ZUR PASSIVITÄT DES EISENS.

Von P. Krassa.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe.)

I. Vorbemerkung: Die Potentiale des Eisens.

a) Saure Lösungen.

Die neueren Untersuchungen von Richards und Behr¹⁾ über das Potential des Eisens in 1 n. Ferrosulfat lassen den Wert von $-0,76$ Volt gegen die Dezinormalelektrode²⁾ als den wahrscheinlichsten erscheinen, während die älteren Messungen von Muthmann und Frauenberger³⁾ mit $-0,87$ Volt (nach Abreiben erhalten) und $-0,995$ Volt (nach kathodischer Polarisation) als entschieden zu unedel angesehen werden müssen. Die Messungen von Richards und Behr sind unter möglichst vollkommenem Ausschlusse von Sauerstoff ausgeführt, was dadurch erreicht wurde, daß die Versuchslösung unter Wasserstoff bereitet und aufbewahrt war. Ihre Ergebnisse zeigen weiter, daß vom Eisen okkludierter Wasserstoff den Wert stark erniedrigen kann, während edlere Werte stets dann auftreten, wenn die Eisen- elektrode vor der Messung an der Luft gelegen hat.

Der Ausschluß des Sauerstoffes läßt sich auch dadurch erreichen, daß statt in kalter Lösung in kochender Lösung gemessen wird, wobei die Vergleichselektrode (Dezinormalelektrode) auf gewöhnlicher Temperatur verbleibt und durch einen Heber mit der Versuchslösung verbunden wird. Die nach der gewohnten Poggendorffschen Kompensationsmethode von mir ausgeführten Messungen ergaben in der Hitze $-0,74$ Volt, welcher Wert beim Erkalten auf $-0,77$ Volt fiel. Die Aenderung des Kontaktpotentiales mit der Temperatur ist nur gering (vergl. Duane⁴⁾) und kann vernachlässigt werden. Der Wert von $-0,76$ Volt entspricht also bei dem Stande unserer Kenntnisse dem Gleichgewichtspotential von Eisen in 1 n. Ferrosulfatlösung mit genügender Genauigkeit.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 301 (1907).

2) Um vergleichbare Werte zu bekommen, sollen alle Potentialangaben in dieser Abhandlung, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, so angeführt werden, wie sie gemessen sind, und also — da als Hilfelektrode die Dezinormalelektrode diente — die Werte der Kette

$$Fe \mid \text{Elektrolyt} \mid 0,1 \text{ n. Chlorkalium } Hg \mid Cl \mid Hg$$

vorstellen, in welcher die Werte b und c als Null angesehen werden. Die zitierten Messungen anderer Beobachter sind auf diesen Nullpunkt umgerechnet, wobei die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte vernachlässigt ist.

3) Sitz.-Ber. d. Königl. bayer. Akad. d. Wiss. 34, 201 (1904).

4) Sitz.-Ber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 455 (1899).

b) Alkalische Lösungen.

Aus dem Potentiale des Eisens in Ferrosulfat bekannter Ionenkonzentrationen läßt sich das Eisenpotential in jeder beliebigen anderen Lösung der Theorie nach angeben, wenn die Ionenkonzentration dieser Lösung bekannt ist. Umgekehrt läßt sich, falls es gelingt, ein reversibles Potential in einer derartigen Lösung zu messen, die Ionenkonzentration in dieser Lösung berechnen. Das Interesse an dem Potential des Eisens in alkalischen Lösungen stammt hauptsächlich daher, daß die Verwendung des Eisens als negative Elektrode eines Sekundärelementes mit alkalischen Elektrolyten von verschiedenen Seiten versucht wurde. Für die Messung des Eisenpotentials in alkalischen Lösungen fällt der auch in saurer Lösung störende Uebelstand der Passivität noch stärker ins Gewicht. In verdünnten Laugen ist das Eisen, in welcher Form immer, auch in der Hitze passiv, und erst bei Steigerung der Konzentration auf etwa 20prozentiges Alkali gelingt es, wenn man fein verteiltes Eisen anwendet, nach kathodischer Reduktion aktive Werte zu finden. Diese Bedingungen sind im Eisennickelsammler erfüllt. Das Potential der Eisen- elektrode dieses Sammlers gibt Foerster¹⁾ zu $-1,14$ Volt an, während Faust²⁾, auf eine willkürliche Elektrode — Zink in 20prozentiger Kalilauge mit einem Zusatz von 2 % Zinkoxyd — bezogen, $+0,44$ Volt angibt. Dieser Wert wird, auf die Dezinormalelektrode bezogen, ebenfalls zu $-1,14$ Volt. Dies ergibt sich aus dem Werte der Kette $Zn \mid 20 \text{ } \frac{0}{0} \text{ KOH} \mid 2 \text{ } \frac{0}{0} \text{ ZnO} \mid 0,1 \text{ n. KCl, HgCl} \mid Hg$, den ich im Mittel zu $-1,58$ Volt fand³⁾.

1) Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 155.

2) Z. f. Elektroch. 13, 161 (1907).

3) Auch führt folgende Rechnung zu praktisch demselben Werte. Nach Faust beträgt der Wert der Kette

was auch wir bei wiederholten Messungen bestätigen konnten. Die Konzentrationskette

betragen, wobei die 4,25 n. Lauge an OH' 2,7 n. angenommen ist, welche Zahl sich aus Leitfähigkeitsdaten ergibt. Der Wert der Becquerel-Kette

wenn man nach Nernst das Kontaktpotential eliminiert und die Kette

Das gibt in Summa

$-1,595$ Volt, wobei zwei Berührungspotentiale, und zwar erstens an

Während es also gelingt, in Laugen dieser Konzentration an fein verteiltem Eisen übereinstimmende, anscheinend reversible Potentiale¹⁾ zu messen, ist es bei gewöhnlicher Temperatur für massives Eisen nur nach kathodischer Polarisation möglich, so unedle Werte zu finden. Und auch diese halten nicht an, sondern sinken bereits nach kurzer Zeit auf viel edlere Werte herab. Hingegen gelingt es bereits in diesen Laugen und noch leichter in konzentrierteren, acht- bis zwölfmal normalen Laugen in der Siedehitze reversible Potentiale zu messen²⁾, die, wie vorauszusehen, mit steigendem Alkaligehalt noch unedler bis $-1,2$ Volt gefunden werden. Hier ist auch der Beobachtung von Pick³⁾ zu gedenken, der bereits Eisen bei 150°C. in konzentrierter Natronlauge zu $-1,22$ bis $-1,26$ Volt fand.

Die angegebenen Daten genügen nun zur Berechnung der Ferroionenkonzentration in der 20prozentigen Kalilauge. Sie ergibt sich, wenn man den von Foerster gemessenen Wert von $-1,14$ Volt für die Kette Eisen in 20prozentiger Kalilauge, Dezinormalelektrode, bei dem das Kontaktpotential durch Zwischenschaltung einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung beseitigt war, zugrunde legt, zu $0,12 \cdot 10^{-13}$. Aus dieser Zahl und der OH^- -Konzentration in der 20prozentigen Kalilauge, die nach Kohlrausch $2,7 \text{ n.}$ an OH^- ist, folgt für das Löslichkeitsprodukt von Ferrohydroxyd $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ die Zahl $8,7 \cdot 10^{-14}$.

In neuerer Zeit, nach Abschluß dieser Messungen, hat E. Müller⁴⁾ versucht, mit Hilfe der Bodländerschen⁵⁾ Näherung die Löslichkeit von Ferrohydroxyd zu berechnen und hierfür die Zahl $1,64 \cdot 10^{-14}$ gefunden, die der Größenordnung nach mit dem vorerwähnten Werte übereinstimmt.

