

bei 176.5—177.5° über<sup>1)</sup>. Ausbeute 7 g = 60% der Theorie. Die erhaltene schwere Flüssigkeit zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das von Vorländer<sup>1)</sup> beschriebene Äthylenbisbromacetat.

0.2120 g Sbst.: 0.2616 g AgBr.

$C_6H_8O_4Br_2$ . Ber. Br 52.62. Gef. Br 52.50.

#### 408. Otto Ruff: Über die Zustandsdiagramme des Kohlenstoffs mit Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan<sup>2)</sup>.

[Aus dem Anorg. und Elektrochem. Labor. der Techn. Hochschule zu Danzig.]  
(Eingegangen am 15. Oktober 1912, vorgetr. am 15. Oktober 1912 vom Verf.)

Die elektrischen Vakuumöfen geben uns die Möglichkeit, Temperaturen bis zu etwa 2700° zu erreichen und konstant zu halten. Mit der Schaffung dieser Öfen ist uns ein Temperaturgebiet für selbst quantitative Arbeit erschlossen worden, in dem bis dahin Versuche nur in rohester qualitativer Form möglich waren. Die Öfen haben den Nachteil, oberhalb etwa 2400—2600° selbst bei bestem Vakuum mit den Dämpfen derjenigen Stoffe in merkbarer Konzentration erfüllt zu sein, die in ihnen als Heizwiderstände Verwendung finden — mit Kohledämpfen von etwa 2600° ab im Falle der Kohlerohr-Kurzschlußöfen, mit Wolframdämpfen von etwa 2400° ab im Falle der Wolframrohr-Kurzschlußöfen. Ist das Vakuum in den Öfen weniger gut, so bilden sich im Kohlerohr-Ofen, der Luft und Feuchtigkeit enthält, Kohlenoxyd, Cyan und Kohlenwasserstoffe in um so größerer Konzentration, je schlechter das Vakuum und je höher die Temperatur ist; im Wolframrohr-Ofen entsteht unter gleichen Bedingungen nur flüchtiges Wolframoxyd. Bei mäßig gutem Vakuum, besonders in einer Wasserstoff-Atmosphäre und bis etwa 2400°, scheint das Arbeiten im Wolframrohr-Ofen deshalb günstiger zu sein als im Kohlerohr-Ofen.

Die Konstruktion von Öfen mit Widerstandsrohren, die nicht aus Kohle oder Wolfram, sondern aus hochfeuerbeständigen Oxyden gefertigt sind, d. h. aus Massen ähnlich denjenigen, die in Nernst-Stiften Verwendung finden, erscheint bis zu gleich hohen Tempera-

<sup>1)</sup> Vorländer (l. c.) gibt den Siedepunkt zu 205—206° (30 mm) an.

<sup>2)</sup> Ein Teil der im Nachstehenden zu einem vorläufigen Bericht zusammengefaßten Arbeiten ist mit Mitteln ausgeführt worden, die uns in großzügiger Weise vom Verein Deutscher Ingenieure zur Verfügung gestellt wurden. Über diese Arbeiten wird in der Zeitschrift dieses Vereins des Näheren berichtet werden.

turen hinauf nicht möglich; denn die Schmelztemperatur des höchstschmelzenden und am wenigsten flüchtigen Oxydes, nämlich des Zirkonoxydes, liegt nach den Bestimmungen in unseren Öfen bei etwa 2550°. Da dieses Oxyd, um die nötige Leitfähigkeit zu erhalten, noch mit Yttriumoxyd oder einem anderen Oxyd versetzt werden muß, und da hierdurch sein Schmelzpunkt noch weiter herabgedrückt wird, so dürfte die in solchen Öfen erreichbare Maximaltemperatur 2250° kaum wesentlich überschreiten.

