

ist. Der Potentialabfall zwischen zwei Punkten in der Flüssigkeit, die ebenso weit voneinander entfernt liegen, als die Platte dick ist, ist zu vernachlässigen. Wenn wir aber eine Zwischenplatte von genügend grosser Stärke betrachten, so ist der Potentialabfall zwischen zwei Punkten des Elektrolyten, die so weit voneinander entfernt sind, wie die Platte dick ist, nicht mehr zu vernachlässigen. Man muss den Widerstand des Metalles der Platte und denjenigen der Flüssigkeit in Rechnung setzen. Ist der Widerstand der Platte genügend klein, so haben die Stromlinien die Tendenz, durch sie hindurchzugehen. Nehmen wir also eine Elektrode, die zum Teil als Diaphragma und zum Teil als bipolare Elektrode wirkt, und verstärken wir nach und nach ihre Dicke, so sehen wir die Aequipotentialkreise sich mehr und mehr verengen und den bipolaren Teil sich nach und nach über den Diaphragmenteil ausdehnen.

Wenn wir zwei Punkte betrachten, je auf einer Seite der Platte, so müssen wir nicht nur das Doppelte der Entfernung von der nächsten Oeffnung für den Weg der Stromlinien in Betracht ziehen, sondern wir müssen auch auf die Dicke der Flüssigkeitsschicht Rücksicht nehmen, mit der Einschränkung, dass auch der geringe Widerstand des Metalles mit in Rechnung zu setzen ist. Nur unter diesen Bedingungen und mit dieser Beschränkung ist die Theorie von Buffa exakt. Wir können uns dann die Zelle durch ein Diaphragma von grosser Dicke in zwei Teile geteilt denken, sie wird sich dann wie zwei Zellen, deren jede für sich unter Spannung steht, verhalten, die miteinander durch mehrere in direkter elektrischer Verbindung mit den Elektroden stehende Metallröhren verbunden sind, die sowohl für den Strom, wie für den Elektrolyten eine Leitung bilden.

Wenn wir die Bedingungen so wählen, dass der gesamte Strom durch die Flüssigkeit geht, so haben wir den Fall eines Diaphragmas. Dies ist der Fall bei den Versuchen von Danneel. Aber es ist leicht einzusehen, dass diese Bedingungen schwieriger herzustellen sind, wenn das Diaphragma sehr dick sein soll, und dass man in

der Verwendung solcher Diaphragmen sehr beschränkt ist, da sie nur in Zellen verwendet werden können, die mit niedriger Spannung elektrolysiert werden, im übrigen aber schwer zu montieren sind. Demgegenüber sind dünne Diaphragmen vielfacher Anwendung fähig und scheinen in vielen Fällen gut zu funktionieren.

Was die Anwendung zweier Diaphragmen anlangt, die Danneel vorgeschlagen hat, um Neutralisationsketten zu vermeiden, so kehrt er damit wieder zu dünnen Diaphragmen zurück, natürlich nur wenn die beiden Bleche voneinander isoliert sind; jede von ihnen verhält sich so, als ob sie allein vorhanden wäre, und hat keine andere Wirkung, als dass sie den Widerstand der Zelle erhöht.

#### Bedingungen, unter denen Metaldiaphragmen gut funktionieren.

Neben der hauptsächlichsten Bedingung, dass das Diaphragmenmaterial von dem Elektrolyten weder vor noch nach der Elektrolyse angegriffen wird, und abgesehen davon, dass die Platte um so vollkommener als Diaphragma wirken wird, d. h. um so weniger Neigung haben wird, sich an der Reaktion zu beteiligen, je höher die Zersetzungsspannung des Elektrolyten ist, hängt das gute Funktionieren des Diaphragmas von folgenden Bedingungen ab:

1. Geringer Durchmesser der Durchlochungen.
2. Die Oberfläche der Durchlochungen muss im Verhältnis zu der Oberfläche des Metalles möglichst gross sein, d. h. die Durchlochungen müssen so zahlreich als möglich sein.
3. Geringe Dicke der Platte.
4. Gute Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Schliesslich muss man auch Rücksicht nehmen auf den Widerstand des Metalles, wenn das Diaphragma sehr dick ist. So wichtig diese Faktoren aber auch für das gute Funktionieren des Diaphragmas sind, so ist doch die Auswahl für die Substanz des Diaphragmas sehr beschränkt, in Rücksicht auf die Kosten und in Rücksicht auf die Unangreifbarkeit dem Elektrolyten gegenüber.

(Eingegangen: 13. April.)

## ÜBER DAS ROSTEN DES EISENS UND SEINE PASSIVITÄT.

Von *M. Mugdan*.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.)



iner der technisch wichtigsten Fälle „nasser Autoxydation“ ist das Rosten des Eisens, das ist dessen unter dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit erfolgende Umwandlung in rotbraun gefärbte Verbindungen. Dieser Vorgang hat bekanntlich in der chemischen und Maschinen-

Technik eine recht unerwünschte Bedeutung. Es liegt demgemäss speziell über das Rosten der Kesselbleche eine umfangreiche Litteratur von jedoch zum grossen Teile nicht sehr gründlichen und einander widersprechenden Beobachtungen vor. Es schien daher von Interesse, diesen Gegenstand, und zwar zunächst vom rein

wissenschaftlichen Gesichtspunkte aus, in Angriff zu nehmen. Indessen wurde diese Untersuchung in der anfangs beabsichtigten Richtung nicht weitergeführt, da sich einerseits unerwartete, abseits vom ursprünglichen Thema liegende Erscheinungen zeigten, welche das Interesse in Anspruch nahmen, andererseits veränderte Lebensverhältnisse den Verfasser nötigten, die noch unvollständigen Versuche für einige Zeit zu unterbrechen und dieselben so, wie sie sind, zu veröffentlichen.

Dass trockene, kohlenstoffhaltige Luft Eisen nicht angreift, hat von Hutton<sup>1)</sup> gezeigt. Nach ihm ist sogar feuchte Luft indifferent, und Rostung tritt erst ein, nachdem sich flüssiges Wasser auf dem Metall niedergeschlagen hat. Letztere Angabe erscheint unwahrscheinlich angesichts der Thatsache, dass Eisen jedenfalls durch überhitzten Wasserdampf angegriffen wird (St. Claire-Deville s. u.). Auch beobachtete ich, dass trocknes Eisen, welches sich in einem abgeschlossenen Raume von konstanter Temperatur über 50 procentiger, alkalischer Chlorcalciumlösung befand, aus welcher sich also keine Feuchtigkeit auf dem Metall niederschlagen konnte, der Rostung unterlag, wenn auch entsprechend der geringeren  $H_2O$ -Dampfkonzentration langsamer, als ein unter gleichen Verhältnissen über reinem Wasser befindliches Metallstück.

Dass andererseits unter luftfreiem Wasser von gewöhnlicher Temperatur das Metall monatelang blank bleibt, hat ausser anderen M. Traube<sup>2)</sup> gezeigt, und ich habe mich überzeugt, dass Weicheisendrähte von etwa 2 qcm Oberfläche, deren eine mit reinem Wasser, ein anderer mit 0,1 n. NaCl-Lösung in Glasröhren mit nur etwa 2 ccm Luft eingeschmolzen waren, nach acht Monaten nur 1,7, bezw. 2,8 mg Gewichtsabnahme infolge Rostbildung hatten, an welcher offenbar der geringe Luftgehalt schuld war. Denn beim Oeffnen der Rohre zeigte sich kein Ueberdruck, wie er sich hätte ausbilden müssen, wenn Wasserzersetzung stattgefunden hätte. Gleichwohl aber befindet sich wahrscheinlich Eisen nicht im Gleichgewicht mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, sondern in einer sehr langsamen Umsetzung mit diesem. Denn einmal hat St. Claire-Deville<sup>3)</sup> gezeigt, dass das bei verschiedenen Temperaturen zwischen 150 und 1600<sup>0</sup> gemessene Gleichgewicht zwischen  $Fe$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ -Dampf und  $Fe_3O_4$  sich mit sinkender Temperatur im Sinne reichlicherer Wasserzersetzung verschiebt. Dann aber hat Ramann<sup>4)</sup> direkt angegeben, dass durch Wasserstoff redu-

ziertes Eisen Wasser von Siedetemperatur zersetzt.

Jedenfalls ist aber, wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht, die Einwirkung weichen Eisens auf Wasser von Zimmertemperatur bei Abwesenheit von Luft nur unmerklich.

Es ist also Feuchtigkeit und Sauerstoff (letzterer mindestens bei Abwesenheit von Kohlensäure) erforderlich und hinreichend, um (weiches) Eisen zum Rosten zu bringen.

Die Rostbildung findet ferner, wie aus den unten mitgeteilten Zahlen hervorgeht, mit nahe gleicher Geschwindigkeit bei kohlenstoffarmem Eisen und bei Gussstahl statt. Dass auch das kohlenstofffreie *ferrum reductum* der Rostung unterliegt, wurde zum Ueberfluss konstatiert. Guss-eisen, mit welchem ich quantitative Versuche nicht angestellt habe, zeigte sich in den von mir geprüften Stücken von 3,5% Kohlenstoffgehalt mehr zum Rosten neigend, als weiches Eisen, indem es auch in Flüssigkeiten rostete, in welchen andere Eisensorten intakt blieben.

In Nachfolgendem ist stets von kohlenstofffreier Luft die Rede und ist mit solcher gearbeitet worden, um einfache Verhältnisse zu schaffen.

Nach der Traube<sup>1)</sup>-Haberschen<sup>2)</sup> Auffassung, welcher allerdings die neuesten Versuche von Manchot<sup>3)</sup> entgegenstehen, ist der gewöhnliche Autoxydationsvorgang in zwei Vorgänge zu zerfallen, deren erster Reduktion des Sauerstoffmoleküls zu Wasserstoffsuperoxyd unter gleichzeitiger Bildung einer äquivalenten Menge der Oxydverbindung, und deren zweiter die daran anschliessende Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds ist, indem dasselbe eine weitere, entsprechende Menge des autoxydablen Körpers (oder auch eines anderen vorhandenen Körpers, des sogen. Acceptors) oxydiert. Beim Vorgange des Rostens liess sich indessen in keinem Falle Wasserstoffsuperoxyd (mittels Titansäure) nachweisen. Das ist erklärlich, denn Traube<sup>4)</sup> hat gezeigt, dass letzteres sowohl durch Eisen wie auch durch Ferrohydrat rasch zerstört wird. Wohl aber bleibt nach Schönbein bei der Autoxydation von Eisenamalgam Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar.

Es handelt sich, indem wir die Rolle des Wasserstoffsuperoxyds ausser Betracht lassen, beim Rosten des Eisens jedenfalls um mindestens zwei Oxydationsstufen: Ferrihydrat (nach Traube  $Fe_4O_3(OH)_6$ ) und Ferrohydrat. Denn unter der rotbraunen äusseren Schicht, welche einen verrosteten Draht umhüllt, findet sich eine schwarze Schicht, welche abgestreift und in

1) Polytechn. Centralblatt 1872, 1346; vergl. auch Calvert, Ch. Centralbl. 1870, 131.

