

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

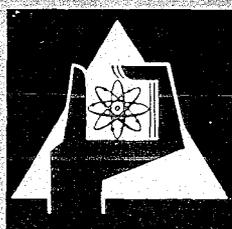
Juli 1969

KFK 1052

Institut für Material- und Festkörperforschung

Bestimmung der freien Bildungsenthalpien von Chromcarbiden
mit galvanischen Festkörperketten

H. Kleykamp



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Sonderdruck aus der Zeitschrift:
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie (früher Zeitschrift für Elektrochemie)
Band 73, Heft 4, 1969 (Seite 354–358)

**Bestimmung der freien Bildungsenthalpien von Chromcarbiden
mit galvanischen Festkörperketten**

Von Heiko Kleykamp

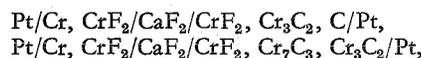
Bestimmung der freien Bildungsenthalpien von Chromcarbiden mit galvanischen Festkörperketten

Von Heiko KLEYKAMP

Aus dem Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Eingegangen am 29. Januar 1969)

Die freien Bildungsenthalpien von Cr_3C_2 und Cr_7C_3 werden mit den folgenden Festkörperketten zweiter Art bestimmt:



Es ergibt sich:

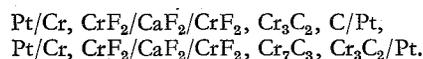
$$\begin{array}{l} {}^f\Delta G_7^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -7200 - 8,0 T \text{ [cal/mol]}, \quad 880\text{--}1110 \text{ }^\circ\text{K,} \\ {}^f\Delta G_7^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = -23750 - 8,5 T \text{ [cal/mol]}, \quad 920\text{--}1080 \text{ }^\circ\text{K.} \end{array}$$

Die Bildungsenthalpien bei 298 °K werden mit Hilfe der freien Enthalpiefunktionen $(G_T^0 - H_{298}^0)/T$ der Reaktionspartner berechnet:

$$\begin{array}{l} {}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = (-13500 \pm 500) \text{ cal/mol,} \\ {}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = (-26800 \pm 1000) \text{ cal/mol.} \end{array}$$

Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen.

The free enthalpies of formation of Cr_3C_2 and Cr_7C_3 are determined using the following solid cells of the second type:



It is found that

$$\begin{array}{l} {}^f\Delta G_7^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -7200 - 8,0 T \text{ [cal/mol]}, \quad 880\text{--}1110 \text{ }^\circ\text{K,} \\ {}^f\Delta G_7^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = -23750 - 8,5 T \text{ [cal/mol]}, \quad 920\text{--}1080 \text{ }^\circ\text{K.} \end{array}$$

The enthalpies of formation at 298 °K are calculated from the free enthalpy functions $(G_T^0 - H_{298}^0)/T$ of the reaction partners:

$$\begin{array}{l} {}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = (-13500 \pm 500) \text{ cal/mol,} \\ {}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = (-26800 \pm 1000) \text{ cal/mol.} \end{array}$$

The results are compared with those of other authors.

1. Einleitung

Thermodynamische Daten von Chromcarbiden sind bisher nur unzureichend bekannt, obwohl diese Werkstoffe auf dem Gebiet der korrosionsfesten Hartmetalle eine große Bedeutung erlangt haben. Außerdem hat Chrom in letzter Zeit zur Stabilisierung von unstöchio-

metrischem Uranmonocarbide an Interesse gewonnen, mit dem Ziel, die Bildung von Uranidcarbide zu verhindern. Der Temperaturbereich der stabilisierenden Wirkung des Metalls kann nur dann angegeben werden, wenn verlässliche Werte der freien Bildungsenthalpien von Chromcarbiden vorliegen.