Die kohlende Wirkung der Atmosphäre unserer Kohlerohr-Kurzschlußöfen hat uns veranlaßt, unter den vielerlei interessanten Aufgaben, die jetzt zur Lösung drängen, mit Vorsicht zu wählen und gemeinsam mit unseren Assistenten und Schülern zunächst vor allem die Bearbeitung solcher Stoffsysteme in Angriff zu nehmen, bei denen der Kohlenstoff selbst eine der Komponenten ist. Wir nahmen uns dementsprechend vor, einmal die Löslichkeit des Kohlenstoffs in den verschiedenen Metallen: Eisen<sup>1)</sup>, Nickel<sup>2)</sup>, Kobalt<sup>3)</sup>, Mangan<sup>4)</sup>, Vanadin<sup>5)</sup>, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän<sup>6)</sup>, Wolfram<sup>6)</sup>, Uran, Titan und Zirkon in so weitem Temperaturbereich als möglich zu ermitteln, um auf solchem Weg zu den Grenzlinien der Temperatur-Konzentrations-Diagramme des Kohlenstoffs mit diesen Metallen zu gelangen, andererseits aber auch das Temperaturgebiet der Existenz der hierbei auftretenden Carbide nach Möglichkeit festzustellen.

Unsere in dieser Richtung bisher ausgeführten Versuche haben schon mancherlei hübsche Erfolge gezeitigt.

Im Vanadin-Kohlenstoff-System ermittelten wir die ungefähren Punkte beginnenden Schmelzens bis etwa 2750°.

Die Grenzlinie der Systeme Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan mit Kohlenstoff konnten bis zu den Temperaturen verfolgt werden, bei denen die an Kohlenstoff gesättigten Schmelzen unter 10–20 mm Druck verdampften.

Es hat sich gezeigt, daß die Bildung von Carbidformen, die nur bei höherer Temperatur beständig sind, bei niedriger Temperatur unter Abscheidung von Graphit wieder zerfallen, eine ziemlich häufig sich findende Erscheinung ist. Nicht bloß beim Eisen, bei dem dies gelegentlich früher schon angenommen, von uns aber

<sup>1)</sup> Gemeinschaftlich mit Otto Goecke, Ztschr. f. Metallurgie 8, 417.

<sup>2)</sup> Gemeinschaftlich mit Walter Martin, Ztschr. f. Metallurgie 9, 143.

<sup>3)</sup> Gemeinschaftlich mit Fritz Keilig, noch nicht veröffentlicht.

<sup>4)</sup> Gemeinschaftlich mit Ewald Gersten, Doktor-Dissertat., Danzig 1912.

<sup>5)</sup> Gemeinschaftlich mit Walter Martin, Z. Ang. 25, 49 [1912] und Doktor-Dissertat., Danzig 1911.

<sup>6)</sup> Gemeinschaftlich mit Rudolf Wunsch, noch nicht veröffentlicht.

zuerst eindeutig nachgewiesen worden ist, sondern auch beim Nickel, Kobalt, Wolfram, Molybdän und anscheinend bei noch manchen anderen Metallen bilden sich solche Carbide. Eine neue Entwicklung der Chemie der Carbide wird dadurch angebahnt.

Natürlich ist die Beobachtung, daß sich bei höherer Temperatur neue Verbindungsformen zeigen, welche bei niedriger wieder zerfallen, in dieser allgemeinen Form nicht überraschend; denn sie steht im Einklang mit unseren theoretischen Anschauungen; aber im einzelnen vermittelt sie uns doch mancherlei neue Kenntnisse, die unseren Gesichtskreis wesentlich erweitern. Das nähere Studium dieser Carbide wird vor allem dann noch besonders interessant werden, wenn es gelingt, auch deren Molekulargröße und Wertigkeitsverhältnisse klarzulegen; es sind dies Aufgaben, deren Bearbeitung wir gleichfalls in Aussicht genommen haben.

Hier soll nur kurz über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse von den Systemen Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan mit Kohlenstoff berichtet werden, deren Temperatur-Konzentrations-Diagramme wird umstehend geben (Fig. 1—4)<sup>1)</sup>. Neu in diesen Diagrammen sind die Linien *BDHY* bzw. *BDY*, *BY* oder *DY*, welche die Grenzlöslichkeit des Graphits in den genannten flüssigen Metallen zeigen, und die vorläufig nur gestrichelt geführten Linien *YX* bzw. *YZ*, welche die Siedetemperaturen aller kohlenstoffhaltigen Lösungen bzw. die obere Grenze der Existenzmöglichkeit aller flüssigen Lösungen andeuten. Etwa jenseits der die Diagramme nach oben hin begrenzenden Linien *XZ* ist unter 20 mm Druck alles verdampft<sup>2)</sup>.

