Ueber die Löslichkeit des Eisens in Salpetersäure.

Daß Salpetersäure im concentrirten Zustande manche Metalle nicht angreife, ist schon früher bekannt gewesen und durch die Annahme erklärt, daß die salpetersauren Salze dieser Metalle zum Theil nicht ohne Wasser sich bilden können, zum Theil gar nicht vorkommen. Daß das Eisen auch in dieser Hinsicht sich abweichend von andern Metallen verhalte, bemerkten schon Keir [1]), Wetzlar [2]), Fischer [3]) und Fechner [4]); jedoch erst in der neuesten Zeit haben Versuche von Herschel [5]) und Schönbein [6]) die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das eigenthümliche Verhalten des Eisens auch gegen eine verdünnte Säure gerichtet. Namentlich ist von Schönbein eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, in welchen das Eisen der herrschenden electrochemischen Theorie scheinbar widersprechend in der Rolle eines electrisch negativen Metalls auftritt.

Schönbein belegt den Zustand des Eisens, in welchem es sich gegen eine Säure von etwa 1,33 speciv. Gewichts indifferent verhält, mit der Benennung: Passivität, den der Auflösung in jener mit Activität, eine Bezeichnung, die sich durch Einfachheit empfiehlt. Den Zustand der Passivität hat Schönbein in vielen einzelnen Fällen beobachtet und seine Versuche mitgetheilt, die sich bei Wiederholung im Allgemeinen zwar bestätigen, jedoch zum Theil sich modificirten oder auch entgegengesetzte Resultate geben. — Ehe ich die Reihe dieser Versuche aufführe, will ich zur bessern Uebersicht derselben einige allgemeinere Resultate vorausschicken.

§. 2. Ich glaube aus meinen und den Versuchen Schönbein's behaupten zu dürfen, daß Eisen gegen gewöhnliche Salpetersäure (d. h. solche von 1,35 spec. Gewichte) passiv werde:

1) Wenn es durch Erhitzen bis zum Blauanlaufen mit einer Hülle von Oxyduloxyd umgeben wird;

---

1) Phil. Transact. 1790. Schweiger Ann. Bd. 53. p. 151.
2) Schweiger Ann. Bd. 49. p. 470, Bd. 50, p. 88. Bd. 54. p. 206. und Berzelus Jahresbericht VIII. p. 104.
3) Poggend. A. B. VI.
4) Lehrbuch des Galvanismus 409 u. 416 (Lehrbuch der Experimentalphysik v. Biot. 3r Bd.)
5) Poggend. Bd. 32. p. 211. — 6) Poggend. Bd. XXXVII. 390 u. 590.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

2) Wenn es mit Salpetersäure von bestimmtem hohen Concentrationsgrade in Berührung gebracht wird;
3) Wenn es als Glied einer galvanischen Kette dergestellt auftritt, daß es als positiver Pol die Kette schließt d. h. nach dem negativen Pole in die Flüssigkeit eintaucht;
4) Wenn es mit einigen salpetersauren Salzen in Berührung kommt.

§. 3. Für diese Sätze will ich der Reihe nach die beweisenden Experimente mittheilen.

Versuche zu 1. Eisendrath oder Eisenfeilig bis zum Blauanlaufen also etwa bis 250° R. erhitzt, zeigt sich stets gegen eine Säure bis zu 1,30 specif. Gew. herab bei der gewöhnlichen Temperatur indifferent. Erhitzung des blauangelaufenen Eisens in Wasserstoff, wodurch die Oxydhülle reducirt wird, hebt diesen Zustand auf. — Temperatur und Concentrationsgrad der Säure, so wie Dicke der Oxydschicht sind für das Aufhören dieses Zustandes von Einfluß. — Ein blauangelaufener Drath wurde in einer Säure von 1,35 specif. Gew. bei einer Temperatur von 73° R. thätig, ein ebensolcher bei gewöhnlicher Temperatur in einer Säure von 1,28 specif. Gewicht, während ein bis zum Glühen erhitzter, mit einer schwarzen Oxydschicht bedeckter, noch indifferent sich verhielt. —

