XLIV.

Ueber die sogenannte Passivität der Metalle.

Von

W. Heldt.

Es ist der Zweck dieser Abhandlung, zu zeigen, dass in den Fällen, in welchen man einigen Metallen sogenannte active oder passive Zustände beilegte, nicht nur eine falsche Interpretation der Beobachtungen, sondern häufig auch eine incorrecte Beobachtung zu dem überflüssigen und Nichts erklärenden Nothbehelf der Aufstellung activer und passiver Zustände Veranlassung gegeben und dass man jedesmal, wenn diese Ausdrücke angewendet wurden, sicher sein kann, dass eine Erscheinung missverstanden worden ist oder dass man eine Erklärung derselben schuldig bleiben will.

Zunächst ist diese Bezeichnung ganz inconsequent angewendet worden. Man findet es in der Ordnung, das z. B. Zink, mit sehr concentrirter Schwefelsäure übergossen, wenig oder gar kein Wasserstoffgas entwickelt, dass dagegen die verdünnte Säure das Gas reichlich von sich giebt, weil man eben die Erscheinung selbst richtig erkannte und sagte: die concentrirte Säure hält das letzte Atom Wasser so fest gebunden, dass die Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff dadurch überboten wird, und andernseits ist das resultirende Product, der Zinkvitriol, in conc. Schwefelsäure schwerlöslich.

Uebergiesst man kohlensauen Baryt mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt keine Entwicklung von Kohlensäure, bei Verdünnung mit Wasser entweicht das Gas, weil jetzt der salpetersaure Baryt sich lösen kann.

Nach dem Sprachgebrauch, den man für andere Erscheinungen beliebt, konnte man auch hier sagen: das Wasser macht im ersten Fall das Zink oder die Schwefelsäure activ, im letzteren Fall die Salpetersäure u. s. w.

Ich werde weiter unten zeigen, dass nun bei Berührung von Eisen mit Salpetersäure dieselben Erscheinungen sich

zeigen, wie hier beim Zink und kohlensauren Baryt. Das salpetersaure Eisenoxyd ist nämlich in concentrirter Salpetersäure unlöslich. Diese einfache Ursache hat man nicht erkannt und dafür eine Nichts erklärende Passivität des Eisens aufgestellt. — Wenn man will, kann man bei jeder Verwandtschaftsausserung gewissermassen active und passive Zustände beobachten, indem man nur die sich berührenden Körper in Zustände zu versetzen braucht, in welchen die Bedingungen zur Affinitätsausserung fehlen. Erfüllt man aber die Bedingungen, so gehen die Verwandtschaftsprocesse sofort vor sich. Wenn der salpetersaure Baryt (s. oben) sich nicht lösen kann, so fehlt eben die Bedingung, unter welcher die Salpetersäure den kohlensauren Baryt zerlegen kann, da die Cohäsion des kohlensauren Baryts grösser ist wie die des salpetersauren Salzes.

Wird ein Stück Schwefel mit Kupfer zusammengebracht, so erfolgt keine Einwirkung. Man könnte also beide Körper passiv nennen. Erhitzt man den Schwefel, so erfolgt die Verbindung d. h. der Schwefel wird activ u. s. w. — Bei jeder Verbindung würden also ähnliche Bezeichnungen sich anführen lassen, aber es würde doch mit Einführung dieser Worte nichts geholfen sein. Mit der Ermittlung und richtigen Erkenntniss der Bedingungen, unter welchen sich zwei Körper chemisch verbinden, fällt die allgemeine Bezeichnung einer Activität oder Passivität sofort als ganz überflüssig fort, weil letztere eben schon in den festgestellten Ursachen und näheren Bedingungen der Verwandtschaftsausserungen mit inbegriffen erscheinen.

In dem Folgenden sind die einzelnen Metalle behandelt, die angeblich in passive Zustände versetzt werden sollen und es sind darin die Erscheinungen auf ihre wahren Ursachen zurückgeführt.

1) Zinn.

Wird ein Stanniolblättchen in Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. getaucht, so wird dasselbe nicht oxydirt, während bei Zusatz von Wasser sogleich eine heftige Einwirkung stattfindet.

Die concentrirte Säure hält nämlich das Wasser so fest

gebunden, dass dasselbe nur durch starke Verwandtschaften abgeschieden werden kann. (Selbst Salpetersäure von 1,42 erhitzt sich noch mit mehr Wasser). — Die Affinität der Salpetersäure zum Wasser übertrifft die prädisponirende Verwandtschaft des Zinns zum Sauerstoff, daher vermag letzteres die concentrirte Säure nicht zu zersetzen. Erst dadurch, dass man die *chemische Masse* des Zinns *vergrössert*, kann die Verwandtschaft der Salpetersäure zum Wasser überwunden werden.

Befeuchtet man nämlich *fein zertheiltes Zinn* mit Salpetersäure von 1,54, so erfolgt sogleich eine heftige Einwirkung. Wird ferner ein Stanniolblättchen in Säure von 1,54 getaucht und gleich herausgezogen, so fängt in einigen Sekunden die Oxydation von einem Punkt an und verbreitet sich von dort auf die mit einer dünnen Schicht benetzten Theile. In diesem Fall ist nämlich die Masse des Zinns, d. h. die Oberfläche, gross im Verhältniss zu der geringen Menge Säure, welche an der Oberfläche haftet, während im obigen Versuch, wo das Stanniolblättchen unter der Säure lag, die Masse des Zinns im Verhältniss zu der darüber stehenden Säure nur gering war, und deshalb die Säure nicht zu zersetzen vermochte. (Es ist nicht etwa die Feuchtigkeit der Luft, welche hierbei mitwirkt, da die Erscheinung unter einer Glocke, deren Luft mit Chlorcalcium getrocknet ist, ebenfalls stattfindet).

Gmelin sagt: „aber zusammengekrumpeltes Stanniol, mit sehr wenig Salpetersäure benetzt, wird nicht angegriffen.“ Hier ist nämlich die angreifende Oberfläche des Zinns wiederum sehr klein. Rollt man die Masse auseinander und glättet sie ein wenig, so geht die Oxydation wieder vor sich, wenn die Masse mit der Salpetersäure von 1,54 benetzt wird.

In diesem Falle überwindet also die *chemische Masse* des Zinns den Widerstand, welcher die Elemente der starken Salpetersäure der Affinität des Metalls zum Sauerstoff der Säure entgegensetzen.

Die Affinität des Zinns zum Sauerstoff der Salpetersäure ist grösser als die des Eisens, denn *gepulvertes Eisen* (*f. pulveratum*) vermag die Salpetersäure von 1,54 nicht

mehr zu zersetzen, wohl aber noch Säure von 1,40, worin ein *Eisenstab* nicht mehr angegriffen wird.

Zinn- und Platin.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Zinns sowohl, als der später zu besprechenden Metalle zum Platin, welche alle in dieser Beziehung die gleichen Erscheinungen zeigen.

Während die starke Salpetersäure in Gefässen von Platin sofort jede Wirkung auf die Metalle einbüsst, hindert die Berührung mit Platin in der verdünnten Säure die Einwirkung nicht.

Wird gewöhnliche Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. in ein Platingefäss gegossen und das Zinnstäbchen von aussen so eingeführt, dass dasselbe vor dem Eintauchen mit dem Platin in Berührung stand, so wird die Oxydation nicht im Mindesten gestört, weil das entwickelte Gas das Zinnoxid von der Oberfläche des Metalls *fern hält* und ablöst, so dass die Berührung zwischen Metall und Säure nie gehemmt ist.

Salpetersäure von 1,47 mit Platin und blankem Zinn zusammengebracht, ist dagegen sofort wirkungslos. Zieht man das blanke Stäbchen heraus, so bemerkt man mit blossen Auge schon, dass der eingetaucht gewesene Theil mit einem weissen dicht anliegenden Ueberzug bekleidet ist, der unter der Lupe noch deutlicher als Zinnoxid erkannt wird, und einen dichten Ueberzug über den eingetauchten Theil bildet. Wasser und verdünnte Säure lösen den Ueberzug nicht auf und muss derselbe durch Abschaben entfernt werden. Das so gereinigte Zinn unterscheidet sich in seinen Eigenschaften in Nichts von dem gewöhnlichen Metall. Hierbei wird keine Spur von Gas entwickelt.

Bei einem Versuche gelang es, den Ueberzug schon durch Wasser zu entfernen. Ich vermuthe, dass sich hier salpetersaures Zinnoxid gebildet hatte, welches bekanntlich in concentrirter Säure unlöslich, in Wasser dagegen löslich ist.

Diese Erscheinungen werden beim Kupfer und Eisen noch näher besprochen werden.

2) Blei.

Es wird angegeben, dass Blei in concentrirter Salpetersäure passiv gemacht wird. — Es tritt nun hier derselbe Fall ein, wie wenn kohlensaurer Baryt mit concentrirter Salpetersäure behandelt wird. Das salpetersaure Bleioxyd ist in concentrirter Säure unlöslich, weshalb eine Auflösung desselben durch concentrirte Salpetersäure gefällt wird. Wird das Metall von der anhängenden Säure durch Waschen mit Wasser befreit, so hat dasselbe keine einzige seiner früheren Eigenschaften eingebüsst.

