**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für
physikalische Chemie der Universität Göttingen. CV.**

**Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Sauerstoff,
Schwefelwasserstoff und Halogenen auf Metalle.**

VON G. TAMMANN und W. KÖSTER.

Wenn auf ein Metall Jod oder Chlor oder Luft bei erhöhter Temperatur einwirken, so entstehen häufig Farben auf demselben. Zuerst färbt sich das Metall hellgelb, dann braungelb, orange, rot, purpur, violett, indigo, himmelblau usw. Man kann häufig 60 verschiedene Farben voneinander unterscheiden bis nach einem Graurot (dem Rot vierter Ordnung), die Unterscheidung der weiter folgenden Farben unsicher wird. Diese Farben entstehen dadurch, daß durch Interferenz bei der Reflexion an der Oberfläche des Metalls und der seiner Reaktionsprodukte gewisse Farben des auffallenden weißen Lichtes vernichtet werden und der Rest sich zu den genannten Mischfarben zusammensetzt. Jeder Farbe entspricht eine Schicht bestimmter Dicke, und man hat Tabellen, welche für bestimmte Farben die Dicken der ihnen entsprechenden Luftschichten angeben. Dividiert man diese durch den Brechungsexponenten des sich bildenden Reaktionsproduktes, so erhält man die Schichtdicke in $\mu\mu = 1 \times 10^{-6}$ mm. Beispielsweise entsprechen folgende Farben folgenden Schichtdicken von Jodsilber.

Strohgelb	61 $\mu\mu$	oder	43 Moleküle AgJ
Rot I	108		77 „
Rot II	216		155 „
Rot III	330		235 „
Rot IV	439		313 „

Da man vom Rot I bis zum Rot IV etwa 60 Farben bequem unterscheiden kann, so wird eine Verdickung der Schicht schon bei einem Dickenzuwachs der Schicht um 4,5 Moleküle dem unbewaffneten Auge deutlich sichtbar. Durch spektrale Zerlegung des reflektierten Lichtes könnte man die Empfindlichkeit der Methode erheblich steigern.

Für den Anlauf von Ag, Cu und Pb in jodhaltiger Luft konnte früher¹⁾ gezeigt werden, daß sich die Dicken y der Jodsichten mit der Zeit t bei unveränderlicher Konzentration des Jods in der Luft nach dem Gesetz

$$y^2 = 2pt \quad (1)$$

ändern oder daß die Verdickungsgeschwindigkeit

$$\frac{dy}{dt} = \frac{p}{y} \quad (2)$$

ist, wo p eine Konstante bezeichnet, die durch das Produkt des Konzentrationsgefälles des Jods in der Schicht des Reaktionsproduktes und des entsprechenden Diffusionskoeffizienten bestimmt wird.

Eine erweiterte Untersuchung besonders der Oxydationsgeschwindigkeit von Metallen lehrte ferner, daß für die Abhängigkeit der Dicke einer Oxydhaut auf einem Metall von der Zeit ein anderes Gesetz gilt als das für den Anlauf der Metalle in jodhaltiger Luft. Dieses Gesetz lautet:

$$t = a e^{by} - a \quad (3)$$

und

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{ab} e^{-by}. \quad (4)$$

In diesen Gleichungen bezeichnet a eine von der Temperatur unabhängige Konstante. Die Konstante b bestimmt die Verzögerung der Verdickung der Oxydhaut bei wachsender Zeit t und hängt ihrerseits nach einem Exponentialgesetz von der Temperatur ab. Für den Beginn der Reaktion ergibt sich die Anfangsgeschwindigkeit zu:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{ab}. \quad (5)$$

Die geometrische Bedeutung von a ist folgende. Trägt man auf die Abszissenachse die Logarithmen von t auf und als Ordinaten die Werte von y , so erhält man für jede Temperatur eine Gerade, welche alle die Achse $\log t$ beim Werte $\log a$ schneiden (Fig. 1). Trägt man dagegen auf der Abszissenachse die Werte t auf (Fig. 2), so erhält man für jede Temperatur eine Exponentialkurve. Diese Kurven schneiden sich in ein und demselben Punkte. Der Abstand dieses Punktes vom Nullpunkt des Koordinatensystems ist gleich a .

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 111 (1920), 78.

In Fig. 1 entsprechen die Werte $\log t$ den Werten von t in Fig. 2, und die Werte von y sind in beiden dieselben.

Aus Gleichung (3) ergibt sich:

$$b = \frac{\ln(t+a) - \ln a}{y},$$

b ist also der Tangens des Winkels unter dem eine der Geraden der Fig. 1 die y -Achse schneidet.

Während a von der Temperatur sich als unabhängig erwies, ändert sich b mit der Temperatur nach einem Exponentialgesetz; dasselbe lautet:

$$b_T = b_{T_0} e^{-c(T-T_0)}. \quad (6)$$

Fig. 1.

Fig. 2.

Über die Geschwindigkeit der die Anlauffarben bedingenden chemischen Reaktionen sagen beide Gesetze nicht mehr aus, als daß diese Geschwindigkeit sehr groß ist. Für die Verdickungsgeschwindigkeit folgt aus dem ersten Gesetz, daß im ersten Moment bei Abwesenheit der Schicht des Reaktionsproduktes sie unendlich groß ist [s. Gleichung (2)]; und aus dem zweiten Gesetz folgt, daß, wenn sie auch nicht unendlich groß ist, sie doch im Vergleich zu der Diffusionsgeschwindigkeit des Agens durch die Schicht des Reaktionsproduktes außerordentlich groß wird, da in Gleichung (5) a und b zwei echte Brüche sind.

Dagegen geben uns die beiden Gesetze Kenntnis über die Diffusion in anisotropen Medien, zu deren Erforschung es eine andere Methode nicht gibt. Aus der Verdickungsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Zeit läßt sich das Konzentrationsgefälle des Agens in der Schicht des Reaktionsproduktes ableiten. Da das an die Oberfläche des Metalls gelangende Agens sofort sich in das

Reaktionsprodukt umsetzt, so wird an der Oberfläche des Metalls die Konzentration c des Agens verschwindend klein sein. In der äußersten Schicht des Reaktionsproduktes wird die Konzentration c des Agens einen bestimmten Wert c_0 haben, der aber mit der Konzentration desselben in der außen angrenzenden Schicht des Gases, welches das Agens enthält, nicht identisch zu sein braucht.

Die an das Metall während der Zeit dt diffundierende Menge des Agens ist gleich dem Konzentrationsgefälle an der Oberfläche des Metalles mal dem Diffusionskoeffizienten D . Durch Reaktion mit dem Metall entsteht aus 1 Mol des Agens pro qcm eine Schicht des Reaktionsproduktes von der Dicke $\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{1}{3}}$, wo M das Gewicht des Reaktionsproduktes, das sich aus 1 Mol des Agens bildet, und d die Dichte desselben bezeichnen. Wenn D und c_0 in Mol gemessen werden, so wird die während dt am Metall sich neu bildende Schicht des Reaktionsproduktes gleich sein:

$$\frac{dy}{dt} = \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot D \cdot \frac{dc_0}{dy}. \quad (7)$$

Die Verdickungsgeschwindigkeit ist also proportional dem Konzentrationsgefälle an der Metalloberfläche. Wenn ferner:

$$\frac{dc_0}{dy} = \frac{c_0}{y}, \quad (8)$$

so ergibt sich aus (7) und (8):

$$\frac{dy}{dt} = \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot D \cdot \frac{c_0}{y}. \quad (9)$$

Wenn c_0 einen unveränderlichen Wert hat, so folgt für die Verdickungsgeschwindigkeit $\frac{dy}{dt}$ die umgekehrte Proportionalität mit der Schichtdicke y , oder die parabolische Veränderung der Schichtdicke mit der Zeit. Unveränderlich wird c_0 nur dann sein, wenn das Agens im Gase eine bestimmte Konzentration hat und diese an der Oberfläche des Reaktionsproduktes infolge hinreichend schneller Strömung dauernd bestehen bleibt. Ein starker Einfluß der Konzentration des Agens im Gase und von dessen Strömungsgeschwindigkeit ist für diesen Fall zu erwarten.