§ 4. Versuche zu 2. Wird blankes Eisen in eine vollkommene concentrirte Säure getaucht, so bleibt seine Oberfläche nicht nur in dieser vollkommenen ungeändert, sondern zeigt sich auch für Säuren bis 1,30 herab. [7])

Ebenso wie concentrirte Salpetersäure verhält sich salpetrichte Salpetersäure, und Gemische von reiner Salpetersäure mit Schwefelsäure, in welchem die Menge der Säuren zwischen $\frac{1}{5}$ und 5 Theile variiren können. —

§. 5. Wendet man Salpetersäure von geringerem specifischen Gewichte bis zu 1,36 herab an, so beobachtete ich, daß zwar auch durch einmaliges Eintauchen Passivität eintrete, daß jedoch diesem Zustande ein activer vorausgehe, der dem größern oder geringern Wassergehalte entsprechend länger oder kürzer anhält. — Das Eisen überzieht sich mit einer dunkeln Oxydschicht und es tritt eine geringe Gasentwickelung ein, die jedoch nach etwa einer Secunde mit der Auflösung des Oxyds endet, so daß das Metall blank und rein erscheint. — Ist die Säure noch wasserhaltiger, so kann zwar auch durch bloßes Eintauchen Passivität des Eisens bewirkt werden, doch ist der ihr vorhergehende Zustand der Activität intensiver und nur ein mehrfaches Eintauchen und Wiederherausnehmen kann zum Zwecke führen, wobei die Wirkung des mehrmaligen Herausnehmens nur darin besteht, daß die Flüssigkeit um den Drath geändert wird. — So bedarf ein Drath in einer Säure von 1,33 eines sechsmaligen Eintauchens, so bald er stets in den von dem Eisensalze gefärbten Theil der Säure, dagegen nur eines zwei- bis dreimaligen, wenn er in den ungefärbten Theil der Säure gebracht wird. Als Grenze der Wasserhaltigkeit der Säure zu diesem Verhalten beobachtete ich ein specifisches Gewicht von 1,33.

---

7) Es scheint fast als würde die Oberfläche des Eisens beim längern Eintauchen in concentrirte Säure blänker und reiner; doch beruht dieses nur auf eine Täuschung, indem nur das außerhalb der Säure befindliche Eisen durch die aufsteigenden Dünste erblindet.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

§. 6. Versuche zu 3. Wird Eisen mit einem Goldblättchen belegt oder durch Eintauchen in Platinchlorid platinirt oder mit einem dieser Metalle irgend wie metallisch verbunden [8]) und das so geschützte Ende zuerst in Salpetersäure bis 1,30 spev. Gew. herab eingetaucht, so ist nicht nur dieses, sondern auch der ganze Drath passiv, und das in der Säure eingetauchte Ende bleibt es auch, wenn es von jenem geschützten Ende getrennt wird. Schaltet man einen Galvanometer zwischen den Enden eines solchen Drathes ein, so zeigt dieses der herrschenden Theorie gemäß einen starken Strom an, in welchem das geschützte Ende als negativer, das passivirte aber als positiver Pol auftritt. — Dieser Strom hört jedoch bald auf und verschwindet nach Schönbein gänzlich. —

Wird Eisen dadurch, daß es in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd als positiver Pol einer Säule fungirt, innig mit braunem Bleihyperoxyd verbunden, so wirkt dieses, welches bekanntlich noch electronegativer als Platin ist, ebenfalls auf den ganzen Drath passivirend und selbst bei einer Säure von beliebiger Verdünnung. Eine gleiche Wirkung hat nach Schönbein das Silberhyperoxyd. [9])

Ebenso wie Platin, Gold und Bleihyperoxyd verhält sich auch das Eisenoxyduloxyd. Ein blauangelaufenes Drathende passivirt eine beliebig große Drathmenge und das Galvanometer zeigt denselben Strom an, wie bei Anwendung jener Metalle.