II. Passivität in alkalischer Lösung.

1. Historisches.

Das Verhalten des Eisens in wässrigen Lösungen von Alkalien hat erst verhältnismäßig spät Interesse gefunden. Hingegen ist es schon lange bekannt, daß das Eisen in geschmolzenen Alkalien passiv wird. Das theoretische Interesse

der Grenze $20 \text{ }^0/\text{o KOII} \mid \text{KOH} \text{ i n. } \text{OH}^-$, sowie zweitens an der Grenze $\text{HCl} \text{ i n. } \text{H}^+ \mid 0,1 \text{ n. } \text{KClHgCl}$ vernachlässigt sind. Die Uebereinstimmung mit dem gefundenen Werte ist genügend.

1) Die Reversibilität wird durch den Umstand gewährleistet, daß das Potential der negativen Elektrode des Eisennickelsammlers beim Laden, sowie beim Entladen nur wenig von diesem Werte abweicht.

2) Haber und Maitland, Z. f. Elektroch. **13**, 309 (1907). Bezüglich des völlig analogen Verhaltens des Platins vergl. man Haber, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 356 (1906).

3) Z. f. Elektroch. **7**, 722 (1901).

4) Z. f. Elektroch. **14**, 76 (1908).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 55 (1898).

an diesem Vorgange ist durch das sogen. Jacquessche Kohleelement hervorgerufen worden. In einer Untersuchung dieses Elementes haben sich Liebenow und Strasser¹⁾ eingehend mit dem Passivwerden des Eisens in dem schmelzenden Alkali beschäftigt. Sie stellten fest, daß der passive Zustand erst nach längerer Zeit eintritt, und daß er von einer völligen Veränderung des Aussehens der Schmelze begleitet ist, die — erst grünlich — dabei braun gefärbt wird und dann Eisen, wenn auch in geringer Menge, enthält. Liebenow und Strasser sehen die Ursache des Passivwerdens in einer oxydierenden Wirkung der Schmelze und stützen ihre Ansicht dadurch, daß bei Ausschluß von Sauerstoff, wie z. B. in einer Leuchtgasatmosphäre, der passive Zustand nicht eintritt. Doch bemerkt Liebenow bei späterer Gelegenheit²⁾, daß seiner Meinung nach die Passivität nicht von einer Oxydhaut herrührt. Ebenfalls bei einer Untersuchung des Jacquesschen Kohleelementes haben sich Haber und Bruner³⁾ näher mit dem Gegenstande beschäftigt. Im Gegensatz zu Liebenow und Strasser weisen diese aber nach, daß die Ursache des Passivwerdens auf der Bildung einer Oxydhaut beruht. Sie läßt sich noch weit leichter wie mit Alkali mittels geschmolzenen Salpeters hervorbringen und ist dann auch weit beständiger. Durch Erhitzen mit Kohle wird sie reduziert und der aktive Zustand hergestellt. Die Oxydation des Eisens wird durch den Luft-sauerstoff bewirkt und durch Manganat vermittelt. Das Manganat ist meist im Alkali in kleiner Menge bereits vorhanden und vermehrt sich in der Schmelze, indem das manganhaltige Eisen beim Angriff Mangan abgibt. Die gleichzeitige Bildung von Eisenoxyd bedingt eventuell die von Liebenow und Strasser bemerkte Braunfärbung. Daraus erklärt sich das erst langsame Auftreten der Passivität, das durch Zusatz von Mangan beschleunigt werden kann.

Die Bildung von Manganat bei der Einwirkung hoch konzentrierter heißer Lauge auf Eisen in Gegenwart von Luft haben bereits Haber und Pick⁴⁾ bei Gelegenheit der Untersuchungen über Ferrat- und Ferritbildung gefunden. Diese Untersuchungen, bei denen Eisen in wässrigen Alkalilösungen hoher Konzentration benutzt wurde, haben gezeigt, daß die anodische Polarisation von Eisen, unter den richtigen Bedingungen ausgeführt, quantitativ Ferrat zu liefern vermag. Poggendorff⁵⁾ hat diese Darstellungsmethode von Ferrat bereits angegeben, sie aber als spezielle Eigentümlichkeit des Gußeisens bezeichnet. Diese Angaben

1) Z. f. Elektroch. **3**, 353 (1897).

2) Z. f. Elektroch. **7**, 171 (1900).

3) Z. f. Elektroch. **10**, 697 (1904).

4) Z. f. Elektroch. **7**, 715 (1900).

5) Pogg. Ann. **54**, 161 (1841).

ergänzend, konnte Pick zeigen, daß auch reines Eisen zur Ferratbildung geeignet ist, daß aber mit steigendem Kohlenstoffgehalte des Eisens die Ausbeuten wachsen. Als günstigste Temperatur wurde eine solche von etwa 70°C . gefunden und als geeignetste Laugenkonzentration 35- bis 50prozentiges Alkali angegeben, wobei sich Natronlauge der Kalilauge überlegen zeigte. Beim Kochen der so erhaltenen Ferratlösungen gehen diese, wie Haber¹⁾ gezeigt hat, unter Sauerstoffabgabe in Ferritlösungen über.

Das Potential, bei welchem flotte Ferratbildung am Eisen erfolgt, liegt bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur nach Picks Angabe bei $+0,3$ Volt. Im stromlosen Zustande ist Eisen in Ferratlösung bei gewöhnlicher Temperatur viel edler ($+0,07$ Volt) als in der Wärme, denn beim Erhitzen verschiebt sich dieses Potential von $+0,07$ Volt bis zu $-0,27$ Volt. Das Potential Ferrit-Ferrat, mit Hilfe einer unangreifbaren Elektrode gemessen, ergab sich zu $+0,17$ Volt und war von der Temperatur ziemlich unabhängig. Eine Messung des Potentials Eisen-Ferrit liegt direkt nicht vor. Die Theorie verlangt aber, daß der Wert Eisen-Ferrat zwischen den Werten Eisen-Ferrit und Ferrat-Ferrit liegen muß. Da weiterhin aus Eisen und Ferrat Ferrit entsteht, so muß der Wert Ferrat-Ferrit der edlere sein und das Potential Eisen-Ferrit muß unedler als das Eisen-Ferrat gelegen sein.

Das Eisen wird sich dementsprechend zunächst mit einer Oxyddecke überziehen, und flotte Ferratbildung wird nur möglich sein, wenn die Polarisation zu Werten getrieben ist, welche nicht nur den unmittelbaren Uebergang von Eisen in Ferrat, sondern auch die weitere Oxydation einer Oxyddecke erlauben, die entweder primär aus Eisen elektrolytisch gebildet oder sekundär durch Wirkung von Eisen auf Ferrat entstanden sein mag.

Die aktivierende Wirkung von Halogenionen, welche in sauren Lösungen aus der Sonderstellung der Halogenwasserstoffsäuren hervorgeht, ist auch in alkalischen Lösungen vorhanden. Während das Eisen in wässrigen Lösungen von 10- bis 20prozentigem Alkali auch noch bei etwa 70°C . passiv ist — es beruht darauf seine Anwendung als Elektrodenmaterial für die Knallgasgewinnung durch Elektrolyse derartiger Laugen —, schwindet diese Passivität leicht bei einem Gehalte des Elektrolyten an Chlorionen. Le Blanc und Levi²⁾ haben gezeigt, daß auch das Nickel in 20prozentiger Kalilauge bei 80°C . völlig unangegriffen bleibt. Durch Zusatz von Kochsalz konnten sie aber bereits bei gewöhnlicher Tem-

peratur ein dem Faradayschen Gesetze entsprechendes Inlösengehen des Nickels beobachten. Hier sowohl, wie in Carbonatlösungen, die Chlorionen enthielten, rollte in einem kleinen Abstände von der Elektrode Nickelhydroxyd herab. Ähnliche Verhältnisse haben Haber und Goldschmidt¹⁾ beim Eisen in Carbonatlösungen gefunden. Auch hier konnten sie das sonst passive Eisen durch Chlorionenzusatz aktivieren, wie dies auch früher von Mugdan²⁾ bei seinen Versuchen über den Angriff des Eisens gefunden war.

