

Der Techniker, der aus der Schule der Gelehrten hervorgegangen ist, verleugnet auch im praktischen Leben nicht die auf der Hochschule empfangenen Lehren. Selbst wenn er etwa anders handeln wollte, kann er doch die Natur nicht überwinden. Glücklicherweise ist doch die Anschauung vorbei, daß derjenige, der seine wissenschaftliche Tätigkeit für praktische Zwecke ausübt, in seiner Ehre verringert sei. In der chemischen Industrie ist es aber doch durchaus nicht selten, daß der Hochschullehrer seinen Lehrstuhl aufgibt und in die Fabrik übertritt. Er bleibt aber stets der Forscher und Wahrheits-sucher, der er auch früher war. Auch der umgekehrte Weg ist nicht selten, und der frühere Techniker, der sich dann der rein wissenschaftlichen Tätigkeit zuwendet, tut auch nichts anderes als er vormals ausübte. Die Methode der Arbeit ist eben in allen Fällen die gleiche.

Ein Unterschied der Bewertung in Techniker erster und zweiter Ordnung „nach dem Erfolge“ ist jedenfalls völlig unzutreffend. Der Erfolg in der Technik hängt nämlich von einer ganzen Reihe von Umständen ab, die mit der wissenschaftlichen Leistungsfähigkeit nicht das geringste zu tun haben. Verschiedene Hochschullehrer, die in der Technik nicht reussierten, haben ganz hervorragende wissenschaftliche Untersuchungen geliefert. Es handelt sich hierbei um Namen, die auch dem Reichsgerichte durchaus nicht unbekannt sind.

Wie wird aber die Konkurrenz in der Technik gerade zwischen den Angestellten ausgeübt? Im wesentlichen handelt es sich um die Leistung. Die moralische Bewertung hat aber mit derselben nicht das geringste zu tun. Es wäre traurig, wenn der pekuniäre Erfolg ein Maßstab für die moralische Wertschätzung sein sollte. Andererseits wäre es aber auch ungerrecht, den Erwerb als moralisch entwertend hinzustellen. Glücklicherweise sind die Zeiten vorbei, wo der Gelehrte die Bahnen eröffnete, auf denen andere die goldenen Früchte ernteten.

Im übrigen ist auch unter den Richtern die Konkurrenz in keiner Weise gänzlich ausgeschlossen. Nach seinen Leistungen kann auch der Richter befördert werden. Das Urteil über die Leistung wird doch stets von außerhalb des Richtertums stehender Seite gefällt. Auch in dieser Hinsicht ist der Unterschied zwischen Richter und Techniker nicht so groß, wie man zunächst glauben möchte.

Bei der Wahl des Richterberufes (technischer und anderer) spielt die Neigung auch eine Rolle. Mancher hervorragende Advokat würde sich als Richter höchst unglücklich fühlen, und umgekehrt würde mancher Richter weder Neigung, noch Beruf zum Anwalte spüren.

Bei der Frage, ob technische Richter einmal Recht sprechen sollen, kommen ganz andere Gesichtspunkte in Betracht. Man kann aber sicher sein, daß, wenn hoffentlich in nicht zu ferner Zeit der technische Richter sein Amt übernehmen wird, er in ehrlicher Überzeugung treu seiner wissenschaftlichen Schulung seine Entscheidung fällen wird.

Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Metalle

VON EDUARD JORDIS UND W. ROSENHAUPT

(Eingeg. d. 15./10. 1907).

Metallgegenstände, welche ohne Anstrich der Einwirkung von Wind und Wetter standhalten sollen, werden gefertigt aus Zink oder Kupfer, vielleicht noch aus Zinn. Die Erfahrung lehrt, daß die Haltbarkeit von Zink- oder Kupferdächern eine große ist, daß Zinngeräte, auch wenn sie viel mit Feuchtigkeit in Berührung kommen, nicht korrodiert, höchstens matt werden, und daß die Legierungen der genannten Metalle, Neusilber, Messing, Tombak sehr beständig sind, die Bronze selbst den Jahrhunderten trotzt.

Von den drei genannten sind Kupfer und Zink typische Metalle, während das Zinn schon metalloidische Eigenschaften besitzt; ferner ist das Zink unedel, das Kupfer edel, das Zinn steht zwischen beiden, aber in der Spannungsreihe schon unter dem Wasserstoff. Folglich ist weder die Stellung in der Spannungsreihe, wie man doch erwarten sollte, weil sie die Verwandtschaft mit Sauerstoff widerspiegelt, noch die mehr oder weniger metallische Natur des Stoffes für die Widerstandsfähigkeit maßgebend, für die ganz andere Ursachen bestehen müssen. Wo man sie zu suchen hat, ist nicht ohne weiteres zu sagen, weil sonderbarer Weise diese doch praktisch so wichtige Frage, wie die Bestandteile der Atmosphäre auf die Metalle einwirken, bisher noch nicht planmäßig untersucht wurde. Sie ist allen so vertraut, daß sie zu den „Selbstverständlichkeiten“ gehört, über die man nicht mehr nachdenkt!

In der Atmosphäre sind außer dem Sauerstoff noch ständig Wasser und Kohlensäure vorhanden. An bewohnten Orten kommen hinzu: schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und aus letzteren Schwefelammonium, vielleicht noch Stickstoffoxyde. Eine wissenschaftliche Untersuchung wird die Wirkung dieser Gase auf die Metalle zuerst einzeln, trocken und feucht, dann im Gemisch zu untersuchen haben.

Unsere¹⁾ Untersuchung erstreckt sich nur auf den Sauerstoff, da es zuerst mangels aller Erfahrung darauf ankam, überhaupt die Art der Erscheinungen festzustellen. Wir ließen ihn bei gesteigerten, aber innerhalb jeder Reihe konstant gehaltenen Temperaturen auf die Metalle einwirken, wozu viel Zeit erforderlich ist, da namentlich bei niederen Temperaturen die Einwirkung sehr langsam erfolgt. Dabei wurde immer in Parallelversuchen feuchter Sauerstoff neben solchem verwendet, der über konz. Schwefelsäure getrocknet war. Dadurch wird er ja nicht „absolut“ trocken, aber der Unterschied gegen den feuchten ist so groß, daß die Wirkung des Wasserdampfes zutage treten muß.

Literatur.

Bei der Oxydation kommt natürlich der ganze Komplex von Fragen in Betracht, den Engler

¹⁾ Wilhelm Rosenhaupt, Dissertation Erlangen 5./5. 1906; vgl. auch diese Z. 21, 2241 (1907).

und Weißberg in ihren „Kritischen Studien zur Autoxydation“²⁾ übersichtlich behandelt haben. Außerdem haben wir in der Literatur eine Reihe von Angaben gefunden, die von Bedeutung sind.

Vom Kupfer ist ja bekannt, daß es sich beim Erhitzen an der Luft mit abblättern-dem, braunschwarzem Kupferhammerschlag bedeckt, der als ein Gemenge von Kupferoxydul und -oxyd gilt und bei längerem Glühen in schwarzes Kupferoxyd übergeht. Geschmolzenes Kupfer oxydiert sich leicht zu Kupferoxydul, das sich im Kupfer beschrankt löst und das erkaltete Metall brüchig macht, bei größerer Menge aber als zweite Schicht obenauf schwimmt. Das Pohlen, d. h. Rühren mit Fichtenstangen, genügt bereits zur Reduktion.

Debray und Joannis³⁾ behaupten, Kupfer oxydiere sich beim Erhitzen an der Luft von ca. 350° bis zu der Temperatur, bei welcher der Dissoziationsdruck des entstehenden Oxyds den Wert 1/5 Atmosphäre erreicht, direkt zu Oxyd, ohne vorher Oxydul zu bilden. Das letztere oxydiere sich bei mäßiger Hitze sogar rascher als Kupfer. Bei sehr hohen Temperaturen geht das Oxyd durch Zersetzung ins Oxydul über. Daß sich direkt Oxyd bilden sollte, ist unwahrscheinlich, doch könnte die angebliche größere Oxydationsgeschwindigkeit des Oxyduls praktisch zu dem genannten Ergebnis führen.

Im Gegensatz zu ihnen findet Maumené⁴⁾ zwischen dem Oxydul und dem Oxyd eine ganze Anzahl von Zwischenstufen, die sich auch chemisch verschieden verhalten, indem sie sich in Säuren oder Glasflüssen mit verschiedenen Farben lösen. Er sieht in ihnen salzartige Verbindungen von Cu₂O mit CuO.

Joannis⁵⁾ weist demgegenüber nach, daß sich Gemische von Cu₂O und CuO genau so verhalten, wie diese Zwischenkörper.

Nach Baileys und Hopkins⁶⁾ verliert CuO bei Rotglut Sauerstoff und bildet Cu₂O, bei noch höherer Temperatur Cu₃O. Da es nach Moissan⁷⁾ bei 2500° vollkommen dissoziiert, hat man es dabei kaum mit bestimmten Verbindungen Cu₃O u. dgl. zu tun, sondern mit Gemischen oder Lösungen von Oxyden ineinander oder in Kupfer. Eine Untersuchung, ob das durch Abgabe von Sauerstoff aus CuO gebildete Cu₂O mit dem bei niedriger Temperatur entstandenen Oxydul identisch ist, wäre wünschenswert.

Sehr beachtenswert ist eine Arbeit von W. Müller⁸⁾, der in geschlossenen Glasröhren Sauerstoff und Luft, feucht und getrocknet, auf Kupfer u. a. einwirken ließ, während er die Röhren auf dem Sandbad erhitzte. Das ist im Prinzip unsere Versuchsanordnung. Die Luft soll nun schneller oxydiert haben, als reiner Sauerstoff, dem Müller überhaupt geringere Verwandtschaft zuschreibt. Seine Versuche bezeichnet er selbst als nicht entscheidend. Man wird es von vorn herein für un-

möglich halten, daß Sauerstoff von einer Atmosphäre eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit haben kann, als solcher von nur 1/5 so großem Druck. Dennoch ist Müllers Beobachtung richtig! Ebenso bis zu gewissem Grade seine Aussage, daß schon eine ganz dünne Schicht eines nicht flüchtigen Oxydes als Schutzdecke wirkt.

Die Arbeiten von Heyn⁹⁾ beschäftigen sich mit dem Gehalt geschmolzenen und erstarrten Kupfers an Oxydul. Nach dem Referat im C. C. soll Kupfer „eine Sauerstoffaufnahme und damit verbundenes Verbrennen erst 20° unter seinem Schmelzpunkt erleiden.“

Im gleichen Sinne wie Heyn arbeitet auch O. Bauer¹⁰⁾.

Gegen reines Wasser ist Kupfer natürlich indifferent; aber auch in Gegenwart von Sauerstoff wird es nicht angegriffen; es zerlegt daher auch Wasserstoffsuperoxyd in Wasser- und Sauerstoff, ohne selbst verändert zu werden¹¹⁾. Die Hydroxyde des Kupfers wandeln sich leicht in vielleicht kristallinische, aber wasserhaltige Körper¹²⁾ um, die ihr Wasser schwer abgeben und nach dem Erhitzen wieder Wasser anziehen. Doch kann man aus diesen Arbeiten keinen Schluß darauf ziehen, wie feuchter Sauerstoff wirken mag.

Dünne Blättchen von Kupfer und seinen Legierungen erhalten, an der Luft erhitzt, schöne Anlauffarben, indem sich Oxydschichten verschiedener Dicke bilden. Bei der Fabrikation farbiger Bronzen wird dieses Verfahren verwertet.

Zink oxydiert sich an der Luft nur oberflächlich. Bei genügender Erwärmung verbrennt es zu Zinkoxyd. Wird letzteres aus naß bereitetem Zinkhydroxyd gewonnen, das bei 125° sein Wasser bis auf geringe Reste verliert, die erst in der Rotglut entweichen, so ist es hygroscopisch¹³⁾. Ob sich das feurig erhaltene ZnO darin unterscheidet, ist nicht bekannt. Von 1200° an verdampft ZnO unzersetzt nach Doeltz und Graumann¹⁴⁾. Von Wasser wird Zink angegriffen, unter Bildung von Zn(OH)₂, so daß die Gegenwart von Sauerstoff notwendig ist¹⁵⁾ $\text{Zn} + \text{HOH} + \text{O} = \text{Zn(OH)}_2$!

Ammoniak¹⁶⁾ wirkt nicht direkt beschleunigend auf die Oxydation, sondern dadurch, daß es die Ablösung der Oxydschicht fördert und so frische Metallflächen freilegt. Nach Traube¹⁷⁾ ist bei der Oxydation von Zink durch Wasser und Sauerstoff eine gekoppelte Reaktion anzunehmen, in der H₂O₂ entsteht: $\text{Zn} + 2\text{HOH} + \text{O}_2 = \text{Zn(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, das seinerseits wieder Hydroxyd bildet: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Zn(OH)}_2$. Demnach würde bei Zink zu er-

⁹⁾ Chem. Centralbl. 1902, II, 1162; Z. anorg. Chem. 39, 1—23 (1904).

¹⁰⁾ Z. anorg. Chem. 45, 52—68 (1905); diese Z. 1905, 241—252.

¹¹⁾ Traube, Berl. Berichte 18, 1885 (1885).

¹²⁾ v. Bemmelen, Chem. Centralbl. 1897, I, 279.

¹³⁾ Forcrand, Chem. Centralbl. 1902, II, 499, 883.

¹⁴⁾ Chem. Centralbl. 1906, I, 1866.

