

Karl Riemerschmied, München (durch Clemens Zimmermann und F. Emil Fischer;

Dr. A. Bornträger, Friedrichsfeld in Baden (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);

Fr. Schauff, Marburg, } (durch R. Zincke und
Apotheker Jung, Kirchhain, } H. Wichelhaus).

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

266. E. Ramann: Die Passivität des Eisens.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ursache der Passivität des Eisens wird von den meisten Chemikern auf Abscheidung von unlöslichen Salzen oder auf Bildung von Eisenoxyden zurückgeführt; nur wenige nehmen eine spezifische Veränderung des Eisens an. In neuester Zeit ist von L. Varenne eine Hypothese zur Erklärung der Passivität aufgestellt, nach welcher eine Schicht adhärender salpetriger Säure den schützenden Ueberzug bildet.¹⁾ Dieselbe Hypothese wurde bereits vor fünfzig Jahren von Mousson aufgestellt und in deutscher und französischer Sprache veröffentlicht²⁾; die vollständige Haltlosigkeit der Hypothese wurde durch Schönbein und Beetz³⁾ nachgewiesen, so dass eine neue Widerlegung mindestens überflüssig wäre.

Im Folgenden theile ich die Endresultate einer grösseren Reihe von Versuchen mit, welche ich über diesen Gegenstand anstellte.

Die Ursache der Passivität des Eisens ist stets ein Ueberzug von Eisenoxyduloxyd.

Derselbe kann auf verschiedene Weise entstehen:

1. Durch Erhitzen des Eisens bei Luftzutritt.

2. Durch Oxydation in Folge galvanischer Ströme.

Wird Eisen als positive Elektrode eines galvanischen Elementes in sauerstoffhaltigen, nicht reducirenden Flüssigkeiten benutzt, so wird es passiv.

¹⁾ Compt. rend. 79, p. 783.

²⁾ Pogg. Ann. 39, p. 330; Bibl. univers. de Genève 1836.

³⁾ Pogg. Ann. 39, 342; 67, 286 und 365.

Mässig verdünnte Salpetersäure macht Eisen, welches in Berührung mit stark elektronegativen Körpern (Gold, Platin, Kohle, passives Eisen) ist, passiv. Die Ursache ist stets die Bildung einer galvanischen Kette, es scheidet sich Sauerstoff am Eisen ab, welcher die Oxydation desselben veranlasst.

Die „Pulsationen“ werden bedingt durch galvanische Ströme im Eisen und sind durch Aufhebung der Passivität an einem Theile des Eisens entstanden. Das aktive und passive Eisen bildet eine galvanische Kette (Eisenoxyduloxyd ist stark elektronegativ) und wird dadurch die abwechselnde Oxydation und Reduktion erzeugt, deren Spiel als „Pulsationen“ bezeichnet wird. Die Nadeln eines eingeschalteten Galvanometers springt dem entsprechend bei jeder Pulsation um.

3. Durch chemische Umsetzungen.

Die von mir genauer untersuchten Flüssigkeiten, welche Eisen passiv machen, sind: Salpetersäure, ammoniakalische salpetersaure Silberlösung, Lösungen des salpetersauren Silbers, salpetersauren Ammons und der salpetersauren Oxyde, (Oxydul und Oxyd) des Eisens. Andere Flüssigkeiten, welche noch die Passivität des Eisens erzeugen können, sind die Lösungen der Nitrate von Aluminium, Nickel, Kobalt u. s. w.

Gepulvertes Eisen unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln mit concentrirter Salpetersäure, salpetersaurer Silberlösung und ammoniakalischer Silberlösung behandelt, im Kohlensäurestrome getrocknet, zeigt beim Glühen im Wasserstoffstrome einen nicht uerheblichen Sauerstoffgehalt. Kommt Eisen mit concentrirter Salpetersäure in Berührung, so findet vor Eintritt der Passivität stets eine chemische Einwirkung und Lösung von Eisen statt.

Die Einwirkung der verschiedenen Salze lassen sich auf folgende Umsetzungen zurückführen:

I. Ferrinitratlösung in Berührung mit metallischem Eisen giebt Ferronitrat

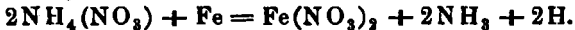


II. Die Lösung von Ferronitrat in Berührung mit metallischem Eisen giebt Eisenoxydulhydrat und salpetersaures Ammon. Nahezu die Hälfte des verwendeten Stickstoffes ist in der rückständigen Flüssigkeit als Ammon vorhanden. Wendet man einen genügenden Ueberschuss von metallischem Eisen an, so kann man alles in der Lösung befindliche Eisen ausfällen. Das Eisenoxydulhydrat zeigt Neigung sich an den Wänden der verwendeten Glasgefässe als spiegelnder Ueberzug abzusetzen. Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher, rascher bei höherer Temperatur.