2) Ber. der D. chem. Ges. 18, 1881.

3) Compt. rend. 70, 1201.

4) Ber. der D. chem. Ges. 14, 1433; vergl. auch Lenz, Ch. Centralbl. 1870, 131.

1) Ber. der D. chem. Ges. 18, 1883.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 513; 35, 81, 606; Zeitschr. f. Elektrochemie 1901, 441.

3) Lieb. Ann. 325, 93, 105.

4) loco cit.

Säure gelöst die Reaktionen des  $Fe^{++}$ -Ions giebt. Traube hat ferner gezeigt, dass ein in einem langen schmalen Rohre unter Wasser rostender Draht an dem oberen, der Luft ausgesetzten Ende Ferrihydrat, unten Ferrohydrat ansetzt. Der Autoxydationsvorgang stellt sich also jedenfalls beim Eisen mit seinen verschiedenen beständigen Oxydationstufen komplizierter dar, als bei Stoffen mit nur einer Oxydationsstufe<sup>1)</sup>.

Charakteristisch für das Rosten ist ferner, dass sich der Angriff von der Stelle aus, an welcher es einmal begonnen hat, weiter ausbreitet. Der Rost „frisst weiter“. Auf einem am Boden eines Gefässes unter Flüssigkeit rostenden Drahte wächst der Rost, den Draht schwammig, umgebend vorzugsweise da weiter, wo der Draht den Bodensatz berührt. Die Erscheinung ähnelt manchmal auffallend dem Wachsen eines Pilzmycels. Büschelförmige Gebilde verbreiten sich von einer zunächst nicht erkennbaren Infektionsstelle aus, während sich das unterliegende Metall tief angefressen zeigt. Dass der Vorgang nicht etwa an die Gegenwart von Organismen gebunden ist, zeigte sich dadurch, dass die Erscheinung qualitativ und quantitativ unter sterilem Wasser die gleiche war.

Es ist wiederholt die Vermutung ausgesprochen worden, dass hier ein elektrochemischer Vorgang mitspielt. Das Oxyd bilde mit dem Metall ein kurzgeschlossenes Element, dessen Lösungselektrode das Eisen sei. Das Eisen oxydiert sich danach bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser zunächst, und zwar relativ langsam, zu Ferrohydrat, welches sich darauf zu Ferrihydrat weiter oxydiert. In dem so entstandenen Lokalelement Eisen-Elektrolyt-Ferrihydrat bildet sich auf beiden Elektroden durch Kurzschluss Ferrohydrat, welches sich wieder von neuem zu Ferrihydrat weiter oxydiert. Die Geschwindigkeit des Rostens wäre danach in grober Annäherung, wenn man die Geschwindigkeit der Oxydation des Metalles zur Oxydulstufe als sehr klein, die der Oxydation der Oxydul- zur Oxydstufe als sehr gross ansetzt, nach dem Faradayschen Gesetz proportional den Kurzschluss-Strömen der Lokalelemente Eisen-Elektrolyt-Ferrihydrat zu setzen. Bezeichnet  $E$  die elektromotorische Kraft, welche der Vorgang: Ferrihydrat + Eisen = Ferrohydrat entwickelt,  $W$  die elektrischen Widerstände, welche den Stromlinien in den Lokalelementen entgegenstehen und  $k$  eine Konstante, so ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz die Geschwindigkeit des Rostens

$$G = k \cdot E \cdot \sum \frac{1}{W}$$

1) Leider kamen dem Verfasser die interessanten Arbeiten von Manchot erst nach Abschluss der Arbeit zu Gesicht. Nach Manchot oxydiert sich  $Fe(OH)_2$  direkt zur Stufe  $FeO_2$ , welche darauf mit weiterem  $Fe(OH)_2$  unter Ferrihydratbildung reagiert.

Die elektromotorische Kraft  $E$  der Kombination ist nun, worauf weiter unten näher hingewiesen werden wird, unabhängig davon, ob Wasser oder irgend eine Salzlösung den rostenden Draht umgiebt, da am Vorgange des Rostens das Gelöste unbeteiligt bleibt.  $E$  ist also für alle Elektrolyte gleich. Die Widerstände  $W$  setzen sich aus den in der Flüssigkeit, im Metall und Oxyd sitzenden, sowie den entsprechenden Uebergangswiderständen zusammen. Denkt man sich zunächst den Hauptwiderstand in der Flüssigkeit liegend, dann liesse sich in ähnlicher Weise, wie es von Ericson-Aurén<sup>1)</sup> und Palmär für die Auflösung unreinen Zinks in Säuren geschehen ist, wobei gleichfalls Lokalelemente in Frage kommen, die Geschwindigkeit des Rostens als Funktion des Widerstandes des Elektrolyten darstellen, und zwar wäre die Rostung eines Stückes von gegebener Oberfläche bei einer bestimmten Temperatur einfach proportional der Leitfähigkeit der Lösung, welches auch ihre Natur und Konzentration ist, vorausgesetzt, dass obige Annahme zutrifft, dass nämlich der Elektrolyt auf das rostende Metall nicht einwirkt. Dass letztere Voraussetzung für das Rosten unter 0,1 n.  $NaCl$ -Lösung zutrifft, wurde durch den Versuch bestätigt, indem die Leitfähigkeit von 100 ccm einer solchen, über rostendem Eisen stehenden Lösung sich während 53 Tagen nicht änderte, in welcher Zeit sich etwa 0,4 g Rost gebildet hatte.

Nun sind zwar die verschiedenen, im Vorangegangenen gemachten Annahmen ziemlich willkürlich, denn weder ist die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges der des betrachteten, elektrochemischen Teilvorganges ohne weiteres gleichzusetzen, noch kann man die Lösung als einzigen Sitz des elektrischen Widerstandes ansehen. Auch kommt weiterhin als wesentlicher Faktor die zufällige Zahl der „Infektionsstellen“ in Betracht, von welchen aus sich die Rostungsherde verbreiten. Immerhin müsste doch, wenn beim Rosten ein elektrochemischer Vorgang eine wesentliche Rolle spielte, die Geschwindigkeit des Vorganges einen ungefähren Gang mit der Leitfähigkeit der Flüssigkeit aufweisen.

Diese Ueberlegung veranlasste mich, die Geschwindigkeit der Rostbildung in verschiedener Elektrolyten zu untersuchen. Eine Bestätigung der Auffassung schien die auf andere Weise kaum erklärliche Thatsache zu bieten, welche Krefling (s. u.) angegeben hat, dass Eisen in Ferricyanalkaliumlösung kaum merklich verändert wird, dass aber sofort starker Angriff unter Bildung von Turnbulls Blau stattfindet, wenn man der Lösung Kochsalz zufügt.

Es haben jedoch die Versuche ergeben, dass die dargelegte Auffassung nicht zutrifft, da viel-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 1.

mehr andere unerwartete Verhältnisse, welche zur Erscheinung der Passivität des Eisens in naher Beziehung stehen, auf die Geschwindigkeit des Vorgangs von ausschlaggebendem Einflusse sind.

Ferner spricht gegen die dargelegte Auffassung, dass ein experimenteller Nachweis der angenommenen elektromotorischen Wirksamkeit des Ferrihydrats nicht zu erbringen war. Eisendraht, welcher sich unter Luftabschluss in Kochsalzlösung im Kontakt mit Eisenrost befand, zeigte auch nach Monaten keine Spur von Ferrohydratbildung. Ferner gab ein stark verrosteter Draht in Kochsalz- wie in Natronlösung dasselbe Potential, wie ein blanker Draht. Endlich wurde der Abfall der Wasserstoffpolarisation eines in  $K_2SO_4$ -Lösung überladenen platinieren Platinblechs wiederholt gemessen, indem dasselbe einmal in reine  $K_2SO_4$ -Lösung, dann, aufs neue geladen, in eine ebensolche Lösung gebracht wurde, in welcher sich durch Rosten eines Drahtes eine frische Schlamm-schicht von Rost gebildet hatte, welche das Platinblech bedeckte. Schliesslich wurde wiederum in reiner Lösung gemessen. Der Verlauf der Kurven war in allen Fällen der gleiche.

Zur Erklärung des Weiterfressens des Rostes könnte an eine grössere Angreifbarkeit der bereits angegriffenen Metalloberfläche gedacht werden, wobei eine katalytische Wirkung blossgelegter Teilchen von Verunreinigungen (Kohle?) des Metalls mitspielen könnte. Die intermediäre Bildung von Eisensäure, welche mit benachbartem Metall unter Oxyd-, resp. Oxydulbildung reagiert, käme gleichfalls in Frage<sup>1)</sup>. Der Vorgang würde dann genau parallel der Autoxydation der Cerisalzlösung<sup>2)</sup> verlaufen, in welchem Falle die  $Ce_2O_3$ -Stufe zunächst in die  $CeO_3$ -Stufe übergeht, welche mit  $Ce_2O_3$  die  $CeO_2$ -Stufe bildet. Auch könnte an die Einwirkung primär entstehenden Wasserstoffsperoxyds auf das benachbarte Metall gedacht werden.

Die Erscheinung der Rostbildung ist übrigens charakteristisch verschieden bei neutralen und alkalischen Elektrolyten. In ersteren bildet sich gewöhnlich eine lockere Röhre von rotbrauner Substanz, bisweilen eine schwammige, flockige Hülle, welche vom Metall leicht abgezogen werden kann. Unter derselben findet man eine schwarze Schicht der niedrigeren Oxydationsstufe, welche leicht völlig abzuwischen ist, so dass das blanke Metall unter ihr erscheint. In alkalischen Elektrolyten dagegen bleibt der Draht unverändert blank, bis auf einige wenige Stellen, vorzugsweise an den Enden des Drahtes,

1) Nach Manchots erwählter Untersuchung scheint diese Erklärung — das intermediär gebildete Oxyd wäre danach  $FeO_2$  — sehr wahrscheinlich.

2) Job, Ann. d. Chim. Pys. [7] 20, 203.

an welchen sich sehr festhaftende, dicke, rotbraune Knollen bilden, unter deren Oberfläche sich das schwarzgrüne Oxydul befindet. Der sonst spiegelblanke Draht ist an diesen Stellen tief angefressen, manchmal sogar ganz „durchgebissen“. Eisen rostet also im Gegensatze zu der verbreiteten Annahme unter geeigneten Verhältnissen, auf welche alsbald eingegangen werden soll, auch in schwach alkalischen Lösungen.

