Verzug d. Sied- punkts.	Salzmenge auf 100 Wasser.	Unter- schiede.	Verzug des Sied- punkts.	Salzmenge auf 100 Wasser.	Unter- schiede.
Salmiak.					
0 ^o	0,0	7,8	8	47,3	6,2
1	7,8	6,1	9	53,5	6,4
2	13,9	5,8	10	59,9	6,5
3	19,7	5,5	11	66,4	6,9
4	25,2	5,3	12	73,3	7,2
5	30,5	5,2	13	80,5	7,6
6	35,7	5,6	14	88,1	0,8 ¹⁾
7	41,3	6,0	14,2	88,9	

Siedpunkt des reinen Wassers = 100°.

XVII. Ueber das Verhalten des Zinns und des Eisens gegen die Salpetersäure; vom Dr. C. F. Schönbein in Basel.

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, daß möglichst wasserfreie Salpetersäure mehrere Metalle nicht angreift, während dieselben von einer mehr wasserhaltigen Säure mit Heftigkeit oxydirt werden. Eisen, Silber und Zinn gehören hieher. Dieses sonderbare Verhalten sucht Dumas durch die Annahme zu erklären, daß die Elemente der Salpetersäure bei verschiedenem Wassergehalt in einem verschiedenen Grade von Innigkeit an einander gebunden seyen, und die Salpetersäure nur bei einem

1) Eine Ergänzung zu diesen Resultaten, was die Umstände beim Sieden gesättigter Salzlösungen betrifft, bilden die früher (Ann. Bd. II S. 227) mitgetheilten Versuche von Griffiths, als deren merkwürdigstes Ergebniss die Beobachtung des geringen Einflusses, den gewisse bedeutend lösliche Salze auf den Siedpunkt des Wassers ausüben, hier wohl in Erinnerung zu bringen ist. Gesättigte Glaubersalzlösung enthält z. B. 31,5 Proc. Salz, und siedet dennoch schon bei 213° F., nur einen Grad Fahrenheit höher als reines Wasser.

bestimmten Wassergehalt ihre größte Stabilität besitze. Der erwähnte Chemiker hält dafür, daß die Säure von 1,48 in diesem Zustande sich befinde, und giebt an, daß in einer solchen Zinn nicht angegriffen werde, während in mehr oder weniger concentrirter Säure das Metall sich oxydire. Bracconnot hat vor einiger Zeit über den gleichen Gegenstand eine Arbeit geliefert, in welcher er zu zeigen sucht, daß das Wasser die Action der Salpetersäure durch seine Fähigkeit bestimme, die sich zu bildenden salpetersauren Salze aufzulösen, und er behauptet daher, daß Salpetersäure, unfähig ein Nitrat aufzulösen, auch das Metall nicht angreife, welches das Radical der Basis dieses Salzes bilde. Die Thatsache, daß bei der Reaction der Salpetersäure auf Zinn kein salpetersaures Salz sich bildet, mithin das Lösungsvermögen des Wassers keine Rolle bei diesem Processe spielen kann, wie auch meine oft wiederholten Versuche, welchen zufolge auch stärkere Säure als eine von 1,48 das Zinn nicht oxydirt, erregten in mir gegründete Zweifel über die Richtigkeit der beiden erwähnten Ansichten. Um über die Sache in's Klare zu kommen, stellte ich im Laufe des vorigen Jahres eine Reihe von Versuchen an, aus deren Resultaten auf das Bestimmteste die Unzulänglichkeit der Erklärungsweise Dumas's und Bracconnot's hervorging, und die mich Beobachtungen machen ließen, deren Mittheilung namentlich für Diejenigen von Interesse seyn dürfte, welchen der Elektrochemismus Hauptgegenstand ihrer Forschungen ist.