§. 7. Wird das Ende eines Drathes entweder durch Eintauchen in Säuren oder als positiver Pol eines Stroms passivirt und dann vor dem andern in die Säure gebracht, so wirkt es ebenfalls auf dieses passivirend; dieses ebenso auf ein drittes u. s. w.; dieses Verhalten jedoch ist an einen Concentrationsgrad der Säure entsprechend einem specifischen Gewichte bis nur 1,36 herab gebunden. —

Tritt Eisen so auf, daß es als Kathode einer Säule die Kette schließt d. h. nach der Anode in die Flüssigkeit eintritt, so ist es für auch noch so verdünnte Salpetersäure während der Dauer des Stroms passiv; behält diesen Zustand jedoch nur in einer Säure bis zum specifisch. Gewicht von 1,30 herab, wenn der Strom aufhört. — Der durch die Wasserzersetzung frei gewordene Sauerstoff entwickelt sich wie am Platin gasförmig. — Als Anode auftretend wird er stark angegriffen. —

Wendet man statt der Salpetersäure andere Flüssigkeiten, Säuren, Salzlösungen an, so ergeben Versuche [10]) folgende Resultate.

1) In jeder wässerigen Lösung einer Sauerstoffverbindung, welche für sich merklich chemisch auf Eisen wirkt, wird an diesem der Sauerstoff nur bei einer bestimmten Schließungsweise frei.

2) In jeder wässerigen Lösung einer nicht für sich auf das Eisen merklich wirkenden Sauerstoffverbindung (eines Alkali oder neutralen Salzes), entwickelt sich der Sauerstoff unabhängig von der Schließungsweise.

---

8) Zusammenschmelzen von 99 Theilen Eisen und einem Theile Platin giebt nach Schönbein ein gegen gewöhnliche Salpetersäure selbst bei hoher Temperatur indifferentes Metallgemisch. Pogg. Ann. Bd. 43. 17. —

9) Bd. 43. 92.

10) Schönbein. Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff. Basel 37. pag. 18.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

3) In jeder wässerigen Lösung einer binären nicht sauerstoffhaltigen Verbindung, deren negatives Element eine bedeutende chemische Verwandtschaft zu dem Eisen besitzt, entwickelt sich niemals der Sauerstoff an diesem.

Faraday [11]) und Andrews [12]) behaupten, daß Eisen als positiver Pol einer starken Batterie gelöst werde, was Schönbein leugnet und vielmehr die Spuren des in den Säuren gefundenen Eisens auf Rechnung der Oxydation durch die Dämpfe der Säure setzt. — Neuerdings hat Fremy gezeigt, daß Eisen als positiver Pol in alkalischen Lösungen sich durch den daran gehenden Sauerstoff des Wassers unter Wirkung des prädisponirenden Verwandtschaft des Alkali sich in Eisensäure verwandelt (FeO^3).

Daß pasivirtes Eisen mit Platin keinen Strom gebe, behauptet zwar Schönbein, doch beobachtete ich in allen Fällen der Passivirung stets einen deutlichen Strom vom Platin durch die Säure zum Eisen, indem ich durch den Gyrotrop den sehr schwachen Strom den Schwingungen der Nadel entsprach und umkehrte oder mit diesem a tempo schloß. — (Wurde aber Eisen, welches mehrmals glühend in Salpetersäure abgelöscht war, so daß es mit einer dicken Oxydschicht umgeben war, angewendet, so war die Richtung des Stroms entgegegengesetzt.)

§. 8. Tauchten zwei passivirte Eisendräthe in eine Säure von 1,3 spec. Gew. und wurden sie mit einem kleinen Zinkkupferplattenpaar so verbunden, daß der Strom von einem Drathe durch die Säure zum andern gehen mußte, so wurde der als negativer Pol fungirende Drath activ, kehrte der Gyrotrop die Richtung des Stroms um, so wurde das so lange passive Ende sogleich activ, das früher active dagegen in wenigen Secunden blank und entwickelte Sauerstoff.

Wurde bei derselben Anordnung der Strom durch einen gewöhnlichen Drath, als Kathede geschlossen, so wurde dieser passiv, der andere bis dahin passive sogleich activ.