Aus Gleichung (9) ergibt sich aus den Messungen von y und t der Wert des Produktes $D \cdot c_0$, nicht aber die gesonderten Werte beider Faktoren. Nur wenn D aus anderen Versuchen bekannt wäre, könnte c_0 ermittelt werden. Daß c_0 nicht gleich der Konzentration

des Agens im Gase gesetzt werden darf, ergibt sich aus der Beobachtung, daß Jodsilber in jodhaltiger, kaum gefärbter Luft sich tief braun färbt.

Die Gleichung (8) entspricht dem Grundgesetz der Hydrodiffusion, das dem der Wärmeleitung analog ist, für den Fall einer Schicht variabler Dicke, in der die Konzentrationen respektive Temperaturen an beiden Oberflächen unveränderliche Werte haben.

Ein ganz anderes Diffusionsgesetz ergibt sich für den Fall, daß die Schichtdicke des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von der Zeit durch das Exponentialgesetz von der Form der Gleichung (3) dargestellt wird. Hier wird die Konzentration des diffundierenden Agens von Schicht zu Schicht von der Dicke dy um b , einen echten Bruch, verkleinert. Wenn sie an der Oberfläche den Wert c_0 hat, so wird sie in der Tiefe y den Wert haben

$$c = c_0 e^{-by}. \quad (10)$$

Der Wert b ist mit dem b -Wert der Gleichung (4) identisch, also durch die Beobachtung der Anlauffarben zu ermitteln; aber der Wert c_0 ist unbekannt.

Nun hat sich ergeben, daß bei der Oxydation des Fe und Ni die Verdickung der Oxydschichten mit der Zeit von dem Sauerstoffgehalt des einwirkenden Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist. Dasselbe müßte auch für c_0 gelten. Zur Deutung dieser auffallenden Tatsache sind noch weitere Untersuchungen anzustellen.

Die Versuchsanordnung.

Von wesentlicher Bedeutung ist es, daß die Metallplättchen, auf welche die Agenzien wirken sollen, von geringer Masse sind, damit sie bei der Einführung in den betreffenden Ofen schnell dessen Temperatur annehmen. Dementsprechend betrug die Masse der einseitig polierten Plättchen 70—120 mg. Durch den Ofen, bestehend aus einem 40 cm langen drahtumwickelten Glasrohr, welches elektrisch geheizt wurde, wurde ein Gasstrom von bestimmter Geschwindigkeit durchgeleitet. Nachdem die Temperatur des Ofens, gemessen durch ein Thermoelement, unveränderlich geworden war, wurde aus einem Ansatzrohr des Ofens das einseitig polierte Plättchen mittels eines Glasrohres, das zugleich als Gasableitungsrohr diente, in den Ofen unter einen Spalt in der Bewicklung geschoben, so daß man bei zerstreutem Tageslicht die Farbe des Plättchens mit bloßem Auge oder mit Hilfe einer Lupe leicht verfolgen konnte. Beim Einführen

des Plättchens zeigte das Thermoelement ein Sinken der Temperatur um $2-4^{\circ}$ an; in $\frac{1}{2}$ —1 Minute war der ursprüngliche Wert derselben wieder erreicht.

Die Dicken der Anlaufschichten sind in $\mu\mu$ auf Grund der betreffenden Färbung der Plättchen angegeben und zwar in Dicken von Luftschichten, die der Farbe entsprechen. Die Grundangaben findet man in der Tabelle von ROLLET (LANDOLTS Tabellen 1905, Tab. 186, S. 610). Infolge der verschiedenen Eigenfarbe der Metalle und der Reaktionsprodukte entstehen bei den Farben der ersten und zweiten Ordnung geringe Abweichungen im Farbenton von den in der ROLLETschen Tabelle angegebenen Farben. Da aber die Reihenfolge der Farben dieselbe bleibt, so wird durch diesen Umstand ihre Bestimmung und damit auch die der Schichtdicken nicht behindert. Die Plättchen wurden im harten Zustande, nachdem sie poliert waren, untersucht, dadurch wird das Anlaufen gleichmäßiger, und die Abhängigkeit der Anlaufgeschwindigkeit von der Orientierung einzelner Kristallite weicher Plättchen wirkt nicht störend.

Die Einwirkung von Joddampf auf Ag, Cu und Pb.

Bei der Einwirkung der Halogene auf Metalle muß für eine unveränderliche und recht erhebliche Strömungsgeschwindigkeit der halogenhaltigen Luft Sorge getragen werden, um einen reproduzierbaren Verlauf der Verdickung der Anlaufschicht mit der Zeit zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das Zuleitungsrohr durch den Ofen geführt und seine Spitze dicht auf das Plättchen gebracht. Durch 0,5 qmm strömten 21 ccm halogenhaltiger Luft in der Minute.

Bei den drei Metallen Ag, Cu und Pb ist die Verdickungsgeschwindigkeit der sich auf ihnen bildenden Jodidschicht umgekehrt proportional ihrer Dicke und unabhängig von der Temperatur. Das auf dem Ag sich bildende AgJ hat bekanntlich einen Umwandlungspunkt bei 145° . Wenn die Anlaufschicht aus dem normalen, kristallisierten AgJ besteht, so ist zu erwarten, daß die Anlaufgeschwindigkeit oder die Konstante $2p$ beim Umwandlungspunkt des AgJ sich diskontinuierlich ändert. Das findet in der Tat statt, wodurch zum wenigsten für das auf dem Ag sich bildende AgJ erwiesen ist, daß es schon bei einer Schichtdicke von $\frac{62}{2,2} = 28 \mu\mu$ an sich von den großen AgJ-Kristallen nicht wesentlich unterscheidet. Dieses Ergebnis ist von Bedeutung, weil es uns zu ganz bestimmten

Anschauungen bezüglich des Aggregatzustandes der dünnen Schichten, die Anlauffarben zeigen, berechtigt. Aus den isothermen Beobachtungen, die beim Durchleiten des Luftstromes durch eine Lösung von 0,022 g-Mol J_2 und 0,06 g-Mol KJ im Liter angestellt wurden, ergab sich der Mittelwert von $2p$ für folgende Temperaturen zu

t°	$2p$
15	$124 \cdot 10^{-10}$ qmm/Min.
15	122
100	128
155	360
185	350

Man sieht, daß zwischen 100° und 155° ein Sprung von $2p$ stattfindet. Um genauer festzustellen, daß beim bekannten Um-

Fig. 3.

Fig. 4.

wandlungspunkt des AgJ bei 145° die Anlaufgeschwindigkeit sich diskontinuierlich ändert, oder daß auf der Kurve $y = f(t)$ ein Knick auftritt, wurde das Anlaufen der Plättchen bei langsamem Steigen der Temperatur beobachtet. Die betreffenden Luftschichtdicken in Abhängigkeit von der Zeit sind in Fig. 3 dargestellt. Wenn die Verdickungsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von J_2 auf Ag unabhängig von der Temperatur ist, so muß der Kurvenast, der für $15-145.5^\circ$ gilt, einer Parabel entsprechen; und dasselbe gilt für den Ast, der von $145.5-185^\circ$ verläuft. Beide Äste sollen sich unter einem nicht unbedeutenden Winkel bei 145.5° schneiden. Das alles trifft in der Tat zu. Bei sinkender Temperatur wird man wiederum zwei miteinander sich schneidende parabolische Kurven zu erwarten haben, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist. Hier schneiden sich die

Kurven bei $146,7^{\circ}$. Der in dieser Weise gefundene Umwandlungspunkt des AgJ liegt zwischen $145,5$ und $146,7^{\circ}$. Nach anderen Methoden fand W. SCHWARZ¹⁾ denselben zwischen $145,1$ und 146° und W. KOHLRAUSCH²⁾ bei 145° .

Die AgJ-Schichten auf Ag sind anisotrop, wenn sie auch noch so dünn sind. Dasselbe folgt aus einer anderen Tatsache für alle Anlaufschichten. Die Anlaufgeschwindigkeit ist nämlich ganz allgemein von der kristallographischen Orientierung der Metallfläche, auf der sie entsteht, abhängig, was beim Anlaufen weicher Plättchen, die nicht mit Polierstaub bedeckt sind, deutlich hervortritt. Da also die Diffusionsgeschwindigkeit des Agens von der Orientierung der Metallebene abhängt, so muß von dieser auch die der Anlaufschicht abhängen, diese muß also anisotrop sein. Denn sonst gäbe es keinen Grund für die Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeit des Agens durch Anlaufschichten auf verschiedenen orientierten Metallebenen.