Das Bemerkenswerteste an den Linien *BDHY* und *BHY* im Eisen- und Nickel-System ist die fast plötzliche Änderung ihrer Richtung in den Punkten *D* und *H*.

<sup>1)</sup> Es wurde gezeichnet: Fig. 1 nach Ztschr. f. Metallurgie 8, 417 ff. und neueren Versuchen. Fig. 2 nach Ztschr. f. Metallurgie 9, 143, neueren Versuchen und den Daten von Friedrich und Leroux, ebenda 7, 10. Fig. 3 nach Boecker, Ztschr. f. Metallurgie 9, 296 und eigenen Versuchen. Fig. 4 nach Stadeler, Ztschr. f. Metallurgie 5, 260 ff. und eigenen Versuchen. Dabei braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden, daß diese Diagramme lediglich den derzeitigen Stand unseres Wissens wiederzugeben bestimmt sind, ohne Endgültiges aussagen zu wollen.

<sup>2)</sup> Die letztgenannten Linien (gestrichelt gezeichnet), auf denen zurzeit nur die Lage der Punkte *X*, *Y* und *Z* ungefähr bekannt ist, haben wir in unsere Diagramme mit Rücksicht auf die Diskussion mit Smits »Über das Diagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen« (Z. El. Ch. 1912) eingefügt. Der diesbezügliche Teil des von Smits nach unseren Versuchen gezeichneten Diagramms widerspricht unserem Beobachtungsmaterial.

EISEN-KOHLENSTOFF.  
20% HG.

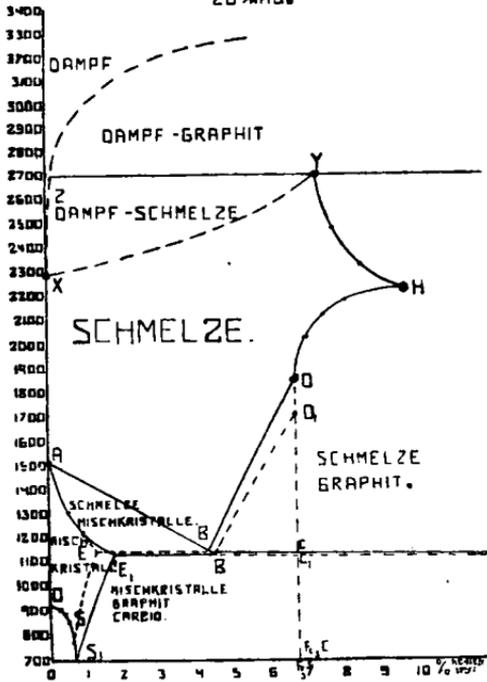


Fig. 1.

NIKEL-KOHLENSTOFF.  
20% HG.

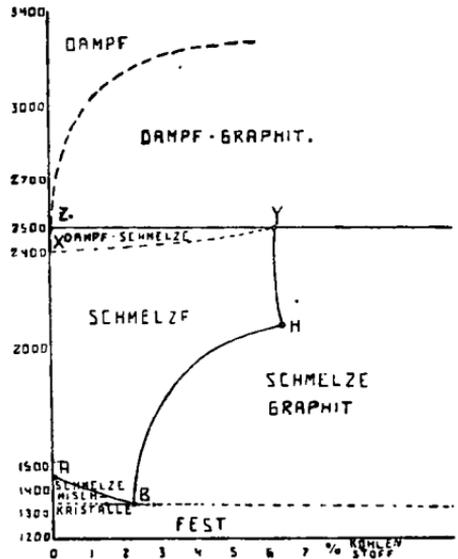


Fig. 2.