Meine ersten Untersuchungen bezogen sich auf das Zinn. Ein Stanniolstreifen in rauchende Salpetersäure von 1,5 gebracht, während diese zehn Minuten lang im Sieden erhalten wird, bleibt gänzlich unangegriffen; taucht man aber das Zinn in die gleiche Säure von beliebiger Temperatur einige Augenblicke ein und hält es dann in die Luft, so tritt nach einigen Secunden Oxydation ein, die immer an einem Punkte beginnt, und von da

aus schnell über alle mit Säure benetzten Theile sich verbreitet. Da die Action der Säure auf das Metall dadurch veranlaßt werden könnte, daß sie Wasser aus der Atmosphäre anzöge, so stellte ich obigen Versuch in Luft an, die vorher durch Chlorcalcium vollkommen trocken gemacht worden war. Allein das Zinn oxydirte sich unter diesen Umständen eben so schnell als in feuchter Luft. Auch spielt der Sauerstoff der Luft bei dieser Oxydation des Zinns keine Rolle, da dasselbe, in Wasserstoffgas gebracht, das gleiche Verhalten zeigt. Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß concentrirte Säure das Zinn nicht zu oxydiren vermag, wenn sie das Metall reichlich bedeckt, wohl aber sobald sie es nur in dünner Schicht benetzt. Im luftleeren Raum habe ich noch keine Versuche angestellt.

Ein noch viel räthselhafteres Verhalten zeigt unter gewissen Umständen das Eisen gegen die Salpetersäure; ein Verhalten, das, wie die Folge lehren wird, in hohem Grade verdient von wissenschaftlichen Chemikern seiner Urache nach genauer erforscht zu werden. Vollkommen rostfreie Feilspäne von gewöhnlichem Stabeisen zweimal 24 Stunden mit Salpetersäure von 1,5 bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, zeigen sich nicht im Mindesten angegriffen. Auch bei höherer Temperatur wirkt die Säure nicht auf das Metall. Diese That-
sache ist nicht neu, wohl aber Folgende. Läßt man in die über den Feilspänen stehende Säure so viel Wasser tropfen, daß sie einen Verdünnungsgrad erhält, um frisches Eisen rasch angreifen zu können, so bleiben besagte Feilspäne völlig passiv. Ein gleiches indifferentes Verhalten zeigen die Feilspäne, wenn sie zuerst mit Säure von 1,5 eben angefeuchtet und dann mit verdünnterer Säure übergossen werden. Vermischt man 75 Tropfen Säure von 1,5 mit 25 Tropfen Wasser, und gießt das Gemisch auf frische Feilspäne so, daß diese schnell von der Säure bedeckt werden, so tritt keine Reaction ein,

läßt man aber die Säure nur in solcher Menge zu den Feilspänen treten, daß diese eben von jener befeuchtet werden, so erfolgt rasche Oxydation. Damit der Versuch gelinge, ist einige Gewandtheit nöthig. Eisenfeilspäne nur einige Secunden über der Weingeistlampe für sich erhitzt, werden weder von concentrirter noch verdünnter Säure, seyen diese kalt oder warm, angegriffen. Um zu sehen, ob die nächste Ursache der Unangreifbarkeit des Eisens in der dünnen Schicht Oxyduls liege, welche sich beim Erhitzen gebildet, liefs ich über, durch Glühen angelaufene, Feilspäne einen Strom von Wasserstoffgas gehen, bis sie ihre bläuliche Farbe verloren und ihr ursprünglich metallisches Ansehen wieder gewonnen hatten. Solche Feilspäne verhielten sich gegen verdünnte Salpetersäure wie ungeglühte. Daß aber das Oxydul nicht bloß als Hülle, sondern auf eine anderweitige Weise das innenliegende Eisen schützt, wird aus späteren Angaben erhellen. Wird eine beliebige Anzahl parallel neben einander liegender und zu einem Büschel verbundener Eisendrähte an einem Ende bis zum Glühen erhitzt, und in diesem Zustande in eine Säure von 1,5 oder auch in wasserhaltigere gebracht, so bilden sich nur Salpetersäure-Dämpfe und die rückbleibende Säure enthält kein Eisenoxyd. Ich brachte in eine Flüssigkeit, die aus 100 Th. Salpetersäure von 1,5 und 30 Th. Wasser bestand, zehn Mal das glühende Ende eines aus acht Drähten bestehenden Büschels, ohne daß dadurch Eisenoxyd gebildet worden wäre; ja selbst dann konnte ich kein Eisenoxyd oder kaum Spuren davon in der Säure entdecken, nachdem diese fünf Minuten lang kochend mit dem Büschelende in Berührung gestanden hatte. Taucht man Eisendrähte in Säure von 1,5 und bringt sie dann in eine nach vorhin angegebenen Verhältnisse verdünnte Säure, so bleiben sie in dieser passiv, selbst wenn die Säure nahe bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt ist. Taucht man aber den mit concentrirter Säure benetzten Draht

in Wasser ein oder wischt man ihn ab, so wird er von der verdünnten Säure wieder heftig angegriffen. Erhitzt man das Ende eines Eisendrahts in der Weingeistflamme bis zum Anlaufen, und taucht hierauf dasselbe in die verdünnte Säure, so wird nicht nur der angelaufene Theil des Drahtes, sondern auch dessen vollkommen metallisch gebliebener Theil von der Säure nicht angegriffen. Der Draht, welche Länge er auch haben mag, ist nun durch seinen ganzen Umfang hindurch unangreifbar geworden, nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern selbst bei einer solchen, die dem Siedpunkte der Säure nahe liegt. Um sich hievon zu überzeugen, nehme man einen etwa zwei Fuß langen Eisendraht, erhitze das eine Ende bis zum Anlaufen, setze dasselbe in die verdünnte Säure ein und biege den längeren über die Flüssigkeit hinausragenden Theil des Drahts so um, daß dessen zweites Ende in die Säure herabreicht; es wird dieses dann nicht angegriffen werden. Wird aber das ungeglühte Ende in die Säure getaucht, während das geglühte außerhalb derselben sich befindet, so wird das erstere angegriffen wie jeder gewöhnliche Eisendraht. Der Einfachheit des Ausdrucks wegen, will ich in der Folge einen gegen die Salpetersäure indifferent gewordenen Eisendraht einen passiven, einen von ihr angreifbaren aber einen activen nennen. — Bringt man einen Eisendraht mit seinem geglühten Ende in die verdünnte Säure, die eine Temperatur von etwa 40° bis 50° , oder auch eine beliebig niederere hat, und läßt diesen Draht entlang einen andern natürlichen Eisendraht in die Säure gleiten, ohne jedoch hierbei zu stark die Drähte gegen einander zu drücken, so wird auch der letztere passiv, selbst wenn derselbe nach Einführung in die Säure von ersterem getrennt wird; das gleiche Resultat wird auf eine noch sicherere Art erhalten, wenn man die zwei Drähte an den einen ihrer Enden sich berühren läßt, und hierauf die Enden so in die Säure einführt, daß das geglühte zuerst in dieselbe taucht.

Höchst auffallend ist nun, daß der auf diese Art passiv gewordene Eisendraht das Vermögen besitzt, jede beliebige Anzahl natürlicher Drähte durch die so eben beschriebene, innerhalb der Säure bewerkstelligte Berührung in den passiven Zustand zu versetzen, und daß auch jeder dieser Drähte wieder das gleiche, Passivität erregende Vermögen besitzt. Wird der Theil des passiven Drahtes, der über die Säure hinausragt, so umgebogen, daß dessen oberes Ende dieselbe berührt, so wird auch dieses passiv in der Säure seyn; nimmt man aber den Draht aus der Flüssigkeit heraus, und taucht in dieselbe den Theil ein, der vorher außerhalb der Säure gestanden, so wird dieser von ihr sogleich angegriffen. Ist also ein Draht durch das Glühen eines seiner Enden oder durch Berührung mit einem passiven Draht passiv geworden, und soll dessen ganze Ausdehnung sich indifferent gegen die Säure verhalten, so muß sein ursprünglich passiv gewordener Theil immer innerhalb der Säure sich befinden, überdies auch seine metallische Continuität durch nichts unterbrochen seyn. Es muß hier noch beigefügt werden, daß bei einer Temperatur der Säure von etwa 80° die eben erwähnten Erscheinungen nicht mehr eintreten, sie auch um so schwieriger sich zeigen, je mehr die Säure sich diesem Wärmegrade nähert.

Auf diese sonderbaren Thatsachen wird einiges Licht durch Folgendes geworfen. Setzt man einen Eisendraht mit einem Platindraht in Verbindung und läßt diesen in die verdünnte Säure, die aber nicht über 80° erwärmt seyn darf, zuerst eintauchen und dann den Eisendraht folgen, so verhält sich dieser vollkommen passiv und befindet sich ganz in demjenigen Zustande, in welchem ein Draht ist, dessen Ende geglüht worden. Das durch das Glühen gebildete Eisenoxydul functionirt also hier ganz wie das Platin. Ist ein Eisendraht auf eben erwähnte Weise passiv gemacht worden, so kann er, immer vorausgesetzt, ein Theil desselben verbleibe in der Säure,

seine Passivität, durch verschiedenartige Metalle hindurch, welche außerhalb der Säure sind, einem andern natürlichen Eisendrahte mittheilen. Es stehe z. B. ein Ende des passiven Drahtes in der Säure; mit seinem oberen Ende, das außerhalb der Flüssigkeit ist, verbinde man das eine Ende eines Platindrahts, und mit dessen anderem Ende werde das eine Ende eines natürlichen Eisendrahtes in Verbindung gesetzt. Taucht man nun das zweite Ende des letzteren Drahts in die Säure ein, so erweist es sich als passiv. Es verhält sich also in diesem Falle der Platindraht nur als eine Verlängerung des ersten passiven Eisendrahts; denn würde man an die Stelle des Platins einen Eisendraht bringen, so erhielte man das gleiche Resultat. Wie wenig Platin erforderlich ist um unter den angegebenen Umständen einen Eisendraht von jeder beliebigen Länge passiv zu machen, erhellt aus folgendem Versuch. Man tauche das eine Ende eines Eisendrahtes einige Secunden lang und etwa 2 bis 3 Linien tief in Platinlösung, bringe dann das platinirte Ende in die verdünnte Säure, und biege den Draht so um, daß auch sein zweites Ende in die Flüssigkeit taucht, so wird dann der ganze Eisendraht passiv seyn, immer aber nur unterhalb einer Temperatur von 80° . Auf eine gleiche Weise wirkt Gold; es reicht in der That das kleinste Blättchen dieses Metalles hin, um den größten Eisendraht zu schützen. Um sich hievon zu überzeugen, befestige man ein kaum wahrnehmbares Partikelchen Gold an das Ende eines langen Eisendrahts, setze dieses Ende hierauf in Salpetersäure, und biege den Draht so um, daß sein oberes Ende in die Säure reicht. Alle passiv gewordenen Drähte werden, wie schon bemerkt, in siedender Säure oder bei einer Temperatur, die vom Siedepunkte nicht weit entfernt ist, wieder in active verwandelt. Es zeigt sich jedoch in der Leichtigkeit, mit der Drähte ihren passiven Zustand mit dem activen verwechseln, ein beträchtlicher Unterschied zwischen denen, wel-

che während der Berührung mit Eisenoxydul, Platin oder Gold passiv sind, und denen, die dies durch bloße Berührung mit einem anderen passiven Drahte geworden. Wir wollen erstere ursprünglich passive, letztere secundär passive nennen. Jene zeigen eine gröfsere Beständigkeit in ihrer Passivität, und sie können diese einzig in stark erhitzter Säure verlieren, während die secundär passiven auch noch durch verschiedene andere Mittel in den activen Zustand sich versetzen lassen. Dies geschieht:

- 1) dadurch, dafs man den Theil des passiven Drahts, der in die Säure getaucht hat, ausserhalb der Flüssigkeit auf irgend eine Weise heftig erschüttert;
- 2) dadurch, dafs zwei secundär passive Drähte innerhalb der Säure gegen einander, und zwar an denen ihrer Stellen gerieben werden, die den Spiegel der Säure berühren. Beide Drähte gerathen gleichzeitig in Thätigkeit, und dies um so leichter, je erwärmt die Säure ist;
- 3) dadurch, dafs man den Theil des passiven Drahtes, der in die Säure getaucht hat, ausserhalb der Flüssigkeit mit irgend einem Metalle berührt, das von der gleichen Säure angegriffen wird, z. B. mit natürlichem Eisendraht, Zink, Kupfer, Zinn etc.;
- 4) dadurch, dafs man den Theil des passiven Drahtes, der sich innerhalb der Säure befindet, an einem beliebigen Punkte mit einem in Action begriffenen Metall irgend einer Art berührt:
- 6) dadurch, dafs man den über die Säure herausragenden Theil des passiven Drahtes, also z. B. das oberste Ende desselben, berührt mit dem ebenfalls ausserhalb der Flüssigkeit sich befindenden Theile eines in der Säure thätigen Metalldrahtes irgend einer Art. Diese merkwürdige Mittheilungsweise der Activität läfst sich am auffallendsten wahrnehmen, wenn man das eine Ende des Kupferdrahtes eines Galvanometers mit dem ausserhalb der Säure sich

befindlichen Theil eines passiven Eisendrahtes verbindet, und hierauf das andere Ende des Kupferdrahtes in die Säure taucht, ohne aber damit das Eisen selbst zu berühren.

In Bezug auf die Mittheilungsfähigkeit der Activität sind folgende Thatsachen noch zu erwähnen: Biegt man einen Eisendraht zur Gabel um, setzt mit dem oberen Theil derselben einen Platindraht in Verbindung, läßt zuerst diesen, dann die Gabelenden in die Säure von mehrmals erwähnter Verdünnung eintauchen, erwärmt die Säure bis auf etwa 40°, und berührt das eine Gabelende innerhalb der Flüssigkeit mit einem in Action begriffenen Eisendrahte, so wird zwar das berührte Gabelende selbst in Thätigkeit gerathen, nicht aber das zweite Ende, so lange nämlich der Platindraht die Gabel berührt; wird jener aber mit dieser außer Berührung gesetzt, oder dessen eintauchender Theil aus der Säure herausgenommen, so tritt auch das zweite Gabelende in Thätigkeit. Setzt man auf die eben beschriebene Art Platindraht und Gabel in die Säure, und berührt die Gabel an einem außerhalb der Flüssigkeit sich befindlichen Theil mit dem ebenfalls außerhalb der Säure sich befindlichen Theile eines in Action begriffenen Eisendrahtes, so bleiben die Gabelenden in der Säure ebenfalls passiv, entfernt man aber den Platindraht von der Gabel, so gerathen deren Enden in Thätigkeit.

Ich war begierig zu sehen, ob auch nicht-metallische Stoffe (welche in Salpetersäure sich in chemischer Thätigkeit befinden) passives Eisen activ machen können. Zu diesem Behufe brachte ich Phosphor in verdünnte Salpetersäure, erwärmte diese, bis an dem geschmolzenen Phosphor sich Gasblasen entwickelten, und brachte dann mit demselben einen passenden Eisendraht in Berührung, ohne daß dieser in Thätigkeit gerathen wäre. Auf eine gleich passive Weise verhält sich der Draht, wenn er mit einem Stückchen Kali oder Kalkspath unterhalb des Spie-

gels der Säure berührt wurde; er gerieth aber sogleich in Thätigkeit, wenn die Berührung stattfand an der Stelle, die mit dem Spiegel der Säure im Niveau stand. Die unter diesen Umständen eintretende Activität des Drahtes hat aber ihren Grund in der durch die Berührung veranlafsten Erschütterung, welche, wie wir oben gesehen haben, an dieser Stelle hervorgebracht, die chemische Thätigkeit einleitet. Für Diejenigen, welche geneigt sind meine Versuche zu wiederholen, bemerke ich, dafs bei denselben eine Säure von 1,37, als die so oft erwähnte verdünnte, dienen kann, und dafs ich derselben gewöhnlich eine Temperatur von 40° bis 50° gebe.

Ob ich gleich die Lückenhaftigkeit voranstehender Arbeit anerkenne, und einsehe, dafs der behandelte Gegenstand noch weit entfernt ist, durch sie in's Klare gesetzt worden zu seyn, so habe ich doch nicht angestanden, meine Beobachtungen zu veröffentlichen, indem ich hoffe, die Mittheilung derselben werde für die Wissenschaft wenigstens den Nutzen haben, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf gewifs nicht uninteressante und zum Theil neue Thatsachen hinzulenken. Da ich in kurzer Zeit die Fortsetzung meiner Versuche über dergleichen Gegenstand mitzutheilen gedenke, so verspare ich bis dahin theoretische Bemerkungen über die beobachteten Erscheinungen. Schliesslich füge ich noch die Bemerkung bei, dafs eine mit der meinigen etwas verwandte Arbeit von Herschel, mitgetheilt in dem Septemberheft 1833 der *Annales de chimie* ¹⁾, mir zufälligerweise erst vor einigen Tagen zu Gesicht gekommen ist. Eine Vergleichung beider mit einander wird jedoch zeigen, dafs die meinige durch die des englischen Naturforschers keineswegs überflüssig gemacht ist.

1) Sie findet sich auch in dies. Ann. Bd. XXXII S. 211, verbunden mit einer Hinweisung auf die sonstigen Erfahrungen über denselben Gegenstand, die indefs gleichfalls den wohl geleiteten Versuchen unseres Verfassers keinen wesentlichen Eintrag thun.