§. 9. Versuche zu 4. Wird Eisen in die Lösungen in salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd oder Silberoxyd getaucht, so wird es gegen eine Säure bis 1,3 spec. Gew. herab passiv, selbst bei sehr großer Verdünnung dieser Salze; in welchem Falle nur das Eisen eine längere Zeit in der Lösung bleiben muß. — Wird das Eisen vorher in selbst mehrere tausendmale verdünnte Lösung einer Säure getaucht, so entsteht in jenen Salzlösungen sogleich eine starke Metallfällung, welche nicht mehr eine passivirende Eigenschaft besitzt.

Salpetersaures Eisenoxyd, bereitet durch Auflösung in der Wärme von Eisen in Salpetersäure von mittlerm Concentrationsgrade, welches eine rothbraune, durch Abdampfen syrupartige Flüssigkeit bildet, wirkt ebenfalls auf Eisen passivirend, doch ist eine gut polirte Oberfläche zum Gelingen des Versuches nöthig, indem eine nur wenig oder an einzelnen Stellen oxydirte Oberfläche vom Salze selbst angegriffen wird. Auch Schönbein [13]) bemerkte schon, daß eine glatte Oberfläche das Eintreten der Passivität begünstige. —

Salpetersaure Salze von Blei, Zink, Kupfer, Antimon wirkten nicht passivirend; ebensowenig auch Liquor Ammonii canstici, welches Berzelius, jedoch nicht nach eigenen Versuchen, anführt. [14])

---

11) Phil. Mag. IX. 62. — 12) Phil. Mag. XII. 305. Pogg. Ann. 45. 124.
13) Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff. Basel 37. p. 51. — 14) Jahresbericht XVII. p. 120.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

§. 10. Der Zustand der Passivität, dessen Erregung im Vorigen betrachtet worden, ist jedoch kein dauernder; er kann nicht nur willkührlich aufgehoben werden, sondern hört auch in gewissen Fällen von selbst auf. Es ist zunächst das Aufhören der Passivität des Eisens innerhalb der Säuren und getrennt von ihr, und im ersten Falle wieder zu beobachten, ob die Säure den zur Erregung der Passivität nöthigen Concentrationsgrad besitzt oder nicht, indem wenn dieses stattfindet, die Activirung natürlich nur eine momentane und oft nicht erkennbare, dagegen im andern Falle eine dauernde sein wird. —

Ein von der Säure entfernter Drath wird früher oder später oxydirt, je nachdem die Säure mehr oder weniger concentrirt war, indem jene aus der Atmosphäre Wasser anzieht bis die Säure einen solchen Grad der Verdünnung erreicht hat, daß sie das passive Eisen angreift.

Ein durch Combination mit Platin in einer Säure von 1,30 — 1,32 passivirter Drath wird fast im Augenblicke des Herausnehmens oxydirt, während ein in völlig concentrirte Säure getauchter mehrere Stunden blank bleibt.

In einer Säure, die nicht durch bloße Berührung Passivität hervorbringt, kann ein passiver Drath zunächst durch mechanische Einwirkungen activ werden, indem man ihn durch einen Schlag heftig erschüttert, ihn vibriren läßt oder ihn gegen die Wände des Gefäßes reibt, sodaß man durch dieses Verfahren zunächst zur Annahme einer Hülle geführt wird, welche in diesen Fällen zerstört wird. —

Es tritt ferner Activität ein, sobald man einen passiven Drath innerhalb und außerhalb der Säure mit einem in ihr activen Metalle in solche Berührung bringt, daß ein galvanischer Strom durch beide gehen kann; in diesem tritt dann das passive Ende als negativer Pol auf und wird activ. Auch wird Eisen als Kathode einer Säule activ, sobald sie die Anode unmittelbar berührt. —

---

§. 11. Nachdem so die Bedingungen des Eintretens und Aufhörens der Passivität des Eisens zusammengestellt sind, schließe ich hieran das Verhalten der andern Metalle zur Salpetersäure, welches jedoch keineswegs so mannigfach und dunkel, als das des Eisens erscheint.