KOBALT-KOHLENSTOFF.  
20% HG.

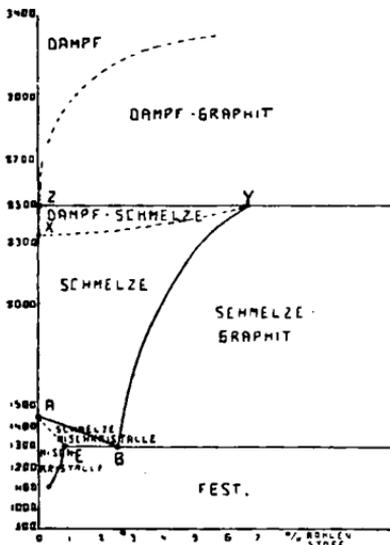


Fig. 3.

MANGAN-KOHLENSTOFF.  
20% HG.

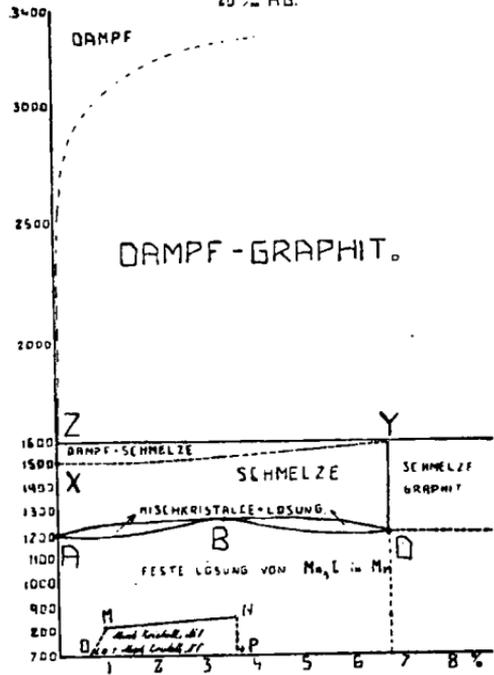


Fig. 4.

Unregelmäßigkeiten im Verlaufe der Löslichkeitslinie eines Stoffes müssen ihre Erklärung entweder in einer Änderung der Natur des Bodenkörpers oder der Natur der Lösung finden. Es ist also die Frage zu erörtern, ob ein neuer Bodenkörper auftritt (dieser könnte entweder ein neues Carbid (*a*) oder eine neue Kohlenstoffmodifikation (*b*) sein), oder aber, wenn dies nicht der Fall ist, ob die Änderung der Zusammensetzung der Lösung eine entsprechende Änderung des Kohlenstoffs nach sich ziehen kann.

Da wir immer in einem Graphittiegel und bis zu vollständig erreichtem Gleichgewicht gearbeitet haben, die Lösung an Kohlenstoff also stets gesättigt war, konnte die Bildung eines neuen Bodenkörpers neben Graphit in Form eines festen Carbids (*a*) nur so eintreten, daß die gesamte Schmelze in dies feste Carbid überging — es sei denn, daß man metastabile Zustandsformen der Lösung besonders großer Haltbarkeit annehmen wollte. Ein Festwerden der Schmelzen war bei keiner Temperatur zu beobachten, und das Auftreten metastabiler Lösungen mit besonders geringer Reaktionsgeschwindigkeit war angesichts des Umstandes, daß bei der Abkühlung die Graphitabscheidung mit zum Teil außerordentlicher Geschwindigkeit vor sich geht, so ziemlich ausgeschlossen.

Die zweite der oben genannten Möglichkeiten, das Auftreten einer neuen Kohlenstoffmodifikation (*b*), fand ihre Erledigung durch die Untersuchung des Nickel-Kohlenstoff-Systems. Nach dem Befund im Eisen-Kohlenstoff-System müßte die Umwandlungstemperatur der beiden Kohlenstoffmodifikationen in einander entweder bei 1830° oder bei 2220° liegen; beim Nickel hätten wir sie bei ungefähr derselben Temperatur beobachten müssen; wir fanden eine rasche Änderung der Löslichkeit aber nur bei ca. 2080°. Es bleibt also nichts übrig, als die Ursache für die Knicke<sup>1)</sup> in einer durch die Bildung von Carbiden bedingten, hinreichend raschen Änderung der Zusammensetzung der Schmelzen zu suchen.