Im System Chrom-Kohlenstoff existieren die drei

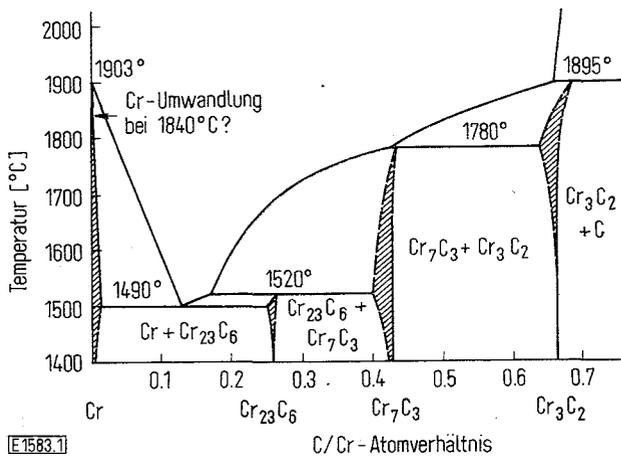


Abb. 1

Phasendiagramm des Systems Chrom-Kohlenstoff nach Storms [1]

Phasen $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 und Cr_3C_2 (Abb. 1). Bildungsenthalpien mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe sind nicht gemessen worden, weil eine Karburierung des Chroms zu mehreren Carbiden nebeneinander führen kann. Bisher sind zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von Cr_3C_2 Gleichgewichtsmessungen mit einer Gasphase und Effusionsexperimente durchgeführt worden. Heusler [2], Kelley et al. [3] und Gleiser [4] untersuchten das Gleichgewicht $1/3 Cr_2O_3 + 13/9 C = 2/9 Cr_3C_2 + CO$. Fujishiro und Gokcen [5] bestimmten den Cr-Partialdruck von Cr_3C_2 nach der Knudsen-Methode mit einer aus Graphit bestehenden Zelle. Vintaikin [6] berechnete die freie Bildungsenthalpie von Cr_3C_2 durch eine Relativmessung, er bestimmte radiometrisch das Verhältnis der Cr-Partialdrucke über dem Carbid, das sich mit Kohlenstoff im Gleichgewicht befand, und über reinem Chrom in derselben Apparatur. Die nach den verschiedenen Methoden bestimmte freie Bildungsenthalpie von Cr_3C_2 ist in Abb. 2 dargestellt.

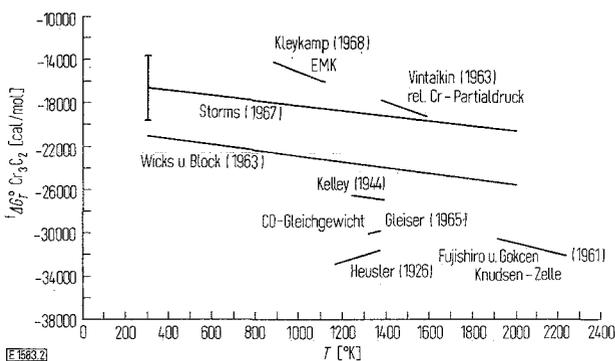


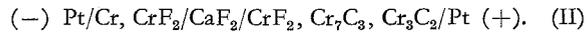
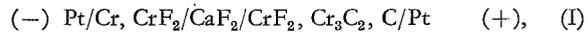
Abb. 2

Freie Bildungsenthalpie $^{\circ} \Delta G_f^0$ von Cr_3C_2

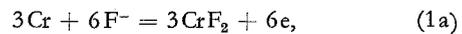
Für Cr_7C_3 liegen bisher keine Ergebnisse vor, aus welchen die freie Bildungsenthalpie unabhängig von denen anderer Cr-Carbide ermittelt werden könnte. Kelley et al. [3] berechneten sie jedoch aus dem Gleichgewicht $1/3 Cr_2O_3 + 9/5 Cr_3C_2 = 13/15 Cr_7C_3 + CO$.

2. Grundlagen

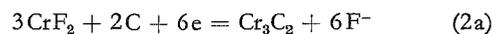
In dieser Arbeit werden die freien Bildungsenthalpien von Cr_3C_2 und Cr_7C_3 mit galvanischen Festkörperketten bestimmt. Als Elektrolyt dient undotiertes CaF_2 , das unter bestimmten Bedingungen ein reiner Anionenleiter ist [7]. Im Chrom-Kohlenstoff-Diagramm (Abb. 1) existieren die Zweiphasenfelder $Cr + Cr_{23}C_6$, $Cr_{23}C_6 + Cr_7C_3$, $Cr_7C_3 + Cr_3C_2$ und $Cr_3C_2 + C$, so daß folgende Ketten zweiter Art aufgebaut werden können:



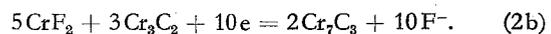
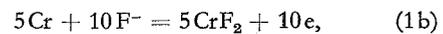
Bei einem Stromdurchgang von 6 mol F^- -Ionen von der rechten zur linken Seite der Kette I findet in der linken Halbzelle die Reaktion



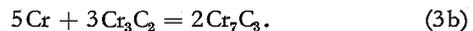
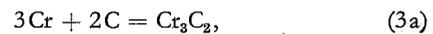
in der rechten die Reaktion



statt. Für die Kette II gilt bei einem Stromdurchgang von 10 mol F^- -Ionen analog:



Die Gesamtreaktionen lauten dann:



Die elektromotorische Kraft E der Kette ist ein Maß für die freie Reaktionsenthalpie $^{\circ} \Delta G^0$ der Zellreaktion.

Es gilt:

$^{\circ} \Delta G^0 = -zFE$, (4)

wobei die Reaktionswertigkeit z gleich der Anzahl Faraday ist, die für den Ablauf der Zellreaktion fließen müssen. Damit gilt für die Kette I:

$^{\circ} \Delta G^0 \langle Cr_3C_2 \rangle = -6FE_I$, (5)

für die Kette II:

$^{\circ} \Delta G^0 = 2^{\circ} \Delta G^0 \langle Cr_7C_3 \rangle - 3^{\circ} \Delta G^0 \langle Cr_3C_2 \rangle = -10FE_{II}$ (6)

oder

$^{\circ} \Delta G^0 \langle Cr_7C_3 \rangle = \frac{3}{2}^{\circ} \Delta G^0 \langle Cr_3C_2 \rangle - 5FE_{II}$. (7)

Die Bedeutung des Hilfselektrolyten CrF_2 in den Ketten I und II ergibt sich durch Einführung des elektrochemischen Potentials

$\eta = \mu + z\varphi F$, (8)

wobei φ das Galvani-Potential ist, in folgender Rechnung. Die zwischen den Platinelektroden gemessene und mit F multiplizierte Potentialdifferenz der Elektronen ist nach Gleichung (8) gleich ihrer elektrochemischen Potentialdifferenz, weil ihr chemisches Potential einen konstanten Wert über den gesamten Bereich der Kette besitzt. Bezeichnet man die thermodynamischen Größen der linken Halbzelle mit $'$, die der rechten mit $''$, so gilt:

$E \cdot F = [\varphi_e(Pt') - \varphi_e(Pt'')] \cdot F = \eta_e(Pt') - \eta_e(Pt'')$. (9)

Es gilt weiter (vgl. etwa [8]):

$\eta_e(Pt') = \eta'_e$, (10)

$\eta_e(Pt'') = \eta''_e$, (11)

$\eta'_F = \eta''_F$, (12)

$\mu_F = \eta'_F - \eta_e$, (13)

so aus daß Gleichung (9) folgt:

$$\mu_F'' - \mu_F' = EF. \quad (14)$$

Aus der Gibbs-Duhemschen Gleichung ergibt sich für das chemische Potential μ von CrF_2 unter der Annahme verschwindender Phasenbreite:

$$\mu_{\text{Cr}} + 2\mu_F = \mu_{\text{CrF}_2} = \text{const.} \quad (15)$$

Daraus folgt für die Ketten I und II:

$$\mu_{\text{Cr}}' + 2\mu_F' = \mu_{\text{Cr}}'' + 2\mu_F'' = \mu_{\text{CrF}_2} \quad (16)$$

und

$$\mu_{\text{Cr}}'' - \mu_{\text{Cr}}' = -2(\mu_F'' - \mu_F'). \quad (17)$$

Die gesuchte chemische Potentialdifferenz des Chroms wird also auf die experimentell zugängliche des Fluors durch die obige Kettenanordnung zurückgeführt. Mit Gleichung (14) folgt dann:

$$\mu_{\text{Cr}}'' - \mu_{\text{Cr}}' = -2EF. \quad (18)$$

Im Gleichgewicht ($\Delta G = 0$) gilt für die linke Halbzelle

$$\mu_{\text{Cr}}' = \mu_{\text{Cr}}^0, \quad (19)$$

für die rechte Halbzelle der Kette I ferner

$$3\mu_{\text{Cr}}'' + 2\mu_{\text{C}}^0 = \mu_{\text{Cr}_3\text{C}_2}^0. \quad (20)$$