Die vollkommen concentrirte Säure wirkt auf reines Zinn, Silber, Kupfer, Blei und Quecksilber nicht merkbar, doch zeigt der Galvanometer bei ihrer galvanischen Combination mit Platin oder Gold, welche beide stets unlösbar sich verhalten, einen Strom, nach welchem jene Metalle sich electropositiv verhalten. Wird die Säure wasserhaltiger, so wird auch eine Action allmählig sichtbar, am deutlichsten beim Kupfer wegen der grünen Farbe des sich bildenden Salzes. — Bei einer Verdünnung, entsprechend einem specivischen Gewichte von 1,42 tritt bereits heftige Thätigkeit ein. —

Käufliches Zink wurde selbst von concentrirter Säure heftig angegriffen. —

Ein andres Verhalten noch zeigt Wismuth nach Versuchen von Schönbein und Andrews (l. c.)

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Mit Platin combinirt in Salpetersäure von 1,4 getaucht, zeigt Wismuth zuerst starke Activität, die jedoch nach einiger Zeit aufhört, worauf das Metall blank wird und nur in geringer Thätigkeit, begleitet von einem die Oxydation anzeigenden Strome, bleibt, den es auch nach Entfernung des Platins behält. — Eintauchen dieses Metalls in salpetrichter Salpetersäure bewirkt dasselbe.

Nach Andrews sollen sich nur Kupfer und Zinn ebenso verhalten und mit Platin combinirt in einer Säure von 1,47 vollkommen passiv sich verhalten. Letztere Versuche wurden von mir mehrfach wiederholt, gaben aber stets das entgegengesetzte Resultat, so daß ich für meine Person die Wahrheit jener Behauptung anfechten muß.

Anzuführen ist noch folgender Versuch Schönbein's: Ein Staniolblättchen in Säure von 1,50 speciv. Gewicht getaucht, bleibt in diesem vollkommen blank, wird es herausgenommen, so tritt nach wenigen Secunden eine von einem Punkte ausgehende sich über das Ganze ausbreitende Oxydation ein, selbst wenn der Versuch in einer durch Chlorkalcium ausgetrockneten und zugleich sauerstofffreien Luft geschieht. — Es wurde unter der stark exantlirten Glocke einer Luftpumpe wiederholt und bestätigt gefunden. —

---

§. 12. Die Erklärung dieser im Vorhergehenden beschriebenen Erscheinungen ist, glaube ich, bis jetzt noch keinem Naturforscher, obwohl berühmte Männer in der Reihe derer, die eine solche versucht haben, vorkommen, gelungen, oder sie ist wenigstens nicht durchgeführt. Zum Theil lassen sich die Theorieen durch Experimente widerlegen, zum Theil sind sie so von allen bis jetzt bestehenden Annahmen entfernt, daß durch sie nichts gewonnen wird. So viel mir bekannt ist, haben wir bis jetzt Erklärungsversuche von Fischer[15]), Schönbein[16]), Berzelius[17]), Mousson[18]), Faraday[19]) und Andrews[20]), deren Inhalt ich kurz angeben werde.

§. 13. Fischer nimmt an, daß die chemische Affinität nicht nur wie gewöhnlich anziehend, sondern auch repulsivend wirken könne und bezeichnet die beiden Thätigkeitsformen durch den beliebten Ausdruck Polarität. — Solche Polarisation der chemischen Verwandtschaft wird durch galvanische Ströme hervorgebracht und das passive Verhalten des Eisens als Kathode eines Stroms beweiset eben die Umwandlung der Attraction in eine Repulsion, indem ein durch das Eisen gehender negativer Strom in ihm die anziehende, ein positiver die repulsive Thätigkeitsform errege. — Die Passivirung activen Eisens durch passives und umgekehrt die Activirung des passiven durch active Metalle (§. 7.) wird durch eine chemische Disposition des Eisens zur Fortsetzung und Erhaltung der Passivität oder Activität und endlich die Passivirung durch Eintauchen

---

15) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel. Heft 2.
16) Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff. Basel 37. p. 83.
17) Jahresbericht 87. p. 122.
18) Phil. Mag. VII. p. 350.
19) Phil. Mag. IX. 62.
20) Phil. Mag. XII. 305.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

in concentrirte Säure durch einen antidisponirenden, die Activität des Eisens bindenden Einflusse des Wassermangels, entgegengesetzt der prädisponirenden Verwandschaft, erklärt. —

Ob dieses nun aber wirklich eine Erklärung sei, fragt sich sehr. Es ist nur für etwas Dunkles ein noch Dunkleres, ein polares Auseinandertreten der chemischen Verwandtschaft, wofür sonst nicht das Geringste spricht, gesetzt und so für die Sache selbst nicht das Geringste gewonnen.