Die Bildung von Carbiden ist im Eisen- und Mangan-Kohlenstoff-System längst bekannt; der Zementit (wir nannten ihn Triferrocarbid, entsprechend seiner Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) ist chemisch und metallo-

<sup>1)</sup> Wir bezeichnen die Punkte *D* und *H* als »Knicke«, obwohl wir uns dessen wohl bewußt sind, daß sie in größerem Maßstabe gezeichnet, lediglich stärker gekrümmte Teile der Löslichkeitslinie darstellen. Man darf nicht vergessen, daß wirkliche Knicke, d. h. Schnittpunkte zweier Kurven auch beim Auftreten neuer fester Bodenkörper stets mehr oder weniger theoretische Abstraktionen sind, deren Zustandekommen den ideellen Grenzfall voraussetzt, daß die Bodenkörper nicht allmählich, sondern plötzlich ihre Zusammensetzung ändern, also vor allem keine feste Lösung mit einander bilden.

graphisch recht genau definiert, und das Trimanganocarbide,  $Mn_3C$ , entsteht beim einfachen Zusammenschmelzen seiner Komponenten. Der Nachweis, daß auch im Nickel-Kohlenstoff-System ein Carbide auftritt, ist erst neueren Datums.

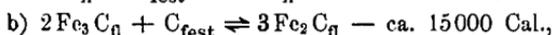
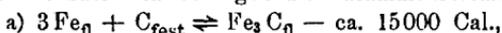
Eine mehr oder minder ausgesprochene Unregelmäßigkeit in der Änderung der Graphitlöslichkeit mit der Temperatur ist bei der Bildung solcher Carbide dann zu erwarten, wenn die Carbidbildung für die Lösung des Graphits der allein wesentliche Vorgang ist, der bei einer bestimmten Temperatur praktisch vollständig wird. Ist im Nickel-Kohlenstoff-System mit steigender Temperatur alles Nickel schließlich in Nickelcarbide übergegangen, so muß sich in der Nähe dieser Temperatur der Löslichkeitskoeffizient des Graphits ganz wesentlich ändern.

Gleiches gilt auch für das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, in dem allerdings zwei Knicke auftreten; diese weisen darauf hin, daß mindestens zweimal eine solche Änderung der Natur der Schmelze stattfindet, d. h. daß die Bildung von mindestens 2 Carbiden im Eisen-Kohlenstoff-System anzunehmen ist. Von der zunächst scheinbar rein zufälligen Tatsache ausgehend, daß beim Punkte *D* des letztgenannten Diagramms die Zusammensetzung der Schmelze gerade der Formel  $Fe_3C$  entspricht, nahmen wir an, daß hier die Bildung des Triferrocarbids gerade abgeschlossen ist, für den Punkt *H* dasselbe bezüglich des Diferrocarbids  $Fe_2C$ .

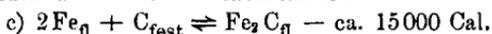
Es läßt sich aber für den Punkt *D* des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms rein rechnerisch zeigen, daß unsere Annahme durchaus gerechtfertigt ist.

Wir gingen bei unseren Rechnungen von folgenden Voraussetzungen aus:

1. Im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm verlaufen nachstehende Reaktionen neben einander und bedingen die Zusammensetzung der Schmelze:



sie sind verbunden durch die Zwischenreaktion



Die Wärmetönungen sind ganz willkürlich angenommen; sie können, ohne das Ergebnis im Prinzip zu ändern, in weiten Grenzen variiert werden. Der einfacheren Rechnung wegen betrachteten wir sie zwischen  $1600^\circ$  und  $2150^\circ$  als konstant.

2. Im Punkte *D* ist die Konzentration sowohl an Eisen als auch an Diferrocarbide eine »sehr kleine«; die letztere wurde bei  $1600^\circ$ , also  $230^\circ$  unterhalb *D*, zunächst willkürlich mit 0.1% Diferrocarbide angenommen.

