Größen des reinen Eisencarbids Fe_3C eine der wichtigsten Aufgaben für die Chemie der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen sein müßte. Die Diskussion des von ihm aufgestellten Zustandsdiagramms führte zu dem Schluß, daß die Carbide des Eisens noch über 700° hinaus endotherme Verbindungen sein dürften; denn es genüge, ein Eisen, welches das Triferrocarbid in fester Lösung enthielt, längere Zeit auf etwa 700° zu halten, um einen vollständigen Zerfall des in ihm gelösten Carbids in γ -Eisen und Graphit herbeizuführen; hinzu komme noch, daß auch die Bildung des α -Eisens aus dem γ -Eisen eine ganz erhebliche Wärmeentwicklung zur Folge habe.

Diesen Ableitungen widersprachen experimentelle Untersuchungen von Campbell²⁾, der die molekulare Bildungswärme eines, wenn auch nicht ganz reinen Eisencarbids zu $+8494$ Cal. bei Zimmertemperatur bestimmt hatte.

Campbell war dabei so vorgegangen, daß er die Wärmetönung ermittelte, die bei der Lösung von Eisencarbid in schwach salzsaurer Kupferchlorid-Lösung³⁾ auftrat. Das von Campbell benutzte Carbid enthielt 6.625–6.646% C, 93.255% Fe und 0.026% P (theor. 6.67% C, 93.33% Fe).

Unterstützt wurde das Ergebnis der calorimetrischen Messungen Campbells⁴⁾ durch Berechnungen von Schenk, Semiller und Falcke⁵⁾, die aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten des als univariant angenommenen Systems



die Bildungswärme des Eisencarbids zu $+8940$ Cal. berechnet hatten.

¹⁾ Otto Ruff, Über das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Metallurgie 8, Heft 15 u. 16, S. 4.

²⁾ E. D. Campbell, Über reines Eisencarbid, Am. 18, 836–847; C. 1897, I, 157.

³⁾ Die Bedenken Jeriomins (Z. El. Ch. 17, 94), daß bei diesem Verfahren infolge Bildung von Kohlenwasserstoffen falsche Werte erhalten werden, finden wir völlig berechtigt.

⁴⁾ Campbell, The Journ. of the Iron and Steel Ind. 59, 217 [1901].

⁵⁾ Schenk, Semiller und Falcke, B. 40 1722 [1907].

Gegen die Berechnungen von Schenk, Semiller und Falcke wurden von S. Hilpert und J. Beyer¹⁾ berechnete Einwendungen gemacht, welchen zufolge die Möglichkeit, daß hier doch ein bivalentes System vorliege, infolge Fehlens von genaueren Angaben über die chemische Untersuchung des Materials nicht ausgeschlossen erscheint.

Um diese Widersprüche in den verschiedenen Beobachtungen und Berechnungen beseitigen zu helfen, haben wir eine neue Untersuchung des Eisencarbids unternommen, deren Ergebnis wir in vorliegender Arbeit im einzelnen weiter unten mitteilen; doch mag hier schon vorausgeschickt werden, daß es sich mit den Erwartungen von Otto Ruff in Übereinstimmung befindet. Das Triferrocarbidgebiet erwies sich als endotherm mit einer Bildungswärme von -15.1 Cal.

Triferro-carbid (Fe_3C).

Darstellung. Bei der Bereitung des Triferrocarbids wurde einer Methode der Vorzug gegeben, die Werkmeister²⁾ als die günstigste mit einer Ausbeute von ca. 48% der Schmelze an Carbidgebiet bezeichnet hat, und die dadurch gekennzeichnet ist, daß die an Kohlenstoff gesättigte Eisenschmelze im Gasofen auf intensive Weißglut gebracht, dann aus dem Ofen gehoben und auf eine große Eisenplatte ausgegossen wird, wobei sie sich rasch auf Dunkelrotglut abkühlt, um dann nur langsam weiter zu erkalten. Die Abkühlung des Schmelzflusses erfolgt bei Berührung mit der kalten Platte so rasch, daß der größte Teil des in der Schmelze enthaltenen Carbidgebietes vor dem Zerfall bewahrt bleibt und als solches, zum Teil in Kristallen von erheblicher Größe, erhalten wird.