Aus demselben Grunde wird Silber von concentrirter Säure nicht angegriffen, weil salpetersaures Silber in derselben unlöslich ist. Das abgewaschene Metall verhält sich wie gewöhnliches Silber.

Durch Zusatz von Alkohol kann man selbst die Auflösung des Zinks, dessen salpetersaures Salz leichter löslich ist, in der Säure sehr verlangsamen.

3) Wismuth.

Auch das Wismuth soll nach Andrews in Salpetersäure von 1,54 passiv werden.

Hier müssen zuvor einige Bemerkungen vorausgeschickt werden:

Zunächst ist zu berücksichtigen, dass die sehr concentrirte Säure — (welche frei von salpetriger Säure ist, die bekanntlich sehr leicht Sauerstoff abgiebt) — mit grosser Energie das zu ihrer Existenz erforderliche Wasser, dessen Quantität man auf keine Weise mehr verkleinern kann, festhält, dass es also für jedes Metall, welches nicht eine eminente Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, stets, auch wenn das resultirende Product löslich sein sollte, seine Schwierigkeiten hat, die Säure ohne Mithülfe von Wärme zu zersetzen. Die Zersetzung der Säure kann indessen erleichtert werden, wenn die chemische Masse des Metalls vergrössert wird, wenn also, wie beim Zinn angeführt, fein zertheiltes Metallpulver angewendet wird, oder wenn man Zinnblech mit einer sehr dünnen Schicht Säure bestreicht,

Dasselbe ist nun auch beim Wismuth der Fall. Dieses

Metall bewirkt in der concentrirten Säure von 1,54 kein Aufbrausen, wenn es als compactes Metallstück in Säure von 1,54 gebracht wird. Vergrössert man die *Masse* des Metalls, indem man fein gepulvertes Wismuth mit der stärksten Säure befeuchtet, so erfolgt eine so heftige Oxydation, dass das Metall zum Glühen gebracht wird. Die Lösung des Metalles in Stangenform erfolgt in Säure von 1,54 langsamer, weil ferner das salpetersaure Wismuthoxyd in concentrirter Salpetersäure *schwerlöslich* ist, wie aus folgenden Versuchen zu entnehmen ist. Wird basisch salpetersaures Wismuthoxyd in verdünnter Salpetersäure bis zur nahen Sättigung gelöst und die Lösung in überschüssige Salpetersäure von 1,54 getropft, so scheidet sich in sehr kurzer Zeit die grösste Menge des gelösten Salzes in unlöslichen Krystallen aus, während nur eine sehr geringe Menge Wismuth in der Lösung nachweisbar ist. — Uebergiesst man basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit Salpetersäure von 1,54 und lässt ruhig stehen, so löst die Säure zuerst von der Oberfläche des Bodensatzes eine kleine Menge auf, scheidet das gelöste salpetersaure Salz aber sogleich in durchsichtigen Krystallen wieder aus, welche das übrige basisch salpetersaure Wismuth mit einer harten undurchdringlichen Kruste bedecken und dasselbe vor jeder weiteren Einwirkung der Säure selbst nach Monaten schützen. Durchbricht man die Kruste öfter, so löst sich dann wieder Salz auf, um wieder als schwerlöslich abgeschieden zu werden, und kann durch öftere Wiederholung der Entfernung der Decke die ganze Quantität des basischen Salzes gelöst und in Krystallen abgeschieden werden.

Dass also ein Stück Wismuth in der stärksten Säure sich weniger rasch löst, als in verdünnter, hat demnach zum grossen Theil seine Ursache an der Schwerlöslichkeit des salpetersauren Wismuthoxyds. Entfernt man die sich bildende Kruste, oder fällt Salz in kleinen Krystallen von selbst zu Boden, so geht die Auflösung viel schneller vor sich, und das herausgenommene Metall braust in verdünnter Säure auf und zeigt alle Eigenschaften des ursprünglichen Metalls.

Das Aufbrausen in der verdünnten Säure erfolgt, weil

das Metall dieselbe leichter zersetzt, indem die Masse des Metalls im Verhältniss zu der an der Oberfläche damit in Berührung kommenden Säure grösser ist und weil das Product, das salpetersaure Oxyd, in der verdünnten Säure leicht löslich ist. — Säure von 1,40 spec. Gew. löst schon so schnell das Metall wie die gewöhnliche Salpetersäure. Die Säure von dieser Stärke kann aber auch noch zuweilen z. B. beim Schütteln des Metalls etwas salpetersaures Salz an der Oberfläche absetzen und zeitweise die Auflösung hemmen. In diesem Fall braucht man die Oberfläche nur mit etwas angesäuertem Wasser abzuspülen.

Der schwarze Ueberzug, den das Wismuth öfter in Säure von 1,40 beim Schütteln des Metalls oder bei Berührung mit einem Glasstab, abscheidet, ist weiter nichts als abgeschiedene, nicht oxydirte *Kohle*, die auch bei Berührung mit Platin zuweilen sich zeigt.

Nach Noad soll Berührung des Wismuths mit Platin die rasche Auflösung des Wismuths hemmen und das Metall sich auch nach der Trennung vom Platin nur langsam lösen. — Diese Angaben sind unrichtig.

Ich erhielt in Säure von 1,25 bis 1,39 stets starke Gasentwicklung bei Berührung mit Platin, gerade so wie wenn das Platin nicht zugegen gewesen wäre. — Bei grösserer Concentration von 1,45—1,54 dagegen hemmt die Berührung mit Platin die weitere Lösung fast augenblicklich, indem durch galvanische Einwirkung eine Haut von salpetersaurem Wismuthoxyd über den ganzen eingetauchten Theil sich ausbreitet und denselben vor jedem weiteren Angriff der concentrirten Säure schützt. Wird das Metall hierbei nicht durch Abscheidung von Kohle, wie es öfters geschieht, geschwärzt, so kann man diese Haut durch die Lupe sehr genau erkennen. Legt man das Metall in verdünnte Salpetersäure, und spült mit Wasser ab, so ist die Haut verschwunden und das Metall löst sich nun wieder auch in der stärksten Säure, wiewohl hier langsam. Berührung mit Platin erzeugt wieder die in der concentrirten Säure unlösliche Haut von salpetersaurem Oxyd, welches abgewaschen werden kann, und dann erhält man wieder das ursprüngliche Metall, mit welchem alle diese Versuche beliebig oft

wiederholt werden können. Die dünne Haut, welche durch eine eigenthümliche Anziehungskraft augenblicklich durch die Berührung mit Platin über die eingetauchte Oberfläche des Metalls ausgebreitet wird, ist wie die Krystalle des salpetersauren Wismuths durchsichtig, weiss und glänzend, und erhöht den Glanz des unter ihr durchschimmernden blanken Metalls, wenn nicht die Abscheidung von schwarzer Kohle gleichzeitig eintritt.

In der verdünnteren Säure kann Platin durch seine Berührung keine Wirkung äussern, weil die Säure die Haut im Moment ihrer Bildung auflöst und ferner, weil die Gasentwicklung an der Oberfläche des Metalls der Bildung derselben entgegenwirkt. Kupfer und Eisen, mit Platin in Berührung verhalten sich genau ebenso gegen verdünnte und concentrirte Salpetersäure. (S. w. unten.)

4) Kupfer.

Andrews giebt an, dass Kupfer in Salpetersäure von 1,54 sogleich passiv wird, während das Metall in Säure von 1,47 zuerst heftig angegriffen und dann passiv wird.

Salpetersaures Kupferoxyd ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in concentrirter Salpetersäure dagegen unlöslich, weshalb eine Lösung desselben, in stark concentrirte Säure getropft, augenblicklich einen grünen Absatz ausscheidet.

Wird nun Säure von 1,47 auf das Kupfer gebracht, so wird zuerst das Kupfer stark angegriffen, in dem Maasse aber, als sich mehr salpetersaures Kupfer bildet, wird dasselbe als grünes Krystallpulver auf der Oberfläche niedergeschlagen, und bildet einen so dicken Ueberzug, dass das Kupfer mit der Säure gar nicht mehr in Berührung steht. — Werden die Krystalle mit einem Glasstab unter der Säure entfernt, so bildet sich wieder neues salpetersaures Kupfer, welches sich wieder unlöslich auf dem Metall abscheidet. In Säure von 1,54 spec. Gew. ist aber das salpetersaure Kupfer ganz unlöslich, weshalb ein Kupferdraht darin nicht angegriffen wird. Vergrössert man die Masse des Kupfers, d. h. wendet man galvanisch niedergeschlagenes Kupfer an, so wirkt die Säure von 1,54 bald heftig ein.

Das gebildete salpetersaure Kupfer bedeckt aber das Pulver sogleich, und hemmt die fernere Wirkung. Auch auf Kupferdrehspähne fand nach einer Minute heftige Einwirkung statt, die aber bald aufhörte.

Diese Erscheinung ist der beim Zinn angeführten ganz analog.