In den Carbonatlösungen tritt bei schwachem, anodischem Stromdurchgange an einer Eisenelektrode aber auch von selbst Aktivierung ein. Die Ursache liegt hier in dem Sauerwerden der Anodenflüssigkeit. Durch Verringerung ihrer Menge und durch diffusionshemmende Mittel, welche die Wegwanderung der Säure hindern, gelingt es, dieses Aktivwerden, wie Haber und Goldschmidt gezeigt haben, zu beschleunigen.

2. Versuchsergebnisse.

a) Vorbemerkung.

Die Versuche von Haber und Maitland, welche die Aktivierung von massivem Eisen durch starke kochende Lauge zeigten, legten die Frage nahe, wie sich derartig aktiviertes Eisen gegen anodische Polarisierung verhielt. Die Versuche, deren Resultate kurz angegeben werden sollen, bevor in die Einzelheiten eingegangen wird, haben ergeben, daß das Eisen auch bei anodischer Polarisierung in der Hitze bei nicht zu großer Stromdichte aktiv bleibt. Die Stärke des Stromes, den man anwenden darf, variiert mit der Konzentration der angewandten Lauge, so zwar, daß der polarisierende Strom um 50 stärker sein kann, je stärker die Lauge ist. Dieses Resultat läßt sich bis zu 4 n. Lauge herab bei ihrem jeweiligen Siedepunkte leicht erhalten. Bei längerer Dauer des Stromes bedeckt sich das Eisen mit einer deutlich sichtbaren Haut eines Oxydes, deren Dicke von der angewandten Stromdichte abzuhängen scheint, während gleichzeitig ein Teil dieses Oxydes in Lösung geht und ein anderer Teil zu Boden fällt. Hat die Haut eine gewisse Dicke erreicht, so tritt — aber nicht plötzlich, sondern langsam — Passivität und damit Sauerstoffentwicklung ein. Die Dauer des aktiven Zustandes ist wieder von der Stromdichte und der Konzentration der Lauge abhängig, wächst mit letzterer und nimmt mit ersterer ab.

Bei schwächeren als 4 n. Laugen gelingt es beim Siedepunkte unter atmosphärischem Drucke nicht mehr, Aktivität zu erlangen. Hier ist eine größere Steigerung der Temperatur nötig. Grobes

1) Z. f. Elektroch. **7**, 215 (1900).

2) Boltzmann-Festschrift 183 (1904).

1) Z. f. Elektroch. **12**, 64 (1906).

2) Z. f. Elektroch. **9**, 443 (1903).

Eisenpulver entwickelt aus 2 bis 3 n. Lauge bei etwa 200° C. Wasserstoff und erweist sich dadurch als aktiv.

b) Das Verhalten des Eisens bei anodischer Polarisation in kochender starker Alkalilauge.

Die Versuchsanordnung, welche dazu diente, das anodische Verhalten des Eisens bei höherer Temperatur zu studieren, ist in Fig. 251 dargestellt. In einem Becherglase *A*, das etwa 300 ccm faßte, befand sich ein Eisenblech als Anode, und zu beiden Seiten desselben an den Rand des Becherglases gedrückt, zwei Eisen- oder Nickelbleche als Kathoden. An die Anode wurde ein unten verengtes Rohr angelegt, das durch einen, der Leitfähigkeit wegen, ungefetteten Hahn mit dem Gefaße *B* kommunizierte, und das ebenfalls mit der jeweiligen Versuchslauge gefüllt war. Durch einen Heber wurde die Verbindung zu dem mit gesättigter Chlorkalium- oder Kaliumsulfatlösung gefüllten Gefaße vermittelt¹⁾, in das der Heber der Normalelektrode tauchte. Um trotz des Kochens die Konzentration der Lauge konstant zu halten, wurde in das Versuchsgefäß fortwährend frisches ausgekochtes Wasser nachgefüllt und das Niveau mit Hilfe der Mariotteschen Flasche *D* konstant gehalten. Der Heber, der dies vermittelte, war nach oben zu verlängert, wie es die Fig. 251 zeigt, um etwa entweichende Luft zu sammeln. Der polarisierende Strom wurde einer verfügbaren Stromquelle von großer Kapazität unter 10 Volt Spannung entnommen und durch einen Schieberwiderstand reguliert. Die Stromstärke wurde mit einem Milliampereometer gemessen, dessen Empfindlichkeit durch zwei Nebenschlüsse auf Hundertstel bzw. Zehntel Ampere erniedrigt werden konnte. Die Messung der Potentiale erfolgte wie früher nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit Hilfe des Lippmannschen Kapillarelektrometers als Nullinstrument.

Die Aenderung der Eisenpotentiale in starken Laugen bei Erhöhung der Temperatur läßt sich deutlich verfolgen. Die in starker Lauge bei gewöhnlicher Temperatur gemessenen Werte sind äußerst schwankend. Während meist Werte von $-0,4$ bis $-0,7$ Volt gefunden werden, gelingt es durch vorheriges Aktivieren, auch bei tiefen Temperaturen unedlere Werte zu erzielen. Auch bei einer größeren Oberfläche erhält man viel aktivere Werte. Die Tabelle 1 enthält die Resultate mehrerer Messungen.

Man sieht, daß die Werte bei tieferer Temperatur sehr verschieden sind, während sie in der Siedehitze praktisch übereinstimmen. Der Versuch 2, der gleich nach Beendigung von 1 ausgeführt wurde, zeigt, daß das einmal in der Hitze aktivierte Eisen auch in der Kälte aktiv

Tabelle 1.

Nr.	Eisensorte	Laugenkonzentration	Potentiale				
			40° C.	60° C.	80° C.	100° C.	Siedepunkt
1	Schmiedeeisen	11 n. NaOH	-0,42	—	-0,68	-0,74	-0,83 bis -1,22
2	Blech v. Vers. 1	11 n. NaOH	-1,22	—	—	-1,26	-1,28
3	Schmiedeeisen	10 n. NaOH	-0,72	-0,82	-1,09	-1,20	-1,23
4	Eisenwolle	10 n. KOH	-1,15	-1,17	—	-1,23	-1,25

bleibt. Ebenso kann man die starke Lauge auch langsam abkühlen, ohne daß dabei Passivität eintritt. Der Einfluß der Konzentration der Lauge auf die gemessenen Potentialwerte macht sich zwischen 8 und 12 n. Lauge nur wenig bemerkbar, immer gelingt es schon nach kurzem Kochen, meist sogar noch vor dem Siedepunkte, volle Aktivität zu erreichen. Bei

Fig. 251.

schwächeren als 8 n. Laugen, bis zu 4 n. herab, bedarf es eines längeren Kochens, um aktives Eisen zu erhalten. Bei noch geringerer Konzentration gelingt dies nicht mehr, aber das einmal aktivierte Eisen bleibt in Laugen, die stärker als etwa 1 n. sind — immer beim Siedepunkte — auch aktiv. Die Aktivierung gelingt am besten durch Kochen in stärkeren Laugen oder durch kathodische Polarisation. Bei Verwendung noch schwächerer Laugen als 1 n., schwindet auch die so erreichte Aktivität beim Siedepunkte bald.