In dieselbe Kathegorie gehört auch die Ansicht Schönbeins, die er übrigens selbst garnicht als Theorie aufstellen will, daß das passive Eisen vollkommen seine Natur geändert habe und platinartig geworden sei, wofür selbst in der Farbe solches Eisen eine Aehnlichkeit mit Platin stattfinden soll, wobei auch eine Befestigung des passiven Zustandes des Eisens als etwas nicht unmögliches dargestellt wird.

Die dafür angeführten Gründe würden sich aber eben so gut in einer Vorrede zu einem Lehrbuche der Alchemie eignen, sie bewegen sich in dem weiten Gebiete der Möglichkeit und sind deshalb nicht zu widerlegen. —

An diese Theorie schließt sich wohl zunächst die von Berzelius an. Dieser nimmt eine vorübergehende Aenderung des electrischen Zustandes des Eisens an und erklärt diese aus dem Gesichtspunkte der Contacttheorie. Das positive Polende der electrischen Säule kann als ein electropositives Metall par Exellence betrachtet werden, mit dem das Eisen, wie jedes andre Metall electronegativ werden muß. Der Unterschied liegt bloß darin, daß das Eisen das Vermögen besitzt den neuen Zustand in einem höhern Grade zu behalten als andre Metalle. Als Parallele wird angeführt, daß, wenn ein galvanisches Plattenpaar umgekehrt in eine kräftige galvanische Säule gelegt wird, das negative Metall oxydirt werde, während das positive Sauerstoff entwickelt, was nach Marianini auch noch einige Zeit fortdauern soll, nachdem die Metalle aus der Säule entfernt sind. Diese Theorie, gebaut auf Versuche von Marianini, die in der gelehrten Welt nicht eben das vollkommenste Vertrauen genießen, (sie zu prüfen, war mir nicht möglich) erklärt nur das Passivwerden des Eisens als Kathode und läßt die ebenso unerklärlichen andern Bedingungen der Passivirung außer Beachtung. —

Ohne mich auch hier auf specielle Widerlegung einlassen zu können, frage ich nur, weshalb, wenn ein Metall z. B. Platin in Berührung mit dem positiven Pole negativ, ein gleiches also mit dem negativen Pole positiv wird, die electronegativen Bestandtheile der schließenden Flüssigkeit dann nicht zu dem letztern und die electropositiven zu dem, durch Berührung mit dem electropositiven Pole, negativen Metalle sich begeben? — Ich glaube die Contacttheorie verwirrt sich hier in ihren eignen Annahmen.

§. 14. Ich komme nun zur Theorie Mousson's, die mit der Faraday's das Gemeinschaftliche besitzt, daß sie die Passivation in einer das Eisen gegen die Wirkung der Säuren mechanisch schützenden Hülle suchen. — Mousson setzt diese schützende Hülle in eine Schicht salpetrichter Säure. Seine Behauptungen sind folgende: Die concentrirte salpetrichte Salpetersäure greift die meisten Metalle und unter diesen das Eisen nicht an. Dieses zieht aus dem Gemische von Salpetersäure und salpetrichter Säure vorzugsweise letztere vermöge einer capillaren Thätigkeit an. — Ebenso zieht auch das positive Metall einer geschlossenen Kette die in der schließenden Flüssigkeit enthaltene salpetrichte Säure an, während das negative Metall diese abstößt. —