#### Verhalten des Eisens in indifferenten Lösungen.

Das Verhalten des Eisens gegen die verschiedenen Lösungen wurde in der Weise untersucht, dass Draht von 0,8 mm Dicke (wo nichts anderes gesagt, sogen. Blumendraht) erst mit feinem Schmirgelpapier, darauf mit feuchtem und schliesslich trockenem Filtrierpapier gereinigt und dann in 60 mm lange Stücke zerschnitten wurde. Die Drähte wurden gewogen in die mit den Elektrolyten gefüllten Flaschen gebracht. Durch die Lösungen, welche sich auf 25,0° Thermostatentemperatur befanden, wurde ein sorgfältig von  $CO_2$  befreiter Luftstrom geleitet, welcher stets 6 bis 8 solcher hinereinander geschalteter Flaschen passierte. Nach meist etwa 40stündigem Durchleiten der Luft wurden die Drähte vom Rost durch Abwischen mit Filtrierpapier völlig befreit, wonach das Metall fast stets Metallglanz zeigte, und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust, auf 24 Stunden berechnet, gab das Maass für die Rostbildungsgeschwindigkeit.

Die so erhaltenen Zahlen schwanken auch bei Anwendung desselben Elektrolyten ausserordentlich, wie das in Anbetracht der Zufälligkeit der Anzahl der sich ausbildenden Rostungs-herde nicht anders zu erwarten war, nämlich bis zu 40% vom Mittelwerte. Die Zahlen haben also keine genaue quantitative Bedeutung, sondern erlauben nur ein Urteil, ob kein Angriff spurenweiser, mässiger oder starker Angriff stattfindet. Die angewandten Lösungen waren, sofern nichts anderes gesagt ist, 0,1 äquivalent.

Die Rostungsgeschwindigkeit ergab sich zunächst für die Chloride der Alkalien, des Baryums und des Ammoniums als ungefähr gleich gross, also als unabhängig von der Natur des Kations.

|                 |       |          |          |
|-----------------|-------|----------|----------|
| $NaCl$          | $KCl$ | $NH_4Cl$ | $BaCl_2$ |
| Angriff: mg/Tag | 3,4   | 4,6      | 3,3 5,6. |

Eine Induktionszeit, wie sie bei vielen Reaktionen, z. B. auch von T. Ericson-Aurén<sup>1)</sup> bei der Auflösung von Zink in Säuren beobachtet worden ist, konnte nicht konstatiert werden, auch nicht ein späteres Erlahmen des Vorgangs: Von sechs Drähten, welche in sechs Flaschen unter Kochsalzlösung gleichzeitig mit Luft be-

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 209.

handelt wurden, wurde jeder zu einer andern Zeit herausgenommen und seine Gewichtsabnahme bestimmt:

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| Draht:             | I (n. 6 Std.), II (n. 13 Std.),    |
| Angriff: mg/Stunde | 0,15                      0,22     |
| Draht:             | III (n. 24 Std.), IV (n. 30 Std.), |
| Angriff: mg/Stunde | 0,16                      0,16     |
| Draht:             | V (n. 48 Std.), VI (n. 72 Std.).   |
| Angriff: mg/Stunde | 0,17                      0,18     |

Dementsprechend zeigte sich auch, dass eine Beschleunigung nicht zu erzielen war, als man von vornherein etwas Rost zusetzte.

Ein sicher erkennbarer Einfluss der Konzentration der Lösung war bei der Unsicherheit der Zahlen nicht zu erwarten. Immerhin ist bemerkenswert, dass in den beiden nachfolgend wiedergegebenen Versuchsreihen die konzentrierten Kochsalzlösungen weniger wirksam waren, als die verdünnten.

|                 |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|
|                 | 5 n.   | 2,5 n. | 1 n.   |
| Angriff: mg/Tag | 1,2    | 2,0    | 2,2    |
|                 | 0,5    | 1,8    | 2,1    |
|                 | 0,1 n. | 1 n.   | 2,5 n. |
| Angriff: mg/Tag | 5,8    | 3,3    | 1,3    |
|                 | 2,5    | 0,6    | 1,6    |

Ueber das Verhalten der verschiedenen Salze gibt die nachstehende Tabelle Aufschluss. Die untereinander stehenden Zahlen beziehen sich immer auf gleichzeitig und unter gleichen Verhältnissen untersuchte Lösungen. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Parallelversuche, bei denen Luft nicht durchgeleitet wurde; sie sind natürlich kleiner als diejenigen, welche in mit Sauerstoff von atmosphärischem Partialdruck andauernd gesättigten Lösungen erhalten wurden.

Eisen sowie Stahl rostet, wie die Tabelle, in welcher die Lösungen nach ihrer Wirksamkeit angeordnet sind, zeigt (Versuche I bis IV), in reinem Wasser relativ langsam, rascher in der  $KNO_3$ -Lösung, am stärksten — und zwar ungefähr gleich stark — in den Lösungen des Chlorids, Bromids, Sulfats und Perchlorats. Die Beschleunigung des Eisenangriffs durch Chloride ist wohlbekannt<sup>1)</sup>. Die sehr starke Wirkung des Persulfats ist jedenfalls zum grössten Teil dessen Zerfall in Carosche Säure und Schwefelsäure, resp. deren Salze zuzuschreiben, wobei die Lösung sauer wird.

1) Vergl. z. B. Wagner, Ch. Centralbl. 1875, 728. Ihle, Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 114.

Tabelle 1.

|   | Gewichtsabnahme des Drahtes in Milligramm in 24 Stunden<br>beim Durchleiten von Luft durch |                |          |                              |   |                                      |  |                             |   |   |  | Qualitative<br>Prüfung<br>der reinen<br>Salz-<br>lösungen<br>(0,1 n.) |
|---|--|----------------|----------|------------------------------|---|--------------------------------------|--|-----------------------------|---|---|--|---|
|   | neutrale Lösungen  |                |          |                              | alkalische<br>Lösung<br>(0,01 n.<br>NaOH) | saure<br>Lösung<br>(0,001 n.<br>HCl) | Säuren<br>ohne<br>Neutral-<br>salz <sup>2)</sup> | (ohne Durchleiten von Luft) |   |   |  |   |
|   | I  | II             | III      | IV<br>(Stahl <sup>1)</sup> ) | V   | VI                                   | VII  | VIII<br>HCl<br>(0,01 n.)    | IX<br>H <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(0,1 n.) | X<br>K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub><br>(0,01 n.)<br>KOH<br>(0,015 n.) | XI<br>Br (0,001 n.)<br>KOH<br>(0,015 n.) |   |
| NaCl . . . .  | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | 12,7  | —   | —  | —   |
| KCl . . . .   | 3,6  | —              | 2,2(1,0) | 6,8                          | 1,4                                       | 3,3                                  | 18 (3,5)   | 3,9                         | —   | 11,7  | 0,7                                      | —   |
| KBr . . . .   | —  | —              | 3,8      | —                            | —   | —                                    | —  | 2,8                         | —   | 9,0   | 1,0                                      | —   |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .                | —  | 4,3            | 5,0      | 6,5                          | 1,8                                       | 3,3                                  | 14,8 (3,2)                                       | 3,4                         | 8,3   | 7,0   | 0,7                                      | —   |
| K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . . . .  | —  | > 91<br>(72,5) | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| KClO <sub>4</sub> . . . .                             | —  | 3,0            | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| KNO <sub>3</sub> . . . .                              | 1,5  | 1,1            | 0,8      | 5,5                          | 0,7                                       | 0,2                                  | 66,6 (59,5)                                      | 25,5                        | 7,1   | 0,0   | 0,6                                      | —   |
| H <sub>2</sub> O<br>(k = 3 · 10 <sup>-6</sup> )       | —  | —              | 0,2(0,1) | 2,5                          | 0,0                                       | 0,8 (0,1)                            | —  | 4,1                         | 0,9   | — 0,1<br>(Zunahme)  | 0,0                                      | —   |
| KClO <sub>3</sub> . . . .                             | 0,05   | 0,05           | 0,0      | 0,0                          | 0,0                                       | 0,5                                  | —  | 41,5                        | 0,3   | 5,3   | 0,2                                      | —   |
| KBrO <sub>3</sub> . . . .                             | —  | 0,0            | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| KJO <sub>3</sub> . . . .                              | —  | 0,0            | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . . . .               | 0  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | 0,0   |
| Na-Acetat . . . .                                     | —  | 0,0            | 0,05     | 0,0                          | 0,0                                       | 0,0                                  | —  | 3,1                         | 0,0   | 0,0   | 0,0                                      | —   |
| K-Oxalat . . . .                                      | 0  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | 2,6  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| K-Na-Tartrat . . . .                                  | 0  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | 3,9  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> . . . .            | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> . . . .            | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| KCN . . . .   | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| NaHCO <sub>3</sub> . . . .                            | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| Na <sub>2</sub> HCO <sub>4</sub> . . . .              | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| NaBO <sub>3</sub> . . . .                             | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| KOH . . . .   | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| NaOH . . . .  | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |
| NH <sub>3</sub> . . . .                               | —  | —              | —        | —                            | —   | —                                    | —  | —                           | —   | —   | —  | —   |

1) Die Oberfläche des Stahldrahtes betrug etwa das Doppelte von der der anderen Drähte.  
2) Es wurden die den Salzen entsprechenden reinen Säuren (0,1 n.) angewandt.

Mit der beschleunigenden Wirkung dieser Salze kontrastiert auffällig das Verhalten der übrigen Elektrolyte, am auffälligsten wohl das des Chlorats und Jodats, in deren Lösungen (auch wenn sie gesättigt waren) nach Wochen höchstens spurenweiser Angriff zu konstatieren war. Das Eisen bleibt in allen diesen Lösungen unverändert blank. Die Lösungen des Acetats und Oxalats waren gegen Lackmus neutral.

Auch in *JK*-Lösung, welche wegen ihrer Zersetzung durch Luft quantitativ nicht geprüft wurde, rostet das Metall.

In *NaFl*, welche Lösung infolge Hydrolyse alkalisch reagiert, ist die Rostbildung, wie ein qualitativer Versuch lehrte, sehr langsam.

In *KMnO<sub>4</sub>* bildet sich eine anfangs durchscheinend violette, später dunkle Färbung (*MnO<sub>2</sub>*?) auf dem Metall.

Gusseisen zeigte stets, soweit ich fand, grössere Neigung zum Rosten als das reine Metall. Es rostete stets in der Acetat- und Chloratlösung, in letzterer unter Reduktion des Chlorates zu Chlorid. Selbst in *NaOH* und *KOH*, in welchen es nicht rostet, verliert allmählich die Metalloberfläche ihren Glanz und wird dunkler.

Das *Ferrum reductum* verhält sich wie weicher Draht.

Sehr geringer Säuretiter (0,0001 n.) der Lösungen scheint den Versuchen VI nach die Reihenfolge nicht zu verändern. Bei grösserem Säuregehalt (VIII) (das Durchleiten von Luft unterblieb hier) wird die Anionenwirkung vom Einfluss des *H*-Ions überdeckt, so dass die Elektrolyte gleich wirken mit Ausnahme von *KNO<sub>3</sub>* und *KClO<sub>3</sub>*, deren Anionen in Anwesenheit von *H*-Ionen Oxydationspotentiale zeigen. Bei Anwendung der reinen Säuren (VII) wirkt dementsprechend Salpetersäure am stärksten, Salzsäure und Schwefelsäure gleich stark, die schwachen Säuren, Oxalsäure und Weinsäure am schwächsten. Auch hier wirkt Durchleiten von Sauerstoff fördernd.

Auch in schwach alkalischen Lösungen (V) bleibt die Reihenfolge gewahrt. Bei grösserem Alkaligehalt als etwa 0,1 n. (s. u.) überdeckt aber die hemmende Wirkung des Hydroxylions den Einfluss der Anionen, so dass die Lösungen dann gleich indifferent bleiben.

Auch bei Anwendung von Oxydationsmitteln, wie *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, Ferricyankalium, Natriumhypobromid statt Luft (IX, X und XI) ist die Reihenfolge des Angriffs etwa die gleiche.

Das übereinstimmende Verhalten sonst so verschiedenartig wirkender Verbindungen, wie *KClO<sub>3</sub>*, *KCN*, *KOH*, Oxalat, Acetat u. s. w. als Verzögerer der Rostbildung, *KCl*, *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *KClO<sub>4</sub>* andererseits als Beschleuniger des Vorgangs, erscheint höchst auffällig. Vor allem aber ist es auffallend, dass der Elektrolyt überhaupt auf den Vorgang von Einfluss ist. Dass Eisen in Alkalilösungen gewöhnlich nicht rostet, ist seit langem bekannt und für die chemische Technik von Bedeutung. Ich habe jedoch keine Litteraturstelle finden können, welche auf die Merkwürdigkeit dieses Umstandes hinweist. A priori ist nämlich ein Einfluss der Lösung auf den Vorgang deshalb nicht anzunehmen, weil das Gelöste (indem von sauren Elektrolyten abgesehen wird) am Vorgange unbeteiligt bleibt. Genauer ausgedrückt: es ist von vornherein die „treibende chemische Kraft“ des Vorganges des Rostens bei allen Elektrolyten als gleich anzusehen, weil das Maass dieser Kraft, die mit der Reaktion verbundene Aenderung der freien Energie, für alle Lösungen denselben Wert hat, da sie durch den Anfangs- und Endzustand des betrachteten Systems: *Fe*, *H<sub>2</sub>O*, *O<sub>2</sub>* einerseits und Ferrihydrat andererseits eindeutig bestimmt ist.

K. Ihle<sup>1)</sup> irrt also, wenn er aus den Nernst'schen Gleichungen für die Potentialsprünge *O<sub>2</sub> | OH'* und *Fe | Fe''* einen Unterschied im Verhalten neutraler und alkalischer Elektrolyte herleitet. Es werden nämlich offenbar beide Potentialsprünge in gleichem Sinne und gleichem Maasse durch Aenderung der *OH*-Konzentration beeinflusst. Denn nimmt man primäre Ferrihydratbildung an (bei Ferrihydratbildung ist das Resultat das gleiche), so lautet der Ausdruck für die elektromotorische Kraft des Eisen-Sauerstoffelements:

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Fe}}{[Fe'']} - \frac{RT}{2} \ln \frac{[OH']^2}{p_{O_2}}$$

welcher Ausdruck wegen

$$[Fe''] \cdot [OH']^2 = K$$

übergeht in

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Fe} \cdot p_{O_2}}{K}$$

also unabhängig von der *OH*'-Konzentration ist.

In Uebereinstimmung mit dieser Ueberlegung ergab der Versuch, dass in der That das Eisen in schwach alkalischer Kochsalzlösung ungefähr ebenso stark rostet, wie in neutraler Kochsalz-

1) loco cit.

| <i>NaCl</i> -Gehalt          | 0   | 0,0001 | 0,0002 | 0,0005 | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,05 n.    |                     |
|------------------------------|-----|--------|--------|--------|-------|-------|------|------------|---------------------|
| <i>NaCl</i> -Gehalt 0,1 n. { | 4,1 | 4,6    | 3,0    | 4,1    | 5,3   | —     | 3,4  | —          | } Angriff<br>mg/Tag |
| Ohne <i>NaCl</i> -Zusatz     | 2,1 | —      | —      | 1,7    | —     | 0,0   | —    | 0,5<br>0,0 |                     |

lösung<sup>1)</sup>, und dass ein Gehalt von mehr als 0,05 n.  $OH'$  erforderlich ist, um die Rostbildung einigermaßen zu verhindern.

Die Zahlen der zweiten und dritten Reihe gehören derselben Versuchsreihe an. Sie zeigen die starke Beschleunigung, die der Vorgang des Rostens auch in alkalischer Lösung durch Zusatz von  $NaCl$  erfährt. Besonders deutlich lassen nachstehende Zahlen den Einfluss des Chloridgehaltes bei 0,005 n.  $NaOH$  erkennen. Auch aus diesen Zahlen (wie bei den Zahlen für alkalifreie  $NaCl$ -Lösungen) scheint sich ein Maximum der Wirkung für etwa 0,1 bis 0,5 n.  $Cl'$  zu ergeben:

|                   |     |     |     |             |
|-------------------|-----|-----|-----|-------------|
| $NaOH$ : 0,005 n. |     |     |     |             |
| $KCl$ -Gehalt     | 0   | 0,1 | 0,5 | 1 n.,       |
|                   | 0,0 | 5,2 | 5,4 | 3,6 mg/Tag. |

Auch  $Na_2SO_4$  wirkt in der alkalischen Lösung beschleunigend.

Wie die Verzögerung durch Alkali, so lässt sich auch die durch die anderen Stoffe bewirkte Verzögerung durch Zusatz von Chlorid oder Sulfat kompensieren: Ein Draht in einer an  $NaCl$  und  $KClO_3$  normalen Lösung zeigte schwaches Rosten, desgleichen ein Draht in verdünntem  $K_2Cr_2O_7$  nach Zusatz von viel  $Na_2SO_4$ .

Das Alkalihydrat reiht sich also in seinem Verhalten in jeder Hinsicht den übrigen Verzögerern an. Es wird deshalb eine Erklärung der vorliegenden eigentümlichen Verhältnisse aus einem einheitlichen Gesichtspunkte versucht werden müssen.

Da die Affinität des vorliegenden Vorgangs von der Natur der Lösung unbeeinflusst bleibt, so müssen die Unterschiede im Verhalten der Lösungen auf — allgemein gesprochen — katalytische Einflüsse irgend welcher Art zurückgeführt werden, seien dieses irgend welche Hemmungen, passive Widerstände, welche sich dem Verlaufe des Vorgangs in gewissen Lösungen entgegenstellen, oder sei es, dass die Reaktion in den beschleunigenden Lösungen eine bequemere Bahn etwa in der Form eines rascher zurücklegbaren Umwegs findet.

In letzterem Sinne hat A. Krefting<sup>2)</sup>, welcher die beschleunigende Wirkung von Chloriden und

1) Entsprechend überzeugte ich mich durch einen Handversuch, dass Ferrohydrat, in stark alkalischen Elektrolyten aufgeschlämmt, durch Luft fast ebenso rasch in Ferrihydrat übergeführt wird, wie in neutralem Elektrolyten.

2) Om nogle Metaller Oxydation ved noitrale Saltes Medvirken. Christiania 1892 und Chem. Industrie 1898 Nr. 23. Diese interessanten und, wie es scheint, wenig bekannten Beobachtungen wurden mir leider erst nach Abschluss der Arbeit zugänglich. Krefting hat auch bei der Oxydation des Kupfers durch kohlenstoffhaltige Luft ähnliche Beeinflussungen gefunden. Er fand ferner, dass bei Gegenwart von Chlorid, Sulfat oder Nitrat Neutralsalze wie  $Na_2HPO_4$  oder  $K_3Fe(CN)_6$

Sulfaten des Metalls bereits beobachtet hat, anschliessend an eine Arbeit von Bersch<sup>1)</sup> eine Erklärung versucht, welche für den speziellen Fall der Autoxydationskatalyse durch  $NaCl$  in der Sprache des Massenwirkungsgesetzes folgendermaßen ausgedrückt werden kann: Es kann in allen Fällen anfängliches Vorhandensein von  $Fe(OH)_3$  (resp. eines anderen Hydrates) angenommen werden, für dessen (sehr geringe) Sättigungskonzentration die Gleichgewichtsbedingung gilt:

$$[Fe^{3+}][OH']^3 = k_1.$$

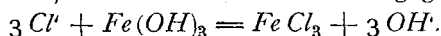
Gleichzeitig traten infolge der geringen Dissoziation des  $FeCl_3$  die  $Fe^{3+}$ -Ionen zu den vorhandenen  $Cl'$ -Ionen in die Beziehung

$$\frac{[Fe^{3+}] \cdot [Cl']^3}{[FeCl_3]} = k_2,$$

woraus folgt:

$$\frac{[Cl']^3 \cdot k_1}{[OH']^3 \cdot k_2} = [FeCl_3].$$

Das heisst, es ist die Reaktion vor sich gegangen:



Letztere Gleichgewichtsbedingung besagt allgemein, wenn man sich statt  $Cl'$  ein beliebiges vorhandenes Anion denkt, dass die Konzentration des in Lösung vorhandenen Ferrisalzes proportional dem Kubus des Verhältnisses der Anionen- zur  $OH$ -Konzentration und umgekehrt proportional der Dissoziationskonstante des Ferrisalzes ist. Es wäre also danach am Eisendraht bei Gegenwart neutraler Elektrolyte mit schwachen Anionen neben etwas „freiem Alkali“ eine gewisse Menge Ferrisalz anzunehmen, dessen Menge eventuell durch Komplexbildung sogar noch über die durch obige Gleichgewichtsbildung gegebene Menge vergrößert sein kann. Dieses Ferrisalz wirkt alsbald auf das benachbarte Metall unter Ferrosalzbildung ein, welche letztere dann rasch Sauerstoff aufnimmt. Der Angriff wäre um so stärker, je mehr Ferrisalz in der Umgebung des Metalls vorhanden ist, d. h. also je schwächer und in je grösserer Konzentration das Anion und je geringer die  $OH$ -Konzentration ist. Ausser anderem widerspricht dieser Auffassung, dass der Angriff des Eisens gegen Veränderung der  $Cl'$ -Ionenkonzentration ziemlich unempfindlich ist, dass, wie erwähnt, Ferrihydrat unter Kochsalzlösung sich mit Eisen nicht zur Ferroverbindung umsetzt, sowie, dass ebenso wie

(über letzteres siehe auch oben) auch unter Ausschluss von Luft auf Eisen einwirken, wobei Eisenphosphat, resp. Turnbells Blau entsteht, während jede der Lösungen für sich allein ohne Wirkung ist. Bei  $K_3Fe(CN)_6$  ist der Angriff ein auffallend rascher. Er findet unter eigentümlicher Bildung von röhrenförmigen (auch sonst beobachteten) Membranen der blauen Verbindung statt. Diese Erscheinungen reihen sich offenbar ihrem Wesen nach den oben beschriebenen Erscheinungen an.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 1891, 381.

Chlorat, auch Acetat, Oxalat, Cyanid und ähnliche schwache, zur Komplexbildung neigende Anionen unwirksam sind, während Sulfat und Chlorid wirksam sind.

Endlich lehren Messungen des Potentials, welche das Eisen gegen die verschiedenen Elektrolyte annimmt, dass hier ganz andere Verhältnisse vorliegen.

### Eisenpotentiale.

Denkt man sich nach Habers Vorgange den Prozess der Oxydation des Eisens in einem Primärelement umkehrbar abspielend, wobei die Kathode ein Sauerstoff beladenes Platinblech, die Anode das Metall wäre, so sollte, wie wiederholt betont, die E. K. dieses Elementes von der Wahl des am Vorgange nicht beteiligten Elektrolyten unabhängig sein. Da nun das Potential der Sauerstoffelektrode durch die Konzentration der  $OH^-$ -Ionen allein bestimmt wird, und zwar in der Weise, dass mit steigender  $OH^-$ -Konzentration das Oxydationspotential abnimmt, so folgt, dass auch das Potential des Eisens durch die  $OH^-$ -Konzentration allein, und zwar in dem Sinne bestimmt sein sollte, dass es mit steigendem Alkalititer unedler wird. Es folgt das natürlich auch unmittelbar aus dem Ausdruck für das Eisenpotential  $\frac{RT}{n} \ln \frac{P_{Fe}}{[Fe\text{-Ion}]}$  in Verbindung mit dem Gleichgewichtsausdruck:

$$[Fe\text{-Ion}] \cdot [OH]^{-n} = k.$$

Nebenstehende Tabelle der auf  $H|H'$  (1 n.) = 0 bezogenen Weicheisen-Potentiale zeigt nun, dass, unserer Erwartung entgegen, das Eisen verschiedene Potentiale gegen die verschiedenen Elektrolyte annimmt, und zwar erweist sich das Metall als um so edler, je weniger es von dem betreffenden Elektrolyten angegriffen wird. Besonders bemerkenswert sind die in Alkali gemessenen edlen Potentiale. Da nach Smales Messungen das Sauerstoffpotential in  $Na_2SO_4$ -Lösung um rund 0,5 Volt weiter nach der edlen Seite liegt als in der  $NaOH$ -Lösung, so sollte nach dem eben Gesagten auch das Eisenpotential in letzterer Lösung um 0,5 Volt unedler sein als in  $Na_2SO_4$ . Es liegt aber in Wahrheit um etwa 0,8 Volt von der zu erwartenden Stelle nach der edlen Seite entfernt und ist somit um rund 0,3 Volt edler als in  $Na_2SO_4$ .

Es wurde stets gegen die 1 n.-Kalomel-elektrode kompensometrisch mit Kapillarelektrometer unter Einstellung von oben und unten her gemessen. Die Elektrolyte waren 0,1 n., soweit nichts anderes angegeben ist. Eine Kor-

1) Es wird dabei dahingestellt gelassen, ob aus dem Eisen  $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  entsteht, oder ob der Vorgang ist  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ , in welchem Falle das Ergebnis das gleiche wäre, wenn man nur immer den gleichen Vorgang in allen Elektrolyten annimmt.

reaktion wegen des Potentialsprunges in den Flüssigkeiten unterblieb. Die im gleichen Elektrolyten gemessenen Potentiale erwiesen sich als überaus schwankend (über 0,1 Volt), besonders unsicher die edleren Potentiale, welche sich oft erst nach vielen Stunden einstellten, nachdem stets unedlere Potentiale vorangegangen waren. Dieses ist jedenfalls der Grund, weshalb Hittorf<sup>1)</sup>, welcher das Verhalten von Eisenelektroden untersucht hat, keine Unterschiede in den Potentialen der verschiedenen Lösungen bei geöffnetem Stromkreise fand. In einigen Fällen gelang es in reinem 0,1 n. Natriumacetat nicht, das edlere Potential zu erhalten, ohne dass ein Grund dafür angegeben werden könnte. Es blieb vielmehr tagelang bei + 0,42 Volt, wobei dann der Draht rostete.

Tabelle der gemessenen Potentiale:

|                   |                           |
|-------------------|---------------------------|
| $FeSO_4$          | + 0,34 bis 0,42,          |
| $H_2SO_4$         | + 0,27 „ 0,32,            |
| $C_2H_4O_2$       | + 0,26 „ 0,32,            |
| $KCl$ u. $NaCl$   | + 0,32 „ 0,42,            |
| $KBr$             | + 0,24 „ 0,36,            |
| $KJ$              | + 0,19 „ 0,27,            |
| $NaFl$            | + 0,27 „ 0,3,             |
| $K_2SO_4$         | + 0,32 „ 0,42,            |
| $KClO_4$          | + 0,42,                   |
| $KNO_3$           | + 0,16 „ 0,30.            |
| $KClO_3$          | — 0,08 bis + 0,07,        |
| $NaC_2H_3O_2$     | — 0,18 „ + 0,02 (+ 0,42), |
| $NaOH$ u. $KOH$   | + 0,02 „ + 0,12,          |
| $NH_3$            | — 0,18,                   |
| $KCN$             | — 0,18 „ — 0,02,          |
| $KMnO_4$          | — 0,86,                   |
| $K_2Cr_2O_7$      | — 0,44.                   |
| <hr/>             |                           |
| $O$ in $Na_2SO_4$ | — 0,82 (n. Smales),       |
| $H$ in $Na_2SO_4$ | + 0,25 „                  |
| $O$ in $NaOH$     | — 0,35 „                  |
| $H$ in $NaOH$     | + 0,74 „                  |

Bei Stahl ist die Lage der Potentiale die gleiche wie bei Weicheisen. Gusseisen, welches sich, wie erwähnt, unedler als die anderen Eisensorten verhält, zeigte dementsprechend, in Acetat und in Chlorat gemessen, stets viel unedlere Potentiale, als Weicheisen, in ersterer Lösung + 0,45, in letzterer + 0,15 bis 0,25 Volt. Auch in Alkali wurden bisweilen bei Gusseisen etwas unedlere Potentiale als die eben verzeichneten gemessen.

Das Sauerstoffpotential befindet sich sowohl in neutraler wie in alkalischer Lösung an edlerer Stelle als die Eisenpotentiale. Eine Oxydation des Eisens wäre also der Lage der Potentiale nach in allen Elektrolyten möglich. Andererseits ist bemerkenswert, dass das Wasserstoffpotential

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 385.



in  $Na_2SO_4$  mit dem Wert  $+0,25$  Volt (wenn demselben wirklich bei der Unbestimmtheit der  $H$ -Ionenkonzentration eine Bedeutung zukommt) die die Rostung beschleunigenden von den dieselbe hindernden Lösungen trennt. Es sieht danach fast so aus, als wenn die Bedingung des Metallangriffes primäre Wasserzersetzung sei.

Das in  $KMnO_4$  gemessene hohe Potential ist nicht dem Metall zuzuschreiben, sondern einer dasselbe bedeckenden Verbindung von hohem Oxydationspotentiale (siehe S. 447). Der abgepülte Draht zeigte auch in  $NaOH$  das abnorm edle Potential von  $-0,62$  Volt, welches dann langsam auf  $-0,28$  Volt stieg. Ein durch Erhitzen mit einer Oxydschicht überzogener Draht zeigte dagegen das gleiche Potential wie ein frisch abgeputzter Draht.

In  $K_2Cr_2O_2$  blieb das Metall völlig blank und ergab dementsprechend, in  $NaOH$  gebracht, sofort die Potentialverhältnisse eines gewöhnlichen Drahtes.

Zusatz von wenig  $FeSO_4$  liess die Potentiale unverändert. Viel  $FeSO_4$  verunedelte sie.

Zusatz von  $NaCl$  zur Alkalilösung verunedelt das Metall entsprechend dem Umstande, dass es in solchen Lösungen der Rostung unterliegt. Mit steigendem Alkaligehalt dagegen wird, solange derselbe gering bleibt, das Eisen edler.

|                                |         |         |         |       |
|--------------------------------|---------|---------|---------|-------|
| $NaOH$                         | 0,0005  | 0,005   | 0,05    | n.    |
| ohne $NaCl$                    | $+0,26$ | $-0,05$ | $-0,06$ | Volt, |
| bei Zusatz von $NaCl$ (0,1 n.) | $+0,27$ | $+0,24$ | $+0,02$ | „     |

Dagegen wird interessanterweise das Metallpotential in sehr starker  $NaOH$  und  $KOH$  (Alkohol. depur. 40%, bezw. 56%) zumeist auffallend unedel, bis zu  $+0,8$  Volt, in welchen Fällen bei  $NaOH$  leichte Trübung der Metalloberfläche beobachtet wurde, während in den gleichen Lösungen zu anderen Malen wieder edle, aber stets unedlere Potentiale als in den 0,1 n.-Lösungen, erhalten wurden. In 20-prozentiger Lauge wurden Potentiale zwischen  $+0,1$  und  $+0,3$  Volt gemessen. Es sieht also so aus, als existiere auch für die hemmende Wirkung des Alkali, wie für die beschleunigende des Chlorids ein Konzentrationsoptimum. Haber<sup>1)</sup>, welcher das Eisenpotential in sehr starker  $NaOH$  maass, fand gleichfalls  $+0,88$  ( $H | H^+ 1 n. = 0$ ).

In Beziehung zu der Unedelheit des Potentials in der konzentrierten Lauge steht vielleicht die Habersche Beobachtung, dass der Angriff des Metalles (zu Ferrat) beim Anodisieren um so stärker ist, je konzentrierter die Lauge. Für den von Haber festgestellten Unterschied zwischen  $NaOH$  und  $KOH$  einerseits, Schmiedeeisen und Guss andererseits, was die Ferratausbeute betrifft, konnte indessen in den Potentialen kein sicheres Korrelat gefunden werden. Auch gelang es

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 721.

mir in einem qualitativen Versuche nicht, die Ferratausbeute durch Zusatz verunedelnder Stoffe, wie  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  merklich zu erhöhen.

Das Eisen ist also in Alkali der Lage seines Potentials nach für gewöhnlich kein wasserzetzendes Metall. Sein Potential liegt vielmehr nur in sehr starken Laugen über dem des Wasserstoffs ( $+0,82$  Volt).

Das Potential einer Elektrode ist durch den an ihr (bei unedlich kleinem Strom) sich abspielenden Vorgang bestimmt. Es bedeutet somit die Verschiedenheit der Eisenpotentiale, dass es sich in den verschiedenen Lösungen nicht, wie wir das von vornherein annehmen mussten, um die gleichen Vorgänge handeln kann. Es ist also auch der Unterschied im Verhalten des Metalls gegen Luft nicht auf solche katalytische Einflüsse zurückzuführen, welche in der Geschwindigkeitsänderung eines im Wesen stets gleichen Vorgangs bestehen, sondern der Einfluss der Lösung verändert in der That in irgend einer Weise den Vorgang. Es erhebt sich somit die Frage, welche verschiedenen Vorgänge hier möglich sind.

Es scheinen zunächst sechs verschiedene primäre Vorgänge<sup>1)</sup> möglich, da, soweit bekannt, vier Stoffe hier in Betracht kommen: Eisen, Ferrohydrat, Ferrihydrat, Eisensäure und da aus jeder niedrigeren Stufe eine höhere entstehen kann.

Die edleren Potentiale würden dann der Bildung der höher oxydierten Eisenverbindung zukommen. Aber der Umstand, dass die edlen Potentiale auch in Reduktionsmitteln wie Oxalat und Cyanid sich einstellen, schliesst einen derartigen Erklärungsversuch aus.

Auch das Verhalten des Metalles bei anodischer Polarisation spricht gegen letztere Erklärungsmöglichkeit. Dasselbe ist von Hittorf<sup>2)</sup> bereits untersucht worden, und es blieb im wesentlichen nur übrig, die Hittorfschen Beobachtungen zu bestätigen. Es bildet sich nämlich, wenn man den Strom (angewandte Stromdichte 0,002 Amp/qcm) schliesst, nachdem das Metall sein definitives Potential angenommen hat, in den Lösungen der Chloride, Bromide und Sulfate bei nur geringer Potentialänderung stets das erwartete Ferrohydrat, während in den Lösungen des Chlorates, Nitrates, Acetates, Cyanides und der Alkalien, kurz in den Elektrolyten, in welchen das Metall nicht oder nur langsam angegriffen wird, Sauerstoffentwicklung unter starkem Potentialanstieg stattfindet, in welchem Falle das Metall sich auch nach vieltündigen Stromdurchgang kaum merklich in Ferrihydrat übergeführt zeigt<sup>3)</sup>. Das gleiche

1) Vergl. Haber, loco cit.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 385.

3) Es entsteht hier die Frage, welches das Potential und der Vorgang an der Eisenelektrode des Edison-Akkumulators ist, welcher bekanntlich in 25-prozentiger Kalilauge Eisen in feiner Verteilung als negative

Verhalten zeigt Stahl. Nach Unterbrechung des Stromes stellen sich allmählich wieder die charakteristischen Ruhepotentiale ein. Ich fand jedoch in einigen Fällen in der Acetat- und Chloratlösung stärkeren Eisenangriff bei entsprechend niedrigeren Potentialen scheinbar unter denselben Bedingungen, unter welchen sonst Sauerstoffentwicklung stattfand, ohne dass es bisher möglich war, der Bedingungen Herr zu werden. Vielleicht findet diese Unregelmässigkeit ihre Deutung durch die Hittorfsche Beobachtung, dass anodisch Sauerstoff entwickelndes Chrom durch kurzdauernde kathodische Potentiale (Berühren mit Zink) zu dauerndem, anodischem Angriff angeregt werden kann. Ähnliches hatte früher Schönbein für das Eisen konstatiert. Auch die Beobachtung Habers, dass die Ferratbildung in Alkali in vielen Fällen der Anregung durch kathodisches Potential bedarf, gehört hierher. Es ist also denkbar, dass Spuren von unedlen Verunreinigungen am Metall, oder vielleicht zufällige, von aussen kommende unedle Potentiale (Erdschlüsse am Arbeitstische) das Metall anregen. Durch häufiges Kommutieren des Stromes konnte in der That der Draht in der Acetat- und Chloratlösung zur raschen Zerstörung gebracht werden, nicht aber in der verdünnten Alkalilösung.

Es fand keine Rostung statt, als ich dem Draht in der Acetatlösung das der Chloridlösung entsprechende unedle Potential aufzwang, indem ich eine ausreichende äussere elektromotorische Kraft zwischen den Draht und eine in der Lösung stehende, grössere Eisenplatte schaltete und während 48 Stunden belies.

Es sei ferner bemerkt, dass Hittorf das Chlorat dem Sulfat ähnlich wirkend fand, während bei unseren Versuchen, — dieselben wurden oft wiederholt —, niemals bei Chloratlösung ein Angriff der Drähte und unedles Potential, dagegen stets in Sulfat Angriff unter den gleichen Erscheinungen wie bei Chlorid und Bromid beobachtet wurde. Hervorgehoben sei noch, dass

Elektrode neben Nickelsuperoxyd als positiver Elektrode enthält. Nach Habers Untersuchungen geht Eisen bei 0,1 Amp/qdm, bei gewöhnlicher Temperatur anodisch nur als Ferrat, und zwar in sehr geringem Maasse in Lösung. Nach der Angabe Edisons aber bildet sich an der Anode des Akkumulators Ferrohydrat. Danach wäre also das Potential der Elektrode das diesem Vorgange entsprechende, während es nach obigem ein weit edleres ist. Sollte es sich hier um eine andere Eisenmodifikation handeln? (Edison giebt an, dass als Elektrodenmaterial nur das durch elektrolytische Reduktion von  $FeO$  erhaltene, fein verteilte Metall brauchbar sei, während z. B. durch  $H$  aus Eisenoxyden reduziertes, sich nur schwer anodisch oxydieren lasse. Vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 267.) Oder liegt hier eine Wirkung sehr grosser Oberfläche vor? Es wäre nach obigem denkbar, dass auch beim Edison-Akkumulator gewisse Zusätze das Potential und den Vorgang beeinflussen, resp. dass sie mit Erfolg verwendbar wären.

nach Schönbein<sup>1)</sup> und Hittorf<sup>2)</sup> auch in Sulfat oder verdünnter Schwefelsäure an der Eisenanode dann Sauerstoff frei wird, wenn das Metall unter Spannung in den Elektrolyten getaucht wird, so dass also durch den Kontakt des Metalles mit dem Elektrolyten der Strom geschlossen wird.

#### Das passive Verhalten.

Hittorf reiht mit Recht die von ihm am Eisen und in noch ausgeprägterem Maasse beim Chrom<sup>3)</sup> beobachteten Erscheinungen der auffallenden und zuerst von Schönbein am Eisen eingehend studierten Erscheinung an, welche diese Metalle der konzentrierten Salpetersäure gegenüber zeigen, in welcher sie sich wie Edelmetalle verhalten. Auch durch die Wirkung des Stromes wird nach Hittorfs Ansicht das Eisen passiv, indem „das Metall mit dem austretenden Anion in Berührung tritt“. Es genügt aber, wie aus den oben mitgeteilten Potentialmessungen hervorgeht, der blosser Kontakt des Metalles mit der Lösung ohne Anwendung von Elektrizität, um das Metall in den passiven Zustand zu versetzen, d. h. zu veredeln.

Dass dabei die Lösung reduzierender Stoffe, wie z. B.  $CKN$ , die Passivität hervorruft, während das Oxydationsmittel  $KClO_4$  ohne Wirkung ist, bestätigt die Ansicht Hittorfs, dass es sich hier nicht um eine schützende Oxydschicht handeln kann.

Es liegt also hier eine eigentümliche katalytische Wirkung der Lösung auf das Metall vor. Dasselbe geht, wie es aussieht, von selbst in den edleren Zustand, d. i. in ein Metall von geringerer Lösungstension über. Der passive Zustand müsste danach der beständigere Zustand des Metalles sein<sup>4)</sup>, was jedoch zahlreichen Beobachtungen widerspricht. Ohne des näheren auf diesen Punkt einzugehen, sei nur bemerkt, dass demnach in irgend einer Weise bei der Passivierung doch eine Mitwirkung der Lösung wahrscheinlich ist, wie sie Finkelstein<sup>5)</sup> und Heathcote<sup>6)</sup> annehmen, ersterer sogar zu begründen versucht.

Das durch die Berührung mit der Lösung veredelte Metall widersteht dem Angriff der Luft. Obgleich also die Affinität des Rostungsvor-

1) Pogg. Ann. 38, 492.

2) loco cit.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 729; 30, 481.

4) Geringere „Tension“ im allgemeinsten Sinne ist ja der beständigere Modifikation eigentümlich. Ganz allgemein ist daher die chemisch inaktivere Modifikation die beständigere (Ozon-Sauerstoff, gelber und roter Phosphor). Man wird daher z. B. auch zu schliessen haben, dass krystallisiertes Silicium und Graphit gegenüber den entsprechenden reaktiveren, amorphen Elementen die beständigeren Modifikationen darstellen.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 91.

6) Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 368.

ganges in allen Medien die gleiche ist, kann dieser Vorgang durch den Umweg aktives Eisen — passives Eisen — Ferrohydrat deshalb nicht oder nur überaus langsam zu Ende verlaufen, weil der Energiesturz beim Uebergange des Metalls in den edleren Zustand das reagierende System auf ein so tiefes Energieniveau versetzt, dass die restierende Strecke: Passives Eisen + Sauerstoff = Ferrihydrat nur mehr mit unmerklicher Geschwindigkeit zu Ende zu gehen vermag. Der Lage der Potentiale nach — die edlen Eisenpotentiale liegen ja immer noch über den betreffenden Sauerstoffpotentialen —, scheint es sich in der That nur um eine ausserordentliche Verlangsamung, nicht um ein völliges Erlahmen des Vorganges zu handeln.

Eine Erklärung für die beschriebenen Erscheinungen wird, indem dieselben dem Rätsel der Passivität subsummiert werden, natürlich in keiner Weise gegeben. Die Frage der Passivität der Metalle erscheint durch die Thatsache, dass dieser Zustand auch durch scheinbar indifferenten Stoffe hervorgerufen werden kann, welche nach unseren Ausführungen zum Teil nicht die geringste Aehnlichkeit miteinander zeigen, vielmehr nur komplizierter. Immerhin ist hervorzuheben, dass alle untersuchten Salze mit schwachen Anionen sich als passivierend zeigten, was wohl auf die wenn auch geringe Alkalität (infolge Hydrolyse) dieser Lösungen zurückzuführen ist, während andererseits die als aktivierend befundenen Lösungen sämtlich starke Anionen enthalten.

Theoretisch unvorhersehbare Einflüsse durch Neutralsalze sind wiederholt beobachtet worden, so von Arrhenius<sup>1)</sup> bei der Dissociation schwacher Säuren, ferner von Euler<sup>2)</sup>, Rothmund<sup>3)</sup> und Abegg und Riesenfeld<sup>4)</sup> bei der Löslichkeit indifferenten Körper in Wasser. Letztere Untersuchungen sind hier von besonderem Interesse. Es wird danach anscheinend allgemein der Lösungsdruck, dessen Maass ja die Löslichkeit ist, durch Neutralsalze erniedrigt. Die Erniedrigung des elektrolytischen Lösungsdruckes des Eisens (allerdings eine Erniedrigung um viele Konzentrations-Zehnerpotenzen!) könnte daher möglicherweise nur ein Spezialfall einer allgemeinen Regel sein. Eine Parallelität in der Reihenfolge der Salze bei den genannten Untersuchungen mit der hier gefundenen ist indessen nicht zu konstatieren. Endlich hat Bredig<sup>5)</sup> Beeinflussungen durch Elektrolyten bei der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Platin- oder Goldsol beobachtet. Auch diese Beobach-

tungen zeigen keine Uebereinstimmung mit den unsrigen.

In Anbetracht der besonderen Rolle, welche das Wasserstoffsperoxyd bei der Autoxydation spielt, prüfte ich den Verlauf der Katalyse, reinen, destillierten Wasserstoffsperoxyds in Wasser und Salzlösungen ohne Anwendung von Sol. Die 0,062 Äquivalente Wasserstoffsperoxyd im Liter enthaltenden 0,1 n. Lösungen wurden in verkorkten Flaschen, welche durch Ausschwenken mit Paraffin mit einer dicken Schicht überzogen waren, um die Wirkung der alkalischen Glaswand auszuschalten, im Dunkeln aufbewahrt und nach einiger Zeit titriert. Der Verlauf der Katalyse (siehe Tabelle) war trotz der Vorsichtsmaassregeln ein zu unregelmässiger, als dass es gestattet wäre, den Zahlen einen genaueren Wert beizulegen. Es zeigte sich, dass die Lösungen mit dem stärksten Alkalititer  $KOH$  und  $NaC_2H_3O_2$  die Katalyse am stärksten beschleunigten. Im übrigen erwies sich in Uebereinstimmung mit Bredigs Beobachtungen  $KCl$  als lähmend,  $K_2SO_4$  als Beschleuniger der Katalyse<sup>1)</sup>. Die saure Lösung zeigte sich überaus haltbar.

|                          | $KCl$ | $K_2SO_4$ | $KNO_3$ | $KClO_3$           |
|--------------------------|-------|-----------|---------|--------------------|
| katalysierte { 163 Std.  | 6     | 5,5       | 4       | 8,5 $\frac{0}{10}$ |
| Menge { 355 „            | 9     | 13        | 7,5     | 15 $\frac{0}{10}$  |
| $H_2O_2$ nach { 84 Tagen | 10    | 77        | 43      | 64 $\frac{0}{10}$  |

|                          | $H_2O$ | $NaC_2H_3O_2$ | $KOH$ | $H_2SO_4$        |
|--------------------------|--------|---------------|-------|------------------|
| katalysierte { 163 Std.  | 15     | 12            | 100   | 1 $\frac{0}{10}$ |
| Menge { 355 „            | 24     | 54            |       | 1 $\frac{0}{10}$ |
| $H_2O_2$ nach { 84 Tagen | 53     | 100           |       | 1 $\frac{0}{10}$ |

Der passive Zustand, wie ihn das Eisen in den angeführten Lösungen zeigt, ist weit weniger ausgeprägt, als derjenige, welchen das Metall in konzentrierter Salpetersäure annimmt. In letzterer bleibt dasselbe entweder völlig intakt, oder es löst sich (bei etwas geringerer Säurekonzentration) unter stürmischer Gasentwicklung auf. Eisen, welches in konzentrierter Salpetersäure edel geworden ist, bleibt es auch, wie ich mich überzeugte, wochenlang in einer verdünnteren Säure von etwa 1,2 spez. Gew., welche für sich allein das Metall nicht zu veredeln vermag. Bei Berührung mit einem unedlen Metalle wird es aber sofort unedel, wobei das anfänglich von dem Potentiale eines Platinblechs nicht verschiedene Potential um etwa 1 Volt steigt. Bei noch verdünnterer Säure tritt der Angriff

1) In einer soeben erschienenen interessanten Mitteilung über periodische Erscheinungen bei der Katalyse von  $H_2O_2$  durch metallisches Quecksilber (Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 601) führt Bredig und Weinmayr die wichtige Beobachtung an, dass die Katalyse, nachdem sie durch  $KCl$  gelähmt ist, durch  $KOH$  neu belebt werden kann.  $KOH$  und  $KCl$  zeigen also hier einen ähnlichen Antagonismus wie beim Rostvorgange. Sulfate, Nitrate, Chlorate, Carbonate erwiesen sich, wie auch sonst bei der  $H_2O_2$ -Katalyse, als Beschleuniger.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 226; 31, 197.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 31, 360.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 401.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 84.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie 31, 306.

nach einiger Zeit scheinbar von selbst ein. Immer aber ist der Uebergang von dem einen zum andern Zustand ein ganz plötzlicher. Niemals konnten Zwischenzustände beobachtet werden. Unter Verhältnissen, in welchen ein Mittelzustand auftreten könnte, stellt sich das charakteristische Hin- und Herschwingen von einem Zustande zum andern ein, welches von Schönbein für das Eisen beschrieben<sup>1)</sup> und von Ostwald<sup>2)</sup> am Chrom, das in noch charakteristischer Weise die beiden Zustände zeigt, eingehend studiert worden ist.

In den anderen, das Eisen passierenden Elektrolyten hingegen beobachtet man je nach der Wahl der Lösung ein verschiedenes Potential und es scheint, als sei jedem Elektrolyten ein bestimmter Passivitätsgrad eigentümlich. Die Potentiale stellen sich, wie ich erwähnte, langsam ein, und ihr Wert ist um mehrere Decivolt schwankend. Das dem betreffenden Elektrolyten eigentümliche Potential stellt sich ein, gleichgültig, ob das Metall mit frisch gereinigter Oberfläche oder aus irgend einem anderen Elektrolyten heraus, in welchem das Metall ein anderes Potential hatte, in die Lösung gebracht wird. Der durch Salpetersäure passivierte Draht verhält sich wie ein gewöhnlicher Draht, wenn er, rasch abgespült, in *KOH*-Lösung gebracht wird. Dabei bleibt allerdings die Möglichkeit offen, dass er bereits beim Abspülen durch den Kontakt mit verdünnter Säure seine Passivität verlor. Angelassene Drähte zeigen in *KCl*-Lösung wie in *KOH*-Lösung das gleiche Potential und Verhalten wie reines Metall, ein weiterer Beweis gegen die Annahme einer Oxydschicht auf dem passiven Drahte. Es wurde erwähnt, dass Drähte in Acetat manchmal tagelang das für die Chloride u. s. w. charakteristische unedle Verhalten zeigten, während ein in die gleiche Lösung tauchender anderer Draht ein um 0,5 Volt unedleres Potential zeigte. Auch nachdem der edle Draht mit dem unedlen kurzgeschlossen worden war (wobei sich ein mittleres Potential einstellte), ergab sich nach ihrer Trennung wieder für jeden das zuvor gemessene Potential. In Salpetersäure findet dagegen bei Berührung zwischen einem aktiven und passiven Drahte momentan dauernder Ausgleich statt, indem je nach den Umständen der aktive Draht den passiven oder der passive Draht den aktiven zum Umschlagen bringt.

Ausser der Autoxydation zeigen sich auch andere Reaktionen des Metalles in charakteristischer Weise von seinem Passivitätsgrade, d. i. dem Potentiale abhängig, welches ihm die Lösung erteilt. Die oben erwähnten Beobachtungen von Krefling finden in diesem Sinne

ihre Deutung. Ferner haben bereits Senderens<sup>1)</sup> und Hittorf<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass Eisen aus Kupfer- und Silbernitratlösung das edlere Metall unter gewöhnlichen Verhältnissen — d. i. bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abwesenheit von viel Säure —, nicht ausfällt. Hittorf hat auch für das Chrom ähnliches beobachtet. Dieses Metall fällt nach Hittorf aus den Lösungen der Chloride von Kupfer, Gold, Palladium und Platin selbst in Siedehitze das Edelmetall nicht aus, wohl aber wenn man die Chloride der Alkalien zusetzt. Hittorf besonders hat auf den Zusammenhang dieser Abnormität mit dem passiven Zustande des Metalles hingewiesen.

Nachfolgend seien einige weitere Beobachtungen wiedergegeben, welche in den abnormen Potentialverhältnissen, wie sie der Kontakt mit gewissen Anionen hervorbringt, ihre Deutung — wenigstens zum grossen Teile — finden.

Eisen schlägt auch bei wochenlanger Berührung mit Kupferacetatlösung aus dieser kein Kupfer nieder, wohl aber nach kurzer Zeit, wenn *NaCl* oder *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* zugesetzt wird. Dagegen bleibt *KClO<sub>3</sub>* und *KNO<sub>3</sub>* wirkungslos. Desgleichen schlägt das Metall aus der alkalischen Fehlingschen Lösung kein Kupfer nieder, wohl aber allmählich nach *NaCl* oder *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*-Zusatz.

Besonders interessant ist, dass auch bei Anwendung von Silberlösung die Reduktion, welche, wie bei reiner 0,1 n.-Lösung, so auch bei Zusatz von *KNO<sub>3</sub>*, *KClO<sub>3</sub>*, Acetat und Ammoniak (im Ueberschuss) ausbleibt, resp. sehr langsam verläuft, sofort vor sich geht, wenn man der Silberlösung nicht zu wenig *NaCl* — im Ueberschuss oder nicht — zusetzt, obwohl bei Ueberschuss von *Ag<sup>+</sup>* nur Spuren aktivierenden *Cl<sup>-</sup>* in der Lösung vorhanden sind und andererseits bei Ueberschuss von *Cl<sup>-</sup>* die *Ag<sup>+</sup>*-Ionen so weitgehend ausgefällt sind, dass das Silber in solcher Lösung um rund 0,4 Volt unedler als in der *AgNO<sub>3</sub>*-Lösung ist, und obwohl endlich das am Boden liegende Chlorsilber nur vermittelt des lockeren Silberschwammes in Kontakt mit dem Eisendrahte treten kann. Dass Deckschichtenbildung nicht die Ursache des Ausbleibens der Reaktion in reinem Silbernitrat sein kann, lehrt die Thatsache, dass auch in dem Elemente *FeKNO<sub>3</sub> | AgNO<sub>3</sub> Ag* bei Kurzschluss keine Metallfällung stattfindet, sondern Spannung und Strom sofort auf Null sinken. Auf eine Suspension von reinem, frisch gefälltem Chlorsilber reagiert Eisen nicht, wohl aber nach Zusatz von *NaCl*.

Eigentümlicherweise ist das Metall auch in reiner Silbersulfatlösung oder mit *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* versetzter Silbernitratlösung meist unwirksam; es

1) Pogg. Ann. 38, 444.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 33 und 204.

1) Bull. Soc. chim. [3] 15, 691.

2) loco cit.

scheidet nach mehrtägigem Verweilen in der Lösung meist nur Spuren eines grauen Silberniederschlags ab. Aber doch konnte in einigen Fällen in reiner  $Ag_2SO_4$ -Lösung rasche und reichliche Silberausscheidung beobachtet werden, ohne dass ich die Bedingungen angeben könnte. Hierbei sei an die Beobachtung Hittorfs erinnert, dass das Metall, welches sich sonst in  $K_2SO_4$ , soweit wir fanden, stets aktiv verhält, doch passiv wird, wenn es unter Spannung in  $K_2SO_4$ -Lösung getaucht wird.

Während ein starker Chloratgehalt der Lösung die Silberausscheidung verhindert, tritt, wenn der Chloratgehalt geringer ist, nach einiger Zeit Silberbaumbildung ein. Dabei sieht man bei aufmerksamer Beobachtung stets feine, trübe, opaleszierende Schlieren, zweifellos  $AgCl$ , in der Nähe des Silberbaumes. Es sieht so aus, als entstände zunächst infolge Reduktion von  $ClO_3'$  eine Spur von  $AgCl$ , welches seinerseits erst durch das Metall reduziert wird. Es steht damit aber im Widerspruch, dass die Silberbaumbildung in einer solchen Lösung durch absichtlichen Zusatz einer Spur  $NaCl$  nicht beschleunigt werden konnte.

In den untersuchten Metallsalzlösungen war das Eisenpotential, solange das Metall nicht angegriffen wurde, dasjenige, welches ein Stück des edleren Metalles in der Lösung zeigte. Die Ausfällung des edleren Metalles war dagegen stets mit unedlerem Potential verbunden.

Gemischte Lösungen zeigen im allgemeinen ein dem Mischungsverhältnis der aktivierenden und passivierenden Bestandteile entsprechendes Verhalten, so wird z. B. eine  $AgNO_3$ -Lösung, welche mit viel  $KClO_3$  versetzt ist, von Eisen nicht mehr reduziert, wenn man einen Ueberschuss von  $KCl$  zufügt.

Ferner zeigte sich, dass die in einer Lösung gewonnene Passivität in einem gewissen Grade eine mehr oder weniger lange Zeit andauert, wenn die Drähte in eine andere Lösung hineingebracht werden. So erwies sich eine gemischte Lösung von  $AgNO_3$  (0,03-n.) und  $KClO_3$  (0,06-n.) als eine geeignete Prüflösung für den Passivitätsgrad des Metalles. In dieser Lösung rufen frische Drähte und solche, welche in  $NaCl$ -Lösung rosteten, nach 5 Minuten bereits eine rasch weiter fortschreitende Silberabscheidung hervor. Die gleiche Reaktion trat bei Drähten aus  $NaC_2H_3O_2$  erst nach  $\frac{1}{2}$  Stunde, bei solchen aus  $KClO_3$  erst nach  $\frac{3}{4}$  Stunden ein, während die Silberabscheidung bei Drähten aus  $NaOH$  noch später einsetzte. In  $HNO_3$  passivierte Drähte blieben stundenlang intakt in der Lösung. Sämtliche Drähte wurden mit destilliertem Wasser abgespült, bevor sie in die Prüflösung gebracht wurden. Die Passivität des Salpetersäure-Drahtes hatte also doch das Abspülen über-

standen<sup>1)</sup>. Ein in der Hitze angelassener Draht reagierte dagegen bereits nach 3 Minuten, indem an zahllosen Stellen grosskrystallinische Gebilde ansetzten. Der mit Oxydoxydul bedeckte Draht verhielt sich also auch hierin dem passiven Drahte durchaus unähnlich.

Der eigentümliche und vielfach widerspruchsvolle Einfluss der Lösungen auf das Metallpotential erfordert eingehendere Untersuchung sowohl noch anderer Lösungen, als auch anderer Metalle. Die Beobachtungen, welche Krefling am Kupfer gemacht hat, scheinen gleichfalls auf abnorme Potentiale hinzuweisen. In diesem Sinne ist vielleicht auch die Thatsache beachtenswert, dass den Messungen Neumanns<sup>2)</sup> zufolge die Potentiale aller Metalle in der Lösung des Nitrates etwas edler sind, als in Sulfat und Chlorid.

Bekannt ist und für die Fabrikation konzentrierter Schwefelsäure von grösster Wichtigkeit, dass Schwefelsäure hoher Konzentration Eisen nicht angreift<sup>3)</sup>. Dass es sich auch hier nicht um eine schützende Schicht, sondern um „Passivität“ im Sinne einer Veredelung des Metalles handelt, wird durch die Messung des Potentials sehr wahrscheinlich gemacht. Während nämlich weiches Eisen in verdünnter Säure gegen die Wasserstoffelektrode +0,2 bis 0,3 Volt giebt, zeigt es in konzentrierter, reiner Säure das Potential +0,04 Volt. Das von mir untersuchte Gusseisen zeigte in derselben Säure ein noch edleres Potential, nämlich etwa -0,1 Volt.

Auch Zinn, dessen Passivität in konzentrierter Salpetersäure bereits von Dumas entdeckt worden ist, zeigt in dieser Säure das Potential einer unangreifbaren Elektrode: -1,06 Volt.

Auch Aluminium erhält in konzentrierter Salpetersäure, in welcher es, wie auch in verdünnter, intakt bleibt, das edle Potential von -0,96 Volt. Bei diesem Metalle, dessen Oxyd sicherlich kein hohes Oxydationspotential zeigen könnte, ist das edle Potential noch schwerer erklärbar. Nimmt man, um die Unangreifbarkeit zu erklären, eine schützende Schicht irgendwelcher Art an, so müsste sich unter derselben das Metall im Kontakt mit Wasser, resp. sehr verdünnter Säure befinden, könnte also nicht das Oxydationspotential der konzentrierten Säure zeigen. Dieser Schluss liess sich durch Untersuchung einer Anordnung bestätigen, bei welcher sicher eine Schicht es ist, welche das Metall schützt: Ein Silberblech zeigt nämlich in chlorhaltiger Salzsäure, in welcher ein Platinblech das Oxydationspotential des Chlors, -1,38 Volt, annimmt, das unedle, dem Silber in Chlorsilberlösung eigene Potential, -0,23 Volt.

1) Dennoch zeigten solche Drähte in  $NaOH$  kein besonders edles Potential (s. o.).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 229.

3) Siehe Knietzsch, Ber. d. D. chem. Ges. 34, 4069.

Es ist danach der passive Zustand verbreiteter, als man gewöhnlich annimmt, indem er einerseits durch viele Stoffe, andererseits an vielen Metallen hervorgerufen werden kann. Bei Eisen und Chrom<sup>1)</sup> erscheint dieser Zustand nur besonders ausgeprägt, und die Salpetersäure scheint ihn nur in besonders intensivem Maasse hervorzurufen.

1) Ueber Nickel und Kobalt vergl. gleichfalls Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 396.

Auf einige weitere Beobachtungen, welche diesen Gegenstand betreffen, hoffe ich gelegentlich zurückkommen zu können.

Es ist mir auch an dieser Stelle ein Bedürfnis, Herrn Professor Abegg für das lebenswürdige Interesse und die vielfache Förderung, welche ich im Breslauer Institut erfuhr, herzlichen Dank auszusprechen.

(Eingegangen: 22. April.)

## BEMERKUNGEN ZU DER ARBEIT DES HERRN A. ISENBURG<sup>1)</sup>.

Von O. und H. Strecker.

Auf S. 282 greift Herr A. Isenburg unsere in der Patentschrift D. R.-P. Nr. 109971 angeführten Zahlen an und stellt sie richtig.

Die Art, wie das Falsche der Zahlen in den Vordergrund gestellt wird gegenüber der Tatsache, dass die von uns behauptete Erniedrigung der Badspannung durch Wahl geeigneten Metalls zur Kathode wirklich erreicht werden kann, könnte den Leser der Isenburgschen Arbeit leicht zur Ansicht verleiten, dass die durch uns gemachte Beobachtung überhaupt falsch sei.

Deshalb möchten wir an dieser Stelle betonen, dass die Messungen des Herrn Isenburg nur unsere Beobachtung bestätigen.

Dass die von uns in der Patentschrift gegebenen Zahlen ungenau sind, ist übrigens in der Patentschrift selbst zum Ausdruck gebracht worden durch den Vorbehalt, dass die Zahlen „für die Praxis genügend genau“ sind und hätte von Herrn Isenburg billigerweise bemerkt werden können. Eine

Veröffentlichung unserer Zahlen durch uns in wissenschaftlichen Zeitschriften hat nie stattgefunden. Wir arbeiteten bei unseren Messungen zu unserem eigenen Bedauern mit mangelhaften Instrumenten, und da es uns auf schnelle Erreichung des Patentgesuches ankam und eine grössere Genauigkeit der Zahlen für die Erreichung des Patentbeschlusses völlig nebensächlich war, indem das späteren Messungen vorbehalten bleiben sollte, so unterblieb eine genaue Prüfung der Zahlen. Die sich später herausstellende geringe Brauchbarkeit des Patentbeschlusses für den speziellen Fall der Bleiweissherstellung machte auch die Nachprüfung der Zahlen überflüssig.

Das von uns festgestellte Resultat der Spannungserniedrigung durch geeignetere Wahl des Kathodenmaterials konnte jedenfalls mit Berechtigung aus der Fülle unserer Zahlen herausgelesen werden und bildete so die Basis für den Patentanspruch, nicht aber die Messungen selbst, wie Herr Isenburg meint.

(Eingegangen: 7. Mai.)

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 275.

## LITTERATURÜBERSICHT.

(B. f.) = Besprechung folgt.

### Wissenschaftliche Elektrochemie.

Gaz. chim. **33** (1), 53—68 (1903), Centralbl. **1903**, I, 804.  
G. Coffetti. Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Lösungsmittels und seinem Ionisierungsvermögen. Elektrische Leitfähigkeit und ihre Temperaturkoeffizienten in organischen Lösungsmitteln. Es wurden die Leitfähigkeiten mehrerer Salze in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und zwar

- in Methylalkohol  $LiCl$ ,  $NaJ$ ,  $CdCl$ ,  $CdJ_2$ ,
- „ Amylalkohol  $NaBr$ ,  $NaCl$ ,  $NaJ$ ,
- „ Aldehyd und Paraldehyd  $LiCl$  und  $HCl$ ,
- „ Aceton  $LiCl$ ,  $NaJ$ ,  $CdJ_2$ ,
- „ in Nitromethan  $LiJ$ ,  $CdJ_2$ .

Es ergaben sich folgende allgemeine Resultate. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ändert sich sowohl mit der Natur des Lösungsmittels, wie mit der des gelösten Elektrolyten. Bei starken Elektrolyten variiert er zwischen 0,012 und 0,014, und ist ziemlich unabhängig von der Konzentration. Schwache Elektrolyte haben bei grösserer Verdünnung höhere Temperaturkoeffizienten.  $LiCl$  in Aldehyd und Paraldehyd, und  $CdJ_2$  in Propionitril haben negative Temperaturkoeffizienten. Die hohe Dielektrizitätskonstante des Nitromethans geht mit einer verhältnismässig grossen Leitfähigkeit seiner  $LiCl$ -Lösung Hand in Hand. Wiewohl Paraldehyd stärker assoziiert ist als Aldehyd, ist letzteres das stärkere Lösungsmittel.

H. D.