¹⁵⁾ Davies, Chem. Centralbl. 1899, I, 916; Rocques, Berl. Berichte 13, 1365 (1880).

¹⁶⁾ Maignon u. Desplantes, Chem. Centralbl. 1905, I, 1211.

¹⁷⁾ Berl. Berichte 18, 1882 (1885).

²⁾ Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1904.

³⁾ Berl. Berichte 17, 519, 563 (1884).

⁴⁾ Ebenda 564.

⁵⁾ Berl. Berichte 18, 319 (1885).

⁶⁾ Chem. Centralbl. 1890, I, 669.

⁷⁾ Chem. Centralbl. 1895, I, 257.

⁸⁾ J. B. 1870, 209.

warten sein, daß feuchter Sauerstoff sehr viel energischer wirkt als trockener.

Zinn ist bedeutend schwieriger zu oxydieren als Zink, was seiner edleren Natur entsprechen würde, denn geschmolzen bedeckt es sich an der Luft nur langsam mit Zinnasche von ungeklärter Zusammensetzung, und erst bei Weißglut verbrennt es an der Luft zu Dioxyd. Indessen das sicherlich noch edlere Kupfer oxydiert sich sehr viel leichter, folglich kann die Natur des Metalles nicht ausschlaggebend sein.

Der früher einer Oxydation zugeschriebene Zerfall des Zinnes auf Zinndächern, Orgeln oder auf Lager in ein graues Pulver ist von E. Cohen¹⁸⁾ als Allotropie nachgewiesen worden.

Wasser wirkt auch in Gegenwart von Sauerstoff nicht auf Zinn ein; doch zersetzt Zinn im Gegensatz zu Kupfer Wasserstoffsuperoxyd nicht¹⁹⁾. Es wäre zu untersuchen, ob hier nicht in einem der Fälle nur eine starke Reaktionsverzögerung vorliegt. Auch bei Gegenwart von Ammoniak und Sauerstoff greift Wasser nicht an²⁰⁾.

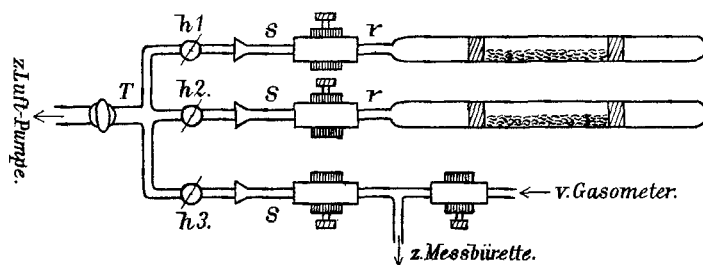


Fig. 1.

Versuche mit Legierungen, welche für unsere Zwecke direkt Wert hätten, haben wir in der Literatur nicht aufgefunden. Doch sind zwei Nachrichten von Bedeutung.

Strickland L. Kneass²¹⁾ gibt an, daß die Widerstandsfähigkeit von Bronze gegen Wasserdampf von der Dichte und Gleichmäßigkeit der Oberfläche abhängt. Das ist ein wichtiger Gesichtspunkt.

Bei Versuchen über die Korrosion von Bronzen durch Salzlösungen bei Gegenwart von Sauerstoff fand B. E. Curry²²⁾, daß es unangreifbare, also passive Legierungen, z. B. Cu_3Sn und CuSn gibt, daß aber sowohl die kupfer- als auch die zinnarmen Legierungen mit 40% und 75% Cu angegriffen werden, erstere unter Auflösung von Zinn, letztere unter Lösung des Kupfers, offenbar, weil die andere Komponente in den eingebetteten passiven Legierungen enthalten ist.

Apparatur.

Wir füllten die zu untersuchenden Metalle in 50 cm lange Einschlußrohre so ein, daß sie zwischen zwei Asbestpfropfen die mittleren 25–30 cm in loser Lagerung einnahmen. Der Asbest selber ab-

sorbierte keinen Sauerstoff, wie ein Leerversuch zeigte. Das Rohr wurde nun beiderseits ausgezogen, auf der einen Seite zu einer 10 cm langen dickwandigen Capillare. Dann wurde durch das in einem Verbrennungssofen erhitzte Rohr etwa zwei Stunden lang durch Watte, Permanganat, Kali- und Barytlauge gereinigter Wasserstoff geleitet, um oberflächliche Oxydschichten zu entfernen; das Rohr erkaltete im Wasserstoffstrom. Dann wurde es an der einen Seite zugeschmolzen. Da bei dieser Reduktion die Metalle mehrfach Anlauffarben bekamen²³⁾, also eine Veränderung der Oberfläche eintrat, auch durch Absorption des Wasserstoffes, über deren Betrag keine Klarheit aus der Literatur zu gewinnen war, Fehler bedingt werden konnten, wurde später die Oxydschicht vor dem Einfüllen weggebeizt, indem man das Metall mit absolutem Alkohol entfettete, mit Essigsäure behandelte und diese wieder mit absolutem Alkohol fortwusch. In dem Falle konnten die Rohre von Anfang an einseitig zugeschmolzen werden.

Nun kamen die gefüllten Rohre an eine automatische Quecksilberluftpumpe²⁴⁾ und wurden längere Zeit evakuiert. Wir ließen die Rohre zuweilen stundenlang unter Vakuum stehen, bemerkten aber nie, daß Gase abgegeben worden wären. An die drei mit Hähnen h versehenen Zuleitungen zur Luftpumpe (s. Fig. 1) konnten mittels Schließstücken zwei Versuchsrohre und die Leitung zur Meßbürette mit Sauerstoff angelegt werden. Die Versuchsrohre

waren mit dickwandigem Gummischlauch mit den Schließstücken verbunden. Natürlich wurde geprüft, ob alles gasdicht war.

Nachdem durch das dritte Rohr das T-Stück bis zu den Hähnen h mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt und die Meßbürette abgelesen worden war, konnte ein Rohr nach dem anderen mit Sauerstoff gefüllt werden, dessen Volumen sich jedesmal aus der Ablesung an der Bürette ergab. Doch wurde mehrmals leergespült und neu gefüllt, um sicher alle etwaigen Rückstände fremder Gase zu entfernen und die abgelesenen Volumina zu kontrollieren. Da man nun das Volumen der Zuleitung von den Hähnen h bis zum Rohr r mit dem Metall kannte, so ergab die Differenz das Volumen des Rohres selbst. Mit einer Klemmschraube wurde endlich der Verbindungsschlauch luftdicht verschlossen.

Um die Menge des absorbierten Sauerstoffes zu bestimmen, wurde ein Manometer an das Rohr angeschlossen, bestehend (Fig. 2) aus einem pipettenförmigen Gefäß, unten auslaufend in ein 2 mm weites Rohr, oben mit einem T-Stück aus dickwandiger Capillare, das an einem Ende einen gasdichten Hahn trug, am anderen einen durch Klemmschraube verschließbaren dickwandigen Gummischlauch mit kleinem Lumen. Dies Manometer stand in einem Becherglas, so daß sein unteres 2 mm weites Rohr in die Sperrflüssigkeit tauchte. Es

¹⁸⁾ Z. physikal. Chem. **30**, 601–627 (1899) und später.

¹⁹⁾ Traube, loc. cit. 1885.

²⁰⁾ = ¹⁸⁾.

²¹⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 667.

²²⁾ Chem. Centralbl. 1906, II, 1401.

²³⁾ Z. anorg. Chem. **39**, 22 (1904).

²⁴⁾ Konstruktion des Physikal. Instituts.

wurde bis zu einer bestimmten Marke mit einer gemessenen Menge Sauerstoff gefüllt, nachdem der Verbindungsschlauch mit Sauerstoff ausgeblasen und mit der Klemme verschlossen worden war. Der Glashahn schloß die andere Capillare. Nun wurde das Versuchsrohr in den kalten Heizofen geschoben und das Manometer angeschlossen, indem man den Schlauch von der Rohrkapillare abzog und diese sofort in den Schlauch am Manometer einführte. Aus den Capillaren der Rohre kann dabei nur sehr wenig Sauerstoff entweichen und der geringe Raum im Schlauch bis zur Klemme bedingt nur einen geringen und bekannten Fehler von max. $\frac{1}{4}$ cem, der gegenüber den anderen Fehlern und angesichts der großen Volumina nicht ins Gewicht fällt; durch die mit dem Hahn versehene Capillare konnten mittels der Meßbürette dem System Manometer + Rohr jederzeit abgemessene Mengen Sauerstoff entnommen oder zugeführt werden, je nachdem die Volumzunahme bei gesteigerter Tem-

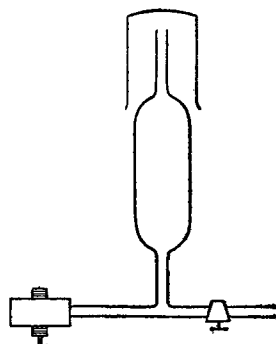


Fig. 2.

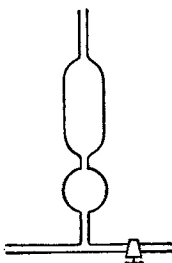


Fig. 3.

peratur oder die Abnahme infolge der Oxydation es erforderlich machte. Für hohe Temperaturen wurde ein Manometer (Fig. 3) mit zwei Kugeln übereinander verwendet, bei dem die Marke zwischen den Kugeln am verengten Teil sich befand, somit von Anfang an Spielraum für die Volumänderungen nach beiden Seiten gegeben war. Diese sehr einfache Apparatur genügte ihrem Zwecke vollkommen. Natürlich kann man sie leicht eleganter und bequemer gestalten, wenn die Mittel dazu vorhanden sind²⁵⁾.

Als Sperrflüssigkeit diente für feuchten Sauerstoff destilliertes mit Sauerstoff gesättigtes Wasser, für trockenen Sauerstoff reines Glycerin, das praktisch keinen Dampfdruck besitzt.

Der Sauerstoff wurde aus einer Bombe in einen Glasgasometer mit Wassersperrung gefüllt und entweder direkt verwandt oder in zwei großen Trockentürmen getrocknet, von denen der erste mit Chlorcalcium, der zweite mit schwefelsäuregetränktem Bimstein gefüllt war. Da immer nur ein Bruchteil des Gases eines der Türme in die Meßbürette ging, verweilte der Sauerstoff sehr lange in den Türmen und wurde somit möglichst von Feuchtigkeit befreit.

Die Heizöfen bestanden aus je einem niedrigen allseitig mit Asbestpappe beklebten Blechkasten, dessen Vorderwand aufklappbar war. In die schmalen Seitenwände waren in zwei Reihen je vier Löcher von dem Durchmesser der Einsmelzrohre

geschnitten, so daß in jedem Ofen acht Parallelversuche gemacht werden konnten. Die Rohre wurden durch diese Löcher hindurchgesteckt und ragten beiderseits heraus. Deshalb befand sich das Metall nur in der Mitte der Rohre. Geheizt wurde mit einem Dreibrenner. Drei Stützen gestatteten, die Temperatur des Ofens in der Mitte und an den Seiten, vorn und hinten zu bestimmen, wobei die Kugel des Thermometers bald neben die obere bald neben die untere Reihe Rohre gestellt wurde.

Natürlich konnte in den Öfen keine gleichmäßige Temperatur herrschen, da sie in der Mitte und unten am höchsten, an den Seitenwänden am niedrigsten sein mußte, doch erwiesen sich die Schwankungen an derselben Stelle als erträglich; sie betrugen je nach der Höhe der Versuchstemperatur 10 bis höchstens 25°. Da im hiesigen Gasnetz der Druck abends bedeutend höher ist, als morgens, ist eine größere Konstanz mit einfachen Mitteln überhaupt hierorts nicht erzielbar.

Die Temperatur wurde täglich mindestens zweimal an den verschiedenen Stellen im Ofen abgelesen und betrug, gemessen in Höhe der oberen bzw. unteren Rohrreihe im Mittel z. B.:

Ofen 1.

Mitte: unten.	300° (max. 330°) ²⁶⁾
oben	240°
Seite: unten.	160°
oben	160° (min. 145°) ²⁶⁾

Ofen 2.

a)	b)
140°	160° (max. 180°) ²⁶⁾
140°	160°
120°	130°
120° (min. 95°)	130°

Der kleinere Ofen 1 war für höhere Temperaturen bestimmt. Aus den täglichen Ablesungen wurde für jeden Versuchsabschnitt der Durchschnittswert für Mitte und Ende jeder Röhre gebildet; beide Werte sind in den Tabellen verzeichnet.

Diese Verschiedenheit in der Temperatur, die anfänglich bedenklich erschien, bot doch auch einen Vorteil. Denn man konnte so im gleichen Ofen unten in der Mitte die Rohre mit Kupfer anordnen, oben an den Seiten die mit Zinn, welche wegen des Schmelzpunktes nur geringere Temperaturen vertrugen. Außerdem aber hatte bei jedem Rohr die Mitte die höchste Temperatur erhalten, die Seiten eine beträchtlich niedrigere und so konnte man am selben Rohr die ganze Skala des Temperatureinflusses innerhalb bestimmter Grenzen ablesen. Gerade das verschaffte aber eine gute Aufklärung.

Unsere Heizvorrichtung entspricht natürlich modernen Anforderungen in keiner Weise. Wo aber die Hilfsmittel der modernen Experimentiertechnik weder vorhanden sind, noch beschafft werden, muß man aus der Not eine Tugend machen.

Leider verhinderten diese ungünstigen äußeren Umstände einige quantitative Messung n, die von Interesse gewesen wären. So zeigen z. B. die Metalle gewisse Anlauffarben, die natürlich nur von der Dicke der gebildeten Schicht, der „Oxydhaut“,

²⁵⁾ Z. physikal. Chem. 60, 129—201 (1907).

²⁶⁾ Sämtlicher Versuche.

abhängen. Kennt man nun die Oberfläche des Metalls und die absorbierte Menge Sauerstoff, so kann man aus der Wellenlänge, welche der Farbe entspricht, die Dicke der Schicht, also deren Volumen erschließen und so einen Rückschluß auf das Verhältnis des Sauerstoffes zum Metall, also auf die Art und Stufe der Oxydation machen²⁷⁾. Unsere Rohre spielten natürlich in allen z. T. prachtvollen Farben, weil wir die für genannte Berechnung notwendige Konstanz der Temperatur durch das ganze System nicht verwirklichen konnten.

Auch die Reduktion auf die Masse oder die Oberfläche der Metalle, welche wir versucht haben, hat aus dem angeführten Grund nur einen bedingten Wert.

Die Temperatur im Arbeitszimme konnte innerhalb einiger Grade konstant gehalten werden.

Bei allen Ablesungen der Gasvolumina wurde Temperatur und Barometerstand notiert und danach auf Normalbedingungen umgerechnet. Nur bei den drei ersten orientierenden Vorversuchen mit Kupfer und Zinn war die Ablesung des Barometerstandes übersehen worden. Dafür wurde der mittlere Erlanger Barometerstand eingesetzt. Nach den späteren Erfahrungen ist dadurch ein Fehler von höchstens 2% des Volumens bei diesen drei ersten Vorversuchen gemacht worden.

Die Ofen brannten Tag und Nacht 100—200 Stunden hindurch. Währenddessen wurden durch die Manometer nach Bedarf abgemessene Mengen Sauerstoff nachgefüllt. Dann ließ man die Ofen über Nacht auskühlen und füllte anderen Tags die Manometer genau bis zur Marke auf. Nach Anbringung der nötigen Korrekturen für die Verschiedenheit der Barometer- und Thermometerstände ergab die Summe der reduzierten, seit der ersten Füllung zugeführten Volume Sauerstoff die in dieser Zeit absorbierte Menge.

Nach etwa 500 Stunden wurden, besonders bei feuchtem Sauerstoff die Rohre leergepumpt und in der beschriebenen Art neu mit Sauerstoff gefüllt, um Verunreinigungen fortzuschaffen, die etwa durch das Sperrwasser oder die Schläuche eindiffundiert oder aus Einschlüssen der Metalle entstanden sein konnten.

Die Metalle Kupfer, Zink und Zinn waren in reiner Form von Kahlbau bezogen worden. Es stand zur Verfügung: geraspeltes Elektrolytkupfer in Gestalt kleiner Späne, ferner Draht und Blech aus demselben Material, so daß ein Einfluß der energischen Bearbeitung, beim Draht etwa, hätte beobachtet werden können, dann geraspeltes Zink und Zinn. Als Legierungen mußten, außer für Bronze, technische Blattmetalle und Bleche benutzt werden, da die Absicht, Legierungen bestimmter Zusammensetzung aus den reinen Materialien zu erschmelzen, am Mangel eines geeigneten Schmelzofens scheiterte. Von diesen technischen Legierungen entsprach ein Rotmetall nach den an ihrem Orte mitgeteilten Analysen ungefähr der Formel: Cu_7Zn , je ein Gelbmetall: $\text{Cu}_{13}\text{Zn}_3$ und $\text{Cu}_{13}\text{Zn}_5$, und ein Messingblech: Cu_6Zn_5 . Das erstere darf angesprochen werden als die definierte Legierung Cu_2Zn neben viel überschüssigem

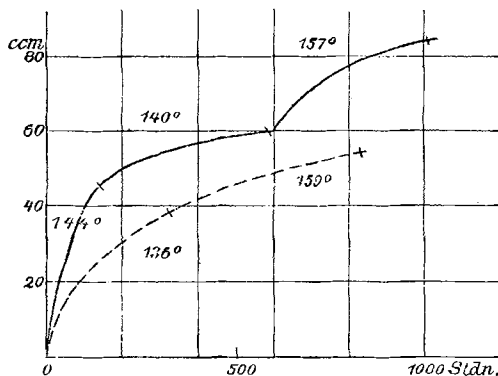
Kupfer, die Gelbmetalle nähern sich der Legierung und im Messing besteht sie neben einem kleinen Überschuß an Zink. Die Bronze hatte die Zusammensetzung $\text{Cu}_{13}\text{Sn}_3$ ($\text{Cu}:\text{Sn} = 4,3:1$), während Cu_3Sn als definierte Legierung gilt. Von der Bronze wurden Drehspäne hergestellt.

Ergebnisse der Versuche.

1. Kupfer.

Es wurden vier Reihen Parallelversuche mit Sauerstoff und einer mit reiner trockener Luft durchgeführt. Die Zahlenangaben sind in den folgenden Tabellen vereinigt, die Ergebnisse außerdem in den zugehörigen Kurven ausgedrückt.

Die erste Reihe, Versuch 1 und 2, bildet den Vorversuch mit trockenem und feuchtem Sauerstoff.



Kurve 1.

In die Kurven (Stunden : ccm) sind direkt die verbrauchten korrig. ccm O_2 eingetragen; die gestrichelte Linie bezieht sich auf feuchten O_2 ; die Kurven gleicher Nr. sind direkt vergleichbar, die anderen mit der Einschränkung, daß infolge des Unterschiedes der Oberflächen ev. eine Verschiebung in Richtung der Ordinate stattfand; auch hier bleibt die Art der Kurve direkt vergleichbar.

[Tabelle 1, vgl. Kurve 1.

Vorversuch 1 u. 2; geraspeltes Elektrolytkupfer m. H_2 reduziert.

Nr. 1 trocken: 48,214 g Cu; vol. a) 77,0, b) 88,7 ccm.

Nr. 2 feucht: 49,216 g Cu; vol. 68,7 ccm.

Zeit	mittlere Temp.	verbraucht ccm O_2		
Stunden	Diff.	Ende	Mitte	reduz. Diff. in 100 h
Nr. 1.				
a) 149½	—	119,0	144,0	44,5 — 29,7
595	445½	115,0	140,0	60,7 16,2 3,6
b) 1103½	508½	129,5	158,5	84,2 23,5 4,6

Nr. 2.

888	—	—	20	—	—
331	—	136,0	112,5	38,7	— 11,7
839½	508	158,5	129,5	55,3	16,6 3,3

vol. = Volumen der gefüllten Rohre; Rohr a) nach 595 Stunden gesprungen, Cu in Rohr b) überführt.

Von den mit Sauerstoff gefüllten Röhren blieb die trockene vier, die feuchte 37 Tage bei Zimmer-

²⁷⁾ Diesen Hinweis verdanken wir Herrn Prof. E. Wiedemann.

temperatur stehen. Weder der Manometerstand änderte sich noch das Aussehen des Kupfers. Da wir erwarteten, daß der feuchte Sauerstoff energischer wirken würde als der trockene, ließen wir die feuchte Röhre so lange stehen, und begannen inzwischen mit dem trockenen Versuche bei höherer Temperatur. Über 100° begann in der Tat das Glycerin im Manometer zu steigen, so daß schon nach 10 Stunden 32,6 ccm (unkorrigiert) Sauerstoff nachgefüllt werden mußten. Die anfangs hellen Anlauffarben wurden zunehmend dunkler, am meisten in der Mitte des Rohres. Das Glycerin stieg beständig, aber bald nur mehr langsam. Nach 123 Stunden wurde nochmals nachgefüllt und nach 149³/₄ Stunden die Flamme gelöscht. Am andern Tage wurde genau auf die Marke eingestellt und das im ganzen absorbierte Volumen zu 445 ccm korr. ermittelt. Dann wurde das Rohr leergepumpt und neuer Sauerstoff eingefüllt. Das Kupfer zeigte dunkle bis schwarzrote Anlauffarben, heller nach den Rohrenden zu. Einige Späne, die bis ans Ende der Röhre geraten waren und außerhalb des Ofens lagen, zeigten keinerlei Anlauffarben, trotzdem die Temperatur dort 50° betragen hatte.

Das mit frischem Sauerstoff beschickte Rohr wurde weiter auf gleicher Temperatur gehalten; der Sauerstoff wurde langsam weiter verbraucht. Nach 114¹/₂ Stunden wurden 14 ccm (unkorr.) nachgefüllt. Das Metall war ziemlich gleichmäßig schwärzlich dunkelrot gefärbt. Nach wieder 331 Stunden, in denen schließlich das Glycerin nur noch sehr langsam gestiegen war, wurde der Versuch abgebrochen, da die Röhre infolge Entglasung Sprünge zeigte. In den 445¹/₄ Stunden waren 16,2 ccm (korr.) O₂ verbraucht worden, also siebenmal weniger in gleicher Zeit, als vorher. Die Farbe des Kupfers zeigte schließlich kaum mehr eine Änderung.

Die gesprungene Röhre wurde geöffnet, um das Kupfer in eine andere überzuführen. Dabei zeigte es sich so stark gesintert, daß man die ganze Menge als eine Masse aus der Röhre entnehmen konnte.

Bei Druck zerfiel sie und konnte, da sie sehr mürbe war, leicht zerdrückt werden in weit kleinere Teilchen, als die ursprünglichen Späne; dabei trat das Grundmetall zu Tage.

Das neue Rohr wurde etwa 15° höher erhitzt. Anfangs ging die Absorption schnell, weil ja neue blanke Kupferflächen bei dem Zerfall entstanden waren, dann trat wieder der langsame Gang ein. Nach 392³/₄ Stunden wurde nachgefüllt, nach weiteren 116 Stunden der Versuch beendet und der Verbrauch zu 23,5 ccm korr. bestimmt. Das Metall zeigte gleichmäßig die dunkelschwarzrote Farbe.

Inzwischen war auch das andere Rohr mit feuchtem Sauerstoff erhitzt worden. Die Erscheinungen waren hier genau die gleichen, nur waren die Anlauffarben lebhafter und mannigfacher, indem weißliche, rote und violette, später messinggelbe und bläuliche Töne auftraten. Schließlich wurde auch hier die dunkle Farbe erzielt, ein wenig heller gegen die Enden der Röhre. Nach 194¹/₄ Stunden wurde nachgefüllt, nach 331 Stunden die absorbierte Menge zu 38,7 ccm korr. ermittelt. Die neugefüllte Röhre wurde nun neben der des Parallelversuches weiter etwas höher geheizt. Nach 392¹/₄ Stunden wurde nachgefüllt, nach weiteren 116 Stunden beendet. Es waren in diesen 508³/₄ Stunden 16,6 ccm korr. verbraucht worden.

Betrachtet man nun die Zahlen und namentlich die Kurven, so ergibt sich, daß zuerst natürlich lebhaft Sauerstoff verbraucht wird, dann zunehmend weniger mit dem Wachsen der durch ihre Farbe kenntlichen Oberflächenschicht. Entfernt man die Oberflächenschicht (Umfüllung), so werden die freigelegten Teile schnell oxydiert; dann tritt wieder der stationäre Zustand ein. Die Oberflächenschicht spielt also eine wichtige Rolle.

Auffallend ist, das das feuchte Rohr weniger und träge absorbiert hat, als das trockene. Man sollte doch das Gegenteil erwarten.

Zur Kontrolle diente die zweite Versuchsreihe.

Tabelle 2, vgl. Kurve 2.

Versuch 3 u. 4; geraspeltetes Elektrolytkupfer m. H₂ reduziert.

Nr. 3 trocken: 55,609 g Cu; vol. 75,3 ccm.

Nr. 4 feucht: 55,367 g Cu; vol. 83,5 ccm.

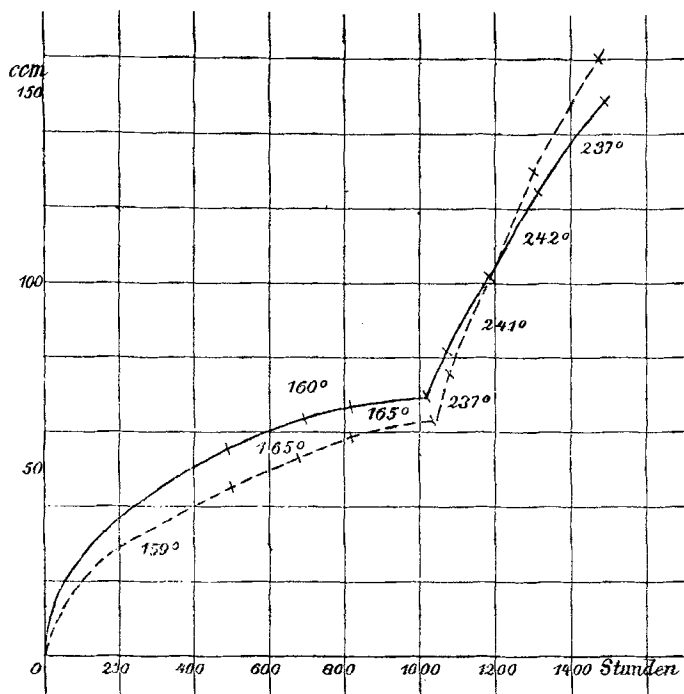
Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp.		verbraucht ccm O ₂			verbraucht ccm O ₂		
		Eade	Mitte	reduz. Nr. 3.	Diff.	in 100 h	reduz. Nr. 4.	Diff.	in 100 h
508 ³ / ₄	—	158,5	129,5	55,5	—	10,9	45,9	—	9,0
697 ³ / ₄	189	164,5	130,0	63,8	8,3	4,4	53,7	7,8	4,1
811 ³ / ₄	114	159,5	128,5	66,4	2,6	2,3	58,7	5,0	4,4
1029 ³ / ₄	218	165,0	132,0	71,0	4,6	2,1	63,4	4,7	2,2
1078 ³ / ₄	49	237,0	157,5	82,4	(11,4)*	23,3	75,9	12,5	25,5
1193 ³ / ₄	115	240,5	162,0	105,5	23,1	20,1	105,1	29,2	25,4
1312	118 ¹ / ₄	242,0	163,5	128,9	23,4	19,8	125,1	(20,0)*	16,9
1479 ³ / ₄	167 ³ / ₄	237,0	155,0	149,3	20,4	12,1	160,3	35,2	21,0

Nach 508³/₄ und 1029³/₄ Stunden evakuiert und frisch mit O₂ gefüllt. In 1029³/₄ Stunden ziemlich gleichmäßig schwärzlich dunkelrot, gegen die Enden zu heller, nach 1312 Stunden schwarz und deutlich gesintert.

Die Versuche wurden mit beiden Röhren gleichzeitig durchgeführt, so, wie es eben beschrieben wurde, indem je nach Bedarf Sauerstoff nachgefüllt und zu den in den Tabellen angegebenen Zeiten ge-

naue Ablesungen vorgenommen wurden. Die Ergebnisse sind dieselben, wie bei der ersten Reihe;

*) Unsicher infolge Undichtigkeit.



Kurve 2.

für 600 Stunden stimmen zufällig sogar die absorbierten Mengen überein. Die Kurven zeigen den gleichen stetig abnehmenden Anstieg, namentlich aber bleibt auch hier die feuchte Röhre deutlich zurück. Das Kupfer sah dunkelrotschwarz aus, etwa wie Kupferhammerschlag.

Nach 1029 $\frac{1}{4}$ Stunden wurde nun noch höher erhitzt. Dabei steigt nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, wie es ja natürlich wäre, sondern der Vorgang verändert sich vollständig. Die neue Kurve steigt steil an, ohne die Abschwächung der Reaktion in dem Maße wie früher anzuzeigen. Und nun eilt auch die feuchte Röhre der trockenen nach und überholt sie nach etwa 200 Stunden; bei ihr zeigt sich die Abschwächung kaum, wie die auf 100 Stunden bezogenen Absorptionszahlen beweisen. Das Kupfer ist jetzt schwarz geworden. Zwischen 165 und 240° tritt also eine sehr wesentliche Änderung der Erscheinungen ein, doch konnte über deren Art noch nichts ausgesagt werden.

Daher wurden nun zwei weitere Versuchsreihen sofort bei Temperaturen über 230° angesetzt, jedoch mit Kupferdraht und Kupferblech. Mit ihnen sollte das Verhalten oberhalb der gefundenen ausgezeichneten Temperatur genauer festgelegt werden. Da man aber nun auch die Oberfläche kannte,

konnte man eine Reduktion auf die Flächeneinheit vornehmen und ferner allenfalls aus der Vorbehandlung und Form des Materials entstehende Unterschiede erkennen.

Die Parallelversuche mit dem Draht wurden auf 240°, die mit Blech auf 300° gehalten.

Tabelle 3, vgl. Kurve 3.

Versuch 5 u. 6; Kupferdraht von 0,11 mm, gebeizt.

Nr. 5 trocken: 52,023 g = 505,3 m = 1746 qcm; vol. 98,6 ccm.

Nr. 6 feucht: 51,988 g = 505,0 m = 1745 qcm; vol. 90,5 ccm.

Stunden	Zeit	Diff.	mittlere Temp.		verbraucht ccm O ₂			verbraucht ccm O ₂		
			Ende	Mitte	reduz.	Diff.	in 100 h	reduz.	Diff.	in 100 h
					Nr. 5			Nr. 6		
49	—	—	237,0	157,5	75,6	—	8,8*)	90,4	—	10,6*)
164	115	—	240,5	162,0	154,5	78,9	3,9	175,0	84,6	4,3
282 $\frac{1}{2}$	118 $\frac{1}{2}$	—	242,0	163,5	233,2	78,7	3,8	291,5	116,5	5,7
450	167 $\frac{1}{2}$	—	237,0	155,0	354,0	120,8	4,1	456,9	165,4	5,7

Schon nach 49 Stunden ziemlich gleichmäßig schwarz, danach ganz schwarz. Der Draht war zu einer 20 cm langen Schleife gewunden und so in die Röhre geschoben worden.

Die Oxydation war sogleich sehr heftig, schon nach 6 $\frac{3}{4}$ Stunden mußte die feuchte, eine Stunde später die trockene Röhre nachgefüllt werden. Die Drähte waren daher auch schon nach kurzer Zeit dunkel angelauten, nach 28 Stunden schwarz. Auch hier eilt die feuchte Röhre der anderen nicht nur stark vor, sondern es wird bei ihr überhaupt von der gleichen Oberfläche in gleichen Zeiten viel mehr Sauerstoff verbraucht. Das Manometer zeigte deutlich nach jeder Erkaltung einen neuen steilen Anstieg, der uns schon einmal begegnete, als im ersten Versuch das gesinterte, vorher zerdrückte Material in die neue Röhre kam und damit neue

Metallflächen dargeboten hatte. Hier konnten sehr wohl beim Abkühlen in der Oxydschicht Risse entstanden sein, wie sie auch H e y n (l. c.) im Kupfer beobachtet hat, durch die nun der Sauerstoff immer wieder an das Grundmetall herankommen kann. Die Kurve für trockenen Sauerstoff zeigt nach 240 Stunden einen Knick und läuft von da an parallel zur anderen.

Die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigte die andere Versuchsreihe.

*) In 100 Stunden von 100 qcm verbraucht.

Tabelle 4, vgl. Kurve 4.

Versuch 7 u. 8; Kupferblech von 0,09 mm Dicke, gebeizt.

Nr. 7 trocken: 49,700 g = 1254 qcm; vol. 96,1 ccm.

Nr. 8 feucht: 49,990 g = 1200 qcm; vol. 92,9 ccm.

Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp.		verbraucht ccm O ₂			verbraucht ccm O ₂		
		Ende	Mitte	reduz.	Diff.	in 100 h	reduz.	Diff.	in 100 h
				Nr. 7.			Nr. 8.		
49	—	297,0	157,0	31,7	—	5,1*)	87,0	—	14,9*)
164	115	300,5	162,0	84,5	52,8	3,7	208,9	121,9	8,9
282½	118½	302,0	163,5	125,1	40,6	2,7	385,2	176,3	12,5
450	167½	297,0	155,0	164,4	39,3	1,8	617,9	232,7	11,5

Beim Erkalten nach 282½ Stunden an den heißesten Stellen Kupferoxyd abgeblättert, mehr im feuchten Rohr. Nach 49 Stunden gegen die Enden der Rohre zu gelbe und dunkelrote Anlauffarben, die nach der Mitte zu dunkler werden und in schwarz übergehen. Schließlich an den Enden, wo 160—220° herrschte, schwärzlich-dunkelrot, gegen die Mitte zu schwarz, in der Mitte selbst bei 270—300° abgeblättert, stärker im feuchten Rohr. An diesen Stellen liegt das rote Kupfer zutage.

Die Bleche wurden zu Spiralen so aufgerollt, daß der Sauerstoff überall gut Zutreten konnte, die Oxydation ging entsprechend der hohen Temperatur schnell von statten; so daß schon nach 5 Stunden starke Anlauffarben entstanden, nach 28 Stunden die mittleren heißesten Teile schwarz waren.

Das Verhalten der feuchten und der trockenen Röhre ist aber diesmal vollkommen verschieden.

In der feuchten geht die Absorption entsprechend der höheren Temperatur trotz der geringeren Oberfläche von 1200 gegen 1745 qcm sehr viel schneller vor sich, wie ja auch die auf 100 qcm bezogenen Zahlen beweisen. Diese letzteren behalten ihre Größenordnung bei, wie im Versuch 2 auch, so daß keine wesentliche Abschwächung des Vorganges mit der Zeit eintritt. Eine Erklärung dafür konnte der Augenschein bieten, denn vom Blech im feuchten Rohr war am heißesten mittleren Teile (270—300°) viel Oxyd abgeblättert und so das rote Metall freigelegt worden.

Das war indessen auch im trockenen Rohre, nur in schwächerem Maße geschehen. Auch hier war das rote Metall freigelegt in etwa drei- bis viermal geringerer Menge als im feuchten. Und trotzdem dieser Unterschied im Verhalten. Das trockene Rohr hat trotz der höheren Temperatur absolut und relativ (100 qcm) weniger absorbiert als bei dem vorigen Versuch Nr. 3. Die Kurve verläuft stetig, ohne den Knick von Nr. 3, der damit eine besondere Bedeutung bekommt. Den Grund zu diesen Unterschieden in den beiden Kurven 3 und 4 für trockenen Sauerstoff kann man etwa in der Form des Kupfers suchen. Ein Draht wird von allen Seiten oxydiert, das Oxyd hüllt den Kern wie ein Schlauch ein, und weiterer Sauerstoff kann nur durch Risse und Poren zuströmen, selbst wenn an der Grenzfläche Metall-Oxyd eine Trennung eingetreten ist. Beim Blech dagegen fällt nach dieser Trennung das Oxyd ab und legt neues Metall bloß. Diese Erklärung paßt gut auf das Verhalten der feuchten Röhre, gibt aber keine Deutung des Verhaltens der anderen; auch ist es unklar, wie nun die geringen Mengen Wasserdampf in der feuchten Röhre wirken sollen, um solche Unterschiede zu erzeugen.

Eine ganz besondere Überraschung bereitete nun ein letzter Versuch, der lediglich der Vollständigkeit halber unternommen wurde, um zu sehen,

wie stark eine Verdünnung des Sauerstoffes die Zahlen ändern würde. Seine wahre Bedeutung wurde leider erst nach dem Abschlusse der Arbeit erkannt und die Sache daher seinerzeit nicht weiter verfolgt. Es wurde nämlich ein Rohr statt mit Sauerstoff mit Luft gefüllt, welche durch Natronkalk von Kohlensäure und durch Chlorcalcium und Schwefelsäure von Wasserdampf befreit worden war. Wir wollten besonders feststellen, ob die verzögernde Wirkung des Wasserdampfes unterhalb 160° etwa der Verdünnung zugeschrieben werden könne. Daher wurde nur auf ca. 145° geheizt. Der Versuch mit feuchter Luft fehlt leider.

Tabelle 5, vgl. Kurve 5.

Versuch 9; geraspeltes Kupfer, gebeizt.

Trockene Luft; 50,583 g; vol. 94,2 ccm.

Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp.		verbraucht ccm O ₂		
		Ende	Mitte	red.	Diff.	in 100 h
120	—	146,0	116,0	40,4	—	33,7
239½	119½	142,0	112,0	56,2	15,8	13,3
355½	116	145,0	115,0	73,7	17,5	15,1

Nach 120 Stunden an den Enden grünlich, dann hellrot, dunkler werdend bis zur rotschwarzen Mitte; nach 239 Stunden Mitte schwarz, abstufend bis grünlich nach den Enden zu; schließlich ⅔ der Länge schwarz in der Mitte, die Enden (120°) noch immer grünlich, dazwischen Übergangsfarben.

Die Luft wurde nicht erneuert, nur der verbrauchte Sauerstoff ersetzt. Der Versuch ist direkt mit den vier ersten (Kurve 1 u. 2) vergleichbar. Bei keinem derselben sind derartige Absorptionszahlen pro 100 Stunden bei so niedriger Temperatur erhalten worden, sondern bei allen geht der hohe Anfangswert, der nur einmal (bei Nr. 1) 29,7 ccm erreicht, sonst bei 10 liegt, alsbald auf 3—4 herunter. Und hier bleibt er trotz geringerer Temperatur und trotz des fünfmal so kleinen Sauerstoffdruckes bei 13 bis 15 stehen.

Es muß hier also wieder etwas Neues eintreten und das kann nur mit der Gegenwart des Stickstoffes zusammenhängen, trotzdem er selber nicht auf Kupfer wirkt²³⁾. Man kann das Ergebnis nur

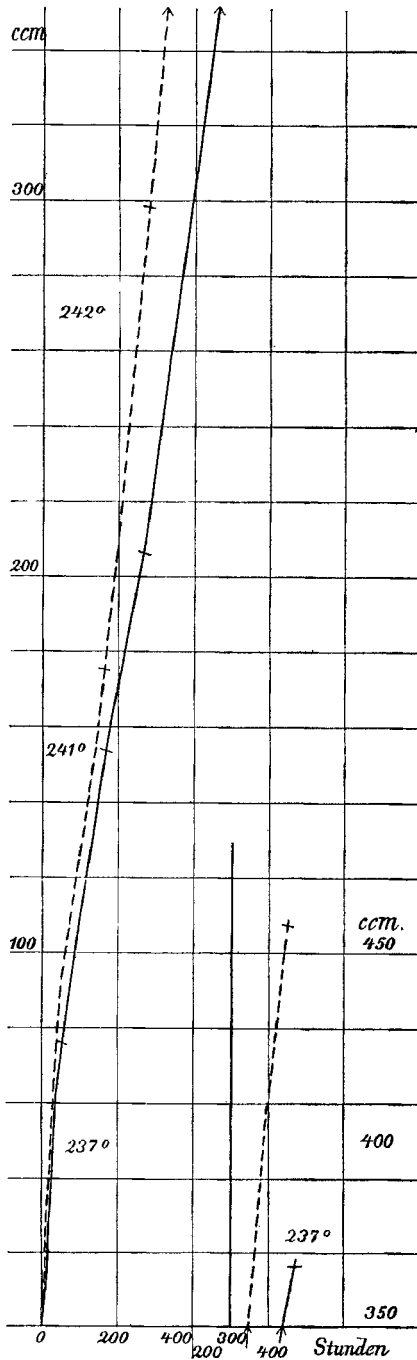
*) 100 Stunden auf 100 qcm.

²³⁾ Z. physikal. Chem. 60, 142 ff. (1907).

so deuten, daß in geringer Menge Stickoxyde entstehen, die nun den Angriff auf das Kupfer unterstützen. In bedeutender Menge können sie ja bei Gegenwart von blankem Kupfer nicht gebildet wer-

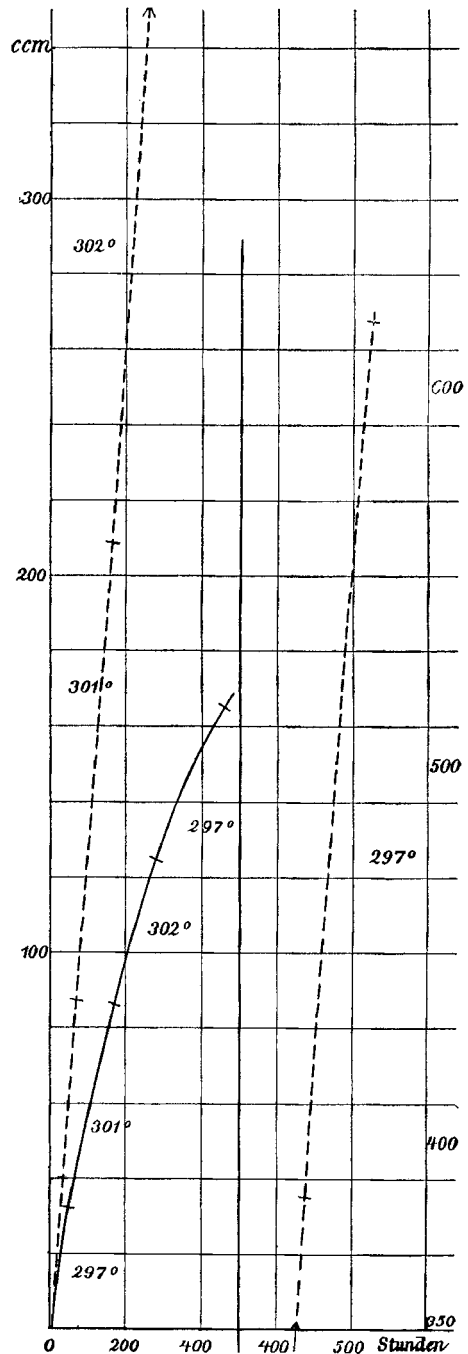
das Oxydationspotential des Sauerstoffes, wobei das Kupfer dann der Depolarisator wäre.

Diese Beobachtung gibt einen Fingerzeig für die Wirkung des Wasserdampfes, die erst oberhalb



Kurve 3.

den, wie die Erfahrungen der Elementaranalyse beweisen; daher kann auch der Sauerstoff nicht hierfür verbraucht worden sein, sondern nur zur Oxydation des Kupfers. Aber vorhanden müssen sie sein, es sei denn, daß man annehmen will, sie entstünden nicht selbst, sondern veränderten nur



Kurve 4.

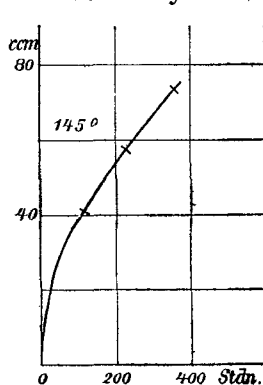
einer gewissen Temperatur einsetzt. Wenn nämlich dort die Bildung geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd o. dgl. angenommen werden darf, also wiederum eine Veränderung im Oxydationswerte des Sauerstoffes, und nun bei dieser Temperatur das entstandene auf Kupfer einwirken würde, dann ließen

sich die Erscheinungen sofort verstehen. Unterstützt wird diese Annahme durch die Gestalt der Kurven, denn die mit Luft erhaltene, mit ihrem geradlinigen Verlauf nach dem ersten gebogenen Stück, entspricht vollständig den Kurven für Sauerstoff über 200°.

Faßt man nun alle Beobachtungen zusammen, so gelingt es, die Erscheinungen auch im einzelnen zu deuten.

Sicher ist jedenfalls, daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Kupfer nicht der Oxydationsvorgang $\text{Cu} + \text{O}_2$, sondern ganz andere Dinge maßgebend sind. Die Oxydation selbst kann natürlich nur erfolgen, solange der Sauerstoff Kupfer vorfindet. Wenn also die oberste Schicht oxydiert ist, sollte die Reaktion durchaus aufhören. Dies tut sie nicht, sie verlangsamt sich höchstens, also muß der Sauerstoff weiterhin Kupfer finden, trotz der Oxydation der obersten Schicht.

Dies kann nur dadurch zustande kommen, daß die gebildete und wie die Farben zeigen wachsende Schicht eines Oxydes entweder für Sauerstoff durch-



Kurve 5.

lässig ist, oder gelöst wird, d. h. im Kupfer versinkt.

Ist sie durchlässig für Sauerstoff, so kann das nur auf Löslichkeit oder Porosität beruhen. Poren oder Risse werden aber im allgemeinen im spröden Oxyd ziemlich gleichmäßig verteilt sein und sich mit wachsender Schicht erweitern, weil die in der Tiefe neu entstehenden Schichten sprengend auf die oberen wirken müssen. Somit

würde dem Sauerstoff kein Hindernis erwachsen, die Absorption bliebe wesentlich gleichartig und die Kurve würde geradlinig verlaufen; dies haben wir beobachtet.

Findet dagegen eine Lösung statt, so müssen asymptotisch verlaufende Kurven entstehen, wie die unseren. Denn dann wird anfangs viel Sauerstoff aufgenommen; je mehr sich aber das Kupfer sättigt, um so mehr sinkt der Verbrauch, bis ein stationärer Zustand eintritt, bei dem nur so viel zuwandert, als durch Diffusion in die Tiefe hinein abgegeben wird. Ist schließlich alles gesättigt, so muß der Vorgang aufhören. Er ist offenbar an die Bedingung geknüpft, daß die Geschwindigkeit der Oxydation an der Oberfläche nicht größer wird, als die Geschwindigkeit der Diffusion ins Innere. Tritt der umgekehrte Fall ein, dann kann sich eine Oxydhaut auf dem Kupfer ausbilden, die als heterogenes sprödes Gebilde mit eigenem Ausdehnungskoeffizient u. dgl. mit dem Kupfer nicht mehr organisch verbunden ist, sondern sich davon trennen kann. Je nachdem, ob und wie das geschieht, werden die Erscheinungen verschieden ausfallen.

Ist nun das Metall mit diesem versinkenden niederen Oxyd gesättigt, so kann entweder Stillstand eintreten, oder das niedere Oxyd höher oxydiert werden. Dieser neue Vorgang hat seine eigene, von der früheren verschiedene, Geschwindigkeit, daher

ändert sich die Richtung der Kurve. Wir haben die Zeit nicht aufgewandt, um dies bei niedriger Temperatur beobachten zu können. Wohl aber erhielten wir die Richtungsänderung bei höherer Temperatur (Kurve 2 u. 3). Dabei tritt nun der auffallende Unterschied im Verhalten der beiden Röhren auf. An sich sollte die Oxydation zur höheren Stufe, mag nun eine Lösung im Metall nebenher gehen oder nicht, zu einer Kurve mit langsam sinkendem Differentialquotienten führen (Kurve 4), da ja der Vorrat an Metall oder die Größe der Oberfläche mit steigender Oxydation abnimmt. Vielleicht kann dabei längere Zeit ein stationärer Zustand eintreten, der einen geradlinigen Verlauf der Kurve im mittleren Teil bedingen würde (s. Nr. 5). Auch ist es verständlich, daß die Beschleunigung durch die Temperatursteigerung kompensiert werden kann, (Nr. 4 gegen Nr. 3) da ja kein einfacher Vorgang in Frage kommt, sondern die weitere Oxydation erst eintritt, wenn neues Kupfer so oder so freigelegt wird. Aber für die Erklärung des so großen Unterschiedes zwischen feuchtem und trockenem Sauerstoff genügt das nicht; dafür muß ein weiterer Gesichtspunkt gesucht werden, den Versuch 5 bietet. Es sind nicht mehr rein physikalische, sondern chemische Vorgänge, die nun einsetzen, und natürlich zu neuen Erscheinungen führen. Die starke Oxydation kann nur ermöglicht sein durch eine dauernde Erneuerung der Oberfläche, z. B. durch die Bildung eines besonderen porösen oder rissigen oder abblätternden Oxydes o. dgl. Die feuchten Röhren reagieren schon auf geringe Schwankungen der Temperatur besonders deutlich. (Vgl. später 12 u. 13.)

Nun entsteht aber noch eine weitere wichtige Frage: Welche Oxyde kommen für die einzelnen Erscheinungen in Betracht?

Die Kurve bei niedriger Temperatur weist, wie gezeigt, auf einen Lösungsvorgang hin; man wird an das Oxydul denken. Indessen hat Heyn (l. c.) festgestellt, daß im geschmolzenen Kupfer gelöstes Oxydul sich beim Erkalten bei 1084° in Form dichroitischer Gebilde, wahrscheinlich vollständig selbst beim Abschrecken, ausscheidet und das feste Kupfer somit kein Lösungsmittel dafür ist. Entweder müßte also die Löslichkeit gerade bei niederen Temperaturen zwischen 50° — unterhalb tritt eine sichtbare Oxydation noch nicht ein — und <160°, wo der andere Vorgang einsetzt, bestehen, und das scheint nicht gerade wahrscheinlich zu sein, oder aber es handelt sich um einen anderen Stoff und Vorgang. Nimmt man mit dem einen von uns an, daß dies metallischer Sauerstoff oder eine metallische Cu-O-Legierung sei, so ist die Erscheinung leicht verständlich. Sie verknüpft sich mit der Erfahrung, daß schon durch mäßige Erwärmung an der Luft manche Metalle passiv werden, natürlich unter Sauerstoffaufnahme und daß in dieser ersten Periode das Kupfer zwar Anlauffarben erhält, nicht aber seinen Glanz verliert.

Die früher angedeutete Berechnung auf Grund der Anlauffarben, die hier vielleicht eine Andeutung über das Verhältnis Cu : O geben könnte, blieb uns leider versagt.

Bei dieser ersten Aufnahme von Sauerstoff ist das Kupfer sicher in beträchtlichem Überschuß. Wenn dann also die eigentliche Oxydation einsetzt, so kann das Oxydul oder das Oxyd entstehen.

Von diesen ist bekannt, daß das Oxydul eine zusammenhängende, mit dem Kupfer verwachsene Schicht bildet, wenn es im Schmelzfluß entstand und das System nachher erstarrte, daß dagegen das Oxyd vom Kupfer abspringt. Ferner ist das Oxydul rot, das Oxyd schwarz und das Gemenge beider, der Kupferhammerschlag, braunschwarz. Unsere Metalle sahen nun an den kühleren Stellen rötlich bis rotschwarz aus, nur an den heißeren Stellen schwarz. Soweit dabei nicht bloß Anlauffarben in Betracht kommen, deutet dies darauf hin, daß in der Tat zuerst das Oxydul entsteht; dieses ist ja auch durchscheinend, das Oxyd undurchsichtig, so daß bei ihm Anlauffarben nur sehr kurze Zeit auftreten können. Tatsächlich sind die Stücke bei Temperaturen über 200° in wenigen Stunden schwarz, bei einem Verbrauch an Sauerstoff, der bei niederen Temperaturen rötliche Anlauffarben erzeugt. Nur die schwarzen Schichten blättern ab.

Wird also bei Gegenwart von Stickstoff oder Wasserdampf in der früher besprochenen Art sogleich Oxyd gebildet, das auf dem Kupfer nicht haftet, dann muß nicht nur an sich mehr Sauerstoff verbraucht werden, sondern es wird auch mechanisch durch die abspringende Schicht immer wieder neues Metall bloßgelegt, während das Oxydul als haftende Schicht diese Erleichterung nicht bietet.

Ist der Zeitpunkt eingetreten, in dem wesentliche Mengen Oxydul gebildet sind, dann setzt dessen weitere Oxydation zu Oxyd ein. So ist vielleicht der Knick in der Kurve Nr. 3 für trockenen Sauerstoff aufzufassen. Man kann ihn aber auch so deuten, daß die bisher dicht anschließende Oxydul-

aktionsgeschwindigkeit, mit der das Oxydul höher oxydiert wird. Demnach dürfte das Zinn den ersten beim Kupfer gefundenen Kurventeil nicht zeigen, welcher als Lösungsvorgang angesprochen wurde; ob es überhaupt schon bei niedriger Temperatur Oxyd zu bilden vermag, ist nicht bekannt.

Beim Zinn haben wir keine Nachrichten über eine ev. Löslichkeit des Oxydes gefunden. Dagegen zeigt es die Eigenschaft unter 100° und über 150° spröde und nur zwischen beiden Temperaturen duktil zu sein. Bei 200° läßt es sich pulvern. Man dürfte also voraussetzen, daß sich diese Verhältnisse in den Kurven widerspiegeln würden.

2. Zinn.

Tabelle 6, Kurve 6.

Vorversuch 10; geraspelt Zinn m. H₂ reduziert; 38,727 g; vol. 66,1 cem.

Zuerst 264 Stunden trockener, dann feuchter O₂.

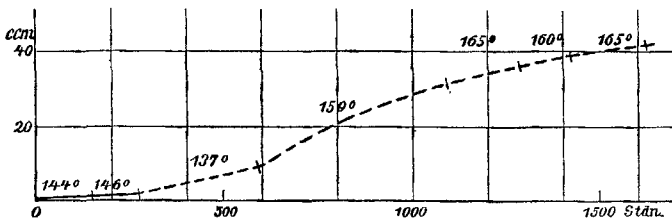
Zeit Stunden	Diff.	mittlere Temp. Ende	Tempe. Mitte	verbraucht cem O ₂ reduz.	Diff. in 100 h
149½	—	144,0	119,0	0,6	— 0,4
264	114½	146,0	121,0	1,1	0,5 0,4
595	331	137,0	113,0	9,5	8,4 2,5
1103½	508½	158,5	129,5	33,4	23,9 4,7
1292½	189	164,5	130,0	36,9	3,5 1,9
1406½	114	159,5	128,5	38,6	1,7 1,5
1624½	218	165,0	132,0	40,5	1,9 0,9

Nach 595 und 1103½ Stunden mit Sauerstoff frisch gefüllt. Während der ersten 264 Stunden blauschwarze und rötliche Anlauffarben, an den Enden unverändert. In feuchtem O₂ dann hellblaue, violette und rötliche Farben, Enden unter 115° unverändert. Nach 1103 Stunden Enden blau, dunkelblau, dann zur Mitte dunkelgrau, dieses selbst gesintert. Schließlich Enden auf ca. 1/8 der Länge bei erhaltener Struktur nur blaue Anlauffarben, Rest graue gesinterte, unmetallische Masse.

Weder bei gewöhnlicher Temperatur, wie zu erwarten, noch auch bei 145° trat eine wesentliche Oxydation ein. In 264 Stunden ist nur 1 cem O₂ verbraucht worden, der dem Zinn blauschwarze Anlauffarben erteilt hatte.

Anders wurde es, nachdem nunmehr die Röhre mit feuchtem Sauerstoff gefüllt worden war. Jetzt begann schon bei 137° ein merklicher mit der Temperatur steigender Verbrauch von Sauerstoff. Das Metall wurde allmählich grau und begann zusammenzusintern, wobei offenbar SnO₂ entsteht. Schließlich wird es zu einer vollständig grauen unmetallischen Masse bis auf die Teile am Ende der Röhre, die ihre Struktur in der niederen Temperatur noch erhalten und nur blaue Anlauffarben angenommen hatten.

Zwischen dem trockenen und dem feuchten Sauerstoff ist kein großer Unterschied, doch reagiert der feuchte deutlich etwas schneller. Der Knick in den Kurven hängt offenbar mit der erfolgten Abkühlung und Neufüllung zusammen, bei der die Oberflächenschicht rissig geworden sein mag. Die zweite Neufüllung hat fast keinen Einfluß mehr, weil nun schon weitgehende Oxydation stattgefunden hatte.



Kurve 6.

oder Oxydschicht so dick geworden ist, daß sie Risse bekam und somit der Sauerstoff lebhafter zuströmen kann.

Offen bleibt die Frage, ob das Oxydul den Sauerstoff infolge von Porosität oder indem es ihn löst, zum Kupfer treten läßt. Die Kurve Nr. 4 für trockenen Sauerstoff deutet eigentlich auf das letztere, doch sind besondere Versuche zur Entscheidung der Frage notwendig.

Die erörterten Gesichtspunkte gestatten, wie man sieht, den Erscheinungen gerecht zu werden und geben gleichzeitig die Richtung an, in der sich die weiteren Versuche zur Aufklärung zu bewegen haben.

Nach den beim Kupfer gewonnenen Erfahrungen bot das Verhalten von Zinn und Zink besonderes Interesse. Von Zinn ist nämlich bekannt²⁹⁾, daß es Zinnsäure nicht auflösen vermag. Ein niedrigeres Oxyd scheint durch direkte Oxydation nicht erzeugbar, wahrscheinlich wegen der großen Re-

²⁹⁾ Z. anorg. Chem. 45, 68 (1905).

Tabelle 7, vgl. Kurve 7.

Versuche 11 u. 12; geraspelttes Zinn, 10 Stunden m. H_2 bei 160° reduziert, wobei Anlauffarben entstehen.

Nr. 11 trocken: 50,301 g Sn; vol. 85,0 ccm.

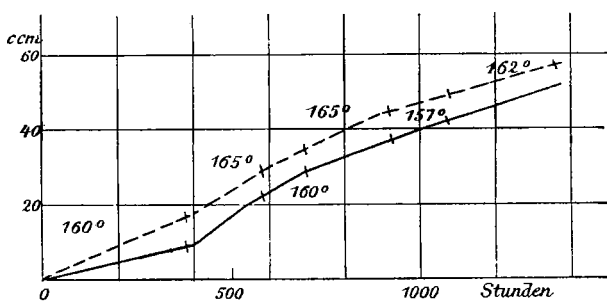
Nr. 12 feucht: 49,784 g Sn; vol. 87,0 ccm.

Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp. Ende Mitte	verbraucht ccm O_2 reduz. Diff. in 100 h	Nr. 11	verbraucht ccm O_2 reduz. Diff. in 100 h	Nr. 12.
393½	—	160,0 130,0	9,9 — 2,5	16,6 — 4,2		
582½	189	164,5 130,0	23,1 13,2 7,0	29,2 12,6 6,7		
696½	114	159,5 128,5	28,9 5,8 5,1	35,4 6,2 5,4		
914½	218	165,0 132,0	37,2 8,3 3,6	45,6 10,2 4,7		
963½	49	157,0 127,0	38,8 1,6 3,3	47,0 1,4 2,9		
1078½	115	164,0 134,0	42,4 3,6 3,1	49,8 2,8 2,4		
1364½	286	162,0 132,0	53,1 10,7 3,7	57,8 8,0 2,8		

Nach 393½ und 914½ Stunden frischer O_2 nachgefüllt.

Im trockenen Rohr nach 393 Stunden Enden unverändert, dann rötliche und blaue Anlauffarben, dunkelblau werdend gegen die graue, im mittleren Drittel gesinterte, Mitte; nach 914 Stunden drei Viertel der Länge grau und gesintert, ein Drittel Anlauffarben. Schließlich, bis auf die blauen Enden ($<140^\circ$), alles gesintert. Im feuchten Rohr ist nach 393 Stunden die Mitte schon auf die halbe Länge gesintert, auch die Enden werden nun angegriffen, so daß nach 914 Stunden fast die ganze Masse grau und schließlich auch fast vollkommen gesintert ist.

Für den Ablauf mehrerer Vorgänge fehlt jeder Anhaltspunkt. Bemerkenswert ist, daß Zinn schon bei so niederen Temperaturen in sein Oxyd überzugehen vermag. Die Natur des entstandenen Körpers ist nicht untersucht worden, da wir nicht die Zeit aufwenden wollten, größere Mengen davon darzustellen.



Kurve 7.

3. Zink.

Tabelle 8, vgl. Kurve 8.

Vorversuch 13; geraspelttes Zink m. H_2 reduziert; 264 Stunden trocken, dann feuchter Sauerstoff.

18,985 g Zn; vol. 84,2 ccm.

Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp. Ende Mitte	verbraucht ccm O_2 reduz. Diff. in 100 h
264	—	145,0 120,0	0,0 0,0 0,0
595	331	137,0 113,0	0,0 0,0 0,0
1103½	508½	158,5 129,5	3,2 — 0,6
1292½	189	164,5 130,0	6,6 3,4 1,8
1406½	114	159,5 128,5	8,9 2,3 2,0
1624½	218	165,0 132,0	10,7 1,8 0,8

Nach 246, 595 und 1103½ Stunden frisch gefüllt;

nach 1103 Stunden Rohrenden ($130-145^\circ$) unverändert, dann gelbe und blauviolette Anlauffarben; schließlich mittlere Hälfte diese Anlauffarben, Rest unverändert.

Trockener Sauerstoff wirkte weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 145° ; das Metall behielt Glanz und Aussehen trotz 264-stündiger Einwirkung.

Auch der nun eingefüllte feuchte Sauerstoff wirkte bei 137° innerhalb 331 Stunden nicht. Erst bei 160° begann die Oxydation langsam einzusetzen. Doch sind in 1600 Stunden erst 10 ccm verbraucht worden.

Die Kontrolle und Weiterführung der Versuche bei höherer Temperatur erfolgte in den Versuchen 14 und 15.

Tabelle 9, vgl. Kurve 9.

Versuche 14 u. 15; geraspelttes Zink m. H_2 reduziert.

Nr. 14 trocken: 25,320 g; vol. 94,6 ccm.

Nr. 15 feucht: 24,942 g; vol. 92,9 ccm.

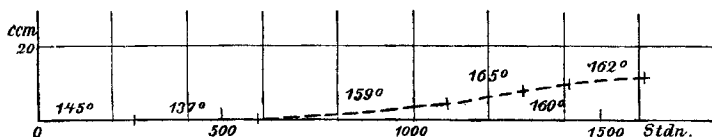
Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp. Ende Mitte	verbraucht ccm O_2 reduz. Diff. in 100 h	Nr. 14.	verbraucht ccm O_2 reduz. Diff. in 100 h	Nr. 15.
189	—	164,5 130,0	? — ?	? — ?		
303	114	159,5 128,5	1,7 — 0,6	? — ?		
521	218	165,0 132,0	2,0 0,3 0,1	0,8 — 0,2		
570	49	297,0 157,0	14,2 12,2 24,9	23,9 23,1 47,1		
685	115	300,5 162,0	25,4 11,2 9,7	40,5 16,6 14,4		
803½	118½	302,0 163,5	32,7 7,3 6,2	54,3 13,8 11,7		
971	167½	297,0 155,0	36,2 3,5 2,1	62,1 7,8 4,6		

Nach 521 Stunden frisch gefüllt m. O_2 .

Bis 303 Stunden unverändert, danach Glanz etwas vermindert, nach 570 Stunden Enden unverändert, dann gelbe, violette, blaue, grüne und rote Anlauffarben; zum Teil auch durcheinander; bis 803 Stunden fast unverändert, an heißesten Stellen matt; Endzustand vgl. im Text; in der feuchten Röhre sind die heißesten Stellen matter in größerer Ausdehnung.

Die Einwirkung des Sauerstoffes in beiden Röhren ist bis 165° verschwindend und das Zink also bisher das widerstandsfähigste Metall. Merkwürdigerweise ist auch hier die Zunahme der trockenen

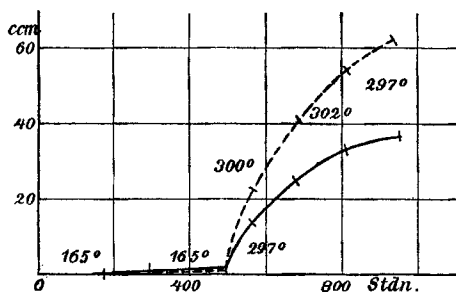
ins Rote und ganz matt. Also tritt eine wesentliche Oxydation erst oberhalb 225° ein, denn die Röhren waren ja 971 Stunden erhitzt worden, so daß auch eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb 225° sich hätte bemerkbar machen müssen. Der Unterschied in der Sprödigkeit bei etwa 100, 150 und 200° drückt sich in den Kurven nicht aus, da erst bei ca. 250° eine starke Oxydation erfolgt.



Kurve 8.

Röhre deutlich stärker, als die der feuchten, also gerade so wie beim Kupfer. Und ebenso wie bei diesem beginnt nun bei 300° eine sehr energische Reaktion, bei der die feuchte Röhre stark voraneilt.

Bemerkenswert war das Aussehen des Zinks entsprechend dem Temperaturabfall längs des Rohres. In der trockenen Röhre war es an den Stellen, die bis 180° heiß geworden waren, fast unverändert; wenig verändert bis 225°, dann kamen Anlauf-



Kurve 9.

farben gelb, violett, grün und an den Stellen größter Hitze, 280—300°, war es matt, schmutzig grün, mit einem starken Stich ins Rote. In dem feuchten Rohr war es ebenso, bis 225° nicht oder wenig verändert, dann gelb, violett, blau, grün und rot, zuletzt bis 280—300° schmutzig grüngrau mit Stich

dem Umstand ziehen kann, daß die Kurven von gleicher Art sind, wie die des Kupfers, liegen ja auf der Hand. Es wird notwendig sein, dazu die Vorgänge bei Temperaturen über 225° in Intervallen von etwa 25° genauer zu untersuchen, namentlich im feuchten Rohr.

Jedenfalls ist sichergestellt, daß Kupfer schon bei etwa 100°, Zinn bei etwa 120°, Zink aber erst bei über 180° oxydiert zu werden, d. h. Anlauf-farben zu bekommen beginnt. Daß dies mit der Löslichkeit, bzw. Unlöslichkeit der Oxyde im Metalle zusammenhängt, ist zweifellos. Zu untersuchen bleibt die Frage, ob bei Zinn und Zink bei höheren Temperaturen eine Löslichkeit für Sauerstoff oder Sauerstofflegierung beginnt oder ob der Erscheinung des vermehrten Sauerstoffverbrauches nur ein Rissigwerden der Oberflächenschicht zugrunde liegt.

4. Legierungen.

Nachdem wir das Verhalten der reinen Metalle festgestellt hatten, war es von Wichtigkeit, deren Gemische oder Legierungen zu untersuchen. Bei diesen konnten sich mittlere Eigenschaften herausstellen oder, was wahrscheinlicher schien, eine Legierung konnte sich wie ein besonderes Metall verhalten und andere Kurven ergeben. Darüber mußten unsere Kupferzinklegierungen Aufklärung schaffen, weil ihre Zusammensetzung sich zunehmend der einer bestimmten Legierung nähert.

Tabelle 10, vgl. Kurve 10.

Versuche 16 u. 17. „Rotmetall“: 90% Cu, 10% Zn; 0,005 mm dicke Blätter.

Nr. 16 trocken: 10,2 g = 3505 qcm; vol. 92,1 ccm.

Nr. 17 feucht: 10,3 g = 2505 qcm; vol. 93,5 ccm.

Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp.		verbraucht ccm O ₂			verbraucht ccm O ₂		
		Ende	Mitte	reduz.	Diff.	in 100 h	reduz.	Diff.	in 100 h
				Nr. 16.			Nr. 17.		
49	—	157,0	127,0	8,0	—	0,4*)	9,3	—	0,6*)
164	115	164,0	134,0	11,3	3,3	0,1	14,1	4,8	0,1
450	286	162,0	132,0	17,3	6,0	0,1	23,2	9,1	0,1
539	89	220,0	165,0	67,1	49,8	1,6	57,3	34,1	1,1
659	120	222,0	170,0	93,0	25,9	0,6	83,5	26,2	0,6
778½	119½	213,0	163,5	109,1	16,1	0,4	101,2	17,7	0,4
894½	116	214,0	163,0	120,0	10,9	0,3	115,5	14,3	0,3

Nach 450 Stunden neu mit O₂ gefüllt; lebhaftes Anlauffarben. Mitte zuerst violett mit grauem Stich, dann nach 164 Stunden blaugrün, gegen die Enden in Violett und Rot übergehend; im feuchten Rohr ist die Mitte zu gleicher Zeit blaubraun. Nach 450 Stunden Mitte graugrün mit gelbem metallischen Ton, im feuchten Rohr mehr grüne Töne, sonst Übergang durch Blau und Violett zu Rot an den Enden; die Töne vertiefen sich weiterhin, während die Mitte zugleich schwarz wird und die grüngelbe metallische Zone ans Ende rückt.

*) In 100 Stunden auf 100 qcm.

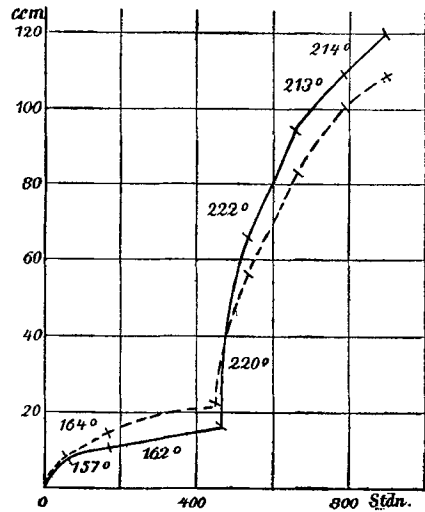
Von den Komponenten war Kupfer bei Temperaturen bis 170° mäßig (Diffusionsperiode!), Zink äußerst langsam angegriffen worden. Beide Male war die feuchte Röhre reaktionsträger. Das Rotmetall mit seinem großen Überschuß an Kupfer verhält sich im ganzen wie dieses, reagiert aber langsamer; die Kurven zeigen den bei Kupfer beobachteten Typus, namentlich auch den Anstieg oberhalb 200° . Wesentlich ist aber der Unterschied, daß nun die feuchte Röhre anfangs schneller, bei höherer Temperatur aber träger reagiert, also gerade umgekehrt wie bei Kupfer. Vergleiche in Einzelheiten sind nicht möglich, weil ein Blattmetall bei seiner geringen Dicke nicht Spänen oder Blechen ohne weiteres gleichgestellt werden darf.

Weniger Kupfer im Verhältnis besaß das nächste Blattmetall. Wir hatten davon zwei Proben von der Zusammensetzung:

- a) 80,8% Cu, 19,2% Zn = $\text{Cu}_{13}\text{Zn}_3$
b) 71,5% Cu, 28,5% Zn = $\text{Cu}_{13}\text{Zn}_5$.

Jede Probe war 0,01 mm dick, aber ihre Menge war zu gering, um je zwei Stücke für Behandlung mit trockenem und feuchtem Sauerstoff zu gewinnen. Da sie aber in ihrer Zusammensetzung so ähnlich

waren, und beide zwischen dem Rotmetall und dem Messing stehen, wurden sie geteilt und je zur Hälfte



Kurve 10,

in einer Röhre zusammengegeben und dem trockenen bzw. feuchten Sauerstoff ausgesetzt.

Tabelle 11, vgl. Kurve 11.

Versuche 18 u. 19. „Gelbmetalle“ gemischt, gebeizt; 0,01 mm dickes Blech.

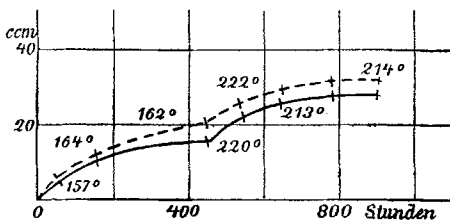
Nr. 18 trocken: 9,99 g = 1817 qcm; vol. 95,9 ccm.

Nr. 19 feucht: 10,18 g = 1811 qcm; vol. 97,8 ccm.

Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp. Ende Mitte	verbraucht ccm O ₂ reduz. Diff. in 100 h	verbraucht ccm O ₂ reduz. Diff. in 100 h
			Nr. 18.	Nr. 19.
49	—	157,0 127,0	6,5 — 0,8*)	7,6 — 0,8*)
164	115	164,0 134,0	10,5 4,0 0,2	11,9 4,3 0,3
450	286	162,0 132,0	16,4 5,9 0,1	20,5 8,6 0,2
539	89	220,0 165,0	22,0 5,6 0,3	24,3 3,8 0,2
659	120	222,0 170,0	25,0 3,0 0,2	28,7 4,4 0,2
778½	119½	213,0 163,5	27,4 2,4 0,1	31,2 2,5 0,1
894½	116	214,0 163,0	28,5 1,1 0,1	32,2 1,0 0,1

Nach 450 Stunden frisch gefüllt. Lebhaftes Anlauffarben. Mitte nach 49 Stunden grünlich grau, über Blau und Violett übergehend in Rot gegen die unveränderten Enden. Weiterhin wird die Mitte graugrün, schwarzrot und endlich ziemlich schwarz, während an den Enden zugleich messinggelbe Töne auftreten, die schließlich gelbgrün werden, indem die dunklere Zone immer mehr ans Ende hin rückt. Das Aussehen bleibt metallisch.

Die Erscheinungen bei niedriger Temperatur sind die gleichen wie vorher; auch hier reagiert die



Kurve 11.

feuchte Röhre ein wenig lebhafter. Ganz anders aber ist das Verhalten bei höherer Temperatur, die hier gar keine Beschleunigung der Reaktion be-

wirkt. Daher bleibt auch die feuchte Röhre voran. Das Fehlen der Beschleunigung ist sehr auffallend, weil wir die Erscheinung bei keiner der Komponenten finden, so daß wir einer ganz neuen Tatsache gegenüberstehen. Und da das einzig neue im Material das Hervortreten der Legierung Cu_2Zn sein kann, so muß die Erscheinung dieser zugeschrieben werden.

Demnach müßte sie beim Messing noch stärker werden. Wir hatten Bleche von 0,12 mm Dicke mit 63,2% Cu, 36,6% Zn und 0,2% Pb neben geringen Spuren von Mg und Fe zur Verfügung, was der Formel Cu_5Zn_5 nahe kommt. Unerwünscht waren die Verunreinigungen.

*) In 100 Stunden auf 100 qcm.

Tabelle 12, vgl. Kurve 12**).

Versuche 20 u. 21. Messingblech, gebeizt, 0,12 mm dick.

Nr. 20 trocken: 5,578 g; vol. 84,1 ccm = 108 qcm.

Nr. 21 feucht: 5,471 g; vol. 107,3 ccm = 108 qcm.

Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp. Ende Mitte	verbraucht ccm O ₂ reduz. Diff. in 100 h	verbraucht ccm O ₂ reduz. Diff. in 100 h
			Nr. 20.	Nr. 21.
49	—	157,0 127,0	2,2 — 4,1*)	2,7 — 5,1*)
164	115	164,0 134,0	2,9 0,7 0,6	4,6 1,9 1,6
450	286	162,0 132,0	5,0 2,1 0,7	9,7 5,1 1,6
539	89	280,0 165,0	5,6 0,6 0,7	10,5 0,8 0,8
659	120	282,0 170,0	6,1 0,5 0,4	13,0 2,5 1,9
778½	119½	273,0 163,5)	— — —	— — —
894½	116	274,0 163,0)	6,7 0,6 0,3	14,0 1,0 0,4

Nach 450 Stunden frisch gefüllt. Bis 164 Stunden nur geringe Anlauffarben, dann dunkle schmutzige Farben, die zunehmend dunkler und bräunlich werden, aber immer ein schmutziges Aussehen bewahren.

Die Kurven haben nunmehr einen ganz anderen Charakter angenommen. Der mittlere Teil verläuft fast geradlinig. Trotzdem diesmal Zink im Überschuß ist, steigen sie von Anfang an gleichmäßig weiter, und die höhere Temperatur bringt weder in der trockenen Röhre noch in der feuchten eine Änderung im Kurvenzuge hervor. Die feuchte Röhre ist hier rund doppelt so wirksam als die trockene.

Daraus folgt, daß in der Tat die Legierung

Cu₂Zn besondere Eigenschaften besitzt, die den Komponenten nicht zukommen.

Anders waren unsere Erfahrungen mit der Bronze. Dieselbe wurde dargestellt durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zinn in einem Schmiedefeuer. Stangen aus dieser Schmelze gegossen wurden abgedreht. Die Späne hatten die Zusammensetzung: 70,0% Cu, 30,0% Sn = Cu_{4,3}Sn₁. Sie stellten also die Legierung Cu₃Sn (38% Sn) neben etwas Kupfer dar und entsprachen den Gelbmetallen.

Tabelle 13, vgl. Kurve 13.

Versuche 22—25. Bronzespäne gebeizt; 22 u. 23 niedere, 24 u. 25 höhere Temperatur.

Nr. 22 trocken: 29,400 g; vol. 94,5 ccm.

Nr. 23 feucht: 29,662 g; vol. 90,3 ccm.

Nr. 24 trocken: 29,979 g; vol. 103,1 ccm.

Nr. 25 feucht: 29,941 g; vol. 100,2 ccm.

Stunden	Zeit Diff.	mittlere Temp. Ende Mitte	verbraucht ccm O ₂ reduz. Diff. in 100 h	verbraucht ccm O ₂ reduz. Diff. in 100 h
			Nr. 22.	Nr. 23.
120	—	146,0 116,0	78,0 — 65,0	60,3 — 50,3
239½	119½	142,0 112,0	96,0 18,0 15,0	76,9 16,6 13,8
355½	116	145,0 115,0	117,9 21,9 18,9	96,3 19,4 16,7
			Nr. 24.	Nr. 25.
120	—	282,0 170,0	66,7 — 55,6	92,9 — 77,4
239½	119½	273,0 163,5	81,5 14,8 12,4	149,6 56,7 47,6
355½	116	274,0 163,0	92,0 10,5 9,1	197,4 47,8 41,2

Bei niederer Temperatur sind die Enden blau, dann grün, die Mitte rotschwarz; die Farben werden dunkler, die Mitte schließlich schwarz, doch mit rötlichem Ton; bei höherer Temperatur geht die Verfärbung schneller, doch bleibt auch hier der rötliche Ton noch erhalten.

Auch hier ist der Vorgang schon bei 145° lebhaft und entspricht dem bei reinem Kupfer, indem die trockene Röhre schneller arbeitet. Die Steigerung der Temperatur auf 280° kehrt den Vorgang, wie bei Kupfer, um, indem die Reaktionsgeschwindigkeit in der feuchten Röhre fast aufs Doppelte steigt. Die trockene Röhre aber ändert in diesem Bereiche, wie beim Kupfer, ihre Geschwindigkeit nicht, geht sogar wie dort etwas zurück. Hier ist also von einem Einflusse des Zinnes noch nichts zu spüren³⁰⁾. Wie zinnreichere Legierungen arbeiten, wurde nicht mehr untersucht, da jetzt quantitative Messungen einzusetzen haben, zu deren Ausführung hierorts alle Hilfsmittel fehlen.

³⁰⁾ Vgl. B. E. C u r r y, Chem. Centralbl. 1906 II, 1401.

Dagegen haben diese letzten Versuche die ersten mit Kupfer in unerwarteter Weise aufs beste bestätigt.

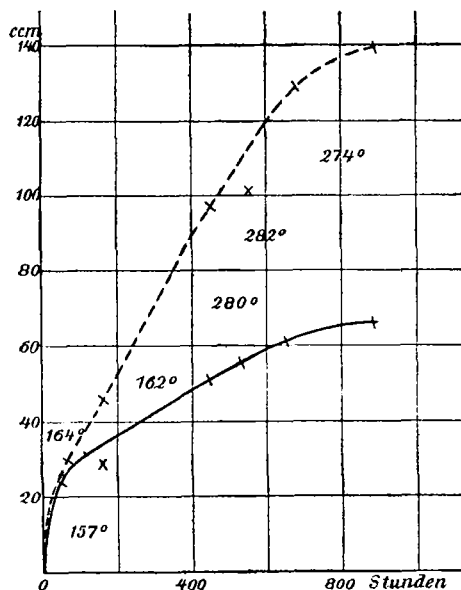
Anhaltspunkte für eine Deutung der an diesen Legierungen gewonnenen Ergebnisse bietet die Untersuchung von B a u e r ³¹⁾, der nachgewiesen hat, daß neben Zinn Oxydationsstufen des Kupfers nicht bestehen, sondern sich zu Kupfer und Zinn-

*) In 100 Stunden auf 100 qcm.

**) Da die Oberfläche hier nur 108,9 qcm beträgt, während sie früher stets über 1000 qcm betrug, sind für die Kurven, damit sie direkt vergleichbar bleiben, die absorbierten Mengen mit 10 multipliziert worden.

³¹⁾ Z. anorg. Chem. 45, 52—68 (1905).

oxyd umsetzen. Das Kupfer wirkt dann als Sauerstoffüberträger, das Zinn als Depolarisator, welcher immer wieder den Sauerstoff fortnimmt und frisches Kupfer bestehen läßt. Daher muß die Erscheinung natürlich der beim Kupfer entsprechen, der Vorgang aber sehr erleichtert werden, weil immer wieder der Sauerstoff, der mit Kupfer in Reaktion treten könnte, fortgeschafft wird, also das Anfangsstadium über lange Zeiträume erhalten bleibt. Wenn dabei die Oxydation des Zinns, welche hiernach ja den eigentlichen Vorgang bildet, in den Kurven



Kurve 12.

gar nicht zum Ausdruck gelangt, so beweist dies, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Oxydation sehr viel größer ist, als die des Kupfers. Das entspricht durchaus der Spannungsreihe.

Bei den Zinklegierungen fand sich die Kupferkurve nur beim Rotmetall (Nr. 10) aber durchaus verlangsamt. Dort scheint das Kupfer nicht als Sauerstoffüberträger zu wirken, sondern die merkwürdige Passivität des Zinkes bis über 200° bestimmend zu sein.

Bei den anderen Zinklegierungen fehlt die gewohnte Temperaturbeschleunigung, aber die feuchte Röhre wirkt immer stärker, während die trockene den Kurvenzug zeigt, wie Kupfer bei 300°. Die Mitwirkung der Feuchtigkeit ist auch hier verständlich, wenn man die Bildung von H_2O_2 oder seines Oxydationspotentials annehmen darf, denn Zink wird ja von H_2O_2 glatt oxydiert. Daher der große Unterschied beim Messing.

Daraus folgt aber, daß die trockene Röhre den Einfluß der Temperatursteigerung am reinsten zeigen muß, da in der feuchten Nebenwirkungen hinzukommen. Ohne diese wirkt die Temperatur, wie man es erwarten muß, einfach reaktionsbeschleunigend auf den gerade verlaufenden Vorgang.

Unsere Versuche eröffnen ein Gebiet, welches bisher der Aufmerksamkeit entgangen ist, aber wichtige Aufklärungen verheißt.

Zusammenfassung.

1. Planmäßige Untersuchungen über die Einwirkung von Gasen auf Metalle fehlen bisher.

2. Sauerstoff, trocken oder feucht, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Cu, Zn, Sn und deren Legierungen mit Cu, sondern erst bei höherer Temperatur. Cu wird oberhalb 60°, Sn oberhalb 100°, Zn erst oberhalb 180° merklich oxydiert.

3. Feuchter Sauerstoff wirkt anders als trockener. Unterhalb 200° wirkt der feuchte bei Cu und Zn träger, oberhalb 200° — bei Sn auch unterhalb — zunehmend lebhafter, als der trockene.

ccm		25
200	50	7

4. Luft wirkt auf Kupfer trotz des geringeren Partialdruckes von Sauerstoff schon bei 145° energischer als reiner Sauerstoff.

5. Die gesteigerte Oxydationsfähigkeit der Luft und des feuchten Sauerstoffes wird durch die Annahme erklärt, daß Oxydationsprodukte von N_2 und H_2O , also Stickoxyde bzw. Wasserstoffsuperoxyd, dabei mitwirken.

6. Für die Erscheinungen maßgebend ist nicht die Reaktion $2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$, sondern der Vorgang in der Oberflächenschicht der Metalle. Nur wenn das gebildete Oxyd das Metall nicht schützt, ist weitere Oxydation möglich.

7. Die Darbietung einer oxydierbaren Oberflächenschicht kann erfolgen, indem:

a) der Sauerstoff als solcher oder als Cu-O-Legierung im Metall gelöst wird, „versinkt“;

b) die sofort oder nach Ablauf des Vorganges gemäß a) gebildete Oxydschicht zwar mit dem Metall dicht verbunden bleibt, aber für Sauerstoff durchlässig ist, sei es, weil sie diesen löst, oder weil sie porös ist;

c) beim Vorgang b) zuerst ein niederes Oxyd entsteht, das nachher höher oxydiert wird;

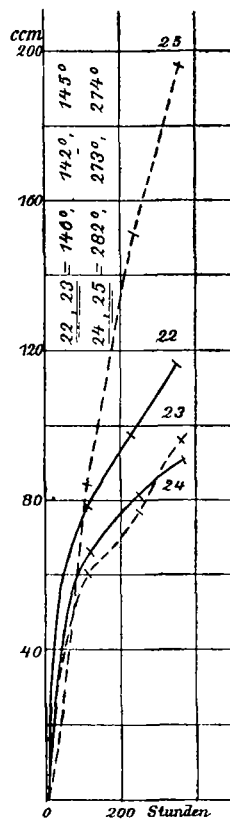
d) das gebildete Oxyd sich vom Grundmetall trennt, z. B. abblättert.

Für alle genannten Vorgänge wurden Beispiele aufgefunden.

8. Definierte Legierungen verhalten sich nicht wie die Komponenten, sondern zeigen besondere Eigenschaften. Ist eine Komponente im Überschuß, so treten mit ihrer Zunahme auch ihre Eigenschaften mehr und mehr hervor.

9. Während der Oxydation sintern geraspelte Metalle und backen zu einer Masse zusammen.

10. Bei geeigneter Apparatur würde aus den Anlauffarben ein Schluß auf das Verhältnis $\text{Me} : \text{O}$ in der Oberflächenschicht möglich sein.



Kurve 18.

11. Die Versuche müssen mit einer feineren Apparatur auch bei anderen Metallen weitergeführt und auf höhere Temperaturen und andere Gase: O_2 , N_2 , H_2 , NH_3 , CO_2 , H_2S einzeln und gemischt, feucht und trocken, ausgedehnt werden.

Erlangen, September 1907.

Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner.

Von V. HASSREIDTER.

In einem von Prof. Probst und mir unter demselben Titel veröffentlichten Aufsatz (s. diese Z. 5, 166 [1892]) sind wir zu dem Ergebnis gekommen, daß beim Fällen des Eisens mittels Ammoniakflüssigkeit die in den Eisenoxydhydrat eingehende Menge Zink unter sonst gleichbleibenden Umständen umso mehr wächst, je mehr Zink in der Lösung vorhanden ist, je mehr Eisen diese enthält und je geringer der Ammoniakgehalt der sich ergebenden Lösung ist; oder mit anderen Worten: bei gleichbleibenden Mengen von Eisen wächst der Zinkverlust mit steigenden Mengen an Zink; bei gleichbleibenden Mengen von Zink wächst der Zinkverlust mit steigenden Mengen an Eisen; und, schließlich, bei einem gegebenen Verhältnis von Zink: Eisen steigt der Verlust in dem Maße, als weniger freies Ammoniak in einem gegebenen Volumen Flüssigkeit vorhanden ist. —

Die Verff. haben damals in einer tabellarischen Aufstellung gezeigt, daß bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen die mittels der Schaffner'schen Methode bei einfacher Fällung des Eisens noch nachweisbaren Unterbefunde an Zink anfangen sich bemerkbar zu machen, wenn das Verhältnis von Zink zu Eisen ungefähr = 30:10 und schlügen damals schon vor, diese Verluste durch Kompensation auszugleichen, was dadurch zu bewirken sei, daß man dem „Titer“ eine dem Eisengehalt des Erzes entsprechende Menge Eisen zufügt und die Fällung mittels Ammoniak unter sonst gleichbleibenden Umständen (Säuregehalt, Volumen, Temperatur) vornimmt. Dieses Verfahren hat seither vielfach in der Praxis Anwendung gefunden und wurde auch neuerdings wieder befürwortet¹⁾.

Unter Bezugnahme auf einige kritische Bemerkungen, welche Dir. Nissenson in seinem Werke „Die Untersuchungsmethoden des Zinks usw.“ (Stuttgart 1907) den Verff. des Aufsatzes in dieser Zeitschrift vom Jahre 1892 entgegenstellt, möge es mir gestattet sein, auf den in Rede stehenden Gegenstand nochmals zurückzukommen und ihm, wenn möglich, neue Gesichtspunkte abzugewinnen.

Dir. Nissenson sagt u. a. S. 40 und 41 des zitierten Werkes:

1. Die doppelte Eisenfällung ist unter allen Umständen unerläßlich.

2. Der Zinkverlust wird nicht herabgemindert durch eine höhere Ammoniakkonzentration.

3. Infolge des bei der Aarlandschen Modifikation resultierenden geringeren Ammoniakgehaltes gegenüber der belgischen Methode verdient erstere den Vorzug, da die Reaktion auf Bleipapier bei größeren Mengen freien Ammoniaks eine sehr schlechte ist.

Anschließend an die von Prof. Probst und dem Schreiber dieses ausgeführten Versuche, von denen anfangs die Rede war, habe ich nun versucht, den Zinkverlust durch Erhöhung der Ammoniakkonzentration der Flüssigkeit auf ein Minimum zu bringen, und dabei hat sich folgendes ergeben:

In einem 500 ccm-Kolben wurden 2 g chem. reines Zink in 20 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) gelöst, die Lösung mit 100 ccm $FeCl_2$ -Lösung (1 ccm = 0,01 g Fe) gemischt und dann kalt mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,92) gefällt. Nach vollständigem Erkalten wurde mit H_2O bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas filtriert, 50 ccm des Filtrats abgemessen und mit Wasser auf 300 ccm verdünnt. Entsprechend dieser so vorbereiteten ammoniakalischen Zinklösung wurde in identischer Weise eine Titerflüssigkeit bereitet, natürlich ohne Zusatz von Eisen; beide Lösungen wurden mit Na_2S -Lösung nebeneinander titriert, bis die bekannte braune Färbung auf Bleipapier in gleicher Intensität auftrat. Es wurden verbraucht:

Titer	Versuch
a) 20,28 ccm	20,22 ccm
b) 20,36 „	20,30 „

Rechnet man dieses Ergebnis in der Weise um, daß die 2 g Zink + 1 g Eisen eine Einwage von 5 g Erz repräsentieren, welches 40% Zink und 20% Eisen aufweist, so ergibt sich

a) statt 40% . . .	39,88% Zink
b) „ 40% . . .	39,88% „

Weiter wurden in einem 500 ccm-Kolben 2 g Zink in 20 ccm HCl gelöst, die Lösung mit 50 ccm $FeCl_2$ -Lösung (1 ccm = 0,02 g Fe) gemischt, mit 425 ccm Ammoniakflüssigkeit kalt gefällt, nach vollständigem Erkalten mit Ammoniak bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, wie oben filtriert und 50 ccm des Filtrates herausgemessen. Letztere wurden dann solange schwach erwärmt, bis der Geruch nach Ammoniak fast ganz verschwunden war, mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt und auf 300 ccm mittels Wasser verdünnt. Parallel mit diesem Versuch wurde eine Titerflüssigkeit mit reinem Zink ohne Eisenzusatz bereitet. Die Titration mit Na_2S -Lösung ergab

	Titer	Versuch
1)	20,30 ccm	20,32 ccm
2a)	20,62 „	20,62 „
2b)	20,62 „	20,65 „
3a)	20,62 „	20,70 „
3b)	20,62 „	20,70 „
4a)	19,21 „	19,16 „
4b)	19,13 „	19,13 „
5a)	19,36 „	19,25 „
5b)	19,38 „	19,32 „

Rechnet man wie oben diese Ergebnisse in der Art um, als ob die Versuchsflüssigkeit 5 g einer Erz-lösung von 40% Zink und 20% Eisen darstellt, so

¹⁾ Huybrechts, Bull. Soc. chim. Belg. XXI, p. 121.