3. Die Konzentration des freien, d. h. nicht gebundenen Kohlenstoffs ist in unseren Schmelzen zwischen  $1600^\circ$  und  $2150^\circ$  so klein, daß sie derjenigen des gebundenen gegenüber analytisch und thermisch zurücktritt. Wir

führten sie bei 2150° willkürlich mit 0.0447% in die Rechnung ein und ließen sie mit sinkender Temperatur ähnlich dem Dampfdruck logarithmisch fallen.

Alle weiteren für die Rechnung nötigen Zahlengrößen sind dann einerseits durch die experimentell ermittelte Gesamtlöslichkeit des Kohlenstoffs, andererseits durch die Gleichung der Reaktions-Isochore gegeben und willkürlicher Annahmen nicht mehr fähig.

(Indem mit den Annahmen 1—3 und der Gleichung der Reaktions-Isochore ein bestimmter Neigungswinkel für die Löslichkeitslinie des freien Kohlenstoffs angenommen wird, wird auch eine bestimmte Annahme über dessen Lösungswärme gemacht.)

Die Kurve, welche die Rechnung für 1600—2150° ergibt, deckt sich mit der experimentell ermittelten, und mindestens die Möglichkeit des Zustandekommens eines solchen Knickes, wie ihn Punkt *D* unseres Diagramms wiedergibt, ist damit erwiesen. Es läßt sich aber auch zeigen, daß der Knick *D* nur dann sich bilden kann, wenn die Zusammensetzung der Schmelze bei *D* ziemlich genau diejenige des Carbids  $\text{Fe}_3\text{C}$  erreicht.

Gilt nämlich unsere Voraussetzung 2 nicht mehr — nehmen wir z. B. an, daß die Schmelze bei 1600° statt 0.1%  $\text{Fe}_3\text{C}$  schon 1%  $\text{Fe}_3\text{C}$  enthalte —, so verschwindet der Knick *D* aus unserer Löslichkeitslinie fast vollständig. Dasselbe geschieht auch, wenn der Gehalt der Schmelze an freiem Kohlenstoff ein wesentlich größerer ist, als angenommen wurde. Das Vorhandensein eines »Knickes« bei *D* läßt also auch umgekehrt wieder auf die Gültigkeit unserer Voraussetzungen 2 und 3 schließen; die Analyse der Schmelze bei diesem Knick ergibt somit die Zusammensetzung der wichtigsten in ihr vorhandenen Mol-Art um so genauer, je schärfer der Knick ist.

Das für den Punkt *D* im Eisen-Kohlenstoff-System Gesagte hat ohne weiteres auch für die Deutung des Punktes *D* im Nickel-Kohlenstoff-System Geltung, so lange man die fast noch innerhalb der Größe der Versuchsfehler liegende Rückläufigkeit der Kurve außer Betracht läßt.

Nicht ganz so einfach wie die Deutung des Punktes *D* gestaltet sich diejenige des Punktes *H* im Eisen-Kohlenstoff-System; denn hier geht der Wert der differentiellen Lösungswärme durch Null, indem er sein Vorzeichen wechselt.

Zur Deutung des Punktes *H* genügt es nicht, bestimmte Annahmen über den Reaktionsverlauf und die Größe der Wärmetönung der in der Schmelze zwischen den flüssigen Bestandteilen sich abspielenden Reaktionen zu machen; es ist auch nötig, mit veränderlichen Wärmetönungen zu rechnen. Die Berechnungen werden dadurch außerordentlich umständlich und sind deshalb nicht bis zu Ende durchgeführt worden.

Wir haben aber bei diesen Rechnungen die feste Überzeugung gewonnen, daß es zur Deutung des Punktes *H* gar nicht nötig ist, dort die Bildung eines dritten Carbids — wir nannten es früher Ferrocärbid — anzunehmen, daß es vielmehr ausreicht, mit einer Zunahme der Lösungswärme  $C_{\text{fest}} \rightarrow C_{\text{gel.}}$  und Abnahme der Reaktionswärme  $C_{\text{gel.}} \rightarrow C_{\text{Carbid}}$  zu rechnen, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der auf die Reaktionswärme entfallende Anteil der Gesamtwärmetönung mit steigender Temperatur immer kleiner wird.