Eine Sonderstellung nimmt, wie man bemerkt, die Eisenwolle ein, die auch schon bei niedriger Temperatur ein sehr aktives Potential zeigt. Das verwendete Material war vor der Benutzung zur Entfernung des eventuell anhaftenden Fettes mit Alkohol ausgekocht worden. Sein Verhalten ist wohl auf die weit größere Oberfläche zurückzuführen.

1) In der Fig. 251 weggelassen.

Polarisiert man nun derartig aktiviertes Eisen mit einem schwachen Strome anodisch bei Siedetemperatur, so tritt nur die geringe, auf Konzentrationsänderungen beruhende Polarisation auf, die eine reversibel arbeitende Elektrode stets zeigt. Allein dieser Zustand dauert nicht an. Nach einer gewissen Zeit, die von den gewählten Versuchsbedingungen sehr abhängig ist, wird das beobachtete Potential erst langsam und dann immer schneller veredelt, um schließlich den Wert zu erreichen, bei dem Sauerstoffentwicklung stattfindet, oder, mit anderen Worten, Passivität eintritt. Der Abfall des Potentials ist aber nicht, wie in sauren Lösungen, ein plötzlicher, sondern ein langsamer. Ein Beispiel hierfür bietet der folgende Versuch, zu welchem ein dünnes Eisenblech von 50 qcm Oberfläche in 10 n. Lauge diente. Die angewandte Stromdichte betrug 0,002 Amp/qcm.

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	0	12	35	47	60	67	90	102
Potentiale in Volt	1,12	1,11	1,10	1,06	0,91	0,84	0,83	0,77

Ohne einen ausgesprochenen Haltepunkt zu zeigen, sinkt das Potential der Elektrode bis zu gänzlich passiven Werten.

Die Dauer der Aktivität ist hauptsächlich von zwei Punkten abhängig. Erstlich von der Konzentration der angewandten Lauge und zweitens von der Stromdichte, mit welcher polarisiert wird. Geringerer Alkaligehalt — damit im Zusammenhange stehend niedrigerer Siedepunkt — und höhere Stromdichte bewirken die Beschleunigung des Passivwerdens. Man erkennt dies wohl am besten daraus, wenn man jene Stromdichten vergleicht, bei denen — bei sonst gleicher Behandlung — in verschieden konzentrierten Laugen der passive Zustand eintritt. Die nachstehenden Tabellen zeigen diese Tatsache und bilden zugleich auch den Beleg dafür, daß in nur 1 n. Lauge der passive Zustand auch beim Siedepunkte, trotz vorhergehender Aktivierung, alsbald eintritt.

Aber auch bei ein und derselben Laugenkonzentration läßt sich der Einfluß der Stromdichte deutlich erkennen. Polarisiert man mit einem starken Strome von etwa 1 Amp/qcm, so tritt beinahe augenblicklich, auch in den stärksten Laugen, Sauerstoffentwicklung ein, ohne daß an der Elektrode eine für das Auge wahrnehmbare Veränderung auftreten würde. Wir kommen auf diesen besonders wichtigen Punkt nochmals zurück. Mit einer Schwächung des polarisierenden Stromes geht aber eine Verlängerung der Zeit Hand in Hand, während welcher das Eisen aktiv bleibt. Ist Passivität eingetreten, so genügt es, ebenso wie in sauren Lösungen, nicht, den Strom nur ein wenig zu schwächen, um wieder zu

Tabelle 3.

12,5 n. KOH; Strom alle 5 Minuten gesteigert.

Stromdichte	Potentiale
Stromlos	— 1,25
0,0006 Amp/qcm . . .	— 1,20
0,001 „	— 1,18
0,0016 „	— 1,18
0,002 „	— 1,16 ₅
0,003 „	— 1,15 ₅
0,004 „	— 1,15 bis — 1,13, wird passiv.

Tabelle 4.

6,2 n. KOH.

Stromdichte	Potentiale	
	a ¹⁾	b ¹⁾
0,0006 Amp/qcm . . .	— 1,15	— 1,17
0,001 „	— 1,13	— 1,15
0,0014 „	— 1,12	— 1,14
0,002 „	— 1,11	— 1,12
	werden passiv.	

1) Bei Versuch a wurde die Stromdichte jede Minute, bei b alle 2 Minuten gesteigert.

Tabelle 5.

4,75 n. KOH Eisenblech, kathodisch reduziert und dann zwei Stunden gekocht.

Stromdichte	Potentiale
Stromlos	— 1,16
0,0006 Amp/qcm	— 1,14

Das Potential sinkt dauernd und ist nach

8 Minuten	— 1,04
10 „	— 0,97
12 „	— 0,92
15 „	völlig passiv

Tabelle 6.

3 n. KOH Eisenblech in starker Lauge aktiviert.

Stromdichte	Potentiale
Stromlos	— 1,15
0,0002 Amp/qcm	— 1,12
0,0003 „	— 1,10
Nach 2 Minuten	— 0,84
„ 3 „	— 0,70

Tabelle 7.

1 n. KOH aktiviert.

a) Durch Kochen in konzentrierter Lauge	b) Durch kathodische Reduktion
Stromlose Potentiale	Stromlose Potentiale
Gleich gemessen — 1,03	Gleich gemessen — 1,10
Nach 12 Minuten — 0,4	Nach 2 Minuten — 1,05
	„ 4 „ — 0,96
	„ 10 „ — 0,58

aktivem Eisen zu gelangen. Ja, der passive Zustand ist hier noch viel beständiger wie in Säuren, denn man muß auch nach gänzlichem Abschalten des Stromes das Kochen längere

Zeit aufrecht erhalten, bevor der völlig aktive Wert erreicht ist. Die nachstehende Tabelle gibt ein Bild einer derartigen Stromspannungskurve. Der Versuch ist in 10 n. Natronlauge mit einem Schmiedeeisenbleche von 30 qcm Fläche ausgeführt. Die Temperatur betrug 118°.

Tabelle 8¹⁾.

Stromstärke Amp.	Potentiale	Stromstärke Amp.	Potentiale	Stromstärke Amp.	Potentiale
stromlos	-1,23	0,09	-1,205	0,1	+0,23
0,03	-1,23	0,1	-1,205	0,09	+0,22
0,04	-1,22	0,15	-1,20	0,08	+0,21
0,05	-1,21	0,20	-1,18	0,07	+0,21
0,06	-1,21	0,25	-1,16	0,06	+0,20
0,07	-1,21	0,25	+0,27	0,05	+0,19
0,08	-1,21	0,15	+0,26	stromlos	-0,57
Stromlos 5 Minuten nach Schluß des Versuches					
					-0,82

Bis zu 0,1 Amp. Stromstärke wurde der Strom jede Minute gesteigert. Von diesem Werte ab nur alle 5 Minuten. Bei 0,25 Amp. begann der langsame Fall des Potentials. Die Stromstärke wurde durch Erhöhung der äußeren Spannung konstant erhalten, und man sieht, daß der Wert des Potentials sich um fast 1,5 Volt ändert. Die nunmehrige Erniedrigung der Stromstärke ist nur von geringem Einflusse, und auch 5 Minuten nach gänzlichem Abstellen des Stromes ist der ursprünglich aktive Wert noch nicht erreicht. Man sieht deutlich aus diesen Zahlen allein, daß der Eintritt der Passivität eine bleibende Ursache haben muß, daß es kein Zustand sein kann, der mit dem Schwinden der passivierenden Ursache auch sein Ende erreicht.