Rauchende Salpetersäure wirkt wegen ihres Gehaltes an salpetriger Säure augenblicklich auf Kupferdrehspähne, aber die Einwirkung wird auch hier durch das sich abscheidende salpetersaure Kupferoxyd bald gehemmt.

Platin, in Berührung mit Kupfer, brachte in Säure von 1,25–1,30 keine irgend bemerkbar hemmende Wirkung hervor.

Wird aber der Kupferdrath mit Platin verbunden in Säure von 1,45 bis 1,50 getaucht, so bildet sich augenblicklich eine *zarte grüne, schön metallisch glänzende Haut*, welche ihren Glanz *dadurch erhält, dass der blanke Kupferdrath mit seinem Glanze durchschimmert*. Diese grüne Haut ist nun wieder das salpetersaure Kupferoxyd, das sofort durch Wasser abgespült werden kann. Nach dem Abspülen kann man denselben Versuch beliebig oft wiederholen, denn das Kupfer verhält sich nun ganz wie das ursprünglich angewendete.

Dieser Versuch ist so in die Augen fallend und beweisend, dass eine Wiederholung desselben für Jeden, der einen schlagenden Beweis *ad oculos* von den hier beschriebenen Erscheinungen sehen will, empfehlenswerth erscheint.

So lange die glänzende grüne Haut von salpetersaurem Kupfer auf der Oberfläche haftet, so lange kann sich keine Spur Kupfer auflösen. In der concentrirten Säure kann das so überzogene Kupfer Monate lang stehen. In der verdünnten Säure löst sie sich sogleich auf, und das Metall wird heftig weiter oxydirt. Deshalb ist also die Berührung mit Platin in der verdünnten Säure wirkungslos, wie beim Wismuth und Eisen. (S. unten.)

5) Eisen.

1.

Wenn blankes Eisen in Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. getaucht wird, so erfolgt keine Einwirkung, ähnlich wie beim Zinn. Verdünnt man die Säure nun gehörig mit Wasser, so wird das Eisen heftig angegriffen.

Beim Zinn konnte man in der stärksten Säure durch Vergrößerung der Masse des Metalls eine heftige Oxydation hervorrufen. Diess ist beim Eisen nicht der Fall, denn gepulvertes Eisen (*f. pulveratum*) erhält sich ganz unverändert, wenn es mit Salpetersäure von 1,54 befeuchtet wird. Ist die Säure etwas verdünnter, und enthält dieselbe salpetrige Säure, so erfolgt sofort auf das feinertheilte Eisen eine heftige Einwirkung, während das blanke Eisenstück darin nicht verändert wird.

Man ersieht hieraus, dass bei geringerer Concentration die Vergrößerung der Masse des Eisens ebenfalls eine Wirkung äussert. Die Oxydation ist aber nur eine sehr begrenzte, und hört bald auf, indem sich eine braune Kruste bildet, welche in Salpetersäure nicht löslich ist, und eine weitere Einwirkung hemmt.

Die Ursache der Erscheinungen beim Eisen, welche man wieder passive genannt hat, beruhen wie beim Kupfer und Wismuth darauf, dass sich salpetersaures Eisenoxyd in concentrirter Salpetersäure nicht auflöst.

Uebergiesst man die weissen glänzenden Krystalle des salpetersauren Eisenoxyds mit Salpetersäure von 1,54 und lässt dieselben 8 Tage lang darüber stehen, so bleiben dieselben unverändert unter der Säure liegen, und trotzdem, dass dieselben Krystallwasser enthalten, welches von der starken Säure bekanntlich so begierig angezogen wird, ist in Zeit von 8 Tagen nur eine Spur von Eisen an der Oberfläche gelöst. Dieses farblose glänzende Salz, mit Wasser übergossen, ist in einigen Minuten vom Wasser aufgelöst, eben so ist es in sehr verdünnter Salpetersäure leicht löslich, wird aber immer schwerer löslich, je concentrirter die Säure erscheint.

Dieses Salz bildet sich nun in allen den Fällen, wo

Säure von grösserer Concentration angewendet wird, und zwar im *wasserfreien* Zustande, da die sehr concentrirte Salpetersäure grössere Verwandtschaft zum Wasser besitzt, und ihr Wasser nicht abgibt. Wie das salpetersaure Kupfer als zarte grüne Haut, durch welche das Metall mit seinem Glanze hindurchschimmert, sich in concentrirterer Säure mit oder ohne Platin absetzt, so bildet sich hier eine zarte weisse, glänzende Haut von unlöslichem wasserfreien salpetersauren Eisenoxyd, das in Salpetersäure von 1,45 bis 1,54 nicht löslich ist, und Monate lang unter der Säure nicht aufgelöst wird.

Es fehlt also auch hier einfach das Wasser als Bedingung zur Lösung des salpetersauren Salzes und in Folge dessen als Einleitung der Auflösung und Oxydation. Wird diese Bedingung erfüllt, so geht die Oxydation heftig vor sich.

Jedes Eisen, welches in der starken Säure sich nicht löst und blank bleibt, wird sofort angegriffen, nachdem man die Säure mit Wasser abgewaschen oder das Metall in sehr verdünnte Salpetersäure nur kurze Zeit gelegt hat. Buff sagt ganz richtig: „wäscht man die Salpetersäure ab, so wird das Eisen activ.“

Wird der Ueberzug durch Abwaschen nicht entfernt, so kann das damit bedeckte Metall Tage lang an der Luft liegen, ohne dass es oxydirbar wird.

Die Haut, von glänzendem salpetersauren Eisenoxyd, durch welche das blanke Metall mit seinem Glanz hindurchschimmert, ist unter einer guten Lupe deutlich zu erkennen, nachdem man die Säure hat abtropfen lassen.

Das Metall nun, welches nach dem Abwaschen des salpetersauren Eisenoxyds von der Oberfläche erhalten wird, unterscheidet sich in Nichts von dem ursprünglichen Metall.

Nun gibt es noch eine *zweite Ursache*, durch welche das Eisen scheinbar nicht oxydirt wird. Diese zweite Form findet sehr häufig in verdünnter Säure statt. Es entwickelt sich dann wenig oder gar kein Gas, aber das Eisen löst sich fast eben so schnell auf, als bei der Gasentwicklung. Dabei bilden sich dunkle schwarze Wolken in der

Flüssigkeit: eine Auflösung von Stickoxyd in salpetersaurem *Eisenoxydul*. Den Stickstoff der zersetzten Säure findet man nachher als *Ammoniak* in der Flüssigkeit.

Häufig gehen beide Prozesse, der mit Gasentwicklung und der zweite mit Bildung von Ammoniak, neben einander vor sich. Bei Gasentwicklung erzeugt sich *Oxydsalz*, bei der Ammoniakbildung: *Eisenoxydsalz*.

Die Zusammensetzung des angewendeten Eisens und die Concentration der Säure bringen diese verschiedenen Auflösungsformen zu Wege.

Manchmal wird auch in der verdünnten Säure die Oxydation plötzlich ganz gehemmt. Als eine Stricknadel in Säure von 1,25 gebracht wurde, erfolgte zuerst Gasentwicklung, die aber plötzlich aufhörte, als sich die Stricknadel mit einer schwarzen Schicht bedeckte. Nach dem Abspülen strich ich diese Schicht auf weisses Löschpapier ab, und nun löste sich die Nadel wieder mit starker Gasentwicklung, die wiederum schnell aufhörte, als der schwarze Ueberzug erschien, nachdem derselbe wieder abgewischt worden, ging die Oxydation wieder vor sich, hörte schnell mit dem Wiedererscheinen des schwarzen Ueberzuges auf, u. s. w. Diese Umwandlungen lassen sich beliebig oft wiederholen.

Der auf Fliesspapier abgestrichene schwarze Ueberzug war abgeschiedene *Kohle*, die von keinem Lösungsmittel angegriffen wurde. Bei stärkerer Säure wird die Kohle des Eisens gewöhnlich mit oxydirt.

Uebrigens hat Faraday schon angegeben, dass eine Stahlnadel durch den ausgeschiedenen Graphit, sich plötzlich nicht weiter löst.

Bei der Behandlung des weichen Eisens u. s. w. mit Säure von 1,54 wird in der Säure selbst keine Spur von Eisen gelöst. Auch Schwefelcyankalium lässt kein Eisen entdecken.

Ein Streifen blank gefeiltes Blech, von 1" Höhe und 1½' Länge wurde wie eine Spiralfeder zusammengewunden und in rauchende Salpetersäure gelegt. Nach einer Stunde, als keine Einwirkung bemerkbar war, wurde die Säure gut

abgespült und die Spirale in gewöhnliche Salpetersäure gelegt, in welcher heftige Oxydation erfolgte.

Der Versuch wurde nun so abgeändert, dass die Säure nicht abgewaschen wurde, nachdem die Spirale 12 Stunden in der rauchenden Säure gelegen hatte, sondern es wurde nur die Spirale herausgenommen und in gewöhnliche Säure gelegt. Da nach 5 Minuten kein Aufbrausen bemerkbar war, so nahm ich die Spirale aus der Säure und nun floss eine schwarze Flüssigkeit aus den engen Windungen derselben: eine Auflösung von Stickoxyd in salpetersaurem Eisenoxydul, welche gehörig ausgespült wurde. Als nun die Spirale wieder in gewöhnliche Salpetersäure gelegt wurde entstand heftiges Aufbrausen.