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Bei dem Eintauchen des Eisens in concentrirte Säure desoxydirt dies die Säure und bildet salpetrichte Säure, die dann zur schützenden Hülle verwendet wird. Ueberschreitet der Wassergehalt eine gewisse Grenze, so hört die schützende Wirkung der salpetrichten Säure auf, indem sie sich durch den Sauerstoff des Wassers in Salpetersäure umwandelt. Gegen diese Hypothese sprechen außer der Unwahrscheinlichkeit einer capillaren Thätigkeit des Eisens und der Repulsion und Attraction der Pole einer Säule gegen eine bestimmte einzelne Säure manche Thatsachen. Wird zum Beispiel ein Drath passivirt, dann das andre Ende in dieselbe Säure eingeführt, so weiset das Galvanometer einen Strom nach, in welchem jenes erste Ende den positiven Pol bildet, also die salpetrichte Säure abstoßen und activ werden soll, was jedoch nicht geschieht. — Ferner bleibt diese Theorie mir die Erklärung der Passivität eines Drathes als Kathode in einer Kali- oder Salzlösung, in der keine Spur von salpetrichten Säuren vorhanden ist, gänzlich schuldig. —

Faraday sprach seine Meinung zu einer Zeit als erst der kleinste Theil der Schönbeinschen Versuche bekannt war, dahin aus, daß die Passivirung des Eisens in einer dünnen Schicht eines unter passenden Umständen sich bildenden Oxydes bestehe, welches in einer Säure bis zu einer gewissen Wasserhaltigkeit herab unlöslich ist. — Doch nahm er selbige nach folgendem Einwurfe Schönbeins zurück: Wird ein Eisendrath durch galvanische Combination mit Platin passivirt, so tritt diese Passivation dieser Theorie noch dadurch ein, daß durch Zersetzung des Wassers am Platin Wasserstoff, am Eisen Sauerstoff entwickelt wird, welcher zur Oxydation des Eisens verwendet wird. — Combinirt man nun diesen Drath mit einem gewöhnlichen, so wird ebenfalls Wasserzersetzung eintreten und der frei werdende Sauerstoff den gewöhnlichen Drath passiviren; an dem als negativer Pol fungirendem Drathe aber wird Wasserstoff frei werden, der das Aequivalent des Sauerstoffs ist, welcher die Passivation dieses Drathes bedingte. — Es wird daher eine Desoxydation und Activirung des Drathes stattfinden müssen, was jedoch nicht geschieht.

§. 15. Trotz dieser Erfahrung schließt sich mein Erklärungsversuch direct an die Meinung Faradays an. —

Schon ehe ich jene Theorie kannte, wurde ich durch mehrere Versuche auf sie geführt, namentlich durch die in §. 10. angeführten, zumal da wir in dem Verhalten des Eisenoxydulxoyd ein unleugbares Beispiel des Schutzes durch eine Oxydhülle besitzen. — Folgender Versuch beweiset übrigens, wie ich glaube, die Richtigkeit dieser Annahme. Wird in eine Säure von mehr als 1,39 speciv. Gew. ein passiver Drath mit einem activen Metalle berührt, so entsteht während der Dauer der Berührung Activität, die sich durch Ueberziehen mit einer dunklern Oxydschicht und Gasentwickelung anzeigt. — Entfernt man den activen Drath, so tritt wieder Passivität ein. Bringt man nun während dieses Ueberganges einen Platindrath in die Flüssigkeit und verbindet ihn durch das Galvanometer mit dem passivwerdenden Eisen, so zeigt jenes einen starken Strom an, entsprechend einer Oxydation des Eisens, während, wenn man die Passivation etwa der metallisch reinen Oberfläche zuschreiben wollte, eine Desoxydation stattfinden müßte, die dann am Galvanometer den entgegengesetzten Strom bedingen würde. —

Ich glaube ferner direct von der Richtigkeit dieser Meinung durch folgenden Versuch mich überzeugt halten zu dürfen: Ein Gran rostfreier Eisenfeile wurden mit concentrirter Säure von

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

1,4 specif. Gew. befeuchtet und auf einem Filtrum schnell mit vielem Wasser abgespült (die abfließende Flüssigkeit zeigte bei ganz rostfreiem Eisen keine Reaction mit Galläpfeltinktur und Cyanverbindungen). Das Filtrum wurde in einen Gasentbindungsapparat mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und das Volumen des entwickelten Wasserstoffgases gemessen und dann mit dem gleichzeitig von derselben Quantität, nicht mit Salpetersäure befeuchteten, sonst aber in vollkommen gleichen Bedingungen behandelten Eisenfeilig erhaltenen Volumen verglichen. —

In 3 verschiedenen Versuchen ergab sich stets ein entschiedener, wenn auch geringer Ueberschuß im letzten Falle.