Aber noch weit deutlicher und überzeugender wie dieser Befund spricht der Augenschein. Während bei plötzlicher Passivierung mit einem starken Strome, wie erwähnt, keine Veränderung des Eisens und der Lösung zu bemerken ist, ändert sich das Bild bei Anwendung schwacher Ströme völlig. Und zwar lassen sich deutlich zwei Vorgänge unterscheiden. Einerseits färbt sich die Lösung infolge einer Auflösung von Eisen bläulichgrün und andererseits bedeckt sich die Elektrode mit einem feinen sammetschwarzen Ueberzuge eines Oxydes, von dem ein Teil zu Boden fällt. Zur Charakterisierung der so in Lösung gehenden Eisenverbindung ist folgendes von Wichtigkeit: Verdünnt man eine Probe der Lösung mit kaltem Wasser, so fällt ein erst hellgrüner, sehr rasch schmutziggrün und braun werdender Niederschlag aus, der sich also sehr rasch oxydiert. Es zeigt dies, daß man es jedenfalls mit einer Oxydationsstufe zu tun hat, die niedriger als Oxyd ist. Wahrscheinlich würde man bei völligem Luftabschluß einen weißen Niederschlag von Ferrohydroxyd erhalten. Die Vermutung wird durch die Tatsache gestützt,

daß Ferrohydroxyd in Laugen hoher Konzentration in der Hitze gut löslich ist, aber mit Sicherheit läßt sich nur behaupten, daß das gelöste Oxyd sauerstoffärmer als Ferrihydroxyd ist. Das teilweise auf der Elektrode abgeschiedene, teilweise herabgefallene Oxyd ist völlig schwarz und äußerst feinkörnig. Da in dem herabgefallenen stets noch mitgerissenes Eisen ist, ist eine quantitative Analyse des Oxydes nicht möglich. Seine reinschwarze Farbe läßt sich am besten zeigen, wenn man es auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Oel verreibt und im durchscheinenden Lichte betrachtet. Es ist in Schwefelsäure unlöslich und wird von starker Salzsäure ohne Wasserstoffentwicklung

Fig. 252.

gelöst. Läßt man es mit destilliertem Wasser auch nur kurze Zeit stehen, so färbt es sich durch Weiteroxydation braun. Seine Lösung in Salzsäure gibt sowohl mit Rhodankalium als auch mit Kaliumferrocyanid deutlich die Reaktion von Ferriverbindungen. Wir haben es daher als eine Ferro-Ferriverbindung aufzufassen. Das auf der Elektrode abgeschiedene Oxyd unterscheidet sich nicht von dem abfallenden Pulver, wird durch Schwefelsäure ebenso wenig angegriffen und erst von starker Salzsäure gelöst. Seine feine Verteilung, die sich durch das sammetschwarze Aussehen schon dem bloßen Auge verrät, hat zur Folge, daß es nach kathodischer Reduktion auch in solchen Laugen völlig aktiv ist, in denen massives Eisen stets passiv ist. Dieser aktive Zustand ist nicht nur von vorübergehender Dauer. Er ist vielmehr auch bei anodischer Polarisierung ein bleibender, so daß die Eisenbleche, welche das sammetschwarze Oxyd tragen, nach kathodischer Reduktion Sammlerplatten von merklicher Kapazität abgeben.

1) Siehe Fig. 252.

Die folgenden zwei Versuche sollen dies zeigen. Sie sind nacheinander mit ein und derselben Elektrode ausgeführt und geben den Fall des Potentials wieder bei einer Entladung in 20prozentiger Kalilauge mit einer Stromdichte von 0,16 Milliamp/qcm. Die Elektrode war ein

Schmiedeeisenblech, welches in 12 n. heißer Lauge anodisch so lange formiert worden war, bis es sich mit einer schwarzen Schicht bedeckt hatte. Dann wurde das Blech aus der konzentrierten Lauge entfernt, mit Wasser gewaschen und nun als Elektrode verwendet. Das Blech repräsentierte also den Typus einer Sammlerplatte, welche nicht durch Pasten, sondern durch Formieren aus dem Materiale heraus seine Kapazität erhalten hatte.

Die Versuche sind mit schmiedeeisernen Blechen von 25 qcm Oberfläche so ausgeführt, daß sich die zu entladende Elektrode in einer Tonzelle befand, während außerhalb dieser ein Nickelblech als Kathode diente. Der Strom wurde mit Hilfe einer äußeren Stromquelle konstant erhalten, und das Potential der Elektrode auf dieselbe Weise gemessen, wie bei den Versuchen in konzentrierter

heißer Lauge. Bei dem Versuche A, bei welchem die Elektrode heiß reduziert worden war, um die Möglichkeit auszuschließen, daß aufgenommener Wasserstoff die Kapazität beeinflussen könnte, wurden 53,6 Coulomb Kapazität erzielt. Bei dem Versuche B, bei welchem bei gewöhnlicher Temperatur reduziert war, betrug sie 107,7 Coulomb. Eine Betrachtung des Spannungsabfalles läßt sich am besten an der Hand einer graphischen Darstellung vornehmen¹⁾. Man unterscheidet deutlich zwei Stufen der Entladung, deren Länge ziemlich gleich ist, und welche beide, wenn

heiß reduziert wird, bedeutend kürzer ausfallen. Mit diesem Bilde sind die Angaben in völliger Uebereinstimmung, die von Foerster einerseits, von Faust andererseits über die Entladung der negativen Platte des Eisennickelsammlers gemacht werden. Auch hier werden die zwei Entladungsstufen beobachtet, und auch die absoluten Werte des Potentials stimmen mit den von den obengenannten Forschern angegebenen völlig überein, so daß kein Zweifel besteht, daß die so behandelten Eisenelektroden das Eisen in derselben Form enthalten, in der es die aktive Masse der Eisenplatten des alkalischen Sammlers bildet. Die beobachtete Abnahme der Kapazität bei Reduktion in der Hitze kann vermutungsweise auf verschiedene Gründe zurückgeführt werden. Doch ist dieser Seite der Sache nicht näher nachgegangen worden.

Es erschien jedoch von Interesse, zu untersuchen, ob eine starke Steigerung der Kapazität

Fig. 253.

Fig. 254.

Tabelle 9.
Versuch A.

Dauer der Entladung in Min.	Potentiale	Dauer der Entladung in Min.	Potentiale	Dauer der Entladung in Min.	Potentiale	Dauer der Entladung in Min.	Potentiale
0	-1,01 ₅	70	-0,84 ₅	100	-0,69	111	-0,28
56	-0,95 ₅	75	-0,84	105	-0,52	112	-0,24
62	-0,91	80	-0,83	106	-0,46	113	-0,19
66	-0,87	85	-0,82	107	-0,42	114	-0,14
67	-0,86	90	-0,81	108	-0,38	115	-0,10
69	-0,85	95	-0,77	110	-0,30	116	-0,05 ₅
Stromlos 10 Minuten nach Schluß des Versuches							
							-0,28 ₅

Versuch B.

0	-1,13	120	-0,94	141	-0,86	210	-0,71
7	-1,08	135	-0,88	151	-0,86	215	-0,64
40	-1,04	zwei Stunden unterbrochen		164	-0,86	223	-0,51
52	-1,03	stromlos	-0,94	171	-0,85	225	-0,46
65	-1,03	135	-0,91	181	-0,84 ₅	230	-0,35
80	-1,02	136	-0,89	200	-0,82 ₅	235	-0,21
100	-1,01	138	-0,88	205	-0,78	239	-0,06

1) Siehe Fig. 253.

der so erzeugten Elektroden leicht zu erzielen war. Zu diesem Zwecke wurde vor allem die Oberfläche der Elektrode bei gleichbleibender Masse vergrößert. Dies geschah dadurch, daß in ein Geflecht aus Eisendraht Eisenwolle eingefüllt wurde. Bei einem Volumen von $4 \cdot 4 \cdot 1$ ccm bildeten auf diese Weise 6 g Eisenwolle den Körper der Elektrode. Diese wurde wieder in starker Kalilauge beim Kochpunkte formiert und nach der Reduktion auf dieselbe Weise wie das Eisenblech in den früheren Versuchen entladen. Die Tabelle 10 gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 10¹⁾.