Die an der Oberfläche noch haftende Salpetersäure von 1,54 hatte also im ersten Fall zwischen den engen Windungen der Spirale eine Verzögerung der Auflösung herbeigeführt und die zweite Form der Auflösung unter Bildung von Oxydulsalz und Ammoniak zur Folge gehabt.

Ich liess nun diese Spirale, mit gewöhnlicher Salpetersäure befeuchtet, einige Zeit an der Luft liegen, wodurch sich eine stark angerostete Oberfläche bildete. Als nun die mit Rost stark bedeckte Spirale in gewöhnliche Säure gebracht wurde, entstand keine Gasentwicklung. Allein nach längerer Zeit entwickelten sich plötzlich rothe Dämpfe, und in demselben Moment hatte das aufsteigende Gas die *braune Kruste* von der Oberfläche abgedrängt, und die braune Masse schwamm in der Säure herum.

Dieser Versuch erklärt, warum leichter oxydirbare Metalle, z. B. Kupfer, welches noch in Säure von solcher Concentration, dass Eisen nicht angegriffen wird, aufbraust, durch ihre Berührung das Eisen unter der stärkeren Säure wieder oxydirbar machen können. Das Kupfer löst nämlich bei der Berührung etwas von dem Ueberzuge los, und das an der Berührungsstelle sich entwickelnde Gas drängt sich zwischen Ueberzug und Metall durch und löst den Ueberzug ab. So löst sich auch ein mit Hammerschlag dicht bedeckter Draht erst nach Abschülfern des Hammerschlags, was durch das sich entwickelnde Stickoxydgas erfolgt, auf. Der grösste Theil des Hammerschlags wird auf

diese Weise abgestossen, und nur ein kleinerer Theil ist in der verdünnten Säure aufgelöst, da das geglühte Eisenoxyd und Eisenoxyd-Oxydul etwas schwer in kalter Salpetersäure sich auflösen.

2.

Schönbein giebt an, Eisen werde passiv in einem Gemisch von Salpetersäure von 1,35 mit Schwefelsäure. — Nun hat Mitscherlich schon vor Jahren gezeigt, dass bei Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure das Eisen sich ohne Gasentwicklung auflöst und die ganze Menge der zersetzten Säure in Ammoniak verwandelt wird, das mit Schwefelsäure verbunden in der Flüssigkeit sich vorfindet.

3.

Nach Faraday zeigt sich das Ende eines Drahtes passiv, wenn dasselbe zuvor geglüht worden, d. h. mit Hammerschlag bedeckt ist. Durch Abschaben des Hammerschlags wird der Draht wieder activ.

Wie man hier überhaupt nur eine Passivität einführen kann, ist nicht einzusehen, denn wenn das Eisen mit dem in der Säure schwer löslichen Hammerschlag überzogen ist, so fehlt ja jeder Berührungspunkt des Metalls mit der Säure. Lässt man das in Kohlenfener geglühte Ende eine Zeit lang in der Säure stehen, so wird der Hammerschlag abgestossen (nur zum kleinen Theil gelöst), und nach dem Abschülfern erfolgt die Oxydation des Eisens, welches ja nun erst mit der Säure in Berührung gekommen ist. Das Abschaben des Ueberzugs mit einem Messer und dergl. thut natürlich dieselben Dienste.

Wird das eine Ende eines Drahtes geglüht, der Draht hufeisenförmig in der Mitte zusammengebogen, und nun das geglühte Ende *a* zuerst in gewöhnliche Salpetersäure eingeführt und dann das nicht geglühte Ende *b* eingetaucht, so ist die Gasentwicklung bei *b* nur schwach, dagegen wird das Metall fast eben so schnell unter Bildung von schwarzen Wolken, d. h. von einer

Lösung von *Stickoxyd* in *salpetersaurem Eisenoxydul* aufgelöst und die Flüssigkeit enthält das gelöste *Stickoxyd* nachher als *Ammoniak*.

Es ist also hier ein Einfluss bemerkbar, insofern die Verbindung des Eisens *b* mit dem *Eisenoxydoxydul* bei *a* in der Säure die zweite Form der Auflösung des Eisens überwiegend zu Wege bringt, während die Gasentwicklung welche übrigens bis zur Auflösung von *b* stattfindet, nur gering ist. — So wie nun aber bei *a* der Hammerschlag abgelöst ist, fangen beide Enden an, heftig Gas zu entwickeln. So verhielten sich: weiche Eisenstäbe, starker Draht, Stricknadeln und Claviersaiten ganz auf diese Weise.

Dasselbe findet statt, wenn man 2 Drähte, von welchen einer geglüht worden, ausserhalb der Säure verbindet und dann den geglühten zuerst eintaucht.

Nimmt man concentrirtere Säure, so wird auch die zweite Form der Auflösung unter *Ammoniak*- und *Oxydul*-bildung aufgehoben, und es löst sich das Ende *b* nicht auf. Die Berührung des Eisens mit dem *Eisenoxyd* wirkt hier nun wie die Berührung mit Platin, d. h. es erzeugt sich auf dem ungeglühten Draht ein Ueberzug von *wasserfreiem salpetersaurem Eisenoxyd*. Wird dieser Ueberzug abgewaschen, so verhält sich das Ende *b* ganz wie unverändertes Eisen.

Dass Eisen mit *Eisenoxyd* eine Kette giebt, ist übrigens eine längst gekannte Thatsache, und giebt schon Becquerel folgendes Schema, in welchem jedes Metall zu dem vorangehenden *positiv* ist:

<i>In concentrirter</i>	<i>In verdünnter</i>
<i>Salpetersäure.</i>	<i>Salpetersäure.</i>
<i>Oxydirtes Eisen.</i>	Silber.
Silber.	Kupfer.
Quecksilber.	<i>Oxydirtes Eisen.</i>
Blei.	<i>Eisen.</i>
Kupfer.	Blei.
<i>Eisen.</i>	Quecksilber.
Zinn.	Zinn.
Zinn.	Zinn.

Wenn nun *Eisen* mit *Platin* in Berührung gebracht wird, so wird die Lösung des Eisens in der *concentrirteren* Säure sofort *aufgehoben*, während in der *verdünnten* keine Wirkung des Platins bemerkbar ist, und das Eisen sich mit Gasentwicklung so auflöst, als wenn kein Platin damit in Berührung stände.

Wird nun das in concentrirterer Säure mit Platin blank bleibende Metall mit verdünnter Salpetersäure oder mit angesäuertem Wasser abgewaschen, so löst es sich wie unverändertes Eisen mit Gasentwicklung, fällt *Kupfer* aus *Kupfervitriol* u. s. w.

Der Fall ist hier wieder ganz derselbe, wie beim Wis-muth und Kupfer angeführt worden. Wie beim Kupfer durch Berührung mit Platin sich augenblicklich ein grüner Ueberzug von salpetersaurem Kupferoxyd bildete, welcher das Kupfer mit seinem Glanz durchschimmern liess, so erzeugt sich beim Eisen durch Berührung mit Platin in der concentrirten Säure das farblose, durchsichtige Häutchen von salpetersaurem Eisenoxyd (dessen Krystalle selbst glänzend und durchsichtig weiss sind), und lässt das Metall mit seinem Glanze durchschimmern, oder erhöht sogar den Glanz des Metalls durch seinen eigenen Glanz.

In verdünnter Säure hilft die Berührung mit Platin Nichts, weil das salpetersaure Oxydsalz — (selbst wenn Sauerstoff von der verdünnten Säure in genügender Menge zur Bildung von Oxydsalz abgegeben werden könnte) — sofort immer aufgelöst werden würde.

Das Platin also, durch galvanische Wirkung, zieht das Salz, welches sich augenblicklich beim Eintauchen ohne Gasentwicklung bildet, an seine Oberfläche dicht an, während ohne Platin in Säure von derselben Concentration meist Oxydulsalz neben wenig Oxydsalz gebildet wird, welche durch die Gasentwicklung sofort in die Flüssigkeit übergeführt werden.

Daher kommt es, dass Eisen für sich in Säure von 1,35 schnell gelöst wird, weil überwiegend Oxydulsalz gebildet wird, und das gebildete Oxydsalz durch die Gasentwicklung in dem Ueberschuss der Säure so vertheilt wird, dass es gelöst bleiben kann, während Platin, Kohle u. s. w. so-

fort ohne Gasentwicklung die Bildung von wasserfreiem Oxydsalz auf der Oberfläche veranlassen, welches, einmal auf dem Metall abgeschieden, von der starken Säure nicht gelöst wird, die sich dagegen wie eine Mutterlauge zu den daraus abgeschiedenen Krystallen verhält.

Das Waschwasser, d. h. sehr verdünnte Salpetersäure, welche den Ueberzug aufgelöst hat, ohne das Eisen im Mindesten anzugreifen, enthält Eisenoxyd gelöst und giebt mit Ferrocyankalium eine Bläuung.

Nach dem Abwaschen ist jedes aus angeführten Gründen nicht angreifbare Eisen sofort wieder in das Metall mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder hergestellt.

Der Fall ist hier also ähnlich, wie wenn stark mit Oxyd bedecktes Zink mit Schwefelsäure behandelt wird. Es wird sich so lange kein Wasserstoff entwickeln, bis die Schwefelsäure bei gehöriger Verdünnung die Oberfläche gereinigt hat.

Ich änderte nun noch die Versuche dahin ab, dass ich blanken Eisendraht, hufeisenförmig gebogen ($\frac{1}{6}$ " Durchm.) mit dem einen Ende in rauchende Salpetersäure zuerst eintauchte, hierauf das andere Ende in ein anderes Gefäss mit verdünnter Salpetersäure brachte. Die Gasentwicklung wurde ziemlich lebhaft in der verdünnten Säure, doch sehr regelmässig, so dass es nie zum Aufbrausen kam. Das Eintauchen des einen Endes in rauchende Salpetersäure hat also nur eine geringe Einwirkung.

Wird nun der Versuch aber so angestellt, dass die rauchende Säure in ein Gefäss mit Platin gebracht wird, so erfolgt in dem Gefäss mit der verdünnten Säure (1,25) äusserst wenig Gasentwicklung, doch bilden sich fortwährend schwarze Wolken (Auflösung von Stickoxyd in salpetersaurem Eisenoxydul) und der Draht wird auf diese Weise sehr schnell gelöst. Ein stärkeres Hufeisen von Stabeisen löste sich ebenfalls mit sehr wenig Gasentwicklung in der verdünnten Säure unter gleichen Umständen.

4.

Herschel giebt an: Eisen wird passiv durch Eintauchen in Salpetersäure von 1,399 spec. Gew., in welcher

es rothe Dämpfe entwickelt, bald aber metallglänzend wird. Zieht man es aus der Säure und lässt es mit einem Stoss hineinfallen, so wird es in einer halben Secunde passiv.

In der Säure von 1,399 kann sich nämlich, wegen der starken Concentration derselben leicht der Ueberzug von salpetersaurem Eisenoxyd bilden. Zuerst löst sich, wie die heftige Gasentwicklung zeigt, Eisenoxyd auf, die Säure kann aber davon nur eine geringe Quantität bei dieser Concentration auflösen, und die Folge davon ist, dass bald ein Zeitpunkt kommt, wo in Folge der Sättigung der Säure mit Eisenoxyd das Salz farblos auf der Oberfläche des Metalls sich absetzt und nun jede Wirkung aufhört.

Nach dem Abwaschen mit angesäuertem Wasser hat das Metall alle früheren Eigenschaften wieder angenommen.

5.

Taucht man den Draht in Salpetersäure von 1,35, welche heftig wirkt, zieht ihn nach einer Secunde heraus, taucht wieder ein, und wiederholt diess 5—6 Mal, so ist nach Schönbein der Draht passiv.

Das Herausnehmen aus der Säure begünstigt nämlich insofern das Abscheiden von dem salpetersauren Oxyd, als nur sehr wenig Säure an dem herausgenommenen Draht haften bleibt, die mithin in Folge ihrer geringen Menge nur eine äusserst kleine Quantität salpetersaures Salz in Lösung zu erhalten vermag, also dasselbe leicht auf dem Eisen abscheiden kann. Unter Umständen wird auch das Eisen nicht blank, sondern erscheint braun: in Folge der Bildung von basisch-salpetersaurem Eisenoxyd. — Tropft man eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd in concentrirte Salpetersäure, so erhält man einen ockerbraunen Niederschlag von diesem basischen Salz.

Sehr verdünnte Salpetersäure löst nun den Ueberzug wieder auf und lässt unverändertes Metall zurück.

Das stossweise Aufbrausen und die darauf folgende Unthätigkeit der Salpetersäure in Berührung mit Eisen, die bei schwächerer Concentration öfter bemerkbar sind, haben

darin ihren Grund, dass das salpetersaure Eisenoxyd stellenweise sich am Eisen absetzt, und erst durch neue Portionen Säure, die damit in Berührung kommen, gelöst wird, worauf dann wieder ein Aufbrausen stattfindet u. s. w.

Eisen und salpetersaures Quecksilber und Kupfervitriol.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul soll eingetauchtes Eisen passiv machen, wird von Keir behauptet.

Es wurden 2 glänzend reine Stricknadeln 24 Stunden in concentrirter und in verdünnter etwas angesäuerter Lösung des Quecksilberoxydulsalzes stehen gelassen, hierauf gut mit Wasser abgespült und nun in Salpetersäure von 1,25 gebracht, worin sie sich unter Gasentwicklung völlig lösten.

Dicke blanke Eisenstäbe, 24 Stunden unter der Salzlösung liegend und dann einige Minuten unter Wasser gebracht, lösten sich eben so schnell in verdünnter Salpetersäure, als wenn sie vorher nicht in der Quecksilberlösung gestanden hatten. In Kupfervitriol brachten sie auf ihrer Oberfläche einen reichlichen Niederschlag von Kupfer hervor.

Spült man das Quecksilbersalz nicht ab, so wird in Kupfervitriol die Wirkung aus sehr einfachen Gründen verlangsamt. Es setzt sich dann auf den Eisenstäben weisses schwefelsaures Quecksilber an, welches zu Boden sinkt und erst nach 10—15 Minuten setzt sich dann Kupfer ab. Auch in stärkerer Salpetersäure kann, wenn das Quecksilbersalz nicht vorher von der Oberfläche des Eisens mit Wasser abgespült worden ist, eine Verlangsamung der Wirkung der Salpetersäure eintreten, weil salpetersaures Quecksilberoxydul in concentrirter Salpetersäure etwas schwer löslich ist. — Eisendrähte, die nicht polirt waren, und von denen man das anhaftende Quecksilbersalz nicht abgespült hatte, brachten in noch viel kürzerer Zeit den Kupferniederschlag hervor, offenbar, weil die Adhäsion dieser Drähte gegen das Quecksilbersalz geringer war, als die der polirten Eisendrähte.

Als nun eine Stricknadel, die sich erst in Säure von 1,35 unter Gasentwicklung gelöst, dann plötzlich mit schwarzer Kohle sich überzog, mit diesem Kohleüberzug in Kupferlösung gebracht wurde, erfolgte in mehreren Stunden keine Abscheidung von Kupfer. Erst in 12 Stunden war der eingetauchte Theil überkupfert.

Auffallend ist die Wirkung des Eisenoxyd-Oxyduls gegen Kupfervitriol. Reiner Hammerschlag in grösseren Blättchen in Kupfervitriollösung gebracht, bringt nach 24 Stunden keine Veränderung hervor. Stellt man aber eine Stricknadel in den Hammerschlag hinein, so verkupfert sich der ganze Hammerschlag und die Stricknadel in kurzer Zeit, und die ganze Flüssigkeit ist entkupfert und farblos geworden, und ein Theil des aufgelöstgewesenen Eisens fiel als ockergelbes basisches Salz zu Boden. Ein Stab weichen Eisens brachte dieselbe Wirkung hervor. — Als ein geglühter Draht mit dem oxydirten Theil in die Kupferlösung gestellt wurde, war nach einer halben Stunde keine Wirkung zu erkennen. Aber nach 5 Stunden verkupferte sich der Draht und zwar von *oben* nach *unten*. Da also, wo der Hammerschlag weniger fest aufsass, begann die Abscheidung des Kupfers zuerst, und bildete sich dann auf dem festen anliegenden Theil fort.

Ein Stahldraht, der sich fast augenblicklich verkupferte in Kupfersalzlösung, wurde nun geglüht und spiralförmig zusammengewunden in Kupfervitriol gebracht. An den Stellen, wo beim Zusammenrollen der Hammerschlag abgeblättert war, geschah die Verkupferung augenblicklich, und erst später an den festaufsitzenden Hammerschlagpartien.

Wird ein Eisendraht nur an einem Ende durch Glühen im Kohlenfeuer mit Hammerschlag überzogen und das ungeglühte andere Ende in Kupfervitriol oder salpetersaures Kupfer getaucht, so bildete sich sogleich der Kupferniederschlag. — Auch Eisen, welches in Salpetersäure von 1,45 bis 1,54 gebracht und gut abgespült worden war, schlug sogleich das Kupfer aus Kupfervitriol nieder. War das Eisen nicht abgespült worden, so dauerte die Präcipitation ein wenig länger, bis sich das salpetersaure Eisenoxyd gelöst hatte. Aber in einer Minute war schon die

Verkupferung da. — Wird *Eisen* mit *Platin* in Salpetersäure von 1,399 gebracht und dadurch dem weiteren Angriff der Säure entzogen, so fällt dieses Eisen, gleichgiltig, ob es mit Wasser abgewaschen worden war oder nicht, den Kupfervitriol, im ersteren Fall ein klein wenig schneller als im letzten.

Eisen mit Graphit in Berührung fällt das Kupfer aus dem Kupfervitriol vollständig aus. Der durch Salpetersäure auf Eisen erzeugte Kohleüberzug (s. oben) sass zu dicht auf, so dass die Communication der Flüssigkeit mit dem Eisen gehemmt war, denn der Versuch mit Graphit zeigt, dass die Berührung mit Kohle kein Hemmniss gegen die Niederschlagung des Kupfers abgiebt.

Als bekannte Bedingung zur schnelleren Präcipitirung gehören: Verdünnung der Salzlösung in angemessener Weise, denn dadurch wird die Masse des Metalls im Verhältniss zu den damit in Berührung stehenden Salztheilchen vermehrt. — Wirft man fein zertheiltes Eisen (*ferrum pulveratum*) in Kupfervitriollösung, so ist in kurzer Zeit die ganze Quantität Kupfer in Folge der Massenwirkung des Eisens niedergeschlagen.

Beim Behandeln der Silbererze versagt das Eisen zuweilen seinen Dienst und schlägt kein Kupfer mehr nieder. Meines Erachtens rührt diese Störung davon her, dass sich basisches Oxydsalz an der Oberfläche (durch Oxydation des gelösten Oxydulsalzes entstanden) des Eisens ansetzt. Ein angemessener Zusatz von Salzsäure dürfte dieser Bildung vorbeugen.

Eisen und salpetersaures Bleioxyd.

Wiederum soll nach Keir das Eisen in salpetersaurem Bleioxyd passiv werden. Auch diese Angabe ist falsch. Wird das dem Eisen anhaftende Bleisalz durch Abwaschen entfernt, so schlägt es den Kupfervitriol fast augenblicklich nieder. — Wird das Bleisalz nicht abgewaschen, so erfolgt der Niederschlag etwas langsamer, denn nun bildet sich erst auf der Oberfläche des Metalls schwefelsaures Blei,

welches dasselbe als weisser Niederschlag bedeckt, aber schon nach 1—2 Minuten ist der Draht verkupfert. Auch in Salpetersäure von 1,25 wird das abgewaschene Metall sofort heftig angegriffen.

Wird das Eisen nicht vorher abgespült, und in Salpetersäure von grösserer Concentration gebracht, so kann eine Hemmung in der Wirkung zeitweise stattfinden, weil das an der Oberfläche des Eisens haften gebliebene salpetersaure Blei in concentrirter Säure sehr schwerlöslich ist, also unlöslich auf der Oberfläche abgeschieden wird.

Eisen und salpetersaures Silberoxyd.

Nach Wetzlar fällt Eisen das salpetersaure Silberoxyd *nicht*, wohl aber das schwefelsaure Silberoxyd. — Diese Angabe ist ganz unrichtig. — Taucht man in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Stricknadel ein, so schlägt dieselbe ein graues Pulver von metallischem Silber nieder. Ein blanker weicher Eisenstab verhielt sich ebenso, ferner Claviersaitendraht und gewöhnlicher Eisendraht.

Wird das Eisen in Säure von 1,45 vorher gestellt, in welcher sich der Niederschlag von salpetersaurem Eisenoxyd auf dem Metall absetzt, hierauf, ohne Abspülen in salpetersaures Silber gebracht, so erzeugt sich der Niederschlag vom metallischen Silber fast eben so schnell in Form eines schwarzen Pulvers.

Das Eisen wirkt um so langsamer auf die Silberlösung ein, je concentrirter dieselbe ist, weil hier die Masse des Eisens im Verhältniss zum berührenden Silber, im Vergleich mit der Quantität des berührenden Silbers in der verdünnten Lösung kleiner ist. Der Unterschied ist recht deutlich zu erkennen, wenn man eine ganze Reihe von concentrirteren und verdünnteren Lösungen neben einander stellt und mit Eisen behandelt. Oft dauert es in der sehr concentrirten Lösung einige Tage, ehe sich Krystalle abgesetzt haben. Vergrössert man aber bei derselben Concentration die *Masse* des Eisens, indem man das fein zer-

theilte Pulver (*ferrum pulveratum*) anwendet, so schlägt sich auch aus der concentrirten Lösung sehr schnell der grösste Theil des gelösten Silbers nieder. Die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff ist nur um ein Geringes grösser als die des Silbers, wie schon daraus ersichtlich, dass häufig, nachdem ein Theil Silber niedergeschlagen, sich dasselbe wieder auflöst und rothe Dämpfe sich entwickeln, während basisches Eisenoxydsalz sich abscheidet. — Diese Entwicklung von rothen Dämpfen erfolgt fast regelmässig, wenn man mit *ferrum pulveratum* operirt und ein grosser Theil des Silbers sich abgeschieden hat.

Stahl wirkt langsamer als Eisen in Silberlösung. — D'Arcet führt schon an, dass eine Stahlplatte, die in einem Schranke mehrere Jahre mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in Berührung stand, das aus einem Risse des Aufbewahrungsgefässes heraussickerte, nach dieser Zeit zur Hälfte ganz mit Silber überzogen war und zwar von ziemlicher Härte, ohne eine Spur Eisen zu enthalten (s. Becquerel's Elektrochemie, II, p. 278).

Nach Wetzlar soll nun das Eisen in salpetersaurer Silberlösung passiv werden. — Ich stellte Stabeisen, Stricknadeln, Eisendraht, Claviersaitendraht u. a. in so concentrirte Silberlösung, dass erst in längerer Zeit eine Einwirkung durch dieselben erfolgen konnte, nahm die Eisendrähte nach einer Stunde, wo noch keine Einwirkung stattgefunden hatte, heraus, spülte die Silberlösung ab, und alle Drähte brausten mit Salpetersäure auf und fällten Kupfervitriol eben so schnell, als wenn sie nicht unter salpetersaurer Silberlösung gestanden hätten.

Hat man zur Silberlösung Ammoniak gesetzt, so wird die Wirkung etwas verzögert und man erhält erst in einigen Tagen Dendriten von Silber, dann wird die Flüssigkeit *braun*, nachher wieder farblos unter Abscheidung von braunen Flocken von basischem Eisenoxydsalz.

Nach Wetzlar soll namentlich Passivität des Eisens in saurer Silberlösung hervortreten. — Ich machte nun eine Silberlösung stark sauer und erhielt durch die Eisendrähte sofort starke Gasentwicklung, welcher bald eine Abschei-

dung von Silber folgte. So verhielt sich Stabeisen, Stricknadeln, weicher Draht u. s. w. In schwach angesäuerter Lösung erfolgte keine Gasentwicklung, und das Silber wurde schnell niedergeschlagen. — Das herausgenommene Eisen verhielt sich nach dem Abspülen wie gewöhnliches Eisen.

Wird das salpetersaure Silberoxyd, welches an der Oberfläche des Eisens haftet, nicht abgewaschen, so kann, da dasselbe in Salpetersäure von grösserer Concentration schwerlöslich ist, in stärkerer Salpetersäure sehr wohl auf der Oberfläche das Salz unlöslich abgeschieden werden, wodurch dann das Metall vor dem Angriff der Säure geschützt erscheint. Ein solcher Fall muss der Wetzlar'schen Angabe wohl zu Grunde liegen.

Die Angabe von Wetzlar, dass Kupfer, welches vorher in Kali gestanden, die Silbersalze nicht sogleich fällt, sondern erst in einer Viertelstunde, ist nicht richtig. Ich erhielt fast augenblicklich, nach dem Abspülen des Kupfers, den Niederschlag von regulinischem Silber.

Auch die Behauptung, dass Stahl in salpetersaurem Silber passiv werde, und auch nach dem Abreiben und Abschaben passiv bleibe, ist völlig ungegründet, ebenso, dass Stahl unter Ammoniak passiv werde.

Schluss-Resumé.

1. Fassen wir die im Voranstehenden besprochenen Erscheinungen nochmals in ihrer Totalität auf, so ergibt sich, dass eine sogenannte Passivität, d. h. ein eigenthümlicher Zustand, in welchem die Natur der Metalle dauernd durch verschiedene Agentien eine völlig veränderte geworden, *nicht existirt*, sondern dass einzig und allein an der Oberfläche einiger Metalle, und zwar nur derjenigen, deren *salpetersaure Salze in concentrirter Salpetersäure unlöslich sind*, in Folge der Bildung *unlöslicher Ueberzüge eben dieser salpetersauren Salze an der Oberfläche*, veränderte Erscheinungen eintreten, die zu der Täuschung geführt hatten, es sei das Metall in einen eigenen *elektrodynamischen Zustand* oder in

eine *Polarisation* versetzt worden. — Nur die Metalle, deren *salpetersaure Salze* in *verdünnter Salpetersäure löslich*, in *concentrirter* dagegen *unlöslich* sind, können diese Erscheinungen hervorbringen. Beim Zinn wird das in verdünnter wie in concentrirter Salpetersäure *unlösliche Zinnoxyd* gebildet, das nur durch *Abschaben* entfernt werden kann. — Die Ueberzüge sind beim Kupfer und Zinn (mit Platin) auch für das *unbewaffnete Auge erkennbar*, bei den übrigen erst durch die Lupe. — Durch *angesäuertes Wasser* werden dieselben leicht *aufgelöst* und das Metall in *seinem ursprünglichen Zustand hinterlassen*. Die Waschwasser enthalten nachweisbar Salpetersäure und das betreffende Metalloxyd.

So lange der Ueberzug von wasserfreiem salpetersauren Salz auf der Oberfläche haftet, so lange wird jede Communication mit der Säure gehemmt. — Das Zinnoxyd, wenn es als dichter Ueberzug das Metall überzogen, muss *abgeschabt* oder *abgefeilt* werden, weil dasselbe nicht aufgelöst werden kann.

2. Durch Berührung mit Platin wird in der concentrirteren Salpetersäure, in welcher sich sonst die Metalle bis zu einem gewissen Grade lösen würden, auf der Stelle das *wasserfreie salpetersaure Salz* niedergeschlagen, und jede Bewegung der Säure verhindert, da die Gasentwicklung augenblicklich gehemmt wird, so wie das Metall mit dem Platin in Berührung kommt. Beim Zinn bildet sich augenblicklich die weisse unlösliche Haut vom *Zinnoxyd*, auch in verdünnter Säure. — Bei den übrigen Metallen wird dagegen in der verdünnten Säure durch Platin *keine Wirkung* hervorgebracht, weil etwa sich bildendes salpetersaures Oxydsalz sofort von der verdünnten Säure *wieder gelöst* wird.

Das Berühren der Metalle mit Platin unter der Säure befördert also die Oxydation, denn das unlösliche Salz ist *im Moment wasserfrei*, ohne dass eine Spur Gas entwickelt wird, über die *Oberfläche des eingetauchten Theils verbreitet*, gebildet, und durch eine eigenthümliche Attraction wie über das Metall *übergossen worden und glänzend*, und da alle diese Salze *durchsichtig und glänzend sind*, so schimmert das Metall mit seinem Glanze durch den Ueberzug durch und wird

durch den Glanz des letzteren der Glanz des ersteren oft erhöht. Beim Kupfer ist der *glänzende Ueberzug grün* und *darunter* schimmert das *rothe Metall* durch mit seiner glänzenden Oberfläche. Beim Kupfer ist dieser Vorgang am deutlichsten mit blossem Auge zu erkennen. Beim *Eisen* und *Wismuth* sind die Ueberzüge farblos und glänzend, und erst durch die Lupe erkennbar. Die Krystalle des salpetersauren Eisenoxyds und salpetersauren Wismuthoxyds sind *weiss, glänzend* und *durchsichtig*, und in concentrirter Salpetersäure *sehr schwer löslich*, obgleich sie noch Krystallwasser enthalten. Im *wasserfreien* Zustande ist das salpetersaure Eisenoxyd ganz *unlöslich* in stärkerer Salpetersäure, und in diesem Zustande wird dasselbe immer auf der Oberfläche des Metalls abgeschieden, da die Salpetersäure das Constitutionswasser, welches sie mit grosser Verwandtschaft gebunden hält, nicht an andere Körper abgibt.

3. *Eisenoxyd-Oxydul* (Hammerschlag) wirkt in concentrirter Säure mit Eisen in Berührung, ähnlich wie Platin. In verdünnter Säure dagegen hemmt es nur die Gasentwicklung und das Metall löst sich als salpetersaures *Oxydul* auf, welches mit Stickoxyd die schwarzen Wolken in der Flüssigkeit bildet. Die Lösung enthält nachher Ammoniak. — Durch Abwaschen des in der concentrirten Säure erzeugten salpetersauren Eisenoxyds erhält das Metall seine früheren Eigenschaften. — Das metallische Ende des Eisendrahts wird in concentrirter Salpetersäure durch das oxydirte Ende positiv elektrisch.

4. Die *Masse* des angewendeten Metalls wirkt mitbestimmend bei Zersetzung der Salpetersäure. Wird daher das Metall im feinzzertheilten Zustande, also mit bedeutend vergrösserter Oberfläche angewendet, wie z. B. *Zinnfeile*, so kann es noch eine Salpetersäure zersetzen, gegen welche das Metall im compacten Zustande indifferent ist. Fein zertheiltes Wismuth zersetzt die Säure von 1,45 unter heftiger Erhitzung, während das Metall in Stücken nur langsam einwirkt. — Fein gepulvertes Eisen zersetzt Salpetersäure von 1,49 dagegen schon *nicht mehr*.

Ebenso wirkt die Masse der Metalle bei Niederschlagung anderer Metalle aus ihren Lösungen, die deshalb bis zu

einem gewissen Grade *verdünnt* werden müssen, wenn man eine schnellere Präcipitation erzielen will*). Gepulvertes Eisen schlägt aus einer concentrirten Silberlösung sofort den grössten Theil des Silbers nieder, während ein blanker Eisenstab längere Zeit dazu braucht.

5. In *salpetersaurem Bleioxyd*, *salpetersaurem Silberoxyd* und *salpetersaurem Quecksilberoxydul* wird Eisen niemals, wie früher angegeben, in einen sogenannten passiven Zustand versetzt. Das abgewaschene Metall hat alle Eigenschaften des metallischen Eisens.

6. *Eisenoxyd-Oxydul* (Hammerschlag), in Berührung mit Eisen schlägt aus Kupfervitriol das Kupfer in grosser Menge auf seiner Oberfläche nieder, während ohne Berührung mit Eisen keine Wirkung erfolgt. — Auch Eisen, welches theilweise durch Glühen mit Hammerschlag bedeckt worden, schlägt auf seiner ganzen Oberfläche das Kupfer nieder. — Hat das Eisen aber in concentrirter Salpetersäure gelegen, und sich mit dem unlöslichen Ueberzug von salpetersaurem Eisenoxyd, überzogen, so ist dasselbe in Folge des hindernenden Ueberzugs indifferent gegen Kupfervitriol; fällt denselben aber wieder, nachdem der Ueberzug durch verdünnte Säure abgespült worden ist, oder auch, wenn es unter der Flüssigkeit mit Zink, Kupfer oder einem anderen leicht oxydirbaren Metall berührt wird (p. 269).

7. Wie angeführt werden die bisher besprochenen Erscheinungen nur von den Metallen hervorgebracht, deren salpetersaure Salze in concentrirter Salpetersäure unlöslich oder sehr schwer löslich sind. — Blei und Silber werden selbst durch Kochen der concentrirten Säure nicht gelöst.

Andere Metalle kann man aber in ähnliche Zustände versetzen, wenn man der Salpetersäure eine Flüssigkeit zusetzt, in welcher die sich bildenden salpetersauren Salze *nichtlöslich* oder *schwerlöslich* sind. So wird Zink in Salpeter-

*) Hieraus erklärt sich, warum concentrirtes salpetersaures Kupfer, auf blankes Eisen getropft, dasselbe nur langsam verkupfert, während die verdünnte Lösung augenblicklich Kupfer absetzt, weil das Eisen im letzteren Fall in Beziehung auf das berührende Kupfer an der Oberfläche mit grösserer Massenwirkung auftritt.

säure, die man mit absolutem Alkohol versetzt, sehr wenig angegriffen, Quecksilber aber gar nicht im Mindesten, weil das salpetersaure Quecksilberoxydul in Weingeist unlöslich ist.

8. Dieselbe Wirkung wird dadurch erreicht, dass man die Metalle mit der starken Salpetersäure einer niedrigen Temperatur aussetzt. Zink bedeckt sich unter einfach gewässerter Salpetersäure bei -20° mit einer weissen Schicht, von abgeschiedenem salpetersauren Oxyd, welches aber, wenn die Kältemischung entfernt wird, sich leicht löst und nun eine heftige Einwirkung der Säure zulässt. — Salpetersäure mit 4 Aeq. Wasser lässt bei -18° das Zink ganz blank, während die Säure bei 0° heftig das Metall angreift.

9. Setzt man zur Salpetersäure Vitriolöl, so erfolgt durch Eisen keine Gasentwicklung, sondern das Eisen löst sich als *Oxydul* auf, und die zur Oxydierung verwendete Salpetersäure findet man als *Ammoniak* in der Flüssigkeit vor.

10. Scheidet sich auf der Oberfläche des Metalls, wie es öfter beim Auflösen von Eisen in Salpetersäure geschieht, *feinzertheilte Kohle* aus, welche das Eisen mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt, so hört die Einwirkung der Säure auf. Nach dem Abwischen der Kohle oxydirt sich das Metall wieder in der Säure. — Beim *Stahl* hört die Wirkung der Säure in Folge von sich ausscheidendem *Graphit* häufig sehr bald auf.

11. Salpetersäure von solcher Concentration, dass sie ein Metall wenig oder gar nicht angreift, kann wirksam werden, indem man salpetrige Säure oder Stickoxyd in dieselbe hineinführt, welche beide ihren Sauerstoff viel leichter abgeben können, als die Salpetersäure. In diesem Fall ist also eigentlich die Salpetersäure nicht das wirkende Agens, sondern die Beimischungen derselben. Wird das Stickoxyd durch zugefügten *Eisenvitriol* absorbirt, so hört wieder jede Einwirkung der Säure auf. So wird *Arsen* und *Antimon* bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber, wenn *salpetrige Säure* in der Salpetersäure vorhanden ist.

12. Einzelne Manipulationen, z. B. das mehrmalige Herausnehmen des Eisens aus der Salpetersäure von 1,35 etc., befördern, da nur wenig Säure mit an der Oberfläche haftet,

die Bildung des salpetersauren Oxyds durch Antrocknen und unlösliche Abscheidung aus dem geringen Quantum der anhaftenden Säure.

13. Die Berührung des in Folge des Ueberzugs von wasserfreiem salpetersauren Eisenoxyd indifferent gewordenen Metalls unter der Salpetersäure — (oder nach dem Herausnehmen) — mit einem Draht von leicht oxydirbaren anderen Metallen, wie Kupfer, Zink (oder auch Eisen selbst), bewirkt nun wieder die Gasentwicklung durch das damit berührte Metall, indem jene Drähte den Ueberzug verletzen oder ritzen, und die Salpetersäure wieder zunächst mit einem kleinen Theil der metallischen Oberfläche in Communication gebracht wird. Das sich entwickelnde Stickoxydgas schiebt sich zwischen Metall und Ueberzug ein, indem es seinen Weg an der Oberfläche des Metalls verfolgt, und löst den Ueberzug los. — Auch ein mit Hammerschlag überzogener Draht wird allmählich aus gleichem Grunde wieder säurezersetzend und es entwickelt sich heftig Gas. Der grösste Theil des Hammerschlags wird, nach Auflösung kleinerer Mengen desselben, wodurch das Metall zuerst an einzelnen Punkten mit der Säure in Berührung kommt, durch das sich zwischen dem Metall und dem Ueberzug durchdrängende Gas abgeschüffert und schwimmt in der Säure herum, welche lange Zeit und Anwendung von Wärme braucht, um das Oxyd-Oxydul völlig auflösen zu können.

14. Die in dem Vorgehenden besprochenen Metalle zeigen sich in jeder Beziehung den kohlensauren Salzen analog, wenn diese ebenfalls mit concentrirter Salpetersäure behandelt werden: Geschmolzenes wasserfreies kohlensaures Natron und gewöhnliches kohlensaures Bleioxyd werden von der concentrirten Säure nicht angegriffen, der kohlensaure Baryt selbst nicht beim Kochen mit der Säure, weil die salpetersauren Salze dieser Base in concentrirter Salpetersäure nicht löslich sind. Kohlensaures Kalí (wasserfrei) wird dagegen leicht zersetzt, weil der Salpeter in der Säure löslich ist. Dagegen wird wiederum auch das kohlensaure Kali nicht zersetzt, wenn Weingeist zur concentrirten Salpetersäure zugesetzt wird, weil der Salpeter in Alkohol

nicht löslich ist. Andererseits wird kohlensaurer Strontian und Kalk wieder leicht, auch bei Zusatz von Alkohol gelöst, weil die salpetersauren Salze dieser Basen in Alkohol leicht löslich sind u. s. w.

15. Je kleiner nun die Oberfläche d. h. also die wirkende Masse des Metalls ist, das man auf die Salpetersäure wirken lässt, desto schwieriger wird die Zersetzung der Säure gemacht (wie schon aus Umkehrung des in Nr. 4 Gesagten hervorgeht).

Hieraus ist die Beobachtung von Andrews zu erklären, dass das in eine enge Glasröhre eingeschmolzene Wismuthmetall, wenn es in derselben nach dem Erkalten durchschnitten wird, sich von Anfang an gegen Salpetersäure von 1,40 passiv verhalten soll. Allmählich bildet sich hier das salpetersaure Salz, welches sich an die Glasränder fest anlagert und keine Säure an das Metall mehr treten lässt. Wenn der Ueberzug aber mit einem Glasstab immer wieder entfernt wird, so löst sich wieder etwas Wismuthoxyd und bildet wieder an den Glasrändern den hemmenden Salzüberzug u. s. w.

16. Metallisches Platin bildet augenblicklich bei der Berührung mit Wismuth, Zinn, Eisen, Kupfer mit diesen Metallen eine Kette in der Salpetersäure und diese Metalle bilden den positiven Pol. Die Stromwirkung dieses einzigen Paares bewirkt im Moment der Berührung:

a) Beim Zinn die gleichförmige Emaillirung des Metalls mit weissem Zinnoxid, welches über die ganze eingetauchte Oberfläche des Metalls ausgegossen wird, ohne dass sich Gas entwickelt. Der Ueberzug ist mit blossen Auge sichtbar.

b) Beim Eisen, Wismuth die Emaillirung der Metalle mit einem durchsichtigen, glänzend weissen Glase von salpetersaurem Oxydsalz, das beim Kupfer grün erscheint und wie auf der Metallfläche angegossen festsetzt. Diess geschieht ebenfalls ohne Gasentwicklung. Es bewirkt der Strom also immer die Bildung des höheren Oxyds auf der Stelle, während z. B. Eisen ohne Mitwirkung des Stromes sich als Oxydulsalz hauptsächlich löst.

In verdünnterer Salpetersäure hilft die Berührung mit Platin nichts, weil der Strom nicht stark genug ist, so viel Säure aus der Flüssigkeit am Metall zu verdichten, dass sich das Oxydsalz bildet, und zu schwach, um die Gasentwicklung zu hindern, welche, da sie längs der Oberfläche des Metalls stattfindet, verhindert, dass das Zinnoxid sich am Metall festsetze.

Es äussert also der Strom eine eigenthümliche galvanische Anziehung der gelösten Salztheilchen sowohl wie des Zinnoxids, und zwar eine so kräftige, dass augenblicklich ein hermetisch anliegender Ueberzug sich bildet. Beim Kupfer kann man sehr deutlich mit blossen Augen erkennen, wie dasselbe augenblicklich mit einem gleichmässigen grünen Glase übergossen wird, dessen Durchsichtigkeit gestattet, das kupferrothe Metall durchglänzen zu sehen. Bei Eisen und Wismuth erscheint ein durchsichtiger, glänzender Glasüberguss ohne Farbe, der den Glanz des Metalls noch erhöht.

17. Es lag nun nahe, zu beobachten, ob in den Fällen, wo die Berührung mit Platin (also eine einfache Kette) keine Wirkung mehr äusserte, durch Vermehrung der Stromintensität, z. B. durch die Volta'sche Säule grössere und den beschriebenen ähnliche Wirkungen zu erzielen wären. So hat denn Schönbein gefunden, dass Eisendraht als positiver Pol einer Batterie nach dem Einführen des Platindrahts am negativen Pol in die Salpetersäure von 1,35 eingetaucht, nicht im Mindetsen angegriffen wird, und später das durch die Wasserzersetzung erzeugte Sauerstoffgas frei an demselben aufsteigt. Auch noch nach 100facher Verdünnung soll diess stattfinden. Der starke Strom müsste also im letzteren Fall die ganze in der Flüssigkeit befindliche Salpetersäure an der Oberfläche des Eisens concentriren, denn anders könnte diese Wirkung nicht hervorgebracht werden. Dem widerspricht aber Buff und giebt an: Das Gas ist bei einer starken Batterie in concentrirterer Säure *Stickoxydgas*, in verdünnterer*) *Stickoxydulgas*, und das Eisen löst sich auf, bleibt aber blank. Auch Fa-

*) 30fache Verdünnung.

raday giebt an, dass das Eisen aufgelöst wird. Diese Widersprüche lassen sich nicht ganz vereinigen, indessen ist im letzteren Fall ersichtlich, dass eine ähnliche zweite Form der Auflösung des Eisens hier stattfindet, wie ich sie bei der Verbindung des Eisens mit Eisenoxyd in der Säure (s. Nr. 3) angeführt habe. Uebrigens ist zu bemerken, dass Stickoxydul, wenn nicht speciell untersucht, leicht mit Sauerstoff verwechselt werden kann.

XLV.

Ueber das chromsaure Chromoxyd und analoge chromsaure Verbindungen mit einer neuen Ansicht über die Constitution des schwarzen Manganoxyds.

Von

F. H. Storer und E. W. Elliot.

(Chem. News 1862, No. 144—148 im Auszuge.)

I. Chromsaures Chromoxyd ($\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3$).

Wenn man zu einem beliebigen neutralen Chromoxydsalz, z. B. Chromalaun oder Chromsulfat oder Chromchlorid, einen hinlänglichen Ueberschuss von neutralem chromsauren Kali fügt, so bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, während die durch Filtration getrennte Lösung die gelbrothe Farbe des zweifach-chromsauren Kali zeigt. Das Filtrat lässt beim Verdunsten Krystalle, die, je nachdem, ein Gemenge von zweifach-chromsaurem Kali mit schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium darstellen; oft bemerkt man auch Krystalle von neutralem chromsauren Kali. Die Verf. stellten den Niederschlag zur Analyse durch Mischen einer Lösung von Chromalaun mit einem Ueberschuss von neutralem chromsauren Kali dar. Der braune Niederschlag