Aus Gleichungen (19) und (20) ergibt sich dann die Beziehung

$$3(\mu_{\text{Cr}}'' - \mu_{\text{Cr}}') = \mu_{\text{Cr}_3\text{C}_2}^0 - 3\mu_{\text{Cr}}^0 - 2\mu_{\text{C}}^0 = {}^f\Delta G^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle. \quad (21)$$

Aus Gleichungen (18) und (21) folgt dann:

$${}^f\Delta G^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -6E_1 F. \quad (22)$$

Für die rechte Halbzelle der Kette II gilt analog:

$$5\mu_{\text{Cr}}'' + 3\mu_{\text{Cr}_3\text{C}_2}^0 = 2\mu_{\text{Cr}_7\text{C}_3}^0, \quad (23)$$

$$5(\mu_{\text{Cr}}'' - \mu_{\text{Cr}}') + 3\mu_{\text{Cr}_3\text{C}_2}^0 - 9\mu_{\text{Cr}}^0 - 6\mu_{\text{C}}^0 + 14\mu_{\text{Cr}}^0 + 6\mu_{\text{C}}^0 = 2\mu_{\text{Cr}_7\text{C}_3}^0, \quad (24)$$

$$5(\mu_{\text{Cr}}'' - \mu_{\text{Cr}}') + 3{}^f\Delta G^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = 2{}^f\Delta G^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle. \quad (25)$$

Aus Gleichungen (18), (21) und (25) folgt dann:

$${}^f\Delta G^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = -9E_1 F - 5E_{II} F. \quad (26)$$

Bei zu geringem Fluorpartialdruck setzt im Elektrolyten CaF_2 Elektronenleitung ein. In früheren Arbeiten [9, 10] wurden die freien Bildungsenthalpien von Uran- und Thoriumcarbiden mit Festkörperketten zweiter Art unter Verwendung von UF_3 und ThF_4 als Hilfselektrolyte bestimmt. Die Ergebnisse stimmen mit den nach anderen Methoden gewonnenen überein. Die verwendeten Fluoride sind stabiler als CrF_2 :

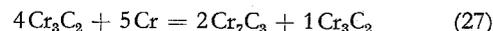
$$\begin{aligned} {}^f\Delta G_{1000}^0 \langle 1/3 \text{UF}_3 \rangle &= -100 \text{ kcal/mol,} \\ {}^f\Delta G_{1000}^0 \langle 1/4 \text{ThF}_4 \rangle &= -101 \text{ kcal/mol,} \\ {}^f\Delta G_{1000}^0 \langle 1/2 \text{CrF}_2 \rangle &= -74 \text{ kcal/mol [11].} \end{aligned}$$

Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß im Elektrolyten CaF_2 der Ketten I und II dieser Arbeit Elektronenleitung vorliegt.

3. Experimentelles

CaF_2 ultrarein (Merck) wurde zu Tabletten verpreßt (Preßdruck 3500 at, Durchmesser 10 mm, Dicke 1 mm) und bei 900 °C im Hochvakuum (10^{-5} Torr) 5 Std. gesintert. Zur Herstellung der Elektroden wurden die Mischungen Cr (Fluka) - CrF_2 (Schuchardt), CrF_2 - Cr_3C_2 (H. C. Starck) - C (Flammruß 101, Degussa) und CrF_2 - Cr_3C_2 - Cr_7C_3 hergestellt, zu Tabletten verpreßt (Preßdruck 5000 at, Durchmesser 6 mm) und bei 750 °C im Hochvakuum 5 Std. gesintert.

Das Gemisch Cr_7C_3 - Cr_3C_2 wurde durch Festkörperreaktion im Hochvakuum bei 1400 °C (Reaktionszeit 13 Std.) nach der Gleichung



erzeugt. Röntgenaufnahmen zeigten, daß nach der Reaktion kein Cr mehr vorlag.