In gleicher Weise wie auf das Triferrocärbid im Fe-C-System schlossen wir auf die Existenz des Trinickelocarbids,  $\text{Ni}_3\text{C}$ , im Ni-C-System.

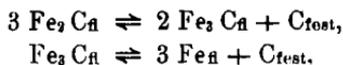
Beim Kobalt wurde ein dem Punkt *D* entsprechender Knick nicht gefunden. Die Carbidlösung siedet unter 20 mm Druck mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa 6.7% bei etwa 2475°. In Wasserstoff von Atmosphärendruck kann man den Kohlenstoffgehalt der Schmelze noch etwas höher bringen, selbst über den für das Trikobaltocärbid verlangten Kohlenstoffgehalt von etwa 6.78% hinaus. Die Kurve *BY* ließe sich deshalb über *Y* hinaus noch etwas fortsetzen. Aber die Schwierigkeiten, die wir der starken Nebelbildung wegen<sup>1)</sup> bei der Temperaturbestimmung fanden, machten die ermittelten Zahlen unsicher, weshalb wir unsere Bestimmungen zu wiederholen gedenken<sup>2)</sup>.

Das feste und flüssige Trimanganocärbid erscheint im Gegensatz zu den vorigen innerhalb der Versuchsfehler im ganzen Temperaturgebiet beständig.

<sup>1)</sup> Die Nebelbildung ist um so stärker, je höher die Versuchstemperatur ist; sie tritt ebenso wie bei Gegenwart von Wasserstoff in unseren Öfen auch bei Gegenwart von Stickstoff ein und ist durch das Temperaturgefälle im Ofen bedingt. In dessen heißesten Teilen bilden sich kohlenstoffreichere Gemische gasförmiger Kohlenstoffverbindungen, die in den kälteren, entsprechend dem anderen Temperaturgleichgewicht, unter Ausscheidung von Kohlenstoff, der eben den Nebel bildet, wieder zerfallen.

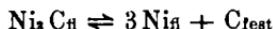
<sup>2)</sup> Natürlich haften allen unseren Beobachtungen die mit der optischen Messung der Temperatur notwendigerweise verbundenen Mängel an. So ist die Forderung, daß das Medium, durch das hindurch beobachtet wird, immer frei sei von lichtabsorbierenden Dämpfen, mit steigender Temperatur immer schwerer zu erfüllen; findet aber in diesem Medium eine merkbare Lichtabsorption statt, so wird selbst die Entfernung des Instrumentes vom erhitzten Stoff von Bedeutung. Auch der Forderung, daß stets nur die Temperatur eines optisch schwarzen Körpers gemessen werde, d. h., daß die Temperatur des Körpers unter Beobachtung mit der seiner Umgebung möglichst identisch sei, läßt sich nicht immer vollkommen genügen — und zwar um so weniger,

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß es noch bis zu etwa 2500° hinauf fast ausschließlich die Carbid-Gleichgewichte sind, welche die Lösung des Kohlenstoffs in unseren Metallen bedingen. Diese Gleichgewichte verschieben sich je nach der Richtung der Temperaturänderung im einen oder anderen Sinn. Der Kohlenstoffgehalt nimmt mit steigender Temperatur zu oder ab. Beim Eisen sind es die beiden Reaktionen:



welche unterhalb 2220° mit sinkender Temperatur von links nach rechts sich verschiebend die Lage des Gleichgewichts bestimmen. Über 2220° dürfte die Verschiebung des Gleichgewichts in umgekehrter Richtung erfolgen.

Beim Nickel verschiebt sich von 2080° abwärts das Reaktionsgleichgewicht:



von links nach rechts, und beim Kobalt ist es ebenso.

Beim Mangan aber beobachten wir möglicherweise die umgekehrte Folge:



Der Änderung des Reaktionsverlaufes entsprechen nach Vorzeichen und Größenordnung ungefähr auch die von uns gemeinschaftlich mit Gersten (l. c.) experimentell bestimmten Wärmetönungen des Triferro-, Trinickelo- und Trimangano-carbids.

Wir fanden für:

$\text{Fe}_3 \text{C}$ : — 15.6 Cal.;  $\text{Ni}_3 \text{C}$ : — 394 Cal.;  $\text{Mn}_3 \text{C}$ : + 12.9 Cal.<sup>1)</sup>.

Die für das Trinickelocarbidgefundene Wärmetönung kann nur einen ungefähren Maßstab für deren wirkliche Größe abgeben, da Nickelreguli mit größerem Gehalt an Trinickelocarbidgehalt als etwa 5% nicht herzustellen sind, und die Wärmetönung an solchen Präparaten bestimmt werden mußte.

je höher diese Temperatur selbst ist, und je schlechter der Hohlraum, in dem sich der erhitzte Stoff befindet, gegen Wärmestrahlung geschützt ist. Es sind deshalb nur die Temperaturangaben für jedes einzelne Diagramm ohne weiteres unter einander vergleichbar, da sie unter immer gleichen Bedingungen, mit demselben Instrument und hinter einander ermittelt worden sind; die Temperaturangaben verschiedener Diagramme können in ihren Absolutwerten um bis zu 50° (für etwa 2400°) von einander abweichen; noch bis 2000° freilich dürften diese Abweichungen ca. 25° kaum überschreiten.

<sup>1)</sup> In Übereinstimmung mit Le Chateliers Bestimmung.

Da der Bildungswärme fester Stoffe die Affinität der in ihnen verbundenen Elemente ungefähr parallel geht, so findet in diesen Wärmetönungen auch die außerordentlich geringe Beständigkeit des Trinickelcarbids, die etwas größere des Triferrocarbids und die relativ große des Mangancarbids ihre Erklärung.

Besonderes Interesse bieten noch die Verhältnisse, die wir beim Sieden unserer Carbidschmelzen fanden. Die abziehenden Dämpfe von den an Kohlenstoff gesättigten Schmelzen des Mangans, Nickels und Kobalts enthielten nur äußerst wenig Carbid; ihr Gehalt an Kohlenstoff lag innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler und im Rückstand hinterblieb etwa diejenige Menge Graphit, die der vorher in der Schmelze gelösten Kohlenstoffmenge entsprach. Nur beim Eisen waren wir der hierfür nötigen zu hohen Temperatur wegen bisher nicht in der Lage, gleiche Bestimmungen auszuführen; doch haben wir uns durch Destillation im Lichtbogen auch bei diesem davon überzeugt, daß beim Verdampfen seiner an Kohlenstoff gesättigten Lösung unter vermindertem Druck der größere Teil des ursprünglich gelöst gewesenen Kohlenstoffs als Graphit hinterbleibt.

Wir haben die Punkte Z, welche die Zusammensetzung der Dämpfe angeben sollen, die mit der flüssigen, an Kohlenstoff gesättigten Lösung im Gleichgewicht sind, deshalb bis dicht an die Ordinatenachse für Kohlenstoff herangerückt.

Ist unsere Beobachtung am Eisen richtig, so bringt sie die Erklärung für manche andere; vor allem wird die merkwürdige Tatsache, daß die Kohlunng des im Elektrostahl-Ofen befindlichen Eisens immer nur minimal ist, obwohl der Lichtbogen an Kohlelektroden gebildet wird, verständlich; denn der Dampf, der den Lichtbogen leitet, besteht aus fast reinem Eisen. Unsere Beobachtungen sind auch ein weiterer Beleg dafür, daß die Kohlunng unserer Metalle selbst noch bei Temperaturen bis zu etwa 2500° im wesentlichen nur durch die Vermittlung von Kohlenoxyd oder durch direkte Berührung von Metall und Kohlenstoff, nicht aber durch Kohlenstoffdampf herbeigeführt wird.