Das verwendete Roheisen, das uns von Hrn. Prof. Goerens, Aachen in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt war, hatte folgende Zusammensetzung:

C 4.13	Mn 0.15
Si 0.074	P 0.20
S 0.006	Cu 0.005

Von diesem Roheisen wurden 1000 g mit 100 g gepulverter Bogenlampen-Kohle gemischt, in einen großen hessischen Tiegel gebracht und oben mit einer Schicht aus gepulverter Kohle bedeckt. Der Tiegel wurde in einem Röhler-Ofen auf hellste Weißglut gebracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde der Tiegel aus dem Ofen gehoben und die

¹⁾ S. Hilpert und J. Beyer, Über Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul, B. 44, 1618 [1911].

²⁾ Werkmeister, Dissertation: Über die Bildung und den Zerfall von Eisencarbidgebiet und die gasförmigen Produkte der Einwirkung von Mineralsäuren. Karlsruhe 1910.

Schmelze auf eine große Eisenplatte gegossen, die auf dem kalten Steinfußboden lag. Die erkaltete Schmelze bestand aus mehreren dünnen Platten und einigen rundlichen, taubeneigroßen Stücken, die zusammen nach Reinigung von anhaftender Oxyd- und Schmutzschicht 720 g wogen. Eine zweite, in gleicher Weise behandelte Probe von 1000 g Roheisen lieferte 760 g gereinigte Schmelze. Beide Schmelzen wurden nun möglichst zerkleinert und in bedeckten großen Filterstutzen von 10 l Inhalt mit ca. 5 l *n*-Essigsäure 4 Wochen lang behandelt. Es wurde täglich mehrmals umgerührt und die Säure nach Bedarf erneuert. Dann wurde das Material im Stahlmörser möglichst zerkleinert und erneut einer mehrwöchentlichen Behandlung mit $\frac{1}{2}$ -Salzsäure unterworfen. Zur Reinigung des ziemlich fein gepulverten Rückstandes wurde in einer Probe versucht, den noch beigemengten Kohlenstoff durch Ausschütteln mit Acetylentetrabromid zu entfernen. Schneller und weitaus besser aber führte mehrfaches Schlämmen mit Wasser zum Ziele. Die Probe wurde sorgfältig mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Gesamtkohlenstoff-Bestimmung des Materials ergab 6.67% und 6.77% C, im Mittel also 6.72% C (Theorie 6.67% C). Eine Bestimmung des Graphitgehaltes ließ nicht eine Spur von Graphit erkennen.

Nachdem so festgestellt war, daß auf diesem Wege ein reines Eisencarbid, reiner als es bisher dargestellt worden war, gewonnen werden konnte, wurde eine größere Menge des weitmöglichst gepulverten Eisens zu reinem Eisencarbid verarbeitet. Die Analysen bestätigten die Reinheit des Präparates. Die Verbrennung mit Chromsäure-Schwefelsäure im Corleis-Kolben ergab:

6.676, 6.69, 6.70% C, im Mittel also 6.689% C (theor. 6.67% C).

Zwei Eisenbestimmungen, gewichtsanalytisch als Fe_2O_3 , ergaben: 93.25, 93.30% Fe, im Mittel 93.275% Fe (theor. 93.33% Fe).

Eigenschaften. Das so gewonnene Eisencarbid zeigte ein dunkelgraues, in einzelnen Proben auch bronzefarbenes Aussehen und bestand zum größten Teil aus Bruchstücken sphärolithischer Aggregate, deren nadlige Einzelkristalle rhombisch oder triklin sein dürften (Groth, Chemische Kristallographie I, 756 [1906]); sie waren sehr spröde und ließen sich mit einigem Druck schon auf der Hand zerreiben. Die größten Bruchstücke hatten einen Durchmesser von ungefähr 1.5—2.5 mm und wurden zur Härtebestimmung benutzt. Durch Ritzversuche mit der mineralogischen Härteskala wurde ermittelt, daß Härte III (Calcit) noch ganz schwach von dem Carbid geritzt wurde, während die nächste Härtenummer das Carbid schon erheblich angriff. Die Härte des Carbids liegt danach etwas über 3 und dürfte etwa 3.2—3.3 betragen. Es ist demnach zweifellos nicht die Härte des Carbids selbst, welche die Härte raschgeköhlten Stahls bedingt, sondern diejenige seiner festen

Lösung in γ -Eisen, wie sie uns in den »Mischkrystallen« begegnet.