	Gasvolumina in Cubikzollen	
	im ersten Falle	im letzten Falle.
	1,048	1,057
	1,047	1,066
	1,039	1,063
Im Mittel:	1,045	1,062

Die Rechnung ergiebt für das Gas ein specifisches Gewicht von 0,095, welches im Allgemeinen mit der Erfahrung bei aus Eisen entwickelten, also unreinen Wasserstoffe gut übereinstimmt. — Die Differenz der Wasserstoffvolumina entspricht einem Gewicht von 0,0048 Gran Sauerstoff, doch ist da die Dicke der schützenden Schicht unbestimmbar, hieraus nichts über ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Die Versuche in §. 6. und §. 7. zeigen sicher, daß bei Passivirung des Eisens durch Combination mit den electronegativen Metallen, Eisenoxyd ꝛc. ein galvanischer Prozeß stattfindet. Die Quelle der Oxydschicht liegt hier in dem durch die Wasserzersetzung frei werdenden Sauerstoff. Dieser muß jedoch bei geringer galvanischer Action an dem Eisenoxyde auftreten können, ehe dieses für sich eine Wasserstoffzersetzung hervorzurufen im Stande ist. Nur bei intensiverer Zersetzung durch eine Kette oder Säule vermag der sich entwickelnde Sauerstoff auch ein bereits in Activität befindliches Eisen zu passiviren. —

Ueber die Bildung der Oxydschicht beim Eintauchen in concentrirte Säure ist meine Meinung folgende. Die geringe Verwandtschaft der beiden stark electronegativen Elemente der Salpetersäure kann leicht gelöst werden. Die weniger positiven Metalle zerlegen behufs der Oxydation die Säure selbst; die mehr positiven, Eisen, Zink u. s. w., welche unter der prädisponirenden Verwandtschaft von Säuren das Wasser zersetzen, nehmen auch bei der Salpetersäure den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff aus dem zersetzten Wasser. Die Educte des Lösungsprocesses, Wasserstoff und sich an der Luft höher oxydirendes Stickstoffoxydgas, sind ihrem Quantitätsverhältniß nach abhängig von dem Concentrationsgrade der Säure und das Erscheinen des letztern setzt keine directe Zerlegung der Säure vermöge des Eisens voraus, sondern ist, analog der secundären Zerlegung der Säuren zwischen den Polen der Säule durch Desoxydation vermittelst des mehr oder minder stark entwickelten Wasserstoffs erklärbar. Das Wasser nun wird in den höhern Concentrationsgraden der Säure, welche bekanntlich mehrere Hydrate mit deter-

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

minirten Eigenschaften liefert, mit einer Kraft festgehalten, welche größer ist, als die zwischen Sauerstoff und Eisen stattfindende Verwandschaft, während z. B. beim Zinke, welches auch in concentrirter Säure löslich ist, diese letztere Kraft überwiegt. Die Zersetzung der Säure selbst durch das Eisen aber wird durch die erste Spur des sich bildenden salpetersauren Eisenoxyds verhindert, durch dessen Zersetzung (nach §. 9.) das Metall sich mit einer Oxydhülle überzieht. — Daß aber diese Oxydschicht auch in verdünnterer Säure ihre schützende Kraft behält, steht im Einklange mit der allgemeinen Erfahrung, daß Oxydation den Grad der Electro-Negativität steigert, also die Verwandtschaft zum Sauerstoff verringert. —

Zum Schlusse bemerke ich in Bezug auf das gegen Faradays Ansicht aufgestellte Experiment, daß es an einem Concentrationsgrad von 1,36 spec. Gew. gebunden ist, bei welchem, nach den in §. 5. mitgetheilten Versuchen noch einmaliges Eintauchen Passivirung erzeugt. Tritt nun wirklich vermöge des zu dem als Kathode auftretenden Ende wandernden Sauerstoffs Reduction des schützenden Oxydes ein, so wird doch die dadurch vollkommen rein gelegte Oberfläche aus der umgebenden Säure, durch Zersetzung dieser, eine neue Hülle sich bilden. —

Dr. H. Albrecht.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf