

573. W. Manchot: Über die Einwirkung von Ozon auf Metalle und die Ursache der Passivität.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1909; mitget. in der Sitzung v. Hrn. R. J. Meyer.)

Im Folgenden sollen in Anknüpfung an die frühere Mitteilung¹⁾ einige weitere Beobachtungen über die Einwirkung des Ozons auf Metalle und die Beziehungen dieser Beobachtungen zum Problem der Passivität besprochen werden, für dessen Beurteilung sie einen experimentell neuen Gesichtspunkt enthalten.

In der früheren Mitteilung war gezeigt worden, daß für die Reaktion zwischen Ozon und Silber bei 240° ein Optimum existiert, daß aber andererseits auch ohne Erwärmen sofortige Reaktion eintritt, wenn auf die Silberfläche Metalloxyde, unter anderem Silberoxyd selbst mechanisch aufgetragen werden, oder wenn durch chemische Behandlung Silberoxyd auf ihr erzeugt wird. In letzterer Hinsicht ist zunächst hinzuzufügen, daß das Silber die Reaktionsfähigkeit auch durch anodische Oxydation, z. B. in Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure erhält, wobei man alle möglichen Abstufungen von gar nicht sichtbarer, gleichwohl aber wirksamer Oxydschicht bis zu deutlich schwarzem Anflug erzeugen kann. Kombiniert man eine solche mit unsichtbar feiner Oxydhaut überzogene, d. h. mit Ozon reagierende Silberplatte, die als Anode gearbeitet hat oder eine in Salpetersäure getauchte, nach sorgfältigem Abspülen mit reinem, nicht mit Ozon reagierendem Silber, so wird sie zufolge der Prüfung mit dem Elektrometer positiv, also »edler«, so daß man von »passivem Silber« sprechen könnte.

Ozon kann somit zum Nachweis ganz geringer Spuren von Oxyd auf der Metalloberfläche dienen.

Hierfür noch ein Beispiel: Ein Silberblech, welches in einem Verbrennungsrohre unter Überleiten von Luft oder Sauerstoff 10 Minuten lang auf 400—500° erhitzt worden war, reagierte nach dem Erkalten überall gleichmäßig mit Ozon. Mit der analytischen Wage war an einem solcher Silberblech keine Gewichtszunahme zu erkennen.

Reibt man ein solches Silberblech mit reiner Watte kräftig ab, so verschwindet die Reaktionsfähigkeit völlig. Diese ist ebenfalls verschwunden, wenn man das Silber heiß in Wasser wirft oder nach dem Erkalten mit Wasser abspült und dann mit Watte gehörig nachreibt. Die Schnelligkeit des Abkühlens ist hierbei belanglos; denn wird ein bis zur Rotglut erhitzter Silbertiegel durch Eintauchen der

¹⁾ Manchot und Kampschulte, diese Berichte 40, 2891 [1907].

äußeren Oberfläche in kaltes Wasser abgekühlt, so reagiert das Innere des Tiegels in kaltem Zustande gleichmäßig und stark mit Ozon. Andererseits erkennt man, daß die Reaktionsfähigkeit in der Kälte um so vollständiger verschwunden ist, je energischer man das Abreiben ausgeführt hat; am sichersten verschwindet sie durch Abreiben mit Seesand.

Diese Versuche zeigen also, daß Silber sich beim Erhitzen an der Luft oxydiert.

Zwecks Ermittlung der Temperatur, bei welcher diese Oxydation merklich wird, wurde in folgender Weise verfahren. Ein Silberrohr wurde, wie früher beschrieben, unter Ausschluß der Flammengase auf verschiedene Temperaturen erhitzt, rasch abgekühlt und dann in der Kälte Ozon darauf geleitet. Bei fünfminutenlangem Erhitzen auf 340° , 302° und 265° reagierte das Silberrohr kalt mit 0.8-prozentigem Ozon sofort. Wurde nur auf 200° erhitzt, so bemerkte man eine deutliche Abnahme des Reaktionsvermögens. Auch auf 218° in Luft oder Sauerstoff erhitztes Silber reagierte nach 5 Minuten langem Erhitzen, selbst mit 3.5-proz. Ozon in der Kälte nicht sofort. Erst nach ein-stündigem Erhitzen auf diese Temperatur im Sauerstoffstrom war das Reaktionsvermögen als augenblickliches, aber nicht sehr starkes erkennbar. Die Wirkung war in diesem Falle als schwächer auch daran kenntlich, daß sie sich mit 0.8-prozentigem Ozon nicht erreichen ließ. Bei 132° endlich konnte nach dreistündigem Erhitzen im Sauerstoffstrom mit ca. $3\frac{1}{2}$ -prozentigem Ozon eine momentane Wirkung nicht mehr erzielt werden, wohl aber war nach einigen Sekunden eine solche sehr deutlich bemerkbar. Bei einem so lange dauernden Versuch ist allerdings eine zufällige Verunreinigung der Silberfläche durch irgend welche fremden Metalloxyde, gegen die sie ja sehr empfindlich ist, eher möglich.

Man muß hieraus schließen, daß Silber sich an der Luft bereits bei etwa 200° mit einer sehr feinen Oxydschicht überzieht. Diese Oxydation wird beim Heruntergehen unter 200° — wie zu erwarten nicht plötzlich, sondern allmählich — unmerklich.

Es liegt nahe, diese Beobachtungen in Beziehung zu bringen mit der Frage nach der Ursache der Passivität.

Über die Passivität der Metalle ist in den letzten Jahren eine große Reihe von Abhandlungen erschienen. Während man früher eine oberflächliche Oxydation der Metalle als die wahrscheinlichste Ursache der Passivität betrachtete, war man in neuerer Zeit, insbesondere durch die Beobachtungen von Hittorf über die verschiedenen Zustände des Chroms, hiervon wieder mehr abgekommen, und es sind, namentlich von Finkelstein, Fredenhagen und Sackur andere

Erklärungen versucht worden. Andere Forscher, wie Haber, Ruer u. a. haben sich jedoch wieder zugunsten der Oxydtheorie geäußert und sie als mit den elektrochemischen Beobachtungen am besten übereinstimmend bezeichnet.

Stimmt man der letzteren Auffassung zu, so bleiben, soviel ich aus der bisherigen Debatte ersehen kann, gegen die Oxydtheorie zurzeit immer noch zwei erhebliche Einwände bestehen, die man so formulieren kann:

1. Die Annahme einer Oxydschicht bleibt immer eine Hypothese, insofern ein Metall passive Eigenschaften besitzen kann, ohne daß man die geringsten Veränderungen seiner metallischen Oberfläche wahrzunehmen vermag.

2. Die Annahme einer oberflächlichen Oxydation der passiven Metalle vermag nicht zu erklären, wie es zugeht, daß sich der passive Zustand mit der Zeit allmählich von selbst verliert.

Im Sinne des ersten Einwandes führen Müller und Königsberger¹⁾ ihre Versuche an, nach denen das Reflexionsvermögen von Eisenspiegeln nach dem Passivmachen sich noch nicht um 0.2 % vermindert hatte.

Meine vorstehenden Beobachtungen zeigen nun, daß diesem Argument keinerlei Beweiskraft gegen die Oxydschicht innewohnt, denn die mit Ozon nachweisbare Oxydschicht auf einer Silberfläche kann, wenn sie in der beschriebenen Weise, z. B. durch Erhitzen an der Luft erzeugt wurde, so dünn sein, daß auf der Metallfläche, selbst wenn sie poliert war, nicht die geringste Veränderung sichtbar und, daß mit der analytischen Wage nicht die geringste Gewichtszunahme zu erkennen ist, und eben nur durch die Ozonreaktion die Oxydhaut angezeigt wird. Diese nicht sichtbaren Oxydschichten sind aber von den gerade eben noch sichtbaren und den deutlich sichtbaren nur graduell verschieden, wie man auch andererseits die wirksame Oxydhaut durch mechanisches Aufreiben von Silberoxyd unter Anwendung so geringer Mengen erzeugen kann, daß auf der Fläche Sichtbares kaum oder gar nicht zurückbleibt.

Der zweite oben genannte Einwand ist u. a. von Hittorf²⁾ erhoben worden, welcher betont, die Passivität könne nicht durch oberflächliche Oxydation verursacht sein, denn ein Oxyd, wenn einmal gebildet, könne nicht von selbst verschwinden, da in den Fällen, um die es sich handelt, unmöglich flüchtige Metalloxyde entstehen können.

Auch dieser Einwand wird durch meine Beobachtungen am Silber beseitigt, denn die Reaktionsfähigkeit des kalten Silbers gegen

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 659 [1907].

²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **34**, 390 [1900].

Ozon verliert sich allmählich beim ruhigen Liegen von selbst, sowohl bei erhitztem, wie bei mit Säuren angeätztem oder anodisch oxydiertem Silber. Schon nach einigen Stunden hat das Vermögen des Silbers, in der Kälte zu reagieren, stark abgenommen, und über Nacht oder nach einigen Tagen ist es ganz oder fast ganz verschwunden, d. h. wenn es vorher von Ozon sofort geschwärzt wurde, bleibt es jetzt gegenüber ebenso starkem Ozon eine sehr viel längere Zeit blank und unverändert.

Wie ist nun dieses Nachlassen des Reaktionsvermögens, dieses scheinbare Verschwinden der Oxydschicht zu verstehen?

Den Schlüssel für die Erklärung bietet meines Erachtens das Verhalten mechanisch aufgetragener Metalloxyde, denn auch hier verliert sich das Reaktionsvermögen allmählich von selbst. Man darf hieraus schließen, daß sich der Kontakt des Oxydes mit dem Metall allmählich lockert, denn es läßt sich die schon verloren gegangene Reaktionsfähigkeit einer mit Metalloxyd eingeriebenen Fläche wieder regenerieren, wenn man unter starkem Druck aufs neue reibt, und überhaupt tritt die Reaktion um so prompter ein, je energischer der Druck ist, mit dem man das Oxyd aufträgt.

Eine weitere Stütze für diese Erklärung bietet das Verhalten des Quecksilbers. An diesem beobachtet man, daß unter der Einwirkung von Ozon bei Zimmertemperatur die Oberfläche wie geronnen aussieht, wobei jeder einzelne Tropfen seine natürliche Form verliert und an der Glaswand hängen bleibt. Nach der Entfernung des Ozons nehmen die einzelnen Tropfen bald wieder ihre normale Gestalt an und bekommen bis auf einen geringen Rest ihre blanke Oberfläche zurück. Die Erscheinung beruht offenbar darauf, daß sich auf der Oberfläche eine feine Haut von Quecksilberoxyd bildet — schon bei 55° bemerkt man deutlich dessen Farbe¹⁾ —, welche aber bald den Kontakt mit dem flüssigen Metall stellenweise verliert und zerreißt, wie man auch direkt sieht — wodurch dann die deformierenden Spannungen verschwinden. In Übereinstimmung damit steht, daß es beim Quecksilber trotz seines sonst sehr ähnlichen Verhaltens gegen Ozon nicht gelingt, wie beim Silber durch mechanisches Auftragen von Metalloxyden die Ozonreaktion zu beschleunigen, ohne Zweifel deshalb, weil es unmöglich ist, auf mechanischem Wege genügenden Kontakt zwischen dem nachgebenden flüssigen Metall und dem aufzutragenden Oxyd zu erzielen.

Geht man nun zu anderen Metallen über, so muß man sich vor allem vergegenwärtigen, daß beim Silber und auch noch beim Quecksilber die Verhältnisse ganz besonders günstig liegen, indem hier der

¹⁾ vgl. Manchot und Kampschulte a. a. O.

Unterschied der Geschwindigkeiten von Sauerstoff- und Ozonreaktion bei den in Betracht kommenden Temperaturen ein sehr großer ist. Ferner sind beim Silber die Färbungen auf dem schönen, weißen Grund des Metalls außerordentlich gut zu erkennen.

Die folgenden Versuche, deren Ausführung ähnlich wie beim Silber war, zeigen dies näher.

Bei Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink liegen die Temperaturen, wo Luft und Ozon deutlich wirken, so eng bei einander, daß mehr wie eine etwas energisere Wirkung des Ozons nicht zu erkennen ist. Geschmolzenes Zinn zeigte bei ca. 500° mit 1-proz. Ozon eine ähnliche Erscheinung wie Quecksilber bei Zimmertemperatur. Der blanke Metallspiegel wird sofort matt und sieht wie geronnen aus. Nickel wurde bei 240° weder im Sauerstoff-, noch im Ozonstrom (1.8 proz.) innerhalb einer für den Vergleich in Betracht kommenden Zeit verändert. Bei 300° war nach 5 Minuten eine schwache, doch deutliche Gelbfärbung des Metalls zu erkennen, ebenso bei 340°. Bei 415° trat mit Ozon schon nach 1 Minute deutliche goldgelbe Färbung auf, während Sauerstoff in 5 Minuten die Metallfläche noch nicht veränderte. Bei etwas höherer Temperatur wurde die Beobachtung jedoch durch die zunehmende Wirkung des Sauerstoffs verwischt.

Am ähnlichsten in seinem Verhalten gegen Ozon ist dem Silber nächst dem Quecksilber das Blei. Bei 100° erhielt man mit 1-proz. Ozon die ersten Spuren einer Reaktion, bei 132° jedoch, wo Sauerstoff allein in 5 Minuten noch keine Wirkung hervorbrachte, erhielt man innerhalb 1 Minute eine ziemlich starke, goldgelbe Färbung, die durch braun hindurch nach ungefähr 5 Minuten stahlblau wurde. Ging man mit der Temperatur weiter hinauf, so wurde die Einwirkung des Ozons immer intensiver und schneller. Die auftretenden Farben sind denen beim Silber ähnlich, Bei 180° beginnt auch der Sauerstoff mit dem Blei zu reagieren, nach 5 Minuten entstand ein gelber Fleck von etwa gleicher Stärke wie bei 100° mit Ozon. Ozon wirkt bei dieser Temperatur aber äußerst intensiv. In einer halben Minute ist die angegriffene Stelle bereits sehr stark stahlblau gefärbt. Die Wirkung des Sauerstoffs hat sich bei 197° noch nicht merklich verstärkt, wiederum aber die des Ozons, welches bei dieser Temperatur schon in 5 Sekunden das Metall stahlblau färbt. Hier beginnen, ähnlich wie beim Silber, die Farben bei längerem Verweilen auf dieser Temperatur zu verblassen. Gegen 227° färbt 1-proz. Ozon das Blei momentan stahlblau. Die Reaktion bei dieser Temperatur erinnert sehr an die Einwirkung von Ozon auf Silber bei 240°, doch färbt sich, was mit schwächerem Ozon deutlicher wird, das Blei viel langsamer. Mit zunehmender Temperatur steigert sich die Wirkung des Sauerstoffs beträchtlich. Das Blei nimmt bei 315°, also wenig vor seinem Schmelzpunkt, sehr schnell eine blaugraue

Farbe an und die entstehende Oxydschicht beeinträchtigt die Wirkung des Ozons sehr. Die mit Ozon auftretenden Färbungen sind jetzt von schmutzig blau-brauner Farbe und scheinen auch weniger stark zu sein. Doch wurde auf geschmolzenem Blei von 335—385° noch Zunahme der Ozonwirkung konstatiert, wenn die schützende Oxydschicht rasch entfernt wurde. Wegen der zunehmenden Sauerstoffwirkung war es auch hier unmöglich, zu erkennen, ob bei weiterer Temperaturerhöhung die Ozonwirkung wieder abnimmt, ob also beim Blei, wie bei Silber und Quecksilber, ein Optimum der Reaktion mit Ozon besteht.

Von besonderem Interesse erschien endlich die Frage, ob sich bei denjenigen Metallen, welche am meisten auf Passivität untersucht wurden, nämlich Blei und namentlich Eisen mittels der Ozon-Reaktion eine Oxydschicht feststellen läßt, wenn sie einer passivierenden Behandlung unterworfen wurden. Die Versuche haben diese Frage bejah.

Erhitzt man Blei in konzentrierter Salpetersäure bis zur beginnenden Stickoxydentwicklung und spült danach mit Wasser ab, so reagiert es mit 3—4-proz. Ozon nach ungefähr 10 Sekunden unter Bildung eines deutlichen gelben Fleckens. Diese Reaktion tritt sowohl in feuchtem Zustande ein, als auch, wenn das Metall durch Abspülen mit Alkohol und Abschwenken getrocknet worden ist.

Ein mit reinem Seesand gescheuertes Stück Eisen wurde an einem umgebogenen Glasstab hängend, in rauchender Salpetersäure passiviert und darauf durch wiederholtes Eintauchen in Wasser von der Salpetersäure befreit.

Wird dieses Eisen feucht vor die Austrittsmündung von 5-proz. Ozon gehalten, so tritt fast augenblicklich eine gelbbraune Oxydfärbung auf. Es ist selbstverständlich, daß das Eisen vorher in trockenem und feuchtem Zustande auf Reaktionslosigkeit geprüft worden war. Wird das passivierte Eisen nach dem Abspülen mit Wasser mit Alkohol getrocknet, so bilden sich weißliche Flecken, die außerhalb des Ozonstroms verblassen, ähnlich wie bei schwacher Reaktion des Silbers.

Das anodisch passiv gemachte Eisen verhält sich ebenso. Nach der Passivierung in verdünnter Schwefelsäure reagierte es, zwar weniger schnell als das mit Salpetersäure passivierte, aber doch deutlich mit Ozon. Schwächer reagierte Eisen, welches in Natronlauge anodisch passiviert war. Die Einwirkung des Ozons war viel langsamer und häufig schwach, doch immer deutlich erkennbar. Bei trockner Oberfläche traten wieder weißliche, schnell verblassende Flecken auf.

Auch hier konnte, wie beim Silber, Reaktionsfähigkeit der Metallfläche gegen Ozon bei allen möglichen Abstufungen der Oxydation —

von gar nicht sichtbarer Veränderung der Metallfläche bis zu deutlich erkennbarer Oxydschicht — beobachtet werden.

Alle diese Versuche, namentlich die mit Silber, lassen sich leicht reproduzieren, nur muß große Sorgfalt auf die Reinigung der Metalloberfläche verwandt werden. Zur Reinigung dienen am besten feuchter Seesand, der durch häufiges Auskochen mit Salzsäure von Eisenoxyd befreit ist, und reine Watte. Säuren und andere chemisch angreifende Agenzien dürfen nicht benutzt werden.

Durch die vorstehende Untersuchung ist somit gezeigt worden, daß auf der Oberfläche eines passiven Metalls eine Oxydschicht zugegen ist, welche so fein sein kann, daß sie mit keinem der bisher bekannten Mittel nachzuweisen ist. In einem solchen Fall bietet aber namentlich beim Silber Ozon ein Erkennungsmittel für die Oxydschicht. Ist jedoch seit der Entstehung der Oxydhaut eine gewisse Zeit verstrichen, so verhält sich diese auch dem Ozon gegenüber, wie wenn sie nicht vorhanden wäre.

Bei einem Teil dieser Versuche hat mich Hr. W. Kampschulte bestens unterstützt.

574. W. Manchot: Demonstration des Ozons in der Flamme.

(5. Mitteilung über Ozon¹⁾.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 5. Oktober 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. K. J. Meyer.)

Über das Auftreten von Ozon in der Flamme liegen eine Reihe älterer, mehr oder weniger zweifelhafter Angaben vor. In neuerer Zeit hat Nernst²⁾ auf Grund der Ozon-Sauerstoff-Kette das Gleichgewicht $3 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{O}_3$ für hohe Temperaturen berechnet. Der experimentelle Nachweis von Ozon in der Flamme ist später F. Fischer³⁾ gelungen. Das von letzterem angewandte Verfahren: rasches Abkühlen und Kondensieren der Verbrennungsgase mittels flüssiger Luft, ist für Demonstrationzwecke etwas umständlich; ein direktes Überleiten der Flammengase über Tetramethylbase⁴⁾ ist zwar ausführbar, leidet aber an dem Übelstand, daß man die Gase durch einen Kühler leiten oder durch

¹⁾ Vergl. diese Berichte **40**, 2891 [1907]; **40**, 4984 [1907]; **41**, 471 [1908]; **42**, 3942 [1909].

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 891 [1903].

³⁾ Diese Berichte **39**, 2557 [1906], Literatur ebenda.

⁴⁾ Arnold, diese Berichte **35**, 1324 [1902].