Das spezifische Gewicht des Triferrocarbids wird von Moissan¹⁾ bei 16° zu 7.07 angegeben, während Werkmeister an einem Carbid mit 92.62 % Fe den Wert 7.17 bei 15° gefunden hat. Mit dem vorliegenden reineren Triferrocarbid wurden 4 Dichtebestimmungen im Pyknometer ausgeführt. Sie ergaben die Werte:

7.404, 7.288, 7.399, 7.396, im Mittel 7.396 bei 21°.

Es berechnet sich hieraus das Molekularvolumen des Triferrocarbids zu $\frac{180}{7.396} = 24.34$.

Setzt man das spezifische Gewicht des reinen Eisens = 7.88 und das Atomvolumen von 3Fe entsprechend = $168 : 7.88 = 21.32$, das spezifische Gewicht des Graphitkohlenstoffes = 1.84 und dessen Atomvolumen = $12 : 1.84 = 6.52$, so erhält man als Summe der Atomvolumina von 3Fe + C den Wert 27.84 und ersieht daraus, daß die Bildung des Carbids aus Graphit und Eisen mit einer molekularen Kontraktion von 3.5 Einheiten verbunden ist.

Die Bildungswärme. Um unabhängig von anderen Werten die Bildungswärme des Triferrocarbids festlegen zu können, bemühten wir uns erst um die Bestimmung der Verbrennungswärme dieses Carbids in Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Eisenoxyduloxyd, ermittelten dann die bis dahin anscheinend noch nicht direkt bestimmte Verbrennungswärme von reinem Eisen zu Eisenoxyduloxyd und brachten diese ebenso wie die bekannte Verbrennungswärme des graphitischen Kohlenstoffes zu Kohlendioxyd von derjenigen des Triferrocarbids in Abzug. Daß unser Verfahren Vertrauen verdient, zeigt ein Vergleich der Werte, welche wir für die Verbrennungswärme des Eisens zu Eisenoxyduloxyd bzw. die Bildungswärme des Eisenoxyduloxyds gefunden haben, mit den von Berthelot auf ganz anderem Wege für dieselbe Größe ermittelten Zahlen. Die beiden Zahlen stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit einander überein. Berthelot²⁾ war von der Lösungswärme des Eisenoxyduloxyds in verdünnter Salzsäure ausgegangen und errechnete mit ihrer Hilfe und mit Hilfe der von ihm zuvor ermittelten Bildungswärmen von gelöstem Ferrochlorid und Ferrichlorid, sowie von hydratischem Oxydul und Oxyd schließlich die Bildungswärme des Eisenoxyduloxyds.

¹⁾ Moissan, C. r. 124, 721.

²⁾ Berthelot, Thermochemie II, 284; A. ch. [5] 23, 118 [1881].

Die Verbrennungswärme des Triferrocarbids wurde in einer emaillierten Bërthelot-Bombe in Sauerstoff von 25 Atmosphären Druck ausgeführt. Die Substanz befand sich in einem kleinen Quarztiegel, der sich bei diesen Verbrennungen ausgezeichnet bewährte und vermittels zweier Ösen an den Zuleitungsdrähten des Bombendeckels aufgehängt war.

Die Zündung wurde durch einen unmittelbar über der Substanz befestigten, spiralförmig gewickelten, dünnen, reinen Eisendraht herbeigeführt, dessen Verbrennungswärme wir mit 1601 cal. pro g in unsere Rechnungen eingesetzt haben — ein Wert, den auch Berthelot¹⁾ und Stohmann²⁾ benutzten und der wohl als richtig bezeichnet werden darf. Die Bestimmung des Wasserwertes des genannten Apparates wurde mit reinsten, sublimierter, scharf getrockneter Benzoesäure vorgenommen. Bei der Berechnung wurden die neuesten, von E. Fischer und Wrede³⁾ mitgeteilten Werte der Verbrennungswärme von Benzoesäure, auf den luftleeren Raum reduziert, benutzt. Danach entwickelt 1 g Benzoesäure im Vakuum bei vollständiger Verbrennung 6.325 Cal. Die nachstehend angegebenen Gewichte sind deshalb bei der Berechnung auf den luftleeren Raum reduziert. Wir fanden für den Wasserwert des Calorimeters aus den beiden folgenden Bestimmungen im Mittel 395.2 g Wasser.

1. 0.5159 g Benzoesäure entsprechend 3263 cal., Zünddraht 0.0282 g = 45.1 cal., Wasser 1710 g, Temperaturerhöhung 1.571°, Wasserwert = 395.7 g.

2. 0.7830 g Benzoesäure entsprechend 4932 cal., Zünddraht 0.0287 g = 45.9 cal., Wasser 1714 g, Temperaturerhöhung 2.370°, Wasserwert = 394.8 g.

Unter Benutzung dieses Wasserwertes ergaben 4 vorläufige Verbrennungen von Eisencarbid als mittleren Wert 2019.8 g cal. pro 1 g Fe₃C.

Die Analyse der Verbrennungsprodukte zeigte aber, daß die Verbrennung des Carbids hierbei nicht vollständig zu Eisenoxyduloxyd, vielmehr zu einem Gemisch von Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd führte, dessen Zusammensetzung von Fall zu Fall verschieden war. Die gefundene Wärmetönung war also um denjenigen Betrag zu klein, der bei der Umwandlung des vorhandenen Eisenoxyduls in Eisenoxyduloxyd aufgetreten wäre. Sie mußte um diesen Betrag auf Grund der Analyse nachträglich noch korrigiert werden. Wir hatten kein

¹⁾ Berthelot, A. ch. [5] 22, 173 [1891]; 23, 507 [1891].

²⁾ F. Stohmann, J. pr. [2] 39, 503 [1889].

³⁾ E. Fischer und F. Wrede, Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1908, 129—146; C. 1908, I, 932.

⁴⁾ Wrede, Ph. Ch. 75, 81—94; C. 1911, I, 294.

Bedenken, bei der Berechnung der Größe dieser Korrektur die von Berthelot und Le Chatelier ermittelte Verbrennungswärme des Eisenoxyduls zu Eisenoxyduloxyd entsprechend der Gleichung:



zu benutzen, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß das Eisenoxydul unter den von Le Chatelier¹⁾ gewählten Bedingungen, d. h. in Mischung mit Holzkohlepulver, sich vollständig zu Eisenoxyduloxyd verbrennen läßt²⁾; zudem war auch der Betrag dieser Korrektur prozentual verhältnismäßig klein.

Die Bestimmungen wurden deshalb derart wiederholt, daß die Produkte der Verbrennung in jedem einzelnen Fall sorgfältig analysiert wurden. Aus der Analyse wurde die Menge des vorhandenen Oxyduls und der daraus sich ergebende Fehlbetrag der Wärmetönung berechnet; dieser, zu der ermittelten Verbrennungswärme hinzugezählt, ergab dann die wahre Verbrennungswärme des Eisencarbids.

Wie dies im einzelnen geschah, wird im Nachstehenden das erste Beispiel zeigen.

1. Angewandt 1.5155 g Fe_3C ; 0.0286 g Zünddraht entspr. 45.8 cal.; 1700 g Wasser; beobachtete Temperaturerhöhung: 1.474°. Hieraus ergibt sich die Verbrennungswärme x:

$$(1700 + 395.2) \cdot 1.474 - 45.8 = 1.5155 x, \quad x = 2007.5 \text{ cal. pro 1 g Fe}_3\text{C.}$$

Im Oxydationsprodukt fanden sich in ccm $\frac{1}{10}\text{-KMnO}_4$, 10.85 ccm verbraucht zur Oxydation des Fe^{++} ; 23.40 ccm zur Bestimmung des Gesamteisens.

Die Titration wurde derart durchgeführt, daß das Oxydgemisch mit starker Schwefelsäure unter Luftabschluß d. h. unter Durchleiten von CO_2 in der Siedehitze aufgelöst wurde und nach dem Erkalten im CO_2 -Strom der Oxydulgehalt bestimmt wurde. Dann wurde die Lösung mit metallischem Zink in der Siedehitze reduziert und das Gesamteisen nach dem Erkalten und Abfiltrieren des ungelösten Zinks bestimmt.