Versuch A.

Eisenwollelektrode, kalt reduziert, entladen mit 0,12 Amp.

Dauer der Entladung in Min.	Potentiale	Dauer der Entladung in Min.	Potentiale
stromlos	— 1,15	70	— 0,80
0	— 1,09 ₅	73	— 0,74 ₅
2	— 1,05	76	— 0,66
20	— 1,02	78	— 0,60
30	— 0,92 ₅	80	— 0,55
35	— 0,86 ₅	85	— 0,35 ₅
41	— 0,86 ₅	87	— 0,24 ₅
54	— 0,86	90	— 0,06
60	— 0,85	stromlos nach Versuch	— 0,57 ₅

Versuch B.

Eisenwollelektrode, kalt reduziert, entladen mit 0,05 Amp.

Dauer der Entladung in Minuten	Potentiale	Dauer der Entladung in Minuten	Potentiale	Dauer der Entladung in Minuten	Potentiale
stromlos	— 1,16 ₅	stromlos	— 0,95 ₅	156	— 0,88
0	— 1,11	90	— 0,94	162	— 0,87
5	— 1,09	91	— 0,92	170	— 0,86
10	— 1,08 ₅	94	— 0,90 ₅	174	— 0,83
16	— 1,08	97	— 0,90	178	— 0,78 ₅
22	— 1,07 ₅	118	— 0,90	183	— 0,72 ₅
35	— 1,06 ₅	125	— 0,90	190	— 0,64
70	— 0,95	136	— 0,89 ₅	197	— 0,54
90	— 0,90	142	— 0,89	206	— 0,42
1 Stunde unterbrochen		147	— 0,89		

Bei dem Versuche A wurde eine Kapazität von 629 Coulomb erhalten, bei dem Versuch B eine solche von 670 Coulomb. Rechnet man die Kapazität nur bis zu dem Punkte der Entladung, wo die Spannung bis auf 0,80 Volt gesunken ist, so erhält man 504 resp. 600 Coulomb Kapazität. Die weitere Kapazitätsentnahme ist mit einem solchen Spannungsabfall verbunden, daß sie für die Praxis nicht in Betracht kommen kann. Man erhält so $2\frac{1}{2}$ bis 3 % des Gewichtes der Elektrode an Kapazität, wenn man rechnet, daß bei der Entladung Eisen in Eisenoxydul übergeht.

Einige weitere Versuche wurden dann mit sogen. legierten Blechen ausgeführt, Eisensorten,

die einen hohen Siliciumgehalt besitzen. Hier traten bei der anodischen Formation ganz eigentümliche Verhältnisse auf. Die Elektroden bedeckten sich wieder mit einer Oxydschicht, aber diese blieb nicht haften, sondern ließ sich nach einer gewissen Zeit in zusammenhängender Schicht von der Elektrode ablösen. Eine Elektrode von 25 qcm einseitiger Oberfläche, bei der die Formation unterbrochen wurde, bevor die Haut herabfiel, gab bei der Entladung nur 56 Coulomb Kapazität, während der Abfall des Potentials die folgenden Werte zeigte.

Tabelle 11¹⁾.

Legiertes Blech, 10 Milliamp. Strom, 50 qcm beiderseitige Oberfläche.

Dauer der Entladung in Minuten	Potentiale	Dauer der Entladung in Minuten	Potentiale
stromlos	— 1,26	42	— 0,90
2	— 1,20	53	— 0,89
6	— 1,16	64	— 0,88
10	— 1,12	71	— 0,87
13	— 1,08	81	— 0,83
26	— 0,97	83	— 0,82
30	— 0,95	87	— 0,79
35	— 0,93	91	— 0,77

c) Aktivierung des Eisens in 1 bis 4 n. Laugen.

Man erkennt aus den wiedergegebenen Daten, daß die bei anodischer Polarisation des Eisens in heißen Laugen entstehende Oxydhaut bei Beobachtung gewisser Verhältnisse eine beträchtliche Dicke erreichen kann. Man sieht weiter, daß diese Haut einerseits bei starker Erhöhung der Stromdichte, andererseits bei Verringerung der Laugenkonzentration und der Temperatur an Dicke abnimmt, bis sie optisch nicht mehr wahrnehmbar ist. Die Passivität des Eisens tritt ein, wenn die Oxydhaut völlig ausgebildet ist, und der aktive Zustand ist mit der Weglösung des Oxyds auf das innigste verknüpft. Stärkere Laugen und höhere Temperatur wirken auf das Oxyd in der Weise, daß seine Löslichkeit erhöht wird, wodurch das Bestehenbleiben des aktiven Zustandes ermöglicht ist. Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob die Aktivität des Eisens auch in schwächeren Laugen durch Steigerung der Temperatur über den Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck zu erreichen war. Eisen muß in aktivem Zustande Lauge zersetzen, indem es Wasserstoff entwickelt, oder es muß etwa vorhandenen Sauerstoff aufnehmen. Um dies zu prüfen, wurde Eisen mit Kalilauge in Glasröhren aus Jenaer Glas gebracht und die zugeschmolzenen Rohre im Schmelzofen auf 200 ° C. erhitzt. Um die Gefäße vor dem Angriff der Lauge zu schützen

1) Siehe Fig. 254.

1) Fig. 254.

und so vor dem Platzen zu bewahren, wurden doppelte Rohre verwendet, die Lauge mit dem Eisen in das innere Rohr eingefüllt und dieses zu einer offenen Spitze ausgezogen, um bei eventuellen Erschütterungen das Ausfließen der Lauge zu verhindern. Ein Teil der Rohre wurde vor dem Versuch ausgepumpt. Nach den Versuchen wurden die Rohre unter Wasser geöffnet.

Tabelle 12.

Versuchsnummer	Eisensorte	Erhitzungs- dauer	Höchste Temperatur	Lauge- konzentration	Resultat	Bemerkung
		Std.	° C.	norm.		
1	Eisenblech	1	170	3,5	Kein Wasserstoff	Rohr ausgepumpt
2	Eisenpulver	1 1/3	200	3,5	Starke Wasserstoffentwicklung	desgl.
3a	Eisenblech	2	200	3	Kein Wasserstoff	"
3b	Eisenpulver	2	200	3	Starke Wasserstoffentwicklung	"
4	"	1 1/3	190	3	Wasserstoffentwicklung	Rohr nicht ausgepumpt
5	Eisennägel ¹⁾	1 1/3	190	3	Kein Wasserstoff	Rohr ausgepumpt
6	Eisenpulver	1 1/3	210	2	Wenig Wasserstoff	desgl.
7	"	1 1/3	210	2	Wasserstoffentwicklung	Rohr nicht ausgepumpt

1) Die Eisennägel waren in heißer Schwefelsäure aktiviert worden.