Der Anlauf des Cu wurde in einem Luftstrom beobachtet, der durch eine Lösung geleitet wurde, die $0,0006$ g-Mol J_2 und $0,0016$ g-Mol KJ im Liter enthielt. Bei zwei isothermen Beobachtungen bei 15° ergab sich

$$2p \text{ zu } 280 \cdot 10^{-10} \text{ und } 258 \cdot 10^{-10} \text{ qmm/Min.}$$

und bei steigender Temperatur zu $270 \cdot 10^{-10}$. Mit diesem Wert sind die in der Tabelle 1 angegebenen Dicken der Luftschicht in $\mu\mu$, die den Anlauffarben entsprechen, berechnet.

Tabelle 1.
Cu in Joddampf.

Temp.	Minuten	$\mu\mu$	
		gef.	ber.
15°	1	164	164
	2	235	232
steigend	2,5	282	260
	4	352	330
bis	5	387	368
217°	7	435	435
	8,5	465	478

Eine Isotherme für den Anlauf des Pb ist früher mitgeteilt.³⁾ Die Verdickung der PbJ_2 -Schicht bei einem Gehalt von $0,022$ g-Mol J_2

¹⁾ Beiblätter 17 (1893), 630.

²⁾ Wied. Ann. 17 (1882), 642.

³⁾ Z. anorg. u. ally. Chem. 111 (1920), 76.

und 0,06 g-Mol KJ im Liter der Lösung, durch die die Luft strich, beschreibt die Tabelle 2 bei steigender Temperatur. Aus den beobachteten Dicken ergibt sich $2p$ zu $64,8 \cdot 10^{-10}$ qmm/Min. Die mit diesem Wert berechneten Dicken sind neben den gefundenen in der Tabelle verzeichnet.

Tabelle 2.
Pb in Joddampf.

Temp.	Minuten	μ^2	
		gef.	ber.
15°	4	164	161
steigend	11	235	267
	12	232	278
bis	14	300	301
167°	19	352	352
	25	409	403

Die Einwirkung von chlor- und bromhaltiger Luft auf Metalle.

Bei der Einwirkung von feuchter Cl_2 -, Br_2 - und J_2 -haltiger Luft bilden sich beständige Anlauffarben auf den Metallen, deren Halogenverbindungen nicht Wasser anziehen. Es sind dies Cu, Ag, Pb und Tl.

Tl läuft in der Luft schon so schnell an, daß seine Anlaufgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Halogenen nur in Abwesenheit von Sauerstoff bestimmbar wäre.

Auf Fe, Co, Ni, Mn, Sn, Zn und Al bilden sich in Cl_2 - und Br_2 -haltiger, feuchter Luft graue Schichten, auf denen sich bald Tröpfchen der Lösungen des betreffenden Chlorides oder Bromides bilden.

Bei der Einwirkung nicht zu feuchter Br_2 -haltiger Luft bilden sich auch auf Sb, Bi und Co Anlauffarben, die jedoch durch Wasseranziehung bald verschwinden.

Bei der Einwirkung von Cl_2 - und Br_2 -haltiger feuchter Luft auf Cu, Ag, Pb beobachtet man die parabolische Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zeit. In den beiden folgenden Tabellen finden sich beispielsweise einige derartige Isothermen angeführt. Die Mittelwerte von $2p$ und die Cl_2 - und Br_2 -Konzentration in der Lösung, durch welche der Luftstrom strich, sind darin angegeben.

Die Abhängigkeit von $2p$ von der Temperatur ist bei Cu, Ag und Pb verschieden. Bei Cu wurde $2p$ bis 200° bestimmt und unabhängig von der Temperatur sowohl bei der Einwirkung von Cl_2 wie bei der von Br_2 gefunden. Beim Ag nimmt $2p$ für beide

Halogene zuerst mit der Temperatur stark zu und wird erst bei höheren Temperaturen unabhängig von der Temperatur, und beim Pb wird dieses Gebiet unterhalb des Schmelzpunktes nicht erreicht.

Tabelle 3.

Ag und Pb in Cl_2 -haltiger Luft.

Ag 162°			Pb 225°		
Sekunden	gef.	$\mu\mu$ ber.	Sekunden	gef.	$\mu\mu$ ber.
10	245	235	20	245	238
15	300	285	35	300	312
25	372	368	40	352	335
35	435	435	70	435	445
55	520	545	90	490	503
80	650	654			
120	750	790			
$2p = 54 \cdot 10^{-10}$			$2p = 28 \cdot 10^{-10}$		
0,0003 g-Mol Cl_2 /Liter			0,0003 g-Mol Cl_2 /Liter		

Tabelle 4.

Cu, Ag und Pb in Br_2 -haltiger Luft.

Cu 15°			Ag 32°			Pb 290°		
Sek.	gef.	$\mu\mu$ ber.	Sek.	gef.	$\mu\mu$ ber.	Sek.	gef.	$\mu\mu$ ber.
10	245	233	30	245	232	20	300	297
15	300	298	50	300	300	50	435	470
30	435	423	70	352	354	65	520	535
40	490	485	110	435	445	75	570	575
60	600	598	160	520	535	100	680	663
90	750	735	200	600	600	115	750	710
			280	680	710			
$2p = 59 \cdot 10^{-10}$			$2p = 72 \cdot 10^{-10}$			$2p = 44 \cdot 10^{-10}$		
0,0008 g-Mol Br_2 /Liter			0,0033 g-Mol Br_2 /Liter			0,0033 g-Mol Br_2 /Liter		

Die Einwirkung von Cl_2 -haltiger Luft auf Cu, die durch Chlorwasser, welches 0,0002 g-Mol Cl_2 im Liter enthielt, geleitet wurde, gibt bei langsam steigender Temperatur Tabelle 5 wieder. Aus den gefundenen Werten ergibt sich im Mittel $2p$ gleich $388 \cdot 10^{-10}$ qmm/Min. Mit Hilfe dieses Wertes sind die Werte $\mu\mu$ ber. abgeleitet. Man sieht, daß es sich um einen parabolischen Verlauf der Schichtverdickung, in dem Temperaturgebiet von 15—230° handelt.

Tabelle 5.
Cu in Cl₂-haltiger Luft.

Temp.	Minuten	$\mu\mu$	
		gef.	ber.
15° steigend	0,75	164	164
	1,5	245	234
	2	282	270
	3	352	330
	5	435	425
bis 230°	7,5	520	518
	9,5	570	584
	10	600	600

Bei Einwirkung auf Cu von Br₂-haltiger Luft, die durch Bromwasser strich, welches 0,0008 g-Mol Br₂ im Liter enthielt, wurden für 2 *p* die folgenden Werte gefunden.

<i>t</i> °	2 <i>p</i>
15	59 · 10 ⁻¹⁰ qmm/Min.
87	58,5
142	61,2
205	59,5

Bei der Einwirkung von Cl₂ und Br₂-haltiger Luft auf Ag und Pb betrug die Konzentration des angewandten Chlor- und Bromwassers, durch welches die Luft geleitet wurde, 0,0003 und 0,0033 g-Mol im Liter. Zur Verfolgung der Temperaturabhängigkeit der Konstanten der Anlaufgeschwindigkeit wurde bei verschiedenen Temperaturen eine Reihe von Isothermen bestimmt. Die aus ihnen erhaltenen Mittelwerte von 2 *p* sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 6.
Ag in Cl₂-haltiger Luft.

Temp.	2 <i>p</i> · 10 ¹⁰	Temp.	2 <i>p</i> · 10 ¹⁰
82	3	50	2,3
130	40	117	29
162	56	162	54
200	117	230	150
233	205	243	275
240	230	255	385
255	290	262	386
277	380	305	378

Tabelle 7.
Ag in Br₂-haltiger Luft.

Temp.	2 <i>p</i> · 10 ¹⁰	Temp.	2 <i>p</i> · 10 ¹⁰
20	13	18	9
62	32	32	18
94	51	50	23
115	84	112	57
135	97	148	95
148	100	155	98
155	97	185	100
185	95	210	96
210	100	290	100
240	98		
290	100		

Man sieht, daß bei der Einwirkung von Cl₂ auf Ag von 255° ab 2 *p* unabhängig von der Temperatur wird, und daß diese

Unabhängigkeit für die Einwirkung von Br_2 auf Ag bei 130° eintritt.