Hieraus berechnete sich das Verhältnis von Oxydulseisen zu Oxyduloxydeisen für 1 g Fe wie folgt:

Es seien x ccm $\frac{1}{10}\text{-KMnO}_4$ verbraucht für die Oxydation des Oxydulseisens und y ccm $\frac{1}{10}\text{-KMnO}_4$ für die Oxydation des Oxyduloxydeisens, dann hat man

$$x + y = 10.85 \quad x + 3y = 23.40,$$

somit $y = 6.275$ ccm und $x = 4.575$ ccm.

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

²⁾ Da es uns nicht gelungen ist, ein Eisenoxydul aus Eisenoxalat, wie es Le Chatelier benutzt hat, frei von fein verteiltem Kohlenstoff herzustellen, erscheint uns dieser Wert trotzdem nicht völlig einwandfrei bestimmt; in unserem Fall dürften die hierdurch bedingten möglichen Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Auf 1 Tl. Fe gingen somit $4.575:23.40 = 0.1955$ Tle. in FeO und 0.8045 Tle. in Fe₃O₄ über, somit von der in 1 g Eisencarbid enthaltenen Eisenmenge, d. h. $\frac{168}{180}$ g Fe, 0.1825 Teile in FeO und 0.7509 Teile in Fe₃O₄.

Nach den Ermittlungen von Le Chatelier¹⁾ und Berthelot²⁾ werden beim Übergang von $3\text{FeO} + \text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 3.25.67 cal. frei, somit auf 1 g Fe^{..} $25670:56 = 458.4$ cal.

0.1825 g Fe^{..} bedingen also beim Übergang in Oxyduloxydeisen eine Wärmeentwicklung von $0.1825 \cdot 458.4 = 83.66$ cal.

Dieser Betrag war den oben gefundenen 2007.5 cal. hinzuzuzählen, damit die volle Wärmetönung der Reaktion



für 1 g Fe₃C erhalten wurde.

Wir erhielten also als Verbrennungswärme für 1 g Fe₃C den Wert $2007.5 + 83.7 = 2091.2$ cal.

2. 1.1046 g Fe₃C, 1705 g Wasser, 0.0267 g Zünddraht = 42.75 cal. Beobachtete Temperaturerhöhung 1.060°. Verbrennungswärme x = 1976.7 cal.

Im Verbrennungsrückstand fanden sich, ausgedrückt in ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄, 5.63 ccm für FeO neben 11.79 ccm für Gesamteisen, woraus sich wie oben auf 1 g Fe₃C berechneten 0.2438 g Fe verbrannt zu FeO; 0.6896 g Fe verbrannt zu Fe₃O₄.

Die Korrektur für 0.2438 g FeO beträgt 111.8 cal., die Gesamtwärmetönung demnach $1976.7 + 111.8 = 2088.5$ cal.

Als Mittel aus diesen beiden Bestimmungen erhielten wir somit eine Verbrennungswärme von 2089.9 cal. für 1 g Fe₃C und von **375.1** Cal. für 1 Mol. Fe₃C (= 179.5).

Verbrennungswärme reinen Eisens zu Eisenoxyduloxyd.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt, einmal an einer Probe sehr reinen schwedischen Hufnagel Eisens der unten angegebenen Zusammensetzung (Versuchsreihe a) und dann an einer Probe von selbst bereitetem chemisch reinem Eisen (Versuchsreihe b).

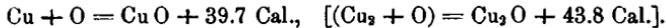
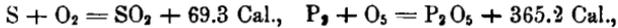
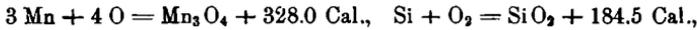
a) Das Hufnagel Eisen wurde mit einer reinen fettfreien Feile fein gefeilt; die Späne ließen sich dann ebenso wie das Carbid verbrennen. Die hierbei auftretende Verbrennungswärme mußte um die Verbrennungswärme der Verunreinigungen korrigiert werden. Der Berechnung dieser Korrektur wurden folgende Daten zugrunde gelegt:

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

²⁾ Berthelot, Thermochemie II, 284; A. ch. [5] 23, 118 [1881].

Zusammensetzung des Eisens		Verbrennungswärme pro 1 g in cal.	dieselbe nach Abzug der Verbindungswärme von Fe mit S usw. in cal. pro 1 g in Abzug kommen also für 1 g verbrannten Eisens cal.
C = 0.085 % = 1.275 % Fe ₃ C	= 0.01275 g Fe ₃ C	2089.9	2089.9
Mn = 0.090 » = »	= 0.0009 » Mn	1988	1988
Si = 0.020 » = »	= 0.0002 » Si	6497	5651.9
S = 0.004 » = »	= 0.00004 » S	2165	1415
P = 0.046 » = »	= 0.00046 » P	5890	5115.8
Cu = 0.01 » = »	= 0.0001 » Cu	624.2	624.2
Fe = 99.745 » = »	= 98.555 % Fe	?	?
Summe			32.04

Für die Berechnung der verschiedenen Verbrennungswärmen sind folgende Zahlen berücksichtigt worden:



In Ermangelung anderer Daten haben wir in Kolonne 3 der obigen Tabelle von der Verbrennungswärme des Siliciums und Phosphors die äquivalente Verbindungswärme von Eisen mit Schwefel in Abzug gebracht (entsprechend $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS} + 24000 \text{ cal.}$), um auch die Verbindungswärme des Siliciums und Phosphors mit Eisen näherungsweise in Rechnung zu stellen.

Es wurden erhalten folgende Werte:

1. Angewandte Eisenmenge 0.7441 g; Zünddraht 0.0283 g = 45.3 cal.; Wasser 1700 g; beobachtete Temperaturerhöhung 0.578°. Für die Berechnung der Verbrennungswärme x gilt

$$(1700 + 395.2) \cdot 0.578 = 0.7441 \cdot x,$$

woraus folgt: $x = 1566.6 \text{ cal. pro 1 g Eisen.}$

Für die Verunreinigungen waren hiervon entsprechend der obigen Tabelle 32 cal. in Abzug zu bringen, so daß somit blieben: 1534.6 cal. für 0.98555 g reinen Eisens bzw. 1557.1 cal. für 1 g reinen Eisens bei der Verbrennung zu einem Gemisch von Fe₃O₄ und FeO.

Die Analyse dieses Gemisches ergab 6.54 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für FeO und 16.34 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für Gesamteisen, woraus sich wie oben auf 1 g Fe berechneten 0.1004 g Fe verbrannt zu FeO und 0.8996 g Fe verbrannt zu Fe₃O₄.

Die Korrektur für 0.1004 FeO beträgt 46.01 cal., die obigen 1557.1 cal. wieder zuzuzählen waren.

Die Wärmetönung bei der Verbrennung von 1 g reinen Eisens zu Eisenoxyduloxyd ergab sich somit zu 1603.1 cal.

2. Angewandte Eisenmenge 0.5271 g; Zünddraht 0.0212 g = 39.9 cal.; Wasser 1710 g; beobachtete Temperaturerhöhung 0.400°, woraus folgt $x = 1533.3$ cal.

Nach Abzug von 32 cal. verbleiben für 0.9855 g Fe 1501.3 cal. und für 1 g Fe 1523.3 cal.

Die Analyse des Verbrennungsprodukts ergab 6.97 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für FeO und 17.36 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für Gesamteisen.

Als Oxydul vorhanden sind demnach 0.1020 g Fe, entsprechend 46.8 cal., so daß sich als Verbrennungswärme von 1 g reinem Eisen zu Eisenoxyduloxyd 1570.0 cal. ergeben.

Das Mittel aus beiden Bestimmungen ist 1586.7 cal.

b) Das reine Eisen wurde aus reinem Ferrichlorid, in dem qualitativ weder Mangan noch andere fremde Bestandteile nachgewiesen werden konnten, durch Fällen des Hydroxyds mit reinem Ammoniak und darauffolgendes Auswaschen des Niederschlages, Trocknen und Reduzieren bei heller Rotglut im reinen Wasserstoffstrom hergestellt.

Um mit Sicherheit die letzten Spuren Oxydul zu entfernen, haben wir es dann noch während 2 Stunden bei 1300° in reinstem Wasserstoff ausgeglüht und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Weder qualitativ noch quantitativ ließen sich in diesem Eisen irgend welche Verunreinigungen, vor allem kein Kohlenstoff nachweisen.

Die quantitative Untersuchung wurde derart vorgenommen, daß die abgewogene Eisenmenge in einem Glaseimerchen in verschlossenen Glaskolben aufgehängt, die Luft sorgfältig durch Kohlensäure aus der Apparatur verdrängt und das Eisen nach Einbringen von ausgekochter Salzsäure durch Fallenlassen des Eimerchens gelöst wurde. Der entwickelte Wasserstoff wurde durch Kohlensäure in eine mit Kalilauge beschickte Bürette übergeführt und über ausgekochtem Wasser gemessen.

0.1147 g Fe entwickelten 45.56 ccm H norm. (theor. 45.90). — 0.0939 g Fe entwickelten 37.75 ccm H (theor. 37.57).

Mit diesem Eisen wurden folgende Werte erhalten:

1. Angewandte Eisenmenge 1.132 g; Zünddraht 0.0279 g = 28.66 cal.; Wasser 1708 g; beobachtete Temperaturerhöhung 0.802°, woraus folgt: $x = 1489.4$ cal. für 1 g reinen Eisens zu einem Gemisch von Fe₃O₄ und FeO.

Die Analyse dieses Gemisches ergab 6.40 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für FeO und 28.4 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für Gesamteisen.

In Rechnung zu stellen sind somit (s. o.) 0.2133 g Eisen für Eisenoxydul = 96.85 cal., so daß wir als Verbrennungswärme für 1 g reines Eisen zu Fe₃O₄ 1586.2 cal. erhalten.

2. Angewandte Eisenmenge 0.8895 g; Zünddraht 0.020 g = 32.02 cal.; Wasser 1700 g; beobachtete Temperaturerhöhung 0.640°, woraus folgt: $x = 1471.5$ cal.

Titration: 7.23 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄ für FeO und 13.50 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO für Gesamteisen.

Als FeO sind somit 0.2322 g Fe = 106.4 cal. vorhanden und wir erhalten die Verbrennungswärme 1577.9 cal. für 1 g Eisen.

Das Mittel aus diesen beiden Versuchen ist: 1582.0 cal.

Wir fanden also bei der Verbrennung unseres Hufnagel Eisens als Mittel 1586.7 cal., bei der Verbrennung reinen Eisens 1582.0 cal.; somit als Gesamtmittel 1584.35 cal.

Als molekulare Bildungswärme von Eisenoxyduloxyd, Fe₂O₄ (Fe = 55.8), erhalten wir somit den Wert:

$$1584.35 \cdot 3 \cdot 55.8 \text{ cal.} = 3 \cdot 88.4 = \mathbf{265.2 \text{ Cal.}}$$

Dieser Wert findet sich in befriedigender Übereinstimmung mit demjenigen von Berthelot, der, seinen Berechnungen das Atomgewicht Fe = 28 zugrunde legend, die Bildungswärme des Fe₂O₄ zu 134.4 Cal. ermittelt hat — ein Wert, der, auf Fe = 55.8 umgerechnet, 267.4 Cal. ergibt (entsprechend einer Verbrennungswärme von 1600 cal. pro 1 g Eisen). Es ist dabei noch zu berücksichtigen, daß Berthelots Wert auf grundsätzlich anderem Weg ermittelt worden ist, als der unsere (siehe oben).

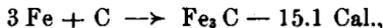
Für die Berechnung der molekularen Bildungswärme des Triferro-carbids verfügen wir nunmehr über die folgenden Daten:

Bildungswärme des Eisenoxyduloxyds 265.2 Cal., Bildungswärme des Kohlendioxyds aus Graphit 94.8 Cal., in Summa

$$360 \text{ Cal.}$$

Molekulare Verbrennungswärme des Triferro-carbids zu Eisenoxyduloxyd und Kohlendioxyd 375.1 Cal.

Wir erhalten demnach als Bildungswärme des Triferro-carbids — 15.1 Cal., entsprechend der Gleichung:



d. h. wir finden sie endotherm, entsprechend unseren Erwartungen.