Es lässt sich folgende Zersetzungsformel aufstellen (um die Formel zu vereinfachen ist das Hydratwasser ausgelassen):

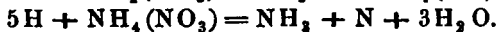
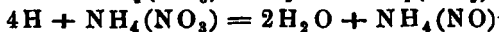
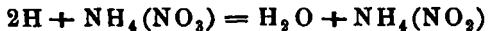


III. Ammoniumnitritlösung mit metallischem Eisen giebt salpetersaures Eisenoxydul, während Ammoniak frei entweicht.



Der Wasserstoff tritt nicht frei auf, sondern wird zur Reduktion eines Theiles des salpetersauren Ammons verwendet. Die Reduktion ist zum Theil vollständig und der Stickstoff wird elementar abgeschieden. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, bei welcher dieselbe erfolgt, findet man die verschiedenen Reduktionsprodukte in der rückständigen Flüssigkeit. Von Interesse ist die dabei stattfindende Bildung von Nitrosylammonium. Unterbricht man die Einwirkung rechtzeitig und versetzt die rückständige Flüssigkeit mit Silberlösung, so scheidet sich ein gelbweisser Niederschlag ab, der den Silbergehalt des Nitrosylsilbers (AgNO) hat.

Die Reduktion des Ammoniumnitrats kann man durch folgende Formeln darstellen:



Alle diese Umsetzungen verlaufen meist gleichzeitig, es scheinen aber je nach der Menge der einzelnen Bestandtheile bestimmte Reaktionen vorwiegend einzutreten, so die Bildung von Ammoniak und Ferronitrat, wenn man Eisen auf Ammoniumnitrat, und von salpetersaurem Ammon, wenn man Eisen auf Ferronitrat einwirken lässt.

Als Ursache der Passivität hat sich immer eine Abscheidung von Eisenoxyduloxyd ergeben, es ist dies ein Körper, der schwer in concentrirter, leichter in verdünnter Salpetersäure löslich ist.

Aus diesen Beobachtungen erklären sich viele der Thatsachen, welche die Passivitätserscheinungen des Eisens so fremdartig machten. So z. B. die Thatsache, dass sich Eisen in Berührung mit Platin in mässig verdünnter Salpetersäure allmählig und namentlich ohne merkbare Gasentwicklung löst. Es ist dies eine Folge von zwei Processen, die neben einander verlaufen, indem Eisenoxyduloxyd gebildet und gleichzeitig gelöst wird.

Die Passivitätserscheinungen des Nickels, Kobalts, vielleicht auch die des Aluminiums lassen sich voraussichtlich auf verwandte Umsetzungen zurückführen.

Lässt man pulverförmiges Kobalt auf Lösung von Kobaltnitrat einwirken, so scheidet sich ein dunkel gefärbter Niederschlag ab, beim Erwärmen entweichen grosse Mengen von Ammoniak, während der abgeschiedene Körper eine hellrothe Farbe annimmt.

Nickelnitratlösung mit metallischem Nickel zeigt weniger starke Einwirkung, es scheidet sich dabei ein gelbliches Pulver ab. Eisen wirkt jedoch energisch auf die Lösungen von Kobalt und Nickelnitrat, die Umsetzungen scheinen sehr mannigfache zu sein.

Es ist die Absicht des Verfassers, die Einwirkung der Metalle auf salpetersaure Salze einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Die zu den vorstehenden Mittheilungen gehörenden Zahlenangaben und Analysen werden später ausführlich zur Veröffentlichung gelangen.

Eberswalde, Mai 1881.

267. E. Ramann: Zersetzbarkeit des Wassers durch metallisches Eisen.

(Eingegangen am 13. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Hall und Guibourt (Gmelin-Kraut III, 300) zeigten, dass Wasser bei wenig erhöhter Temperatur durch Eisen zersetzt wird. Benutzt man fein gepulvertes, durch Wasserstoff reducirtes Eisen, so findet die Zersetzung bei Siedetemperatur ziemlich rasch statt. Zehn Gramme Eisen gaben so in weniger als einer Stunde annähernd 12 ccm Wasserstoffgas. Kocht man Eisen tagelang mit Wasser, so sind die Wände des benutzten Glasgefäßes stark angegriffen. Zur Zeit war es noch nicht möglich die dabei auftretende Reaktion zu verfolgen und namentlich festzustellen, ob dem Angriff der Glaswandungen eine chemische oder nur eine, durch Bewegung der Eisentheilchen vermittelte mechanische Wirkung zu Grunde liegt.

Eisnamalgam.

Cailletet (Jahresh. 1857, 249) und Casamajor (Jahrb. 1876, 281) zeigten, dass Eisen sich amalgamirt, wenn gleichzeitig Gelegenheit zur Bildung von nascerendem Wasserstoff gegeben ist. Um diese Reaktion zu zeigen, bringt man am besten pulverförmiges Eisen mit Natriumamalgam, welches von Wasser bedeckt ist, zusammen. Es findet eine sehr starke Wasserstoffentwicklung statt und das Eisen wird in erheblichen Mengen von dem Quecksilber aufgenommen. Erhitzt man dagegen trocknes Natriumamalgam mit Eisenpulver, so findet eine Einwirkung nicht statt. Das Natriumamalgam vermag dabei alle Oxyde des Eisens zu reduciren, selbst krystallisirtes Eisenoxyd wird merklich angegriffen.

Das gebildete Eisnamalgam zeigt alle von Joule angegebenen Eigenschaften (vergl. Gmelin-Kraut III, 888); es zersetzt sich beim