Die Tabelle 12 zeigt die Resultate dieser Versuche. Man sieht, daß auch noch in 2 n., also etwa zehnprozentiger Lauge durch Erhöhung der Temperatur ein Angriff des Eisens erzielt werden kann. Daß dieser mit massivem Eisen scheinbar nicht erfolgt, liegt vielleicht daran, daß die entwickelte Wasserstoffmenge zu klein ist, um bei der gewählten Einwirkungsdauer erkannt zu werden. Eine längere Dauer ist deshalb nicht möglich, weil durch eine solche das Glas der Gefäße zu stark angegriffen wird. Trotz der geschilderten Vorsichtsmaßregeln sind über die Hälfte der vorgenommenen Versuche infolge Platzens der Rohre verloren gegangen. Das verwendete Eisenpulver war das im Handel erhältliche, durch Feilen hergestellte Pulver; dasselbe enthält sehr feine neben gröberen Teilchen. Das überschüssige Gas der Versuche 4 und 7 wurde über Wasser aufgefangen und analysiert. Es enthielt 10,6 bzw. 10,0 % Sauerstoff, was einem Luftgehalt von 53,0 bzw. 60 % entspricht. Der Rest war Wasserstoff,

wie sich leicht zeigen ließ, indem sich das Gas nach Absorption des Sauerstoffes durch alkalische Pyrogallollösung als brennbar erwies. Die Anwesenheit von Sauerstoff neben Wasserstoff deutet darauf hin, daß die Löslichkeit des Sauerstoffes in der Lauge bei den angewandten Temperaturen nicht hinreichte, um in der Versuchszeit den ganzen vorhandenen Sauerstoff dadurch zu entfernen, daß er sich mit dem Eisen verband. Es tritt vielmehr die direkte Einwirkung des Eisens auf das Alkali in den Vordergrund und führt zur Wasserstoffentwicklung; dieselbe Wasserstoffentwicklung tritt bei der Eisenelektrode des alkalischen Sammlers nach der Ladung ein und führt bei längerem Stehen in geladenem Zustand zu Kapazitätsverlusten.

3. Theoretisches.

Die Resultate dieser Untersuchung machen es wahrscheinlich, daß die Entstehung und Ausbildung der Oxydhaut auf dem Eisen mit der Erscheinung der Passivität auf das innigste zusammenhängt.

Besonders deutlich wird dies durch den Nachweis, daß sich das Eisen bei anodischer Polarisation in kochender Alkalilauge, bevor es passiv wird, mit einer Oxydschicht bedeckt, die eine beträchtliche Dicke erreichen kann. Wir haben gesehen, daß bei Anwendung eines starken Stromes das Eisen sofort passiv wird, ohne daß eine sichtbare Aenderung der Oberfläche erfolgt, und daß bei Schwächung des Stromes eine immer längere Dauer der Aktivität vorhanden ist. Tritt dann die Passivität ein, so ist ihre Ursache deutlich sichtbar. Die gebildete Oxydhaut ist völlig dicht geworden und damit ist die Einwirkung abgeladener Anionen auf das Eisen unmöglich gemacht. Je stärker der polarisierende Strom ist, desto schneller muß dies eintreten. Bei den schwächeren Strömen tritt noch die langsame Auflockerung der Oberfläche durch Inlösengehen von Eisen hinzu, um die Dauer des aktiven Zustandes zu verlängern. Bei dem anodischen Stromdurchgang an der Eisenelektrode können wir drei Umstände unterscheiden, die die Vorgänge an der Elektrode beeinflussen. Erstens die Stromdichte, zweitens die Löslichkeit des anodisch entstehenden Produktes, und drittens die Geschwindigkeit, mit der die an dem Eisenoxyd gesättigte Lösung von der Anode hinwegdiffundiert. Je größer die Stromdichte, desto größer muß auch die Geschwindigkeit sein, mit der das Eisenoxyd fortgeschafft wird, und bleibt diese gleich, so muß der Eintritt des passiven Zustandes durch schnellere Bildung der ungelösten Decke beschleunigt werden. Hingegen werden größere Löslichkeit und größere Diffusionsgeschwindigkeit den aktiven Zustand zu

erhalten suchen. Bei Aenderung der Laugenkonzentration wird unter sonst gleichen Bedingungen eine Aenderung der Diffusionsgeschwindigkeit nicht auftreten. Aber die Löslichkeit des Oxyds erfährt eine beträchtliche Aenderung. Die Beobachtungen, welche wir mitgeteilt haben, zeigen völlige Uebereinstimmung mit diesen theoretischen Ausführungen, denn wir haben gesehen, daß sowohl die Erhöhung der Laugenkonzentration, wie die Steigerung der Temperatur, die beide löslichkeitsfördernd wirken, den aktiven Zustand des Eisens zu erhalten bestrebt sind.

Ueberblickt man nochmals die elektromotorischen Verhältnisse, so fällt die Tatsache auf, daß die an der negativen Elektrode des Eisennickelsammlers auftretenden beiden Stufen, die nach Foerster den Uebergang des Eisens in verschiedene Oxydstufen darstellen, in der Hitze nicht auftreten. Hält man damit die Tatsache zusammen, daß sich in der Lösung, die bei anodischer Polarisation des Eisens in heißem Alkali entsteht, nur Oxydul findet, während das auf der Elektrode haftende Oxyd eine höhere Stufe darstellt, so liegt die Vermutung nahe, daß die Bildungsenergie dieser beiden Stufen in der Hitze nahezu dieselbe ist, daß bereits bei geringer anodischer Polarisation die zweite Stufe neben der ersten entsteht, und daß dieses höhere unlösliche Oxyd, entsprechend der Theorie von Haber und Goldschmidt, das Passivwerden bedingt.

Ich sehe mit Haber und Goldschmidt die Ursache der Passivität des Eisens in alkalischer Lösung in der Bildung einer das Eisen bedeckenden Oxydschicht und ich führe als Stütze hierfür die Tatsache an, daß die sichtbare Bildung dieser Schicht in kochender starker Alkalilauge dem Passivwerden vorangeht. Bei Erhöhung der Stromdichte läßt sich aber auch hier genau, wie in kalter verdünnter Lauge momentane Passivierung erzielen, und bei richtiger Regulierung der Stromdichte kann man leicht den kontinuierlichen Uebergang von der einen Art der Passivierung zu der anderen erreichen, bei welcher keine für das Auge sichtbare Veränderung der Oberfläche eintritt. Es erscheint somit willkürlich, das Eintreten der Passivität in diesen beiden Fällen verschiedenen Ursachen zuzuschreiben. Unter diesen Umständen kann die einem fremden, nämlich dem optischen Tatsachengebiet entnommene Gegenbegründung nicht ausschlaggebend sein, sondern nur als Hinweis darauf dienen, daß bei der Anwendung der optischen Theorie auf den vorliegenden Fall noch Einflüsse in Betracht kommen, die einer weiteren Aufklärung bedürfen. Eine ausführliche Erörterung der Drudeschen Theorie und ihrer Anwendung, sowie der Einwände, welchen die Arbeiten von Müller

und Königsberger¹⁾ unterliegen, findet sich in der Dissertation des Verfassers²⁾. An dieser Stelle wird es genügen, folgende Punkte zu betonen. Die Herren Königsberger und Müller bezeichnen als unwahrscheinlich, daß Eisen mit ungefähr 60 % Reflexionsvermögen eine Oxydhaut auf sich haben könne, weil die Oxyde nur etwa 20 % reflektieren. Eine Nachrechnung an der Hand der Drudeschen Theorie, deren Ergebnisse tabellarisch und graphisch in der Dissertation gegeben sind, lehrt, daß dieser Einwand bei einer Schichtdicke des Oxyds von 0,01 λ (λ = Wellenlänge des Lichtes, mit welchem beobachtet wird) in allen Fällen unstichhaltig ist. Eine Schicht von solcher Dicke ist bei allen, irgend in Betracht kommenden Werten des Absorptionsvermögens und des Brechungsindex derart durchsichtig, daß zwischen dem Reflexionsvermögen des blanken und des mit dieser Schicht bedeckten Metalles nur ein Unterschied bis zu 2 % im Reflexionsvermögen erwartet werden darf. Es besteht aber nach den eigenen Ausführungen von Müller und Königsberger kein Zweifel, daß diese Schichtdicke für die Erklärung der Aenderung des elektromotorischen Zustandes von aktiv zu passiv völlig genügt. Königsberger und Müller haben nach einer Methode gemessen, welche $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{5}$ % Aenderung zu erkennen erlaubte. Vom Standpunkt der Oxydtheorie sollte man also erwarten, daß sie Aenderungen beim Durchgang durch das reversible Oxydationspotential des Eisens an ihren Spiegeln sehen. Nun beschreiben Müller und Königsberger vier Versuche, bei denen sie die Potentiale des Eisens in einer ungewöhnlichen Zählung angeben, welche hier mit Hilfe der Daten von Skobai³⁾ auf die in dieser Arbeit stets benutzte Nullmarke umgerechnet sind. Bei den beiden ersten ist der Elektrolyt ätzalkalisch. Das Ruhepotential ihrer Spiegel ist aber bei diesen Versuchen — 0,15 Volt gegen die Dezinormalelektrode. Das Spiegelmetall ist also fast $\frac{1}{2}$ Volt edler, als das gewöhnliche Eisen in Aetzalkalilauge. Es ist sehr bedenklich, aus dem optischen Verhalten einer Eisenfläche, die sich elektromotorisch so weitgehend verschieden vom normalen Metall zeigt, Schlüsse auf das letztere zu ziehen. Lassen wir aber dieses Bedenken einen Augenblick beiseite, so ist zu konstatieren, daß Königsberger und Müller bei kathodischer Polarisation auf — 1,25 Volt „manchmal eine sehr geringe Verbesserung des Reflexionsvermögens“

1) Phys. Zeitschr. 5, 413, 797 (1904), 6, 847 (1905), 7, 796 (1906); Z. f. Elektroch. 13, 659 (1907).

2) Karlsruhe 1909. G. Braunsche Hofdruckerei, Karlsruhe.

3) Z. f. Elektroch. 8, 878 (1903). Auf diese Daten und ihre Verwendbarkeit zur Umrechnung seiner Werte hat Herr Müller freundlichst privatim hingewiesen.

angeben. Sie beobachten also auch an ihren abnormen Spiegeln keineswegs immer eine sichere Konstanz des Reflexionsvermögens, wenn sie den reversiblen Punkt durchschreiten. Daß sie bei schwacher kathodischer Polarisation auf $-0,35$ Volt keine Aenderung finden, entspricht durchaus den Vorstellungen von Haber und Goldschmidt, weil bei diesem Wert das Eisen notwendig noch oxydbedeckt sein muß. Königsberger und Müller deuten ihre Verbesserung des Reflexionsvermögens durch Bildung einer Natriumeisenlegierung. Als Beleg führen sie den vierten Versuch in schwach alkalischer Natriumphosphatlösung an — der dritte Versuch, welcher kürzer behandelt wird, zeigt elektromotorische Zustände des Spiegels, die schwer verständlich sind —¹⁾, bei dem die sichere

1) Nach kathodischer Polarisation auf $-1,41$ Volt in Alkalicarbonat geht die Potentialdifferenz freiwillig nur auf $-0,98$ Volt zurück. Der Wert wäre als auffallend unedel zu bezeichnen, wenn er sich in Bicarbonatlösung, also in einem schwach sauren Zustande, am aktiven Eisen gezeigt hätte. Da die kathodische Polarisation die Grenzschicht am Metall ätzalkalisch macht, ist mir sein Auftreten nicht erklärlich. Fällt doch das

Reflexionsverbesserung bei $-0,6$ Volt eintrat. Es ist völlig unmöglich, ihnen in dieser Auffassung zu folgen. Denn bei $-0,6$ Volt, d. h. bei dem Wert, den Eisen in verdünntem, lufthaltigem Alkali freiwillig annimmt, kann unmöglich eine Natriumeisenlegierung bestehen. Ist doch dieser Wert um $\frac{1}{2}$ Volt edler, als der reversible Punkt für die Oxydation des Eisens in Natronlauge. Aus diesem Versuch läßt sich also für die Legierungsbildung als Quelle der Verbesserung des Reflexionsvermögens nichts schließen. Damit aber folgt, daß die Versuche ein schlüssiges Resultat nicht ergeben haben. Eine Entscheidung wird erst möglich sein, wenn die Sachlage durch neue Experimente optischer Natur weiter geklärt ist.

Herrn Professor Haber möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für das lebhafte Interesse und die Unterstützung sagen, welche er mir bei Ausführung der vorliegenden Arbeit gewährt hat.

(Bingegangen: 27. Mai.)

Eisen in ätzalkalischer Lösung immer auf erhebliche edlere Werte als $-0,98$ Volt freiwillig zurück.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER ESTERBILDUNG.

Herrn H. Goldschmidt zur Erwiderung.

Von Anton Kailan.

ie Unhaltbarkeit der Arbeitsgebietsansprüche, die Herr H. Goldschmidt nun neuerdings an dieser Stelle¹⁾ erhebt, habe ich bereits früher hier²⁾ dargetan und kann daher diesbezüglich auf meine dortigen Ausführungen verweisen.

Daß Herr Goldschmidt seine Arbeiten über Selbstveresterung wieder aufnehmen würde, war keineswegs „selbstverständlich“. Da er es tatsächlich, wie wir jetzt erfahren, seit Anfang 1906 getan hat, hätte er dies immerhin Ende 1907 in seiner Arbeit über Esterbildung³⁾ erwähnen können⁴⁾. Wie die Dinge standen, war ich

nach dem früher Ausgeführten in meinem vollen Rechte, solche Versuche anzustellen.

Daß ich auch nicht ohne weiteres Versuche über die Veresterung der Trichloressigsäure mit Chlorwasserstoff in Angriff nehmen durfte, weil Herr Goldschmidt schon diesbezügliche Messungen — aber bei Salzsäure- und Wasserkonzentrationen, die für meine Zwecke nicht brauchbar waren — publiziert hatte, ist wohl ein sehr weitgehender Anspruch, dessen allgemeine Anerkennung der experimentellen Forschung kaum förderlich wäre. Ebenfalls viel zu weitgehend, zumal wieder mit Rücksicht auf meine früheren Darlegungen¹⁾ ist Herrn Goldschmidts Behauptung, daß ich überhaupt keine Versuche über Esterifizierung mit schwachen Katalysatoren anstellen durfte, weil er 1907 erwähnte²⁾, daß er ... „Versuche mit noch schwächeren Katalysatoren³⁾, wie Pikrinsäure usw.“ erst später mitteilen werde.

Den nun folgenden Ausfall des Herrn Goldschmidt übergehe ich selbstverständlich. Nicht

mit Chlorwasserstoff als Katalysator hingewiesen. Wenn also Herr Goldschmidt nicht wünschte, daß von anderer Seite über diesen Gegenstand gearbeitet werde, hätte er dies doch schon damals erklären müssen.

1) Z. f. Elektroch. 15, 106.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 728 (1907).

3) Als Sulfosalizylsäure.

1) Z. f. Elektroch. 15, 305.

2) Ebenda 15, 106.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 728 (1907).

4) Als ich Herrn Goldschmidt im Mai 1908 von meinen damals schon abgeschlossenen Versuchen über den Wassereinfluß auf die Selbstveresterung der Trichloressigsäure Mitteilung machte, bemerkte er wohl, daß er seine alten Versuche mit „absolutem“ Alkohol mit Calciumalkohol wiederholt habe, erwähnte aber nichts von ausgeführten oder auch nur geplanten Versuchen in wasserreicherem Alkohol.

Außerdem hatte ich doch schon früher (Sitz.-Ber. d. Königl. Akad. in Wien 116, 1108, Abt. IIb, Juli 1907) Versuche über Selbstveresterung (bei der Mandelsäure) publiziert, und schon damals auf den auffallenden Unterschied im Wassereinfluß im Vergleich zur Esterbildung