Die Kette wurde in eine Quarzapparatur eingespannt und diese in ein fest montiertes Versuchsrohr eingesetzt. Rohr und verschiebbarer Ofen waren waagrecht angeordnet. Die Apparatur wurde von Schmalzried [12] beschrieben. Der Reaktionsraum wurde zunächst evakuiert (10^{-4} Torr), die Versuche jedoch in strömendem Argon durchgeführt, das über oxydierten und reduzierten BTS-Katalysator und MgClO_4 geleitet wurde. Sein Reinheitsgrad entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ at [13].

Die EMK wurde mit einem Transistorchopperverstärker (Knick, mV 31, Eingangswiderstand $> 200 \text{ k}\Omega/\text{mV}$) gemessen, seine Ausgangsspannung und die Thermospannung von einem Kompensationsschreiber (AEG, CLP 21) registriert.

Das dynamische Gleichgewicht der Ketten I und II wird durch eine an ihre Elektroden angelegte Spannung gestört. Durch eine chemische Polarisation wird die EMK geändert, die für eine reversible Kette nach dem Ladungsausgleich durch Diffusion wieder den ursprünglichen Wert annehmen muß. Die Ketten wurden bei 750 °C mit 0,1 Coulomb in beide Richtungen polarisiert. Durch diese Elektrizitätsmenge wurden 0,1% einer Elektrode erfaßt. Der ursprüngliche Wert der EMK stellte sich nach ungefähr 3 Std. wieder ein.

4. Ergebnisse

Die EMK-Messungen wurden zwischen 600 und 830 °C durchgeführt. Dieser Temperaturbereich ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit und die Sublimation des Elektrodenmaterials vorgegeben. Das Gleichgewicht wurde bei 650 °C in zwei Tagen, bei 800 °C in mehreren Stunden erreicht. Jede Kette war nur einige Tage verwendbar und mußte dann erneuert werden. Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

Für die freie Bildungsenthalpie von Cr_3C_2 und Cr_7C_3 ergibt sich mit Gleichungen (22) und (26):

$${}^f\Delta G_T^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -7200 - 8,0 T \text{ [cal/mol],} \quad (28)$$

$$880 \text{ °K} \leq T \leq 1110 \text{ °K,}$$

$${}^f\Delta G_T^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = -23750 - 8,5 T \text{ [cal/mol],} \quad (29)$$

$$920 \text{ °K} \leq T \leq 1080 \text{ °K.}$$

Die Bildungsentropien und -enthalpien bei 1000 °K sind:

$${}^f\Delta S_{1000}^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = +8,0 \text{ Cl,} \quad (30)$$

$${}^f\Delta S_{1000}^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = +8,5 \text{ Cl,} \quad (31)$$

$${}^f\Delta H_{1000}^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -7200 \text{ cal/mol,} \quad (32)$$

$${}^f\Delta H_{1000}^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = -23750 \text{ cal/mol.} \quad (33)$$

Mit der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung in der Form

$$\begin{aligned} {}^f\Delta H_{298}^0 &= {}^f\Delta G_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_{298}^0) + T \cdot {}^f\Delta S_T^0 \\ &= {}^f\Delta G_T^0 - T \cdot \Delta \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right), \end{aligned} \quad (34)$$

in der $(G_T^0 - H_{298}^0)/T = \Phi_T^0$ [Cl] die freie Enthalpiefunktion darstellt [1, 11], können die Bildungsenthalpien für Cr_3C_2 und Cr_7C_3 bei 298 °K angegeben werden. Die Rechnung ist in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Berechnung von ${}^f\Delta H_{298}^0$ für Cr_3C_2 und Cr_7C_3

	$T [^\circ\text{K}]$	$\Phi_T^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle$	$3\Phi_T^0 \langle \text{Cr} \rangle$	$2\Phi_T^0 \langle \text{C} \rangle$	$\Delta\Phi_T^0 [\text{Cl}]$	$T\Delta\Phi_T^0 [\text{cal/mol}]$	${}^f\Delta G_T^0 [\text{cal/mol}]$	${}^f\Delta H_{298}^0 [\text{cal/mol}]$
Cr_3C_2	900	-32,67	-25,53	-5,48	-1,66	-1494	-14400	-12900
	1000	-34,89	-27,12	-6,04	-1,73	-1730	-15200	-13500
	1100	-37,02	-28,47	-6,60	-1,95	-2145	-16000	-13900
	$T [^\circ\text{K}]$	$\Phi_T^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle$	$7\Phi_T^0 \langle \text{Cr} \rangle$	$3\Phi_T^0 \langle \text{C} \rangle$	$\Delta\Phi_T^0 [\text{Cl}]$	$T\Delta\Phi_T^0 [\text{cal/mol}]$	${}^f\Delta G_T^0 [\text{cal/mol}]$	${}^f\Delta H_{298}^0 [\text{cal/mol}]$
Cr_7C_3	1000	-77,84	-63,28	-9,06	-5,50	-5500	-32250	-26750

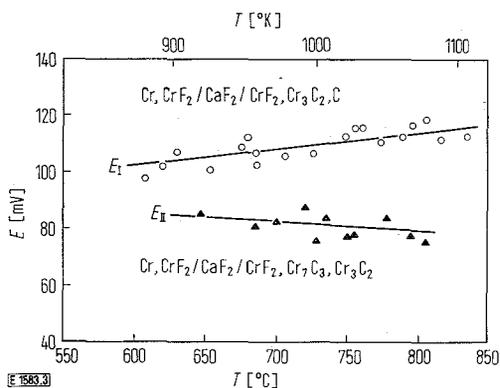


Abb. 3
Elektromotorische Kraft E der Ketten I und II

Es ergibt sich ${}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -13500 \text{ cal/mol}$ und ${}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = -26750 \text{ cal/mol}$.

5. Diskussion

Die nach verschiedenen Methoden bestimmte freie Bildungsenthalpie von Cr_3C_2 wurde in den jeweils untersuchten Temperaturbereichen mit den thermodynamischen Daten von Cr_2O_3 und CO [11] sowie der Sublimationsenthalpie von Cr [14] neu berechnet. Die Ergebnisse weichen voneinander ab (Abb. 2). Die Berechnung aus dem CO -Gleichgewicht besitzt den Nachteil, daß eine Differenz aus zwei großen Werten gebildet werden muß. Außerdem ist es wahrscheinlich, daß ein Oxycarbid untersucht wurde. Die Unsicherheit des Ergebnisses von Fujishiro und Gokcen [5] liegt im Gewichtsverlust des Chroms durch Diffusion durch die Zellwände trotz einer vorgenommenen Korrektur. Der von Vintaikin [6] angegebene Wert scheint der zuverlässigste zu sein. Auf diese Vermutung wies bereits Storms [1] hin. Die Übereinstimmung der Bildungsentropie (7,0 Cl bei 1500 °K) mit dem Wert dieser Arbeit ist auffällig. In Abb. 2 sind weiterhin der Literaturwert von Wicks und Block [11], der im wesentlichen auf den Arbeiten von Kelley et al. [3] beruht, und der empfohlene Wert von Storms [1], der sich auf die Arbeit von Vintaikin [6] stützt, angegeben.

Die Bildungsenthalpie bei 298 °K wurde mit den freien Enthalpiefunktionen von Cr_3C_2 [1], Cr und C [11] nach Gleichung (34) bestimmt (Tab. 2). Die Berechnung aus den EMK-Messungen dieser Arbeit zeigt, daß der

mit Gleichung (34) gebildete Wert ${}^f\Delta H_{298}^0$ schwach temperaturabhängig ist (Tab. 1). Der freien Enthalpiefunktion von Cr_3C_2 liegen die spezifischen Wärmen von Kelley et al. [3], DeSorbo [15] sowie Oriani und Murphy [16] zugrunde. Weil für $\Delta\Phi_T^0$ wegen des unterschiedlichen Sauerstoffgehalts des von [3, 15, 16] verwandten Cr_3C_2 mit einer Unsicherheit von etwa 1% gerechnet werden muß, ergibt sich für ${}^f\Delta H_{298}^0$ insgesamt ein Fehler von $\pm 500 \text{ cal/mol}$.

Tabelle 2
 ${}^f\Delta H_{298}^0$ von Cr_3C_2 verschiedener Autoren

${}^f\Delta H_{298}^0 [\text{cal/mol}]$	Methode	Autor (Jahr)
-29400	CO-Gleichgewicht	Heusler (1926)
-24300		Kelley et al. (1944)
-27400		Gleiser (1965)
-24600		Fujishiro und Gokcen (1961)
-13600	relativer Cr-Partialdruck	Vintaikin (1963)
-13500 ± 500	EMK	diese Arbeit
-21000	empfohlene Literaturwerte	Wicks und Block (1963)
-16500 ± 3000		Storms (1967)

Die Ergebnisse für Cr_7C_3 dieser Arbeit stimmen mit denen von Kelley et al. [3] nicht überein (Tab. 3). Diese Autoren berechneten die freie Bildungsenthalpie von Cr_7C_3 mit Hilfe ihrer eigenen Werte für Cr_3C_2 . Beide Carbide waren wahrscheinlich sauerstoffgesättigt. Legt man den aus EMK-Messungen dieser Arbeit gewonnenen Wert ${}^f\Delta G_{1000}^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -15200 \text{ cal/mol}$ zugrunde, so gelten wegen $3/7 \text{ Cr}_7\text{C}_3 + 5/7 \text{ C} = \text{Cr}_3\text{C}_2$ die Ungleichungen:

$${}^f\Delta G_{1000}^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -15200 \text{ cal/mol} < 3/7 {}^f\Delta G_{1000}^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle,$$

$${}^f\Delta G_{1000}^0 \langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle > -35500 \text{ cal/mol}.$$

Unter dieser Voraussetzung darf die freie Bildungsenthalpie für Cr_7C_3 bei 1000 °K den Wert -35500 cal/mol nicht unterschreiten.

Tabelle 3
Thermodynamische Daten von Cr_7C_3

	$T [^\circ\text{K}]$	Kelley et al. [3]	diese Arbeit
${}^f\Delta G^0 [\text{cal/mol}]$	900	-47320	-31400
	1000	-47960	-32250
	1100	-48570	-33200
${}^f\Delta H^0 [\text{cal/mol}]$	298	-42520	-26750

Die in der Literatur angegebenen thermodynamischen Werte ${}^f\Delta G_T^0$ und ${}^f\Delta H_{298}^0$ von Cr_3C_2 und Cr_7C_3 müssen im Betrag als zu hoch angesehen werden. Aus den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit folgt, daß die untersuchten Carbide instabiler sind, als bisher angenommen wurde.

Danksagung

Herrn Professor Dr. F. Thümmeler danke ich für die Förderung der Arbeit, Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Rickert, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe (Technische Hochschule), für wertvolle Anregungen, Herrn H. Fischer für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Literatur

- [1] E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, New York 1967.
- [2] O. Heusler, *Z. anorg. allg. Chem.* **154**, 353 (1926).
- [3] K. K. Kelley, F. S. Boericke, G. E. Moore, E. H. Huffman und W. M. Bangert, *U. S. Bur. Mines, Techn. Paper* 662 (1944).
- [4] M. Gleiser, *J. physic. Chem.* **69**, 1771 (1965).
- [5] S. Fujishiro und N. A. Gokcen, *Trans. met. Soc. AIME* **221**, 275 (1961).
- [6] Y. Z. Vintaikin, *Metallphysik und Metallkunde (russ.)* **16**, 144 (1963).
- [7] R. W. Ure, *J. chem. Physics* **26**, 1363 (1957).
- [8] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Berlin 1961.
- [9] W. K. Behl und J. J. Egan, *J. electrochem. Soc.* **113**, 376 (1966).
- [10] S. Aronson, *Compounds Interest nucl. Reactor Techn.* **10**, 247 (1964).
- [11] C. E. Wicks und F. E. Block, *U. S. Bur. Mines, Bull.* **605** (1963).
- [12] H. Schmalzried, *Z. physik. Chem. N. F.* **25**, 178 (1960).
- [13] H. Rickert und H. Wagner, *Electrochim. Acta* **11**, 83 (1966).
- [14] D. R. Stull und G. C. Sinke, *Thermodynamic Properties of the Elements*, Washington 1956.
- [15] W. DeSorbo, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1825 (1953).
- [16] R. A. Oriani und W. K. Murphy, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 343 (1954).

E 1583