Zu bemerken ist, daß bei der Einwirkung von Cl_2 -, Br_2 - oder J_2 -haltiger Luft auf Ag bei Temperaturen über 100° eine Trübung der Anlaufschicht auftritt und die Anlauffarben nicht mehr so leuchtend erscheinen wie bei tieferen Temperaturen. Dieses Mattwerden der Anlauffarben nimmt mit steigender Temperatur immer mehr zu, so daß bei etwa 300° die Plättchen in allen Stadien des Anlaufs fast weiß erscheinen. Hierbei verliert die Oberfläche der Halogensilberschicht ihren Glanz, der der Politur der ursprünglichen Ag-Oberfläche entspricht. Offenbar zerfällt die zuerst planparallele, zusammenhängende Schicht in einzelne Kristallite.

Über die Einwirkung von Cl_2 - und Br_2 -haltiger Luft auf Pb ist folgendes zu sagen. Da polierte Pb-Flächen nicht hergestellt werden können, so wurden für die Versuche durch Ausgießen von flüssigem Pb auf eine Glasplatte Plättchen erzeugt, auf deren glatte Oberfläche man das Agens einwirken ließ. Beim Anlauf wurden die Pb-Oberflächen matt, doch war die Reihe der Anlauffarben auf ihnen noch zu erkennen. Wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist, nimmt $2p$ bis zum Schmelzpunkt des Pb zu.

Tabelle 8.
Pb in Cl_2 - und Br_2 -haltiger Luft.

Einwirkung von Cl_2		Einwirkung von Br_2	
Temp.	$2p \cdot 10^{10}$	Temp.	$2p \cdot 10^{10}$
70	3,5	60	1
80	4	115	3
100	7,5	175	11
150	11	190	14
190	22	290	44
225	28		
245	33		
287	43		

Die Anlaufkonstante $2p$ ist bei der Einwirkung von Jod auf Ag, Cu und Pb unabhängig von der Temperatur und dasselbe gilt für $2p$ bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Cu. Dagegen wächst $2p$ bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Ag zuerst stark mit der Temperatur und nimmt dann bei der Einwirkung von Chlor von 259° und bei der von Br_2 von 130° einen unveränderlichen Wert an. Bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Pb wächst $2p$ bis zum Schmelzpunkt des Pb.

Bei verschiedenen Temperaturen wurden die Isothermen $y = f(t)$ in der Weise bestimmt, daß die über die Plättchen streichende Luft durch Lösungen von unveränderlichem Gehalt des Agens geleitet und dann im Ofen auf die Versuchstemperatur erhitzt wurde. Dadurch nahm in der Luft die Konzentration des Gases umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ab. Wenn $2p$ sich unabhängig von der Temperatur ergibt, so wird der Einfluß dieser Abnahme durch eine gleiche Zunahme von $c_0 \cdot D$ (Formel 9) mit der Temperatur kompensiert. Wenn die Diffusionskoeffizienten D von Chlor, Brom und Jod in ihren Silberverbindungen nicht sehr verschiedene Temperaturkoeffizienten besitzen, so werden die Unterschiede der Temperaturabhängigkeit von $2p$ durch verschiedene Änderungen der Konzentration c_0 des Agens in der obersten Schicht des Reaktionsproduktes bedingt sein. Sehr merkwürdig ist bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Ag der unvermittelte Eintritt der Unabhängigkeit der $2p$ -Werte von der Temperatur.

Die Einwirkung von Luft auf Metalle.

Anlauffarben, die auf die Bildung dünner Oxydhäute zurückzuführen sind, entstehen beim Erhitzen auf Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, Sb, Bi, Sn, Pb, Zn und Cd. Tl läuft schon bei Zimmertemperatur an. Al zeigt keine Anlauffarben.

Bei den mit Luft angestellten Versuchen brauchte auf unveränderliche Strömungsgeschwindigkeit der Gase kein besonderer Wert gelegt zu werden, da sich die Anlaufgeschwindigkeit von ihr unabhängig erwies.

Die infolge Oxydation der Metalle erhaltenen Zeit-Dickenkurven sind, soweit untersucht, ausnahmslos Exponentialkurven.

Eisen.

Die Anlauffarben des Fe (Elektrolyteisen) sind bis zum Hellblau leuchtend und für Messungen geeignet. Die der höheren Ordnungen sind zwar erkennbar, aber durch einen grauen Unterton derart abgeschwächt, daß sie nicht leicht zu unterscheiden sind.

Zu erwarten wäre eine starke Abhängigkeit des zeitlichen Auftretens der Anlauffarben vom Sauerstoffgehalt der Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen. Doch ergab sich, daß sich dasselbe bei 331° innerhalb der Versuchsfehler in reinem Sauerstoff, in Luft und in Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen mit 6, 1,7 und 0,5 Volumenprozenten Sauerstoff nicht änderte.

Bei 331° wurden in den verschiedenen N₂-O₂-Gemischen die bestimmbarcn Anlauffarben des Fe zu den in Tabelle 9 angegebenen Zeiten gefunden. Die letzte Spalte enthält die mit $a = 0,00097$ und $b = 2,56$ berechneten Zeiten. Man sieht, daß die gefundenen Zeiten bei allen O₂-Konzentrationen von den mit gleichem a - und b -Wert berechneten nur innerhalb der Versuchsfehler abweichen.

Tabelle 9.
Fe in N₂-O₂-Gemischen.

O ₂ -Gehalt	100%	20%	6%	1,75%	0,5%	331°
$\mu\mu$	Sekunden gcf.					Sekunden ber.
164	7	8	8	7	8	5
235	20	20	20	22	30	25
245	28	30	30	30	35	32
257	45	43	50	40	45	45
272	79	60	60	55	60	66
282	95	90	105	90	85	85
300	135	135	135	135	135	135

Fig. 5 gibt die Abhängigkeit der Luftschichten in $\mu\mu$, die den Anlauffarben entsprechen, in Abhängigkeit vom log der Zeit t für verschiedene Temperaturen beim Anlaufen in Luft wieder. Wahrscheinlich sind die angegebenen Temperaturen durchweg um 10° zu niedrig.

Fig. 5.

Die Konstante b ändert sich mit der Temperatur, wie Tabelle 10 es angibt. Die Werte der Konstanten b , die den Tangens des Winkels

angibt, unter dem die logarithmischen Geraden die y -Achse schneiden, sind für 100 $\mu\mu$ als Dickeneinheit bestimmt. Um den Wert für 1 $\mu\mu$ zu erhalten, sind die angegebenen Werte durch 100 zu dividieren.

Tabelle 10.
 b für Fe in Luft.

Temp.	b gef.	b ber.	Temp.	b gef.	b ber.
252	4,84	4,95	328	2,64	2,66
270	4,31	4,26	335	2,57	2,57
275	4,03	4,08	345	2,41	2,45
290	3,68	3,58	350	2,34	2,40
305	3,18	3,15	357	2,35	2,34
307	3,05	3,07	366	2,22	2,22
317	2,81	2,81	385	2,05	2,05
—	—	—	404	1,90	1,87

Trägt man $\log b$ in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so ergeben sich zwei Gerade, die sich bei 317° schneiden. Die Gleichung, welche b in Abhängigkeit von der Temperatur vom Schmelzpunkt des Eises bis 317° darstellt, lautet:

$$b = 46 e^{-0,00867(T-273)}$$

und die, welche über 317° gilt:

$$b = 2,81 e^{-0,00479(T-[273+317^\circ])}$$

Nickel.

Ni oxydiert sich schwerer als Fe. Bei 350° färbte es sich nach 3 Stunden im Luftstrom erst schwach gelb. Die vorliegende

Fig. 6.

Untersuchung erstreckt sich über das Temperaturgebiet von 400 bis 620°. Ni zeigt sehr leuchtende Anlauffarben aller Ordnungen; die

ersten Farben bis zum Blau ähneln denen des Fe. In Fig. 6 sind für den Anlauf des Ni in Luft die Dicken äquivalenter Luftschichten in Abhängigkeit vom $\log t$ dargestellt. Man sieht, daß diese Geraden sich alle bei demselben Wert $\log a$ schneiden. Der a -Wert ist $0,0180 \pm 0,0004$ Minuten. Die b -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tabelle 11 wiedergegeben. Sie lassen sich durch die Gleichung

$$b = 4,00 e^{-0,00654(T - [273 + 400])}$$

berechnen.

Tabelle 11.
 b für Ni in Luft.

Temp.	b gef.	b ber.
425	3,09	3,35
485	2,34	2,34
515	1,95	1,95
543	1,65	1,64
559	1,50	1,49
575	1,34	1,35
595	1,22	1,20
620	1,03	1,03
645	0,83	0,88

Über den Einfluß des Sauerstoffgehaltes in N_2 - O_2 -Gemischen, in denen der Anlauf sich vollzog, ist folgendes zu sagen. Von 100—20% O_2 hat derselbe einen verschwindenden Einfluß auf die Anlaufgeschwindigkeit. Bei 6% O_2 ist die Anlaufgeschwindigkeit deutlich verkleinert und nimmt bei weiterer Abnahme des O_2 -Gehaltes langsam, aber merklich ab. In Tabelle 12 sind für 540° die Dicken

Tabelle 12.
Ni in N_2 - O_2 -Gemischen.

O_2 -Geh. $\mu\mu$ gef.	100%		20%		6,5%		1,4%		0,5%	
	Min.	$\mu\mu$ ber.	Min.	$\mu\mu$ ber.	Min.	$\mu\mu$ ber.	Min.	$\mu\mu$ ber.	Min.	$\mu\mu$ ber.
245	0,16	220	0,20	220	0,20	230	—	—	0,58	255
272	0,25	260	0,25	240	0,33	264	0,50	268	—	—
282	0,33	282	0,42	285	0,50	288	0,66	286	1,00	284
300	0,42	303	0,50	302	0,66	305	0,92	306	1,33	300
352	0,60	344	0,75	342	1,25	348	2,00	352	3,00	344
387	0,85	375	1,25	387	2,50	390	3,75	392	7,00	390
409	1,25	409	1,50	404	3,00	404	5,00	410	12,00	415
435	1,50	432	2,20	432	4,50	430	7,00	434	—	—
465	2,25	465	2,75	460	8,00	468	9,00	450	—	—
490	2,75	488	3,75	488	10,00	484	—	—	—	—
520	3,75	518	5,00	516	—	—	—	—	—	—
540°	$a = 0,0177$ $b = 1,05$		$a = 0,0177$ $b = 1,09$		$a = 0,0058$ $b = 11,52$		$a = 0,0058$ $b = 1,61$		$a = 0,0058$ $b = 1,81$	

äquivalenter Luftschichten für verschiedene N_2 - O_2 -Gemische angegeben, aus der der eben beschriebene Einfluß der O_2 -Konzentration zu ersehen ist.

Kupfer.

Nachdem die Skala der Anlauffarben¹⁾ durchteilt ist, bedeckt sich Cu mit einer dunkelrotbraunen Schicht, die bald in reines Schwarz übergeht und leicht vom Cu abblättert. Bei 100° wird die Einwirkung der Luft auf Cu merklich. In Tabelle 13 sind die gefundenen und berechneten Dicken äquivalenter Luftschichten für die Einwirkung von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen zusammengestellt für 260°.

Tabelle 13.

Cu in N_2 - O_2 -Gemischen.

100% O_2			50% O_2			20% O_2			12,5% O_2		
Min.	$\mu\mu$		Min.	$\mu\mu$		Min.	$\mu\mu$		Min.	$\mu\mu$	
	gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
0,25	300	330	0,33	245	255	0,5	164	280	1	164	380
0,5	372	375	0,5	300	324	1	245	370	1,5	257	435
1,25	435	430	0,75	372	365	1,25	300	400	2,25	490	490
2	465	458	1	387	392	1,5	387	420	2,75	520	524
3,5	490	490	1,5	435	428	1,75	435	438	3,5	550	552
6	520	520	2	465	456	2,25	465	467	4,25	570	576
8,5	550	540	2,5	490	478	2,5	490	484	5	600	604
13	570	568	4	520	520	3,5	520	525	7	650	644
17,5	600	588	5	550	540	4,25	550	550	9	670	680
—	—	—	7	570	570	5	570	570	13	720	730
—	—	—	9,5	600	598	6	600	592	—	—	—
—	—	—	16	655	644	9	650	640	—	—	—

Die Oxydationsgeschwindigkeit des Cu unterscheidet sich in mehrfacher Beziehung von der des Fe und Ni. Während beim Fe die Oxydationsgeschwindigkeit vom Partialdruck des O_2 in weiten Grenzen nicht abhängt, wird sie beim Cu hiervon abhängig. In Fig. 7 sind die Angaben der Tabelle 13 dargestellt.

Obwohl, wie zu erwarten war, die Anfangsgeschwindigkeiten in N_2 - O_2 -Gemischen mit abnehmendem O_2 -Gehalt abnehmen (siehe Tabelle 13), so nehmen unerwarteterweise die späteren Geschwindigkeiten in umgekehrter Reihenfolge zu. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Cu in N_2 - O_2 -Gemischen wächst also mit ab-

¹⁾ Die Anlauffarben des Cu unterscheiden sich wegen der Eigenfarbe des Cu von denen der grauen Metalle, die viel besser durch die ROLETTSche Tabelle wiedergegeben werden als die entsprechenden Farben des Cu. R. LÜWENHERZ (Z. f. Instrumentenkunde 1889, S. 316) hat diese genauer beschrieben.

nehmendem O_2 -Gehalt, worauf schon W. MÜLLER¹⁾ sowie E. JORDIS und W. ROSENHAUPT²⁾ hingewiesen haben.

Die Kurven für O_2 können durch die normale Exponentialfunktion dargestellt werden, während die für die O_2 -ärmeren Mischungen nur in ihrem oberen Verlauf durch dieses Gesetz wiedergegeben werden können; in ihrem anfänglichen Verlauf ist ihnen eine starke Verzögerung eigentümlich. Diese Verzögerung tritt bei den O_2 -ärmeren Mischungen erst über 208° auf. Die a - und b -Werte, die über 208° gelten, sind daher nur aus den Beobachtungen, die den höheren Farben als braungelb entsprechen, berechnet.

Fig. 7.

Für die Isothermen verschiedener Temperatur gilt je nach dem O_2 -Gehalt des N_2 - O_2 -Gemisches ein besonderer a -Wert. Diese a -Werte sind im folgenden zusammengestellt und neben ihnen ist die Zahl der beobachteten Isothermen eingetragen, die sich bei dem betreffenden a -Wert schneiden.

O_2 -Gehalt	a	Zahl der Isothermen
100%	$0,00030 \pm 0,00009$	6
50%	0,014	1
20%	$0,050 \pm 0,008$	14
12,5%	$0,068 \pm 0,003$	4

Die aus den Isothermen abgeleiteten b -Werte sind für O_2 und Luft in folgender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Pogg. Ann. 141 (1870), 95.

²⁾ Z. angew. Chem. 21 (1908), 55.

Tabelle 14.

 b für Cu in O_2 und Luft.

O_2			Luft			Luft	
Temp.	b gef.	b ber.	Temp.	b gef.	b ber.	Temp.	b
—	—	—	134	3,37	3,39	—	—
175	2,70	2,70	140	3,03	3,10	154	2,19
187	2,40	2,42	160	2,35	2,30	165	1,95
200	2,18	2,18	172	1,95	1,96	190	1,39
218	1,90	1,90	190	1,50	1,50	197	1,36
230	1,78	1,78	205	1,24	1,24	210	1,36
250	1,60	1,59	220	1,16	1,20	224	1,32
—	—	—	227	1,12	1,12	260	0,92
—	—	—	231	1,10	1,08	—	—
—	—	—	245	0,94	0,93	—	—
—	—	—	256	0,81	0,82	—	—
—	—	—	262	0,78	0,78	—	—
—	—	—	272	0,69	0,69	—	—
—	—	—	305	0,49	0,49	—	—

Der $\log b$ in Abhängigkeit von der Temperatur wird für die Einwirkung von Sauerstoff durch zwei Gerade dargestellt, die sich bei 208° schneiden. Die Gleichungen der b -Werte, die diesen Geraden entsprechen, lauten unterhalb 208°

$$b = 13,1 e^{-0,00592 (T - 272)}$$

und oberhalb 208°

$$b = 2,0 e^{-0,00530 (T - 273 + 208^\circ)}.$$

Fig. 8.

Auch für die Einwirkung von Luft werden die Werte $\log b$ durch zwei Gerade dargestellt, die sich bei 168° schneiden würden (Fig. 8). Jedoch tritt schon bei $205-220^\circ$ ein Sprung auf. Die

Gleichung, die vom Schmelzpunkte des Eises bis 205° die Abhängigkeit von b von der Temperatur wiedergibt, lautet:

$$b = 24,8 e^{-0,0150 (T - 273)},$$

oberhalb 220° gilt:

$$b = 1,20 e^{-0,0105 (T - [273 + 220])}$$

Eine zweite Versuchsreihe ergab wiederum für $\log b$ zwei Gerade, die aber mit den zuerst bestimmten nicht ganz zusammenfallen, sondern ihnen fast parallel verlaufen und zwischen 190 und 220° finden sich mehrere fast gleiche b -Werte.

Über die Verzögerungserscheinung, die sich oberhalb 208° bemerkbar macht und die in Fig. 7 durch die Kurven, die sich auf die O_2 -ärmeren Gemische beziehen, näher beschrieben ist, ist folgendes zu sagen. Die Plättchen färben sich in den O_2 -ärmeren Gemischen bis etwa braungelb (230—245 $\mu\mu$) unverhältnismäßig langsam, bis an einer oder mehreren Stellen die Verdickungsgeschwindigkeit sich plötzlich erhöht. Dabei erweitern sich diese Bezirke schnell, so daß nach wenigen Sekunden die Plättchen gleichmäßig gefärbt erscheinen. Die gleiche Verzögerungserscheinung wurde oberhalb 208° beobachtet, wenn bei den mit reinem O_2 angestellten Versuchen das Plättchen nicht ausreichend lange der O_2 -Atmosphäre ausgesetzt worden war, ehe es in den erhitzten Ofen geschoben wurde.

Um die Verzögerungen im Anfangsstadium der Oxydation über 208° zu deuten, kann man annehmen, daß sich ein oxydischer Körper, zu dessen Bildung die Gegenwart von Stickstoff nötig ist, bildet, der sich von den beiden anderen Oxyden, die den beiden Geraden entsprechen, welche die Werte $\log b$ in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, dadurch unterscheidet, daß er eine viel geringere Durchdringlichkeit als diese für Sauerstoff besitzt. Wenn dieser Körper instabil ist und leicht in eines der anderen Oxyde übergeht, so wäre die oben beschriebene Beobachtung verständlich, daß von der Anlauffarbe braungelb an, von einzelnen Punkten ausgehend, sehr schnell die höheren Anlauffarben sich bilden, die rasch das ganze Plättchen gleichmäßig überziehen. Die Annahme einer Umwandlung des ersten Oxydes in das zweite ist zur Deutung der Verzögerung über 208° deshalb unzulässig, weil das erste Oxyd eine schnellere Anlaufgeschwindigkeit bedingen würde als das zweite, wenn es bei dieser Temperatur realisierbar wäre. Die Ursache der Verzögerung kann auch nicht in einer vom Cu absorbierten Stickstoffschicht gesucht werden, da diese Erscheinung unterhalb 208° nicht beobachtet wurde.

Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Kobalt und Mangan.

Zn und Cd zeigen ziemlich matte, Sn und Pb sehr leuchtende Anlauffarben. Bei Sn und Pb wurde auch der Anlauf des flüssigen Metalls verfolgt, nachdem auf demselben durch Fortschieben der Oxydhaut ein Teil der metallischen Oberfläche freigelegt war. Da die Anlaufgeschwindigkeit nur von der Diffusion des Sauerstoffs durch die Oxydschicht abhängt, war eine Richtungsänderung der Geraden, die die Abhängigkeit der Werte $\log b$ von der Temperatur wiedergibt, nicht zu erwarten. Beim Pb liegen in der Tat die Werte $\log b$ angenähert auf einer Geraden. Beim Sn dagegen wird die Abhängigkeit durch zwei Gerade wiedergegeben, die sich beim Schmelzpunkte des Sn schneiden. Die Konstante a hat denselben Wert für den Anlauf des kristallisierten und des flüssigen Metalls.

Die folgenden Tabellengeben die Luftschichtdicken, die den Anlauffarben entsprechen, sowie die betreffenden a - und b -Werte wieder.

Für Co und Mn ergaben sich die Werte a und b zu:

	Temp.	a	b
Co	410°	0,080	1,19
Mn	295°	0,050	2,18

Tabelle 15.

Zn in Luft.

390°			412°			$a = 0,0660 \pm 0,0025$		
Min.	gef.	$\mu\mu$ ber.	Min.	gef.	$\mu\mu$ ber.	Temp.	b gef.	b ber.
0,5	164	160	0,5	164	175	—	—	—
1,5	245	245	1,2	245	257	375	1,88	1,88
2	272	268	2	300	300	390	1,23	1,26
3	300	300	4	352	365	412	1,09	1,09
5	352	342	8	435	435	—	—	—
9	387	382	10	465	450	—	—	—
12	409	412	—	—	—	—	—	—
14,5	435	430	—	—	—	—	—	—

Tabelle 16.

Cd in Luft.

290°			315°			$a = 0,0055 \pm 0,0004$		
Min.	gef.	$\mu\mu$ ber.	Min.	gef.	$\mu\mu$ ber.	Temp.	b gef.	b ber.
0,16	164	160	0,33	245	232	—	—	—
0,75	245	240	0,66	272	272	315	1,79	1,81
1,3	257	242	1	300	296	307	1,95	1,96
2	282	280	4	352	364	300	2,05	2,05
3	300	300	8	409	415	290	2,19	2,22
10	352	352	12	435	438	257	2,88	2,86
—	—	—	19	465	465	—	—	—

Tabelle 17.

Sn in Luft.

224°			400°			$a = 0,0060 \pm 0,0006$					
Min.	$\mu\mu$		Min.	$\mu\mu$		fest			flüssig		
	gef.	ber.		gef.	ber.	Temp.	b gef.	b ber.	Temp.	b gef.	b ber.
1	164	168	0,5	245	240	195	3,97	4,00	260	3,00	2,60
6	235	230	1	282	280	200	3,79	3,81	320	2,56	2,22
9,5	245	245	1,5	300	305	206	3,61	3,60	330	2,60	2,18
14	257	260	3	352	340	218	3,19	3,19	345	2,10	2,09
22	272	274	9	387	396	224	2,89	2,96	375	2,00	2,02
27	282	280	16	435	435	225	3,08	2,95	400	1,80	1,80
45	300	300	—	—	—	—	—	—	420	1,70	1,68

Tabelle 18.

Pb in Luft.

290°			315°			$a = 0,035 \pm 0,006$					
Min.	$\mu\mu$		Min.	$\mu\mu$		fest			flüssig		
	gef.	ber.		gef.	ber.	Temp.	b gef.	b ber.	Temp.	b gef.	b ber.
0,5	164	168	0,5	164	180	260	2,29	2,22	355	0,83	0,98
2	245	245	0,84	245	230	290	1,60	1,68	415	0,69	0,62
3	272	275	1,5	272	278	315	1,40	1,36	450	0,47	0,47
3,75	282	290	2	300	300	325	1,25	1,24	—	—	—
4,5	300	300	3	352	340	—	—	—	—	—	—
8	352	338	4,5	387	378	—	—	—	—	—	—

Zusammenfassendes über die Oxydationsgeschwindigkeit der Metalle.

1. Die Oxydschichten verdicken sich auf den Metallen mit der Zeit nach dem Exponentialgesetz der Gleichung (3). Die Konstante a erwies sich im allgemeinen als unabhängig von der Temperatur und die Konstante b hängt von der Temperatur nach dem angegebenen Exponentialgesetz ab.

2. Der Vorgang der Oxydation wird von der Diffusion des oxydierenden Agens durch die Oxydschichten bestimmt. Die Zusammensetzung dieser Schichten ist im allgemeinen nicht bekannt. Wenn das Metall nur ein einziges Oxyd bildet, so ist natürlich dessen Bildung sehr wahrscheinlich; wenn sich aber mehrere Oxyde bilden können, deren Sauerstoffdruck kleiner ist als der Partialdruck des Sauerstoffs im Gasgemisch, so bleiben Zweifel über die Art des sich bildenden Oxydes bestehen.

Wenn der $\log b$ in Abhängigkeit von der Temperatur sich durch eine Gerade darstellen läßt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß in dem betreffenden Temperaturintervall sich nur ein Oxyd bildet. Beim Zn, Cd, Ni und Pb bilden sich bei der trockenen Oxydation

je ein Oxyd, und bei diesen Metallen wird der $\log b$ in Abhängigkeit von der Temperatur durch je eine Gerade dargestellt, während beim Cu und Fe derselbe durch je zwei sich schneidende Gerade wiedergegeben wird. Daraus darf man aber nicht schließen, daß beim Cu die eine Gerade der Bildung von Cu_2O und die andere der von CuO entspreche. Denn bei der Bildung dickerer Oxydschichten auf Cu entsteht am Cu selbst immer Cu_2O und zwar in makroskopischer Schichtdicke. Den beiden Geraden des $\log b$ können also nur zwei verschiedene Formen des Cu_2O entsprechen und aus der beschriebenen Abnormität des Cu-Anlaufs über 208° würde noch die Existenz entweder einer dritten instabilen Form des Cu_2O oder eines Oxydes anderer Zusammensetzung folgen.

3. Über den Vorgang der Oxydation selbst gibt Auskunft die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt des einwirkenden Gasgemisches. In der folgenden Tabelle sind diese Werte für Cu, Ni und Fe zusammengestellt.

Tabelle 19.

Cu 260°			Fe 331°		Ni 540°	
% O ₂	$\frac{1}{a b} \mu\mu$ pro Minute	$\frac{1}{a b} : \%$	% O ₂	$\frac{1}{a b} \mu\mu$ pro Minute	% O ₂	$\frac{1}{a b} \mu\mu$ pro Minute
100	735300	—	100	} 40280	100	5380
50	6550	131	20		20	5198
20	2410	120	6		6,5	11340
12,5	1980	158	1,75		1,4	10740
—	—	—	0,5		0,5	9520

Beim Cu ist die Anfangsgeschwindigkeit bei kleinerem Sauerstoffgehalt als 50% nahezu proportional dem Sauerstoffgehalt. Es würde das darauf deuten, daß hier das Sauerstoffmolekül als solches oxydierend wirkt. Allerdings ist im reinen Sauerstoff die Anfangsgeschwindigkeit sehr viel größer als nach dieser Proportionalität zu erwarten wäre. Beim Ni reicht die Zahl der Beobachtungen nicht hin, um die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt allgemein festzustellen. Beim Fe besteht Unabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt. Diese Unabhängigkeit ist eine schwer zu verstehende Erscheinung. Sie erinnert an die Unabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors für Sauerstoffdrucke zwischen 100 und 500 mm.

Die Herstellung von reinen Metallflächen wurde in folgender Weise versucht, um zu zeigen, daß an trockener Luft auch in

längeren Zeiten eine Veränderung derselben nicht eintritt. Zn, Cd und Pb wurden in trockenem Wasserstoffstrom geschmolzen und durch Neigen des Probierglases wurden Teile der Schmelze von der Oxydhaut befreit. Nach Erkalten im Wasserstoffstrom zeigten diese die blanken Oberflächen dieser Stücke, nachdem sie über P_2O_5 eingeschmolzen waren, im grünlichen Licht eine violette Färbung, die in weißem Licht nicht zu erkennen war. Offenbar hatten sehr geringe Mengen von Sauerstoff und Wasserdampf genügt diese Farbe zu erzeugen. Nachdem sich diese Haut gebildet hatte, erhielt sie sich 3 Monate unverändert. Die Herstellung reiner Oberflächen von Metallen ist also wohl nur im Vakuum wie bei der Herstellung lichtelektrischer Zellen möglich.

4. Aus dem Verlauf der Verdickung der Oxydschichten bei höheren Temperaturen, kann man auf diesen Verlauf bei tieferen Temperaturen mit Hilfe der angegebenen Gleichungen schließen. Die Exponentialgleichungen für b in Abhängigkeit von der Temperatur gestatten die Extrapolation von b für gewöhnliche Temperatur, 15° , und da a von der Temperatur sich als unabhängig erwies, so kann man die Zeit berechnen, nach der bei 15° eine Oxydschicht besteht, welche eine bestimmte Anlauffarbe hervorruft. In der folgenden Tabelle sind die Zeiten in Jahren berechnet, nach denen sich auf verschiedenen Metallen die erste deutlich sichtbare Färbung, das erste Gelb in trockener Luft bilden würde. Dem ersten Gelb entspricht eine Luftschicht von $164 \mu\mu$; dividiert man diese durch den Brechungsexponenten des betreffenden Oxydes, so erhält man die Dicke der Oxydschicht, die das erste Gelb hervorruft.

Tabelle 20.

Metalle	Jahre	Anfangs- geschwindigkeit $\mu\mu$ pro Minute	Sekunden
Pb	90	219	0,42
Zn	$31 \cdot 10^2$	104	0,88
Cd	$19 \cdot 10^5$	778	0,13
Cu	$6 \cdot 10^8$	89	1,11
Sn	$36 \cdot 10^8$	856	0,15
Fe	$25 \cdot 10^{17}$	2712	0,05
Ni	$475 \cdot 10^{17}$	146	0,95

Ferner sind in der Tabelle für 15° die Anfangsgeschwindigkeiten $\frac{1}{a b}$ in $\mu\mu$ pro Minute angegeben. Würde die Oxydschicht die Einwirkung des Sauerstoffs nicht behindern, so würde bei 15°

in 1 Minute das Fe alle deutlich sichtbaren Anlauffarben durchlaufen haben und auch auf dem Cu würde gleich nach einer Minute das erste Gelb erscheinen. Ungeachtet dieser hohen Anfangsgeschwindigkeit, dauert es doch außerordentlich lange bis bei 15° das erste Gelb zu beobachten wäre.

In der dritten Spalte ist die Zeit in Sekunden angegeben, in der der Anlauf einer Luftschicht von $14,10^{-7}$ mm entspricht. Diese Zeit würde ungefähr der Bildung der ersten Raumgitternetzebene des Oxydes entsprechen.

Aus den Versuchen bei höherer Temperatur ist zu folgern, daß die Metalle mit Ausnahme der nicht oxydablen sich fast momentan mit einer Oxydschicht überziehen, die, obwohl sie sehr dünn ist, doch die Metalle vor der Oxydation soweit schützt, so daß ihre Weiteroxydation für uns unmerklich wird. In trockner Luft sollten die Metalle bei 15° auch nach mehreren Jahren keine Anlauffarben zeigen, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

An wasserdampfhaltiger Luft geht die Veränderung der Metalle sehr viel schneller als an trockner Luft vor; die trockene Oxydation ist mit der feuchten nicht zu verwechseln.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalle.

Lufthaltiger H_2S wirkt bei Zimmertemperatur auf Cu, Mn, Ag, Tl und Pb. Cu wird bald schwarz, nachdem es sehr schnell die Skala der Anlauffarben durchlaufen hat. Die Anlaufsicht auf Mn durchläuft ebenfalls verhältnismäßig rasch das Gebiet der Anlauffarben; doch sind die Farben hier ziemlich matt. Die Schicht verwandelt sich dann bald in ein graubraunes Pulver. Ag wird ungleich langsamer angegriffen. Während auf Cu die Skala der Anlauffarben in wenigen Minuten, auf Mn in Stunden durchlaufen wird, so bedarf es beim Ag tagelanger Beobachtung. Noch weit langsamer als Ag reagiert Pb.

Die Metalle Fe, Co, Ni, Cr, Sb, Bi, Sn, Al, Zn, Cd zeigen keinerlei Veränderung in ihrem Aussehen auch nach tagelanger Berührung mit lufthaltigem H_2S .

Beim Cu entsprechen die Erscheinungen denen bei der Einwirkung der Halogene. Versuche bei unveränderlicher und bei steigender Temperatur ließen erkennen, daß der Anlauf dem Parabelgesetz gehorcht, und daß $2p$ fast unabhängig von der Temperatur

ist. Die Messung bei steigender Temperatur erstreckte sich bis 137° . $2p$ berechnet sich aus diesen Versuchen zu $1170 \cdot 10^{-10}$, während es bei 15° zu $1070 \cdot 10^{-10}$ und bei 122° zu $950 \cdot 10^{-10}$ gefunden wurde. Tabelle 21 enthält die beobachteten y -Werte der drei Kurven und die mit dem Mittelwert von $2p = 1060 \cdot 10^{-10}$ berechnen.

Tabelle 21.

Cu in H₂S.

15°			122°			15° steigend bis 137°		
Min.	gef.	μ^u ber.	Min.	gef.	μ^u ber.	Min.	gef.	μ^u ber.
0,5	245	230	0,5	245	230	0,75	300	282
0,6	257	248	1	300	318	1,4	435	385
1,1	352	340	1,3	352	372	1,75	465	480
1,8	435	438	2	435	460	2	490	460
2	465	460	4	600	650	3,25	600	588
2,5	490	515	7,5	880	892	5	750	730
3,5	600	610	—	—	—	—	—	—
4,5	680	690	—	—	—	—	—	—

Beim Ag zeigen die Zcit-Dickenkurven den exponentiellen Verlauf. In Tabelle 22 sind die gefundenen und berechneten Werte für verschiedene Temperaturen eingetragen. Tabelle 23 gibt die Änderung der Konstante b mit der Temperatur wieder. Dieselbe wird durch die Gleichung $b = 5,9 e^{-0,0140(T-273)}$ wiedergegeben. Die Konstante a hat den Wert $0,057 \pm 0,003$.

Tabelle 22.

Ag in H₂S.

70°			127°			145°			157°		
Min.	gef. ^{μμ}	ber.	Min.	gef. ^{μμ}	ber.	Min.	gef. ^{μμ}	ber.	Min.	gef. ^{μμ}	ber.
8	164	184	1	245	245	0,35	245	205			
10	245	245	2	300	315	0,60	272	260	0,5	387	352
12,5	257	260	4	352	370	0,75	282	282	1	490	465
20	282	280	6	409	410	0,83	300	294	1,25	520	500
27	300	296	8	435	435	1,5	352	356	1,75	550	550
—	—	—	14	490	485	2,25	387	400	2,75	600	620
—	—	—	—	—	—	3,0	435	433	3,25	650	650
—	—	—	—	—	—	4,25	465	468	4	680	678
—	—	—	—	—	—	5,5	490	496	5	720	720
—	—	—	—	—	—	7	520	524	—	—	—
—	—	—	—	—	—	9	550	550	—	—	—
—	—	—	—	—	—	11	570	570	—	—	—
—	—	—	—	—	—	14	600	596	—	—	—

Tabelle 23.
b für Ag in H₂S.

Temp.	<i>b</i> gef.	<i>b</i> ber.
15	4,36	4,65
70	2,15	2,15
87	1,66	1,68
127	1,13	0,98
145	0,93	0,74
157	0,64	0,64
175	0,49	0,49

Die Einwirkung von Luft auf die Cu-Zn-Legierungen.

Bei 115° wurden diese Legierungen im weichen Zustande der Einwirkung der Luft ausgesetzt und nach verschiedenen Zeiten ihre Farben bestimmt. Die äquivalenten Luftschichtdicken in Abhängig-

Fig. 9.

keit von der Zeit sind Exponentialkurven, deren *a*-Werte von 0 bis 70% Cu zwischen 0,05 und 0,06, während die von 30 bis 100% Cu bei 0,01 liegen. Die *b*-Werte wachsen besonders stark für die β - und γ -Mischkristalle an. Diesen Kurven wurden die Zeiten entnommen, zu denen die Farbe der äquivalenten Luftschicht 300 $\mu\mu$ entsprach. Diese Zeiten sind in Fig. 9 in Abhängigkeit von dem Cu-Gehalt der Legierungen aufgetragen.

Die Anlaufgeschwindigkeit ist auf verschiedenen orientierten Schnittebenen durch die Kristallite eine sehr verschiedene, dem entsprechen mehrere verschiedene Zeiten bei demselben Cu-Gehalt der Fig. 9. Diese Verschiedenheit macht sich bei 80% Cu schon bemerkbar und nimmt dann bei den β - und γ -Mischkristallen die

größten Werte an, was aus der Fig. 9 zu ersehen ist. Aber bei den Kristalliten der β - und γ -Mischkristalle gibt es auch noch Schnittebenen, bei denen die Zeiten bis zum Erreichen der Dicke $300\ \mu\mu$ so groß waren, daß sie nicht abgewartet wurden. Bei den ε - und η -Mischkristallen verschwinden diese Unterschiede.

Die Anlaufzeit für $300\ \mu\mu$ des Zn ist bedeutend größer als die des Cu. Mit wachsendem Zn-Gehalt nehmen diese Zeiten zu und erreichen bei den β - und γ -Mischkristallen für gewisse Flächen den Zn-Wert, während für andere der Zn-Wert weit überschritten wird. Die Diffusion des Sauerstoffs durch die Cu_2O - und ZnO -enthaltenden Häute auf gewissen Ebenen der β - und γ -Mischkristalle wird also viel stärker behindert als durch diese Häute auf anderen Ebenen, auf denen diese Diffusionsgeschwindigkeit Werte erreicht, die dem ZnO zukommen. Bei den β - und γ -Mischkristallen sind diese Unterschiede besonders groß, sehr viel größer als auf verschiedenen orientierten Ebenen reiner Metalle.

Auch bei reinen Metallen entstehen nach besonders sorgfältigem Polieren auf verschiedenen Kristalliten verschiedene Anlauffarben, weil die anisotropen Schichten der Reaktionsprodukte in bestimmter Weise zu den verschiedenen Kristallitenebenen orientiert sind, und weil die Diffusionsgeschwindigkeit eine vektorielle Eigenschaft ist.

Fig. 10.

Die Entstehung einer homogenen zusammenhängenden Schicht und die Abhängigkeit ihrer Orientierung von der Ebene, auf der sie sich bildet, weisen auf einen besonders regelmäßigen Reaktionsverlauf beim Anlaufen hin. Wenn auf einer Netzebene des Metalls analoge Abstände der Metallatome gerade halb so groß sind wie die der Metallatome an derselben Netzebene des Reaktionsproduktes, so könnte seine Bildung in der durch die Fig. 10 veranschaulichten Weise vor sich gehen. Beim Auftreffen der Moleküle des Agens (Cl_2) (Kreise) machen ihren Atomen abwechselnde Atome (Kreuze) der Gittergeraden ab des Metalls Platz, und diese springen in eine Gittergerade cd des Reaktionsproduktes, um in ihr mit den übriggebliebenen Atomen des Agens eine zweite Gittergerade des Reaktionsproduktes zu bilden. In dieser Weise wäre eine Gittergerade des

Metalls in zwei des Reaktionsproduktes verwandelt. Der Bedingung eines solchen regelmäßigen Reaktionsverlaufes werden die Gitterparameter des Metalls und seines Reaktionsproduktes auf gleichen Netzebenen beider nicht entsprechen. Damit aber doch ein regelmäßiger Reaktionsverlauf zustande kommt, müßte sich diejenige Netzebene des Reaktionsproduktes bilden, welche von allen am nächsten der genannten Bedingung entspricht. Die genaue Erfüllung auch dieser erweiterten Bedingung würde im allgemeinen unerfüllbar sein, wenn man sie für eine Netzebene im strengen Sinne forderte, sie wird aber erfüllbar, wenn man den Begriff der Netzebene durch eine Schicht minimaler Dicke ersetzt. Dann kann man von allen Netzebenenschichten des Gitters des Reaktionsproduktes dasjenige Paar wählen, dessen auf die Mittelebene projizierte Metallatome Abstände unter sich haben, die gleich sind denen der Atome im Metallgitter. Die Schichtdicke dieses Paares sollte die minimale sein. Durch die Erfüllung dieser Bedingung wäre die Orientierung der Anlaufschicht zur Orientierung des Metallkristalls bestimmt. Mit der Netzebene des Metallkristalls wird sich die der Reaktionsprodukte ändern, und mit ihr die Durchlässigkeit für das Agens und damit die Anlaufgeschwindigkeit.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1922.