

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 24.

14. Juni 1912.

### Einiges über die chemische Angreifbarkeit der Metalle<sup>1)</sup>.

Von WOLF J. MÜLLER.

(Eingeg. 22.3. 1912.)

M. H.! Bei der großen technischen Wichtigkeit der Frage nach der Angreifbarkeit der Metalle sei es mir gestattet, Ihnen einige Tatsachen und Anschauungen über diese, speziell beim Eisen vorzuführen. Es wird sich dabei zeigen, daß eine große Reihe von Tatsachen, welche jedem Chemiker geläufig sind, theoretisch immer noch gewisse Rätsel aufgeben, und daß eine Einigkeit in der Auffassung der hier bekannten Tatsachen unter den Forschern, die sich damit beschäftigen, noch nicht vorhanden ist.

Zunächst betrachten wir das Verhalten der Metalle gegen die wichtigsten angreifenden Agenzien, wässrige Lösungen von Säuren, Salzen und Alkalien, und zwar beschränken wir uns zunächst der Einfachheit halber auf verd. Säuren.

Übergießen wir Proben verschiedener Metalle mit irgendeiner verd. Säure, wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , so entwickelt eine Reihe dieser Metalle Wasserstoff, andere nicht. Elektrochemisch erklären wir diese Tatsache aus der Ihnen allen wohl bekannten Volta'schen Spannungsreihe.

Mg	Mn	Zn	Fe	Ni	Cd	Pb	H <sub>2</sub>	Bi	Cu	Ag
+1,5	+ 1,1	+0,8	0,6	0,6	+ 0,44	+0,16	0	-0,35	-0,3	-0,77

Untersuchen wir nämlich das elektromotorische Verhalten der verschiedenen Metalle, indem wir sie gegen eine Normalelektrode schalten, so erhalten wir die in der Tabelle gegebene Reihenfolge, welche besagt, daß in einer galvanischen Kombination, bestehend aus irgend zwei Metallen der Reihe, die in Lösung ihrer Salze tauchen, das weiter links stehende in Lösung geht. Das klassische Beispiel einer derartigen Kombination ist das Daniellelement, Zink in Zinksulfat und Kupfer in Kupfersulfatlösung tauchend. Verbinden wir die Pole des Elementes durch einen Draht, so erzeugt das Element in diesem mit einer konstanten elektromotorischen Kraft von 1,1 Volt einen galvanischen Strom, wobei das Zink als negativer, Kupfer als positiver Pol fungiert. Der Vorgang ist dabei bekanntlich der, daß eine dem durchgehenden Strom äquivalente Menge Zink in Lösung geht, während eine äquivalente Menge Kupfer aus der Lösung sich abscheidet. Hier läuft der Vorgang des Inlösingehens von Zink und der Abscheidung von Kupfer unter Abgabe elektrischer Energie ab. Schütten wir dagegen das Zink in Form von Zinkstaub in ein Gefäß mit Kupfervitriollösung, so tritt derselbe Vorgang ein,

nur wird jetzt die Energie in Form von Wärme frei. Benutzen wir statt des Kupfers in Kupfervitriollösung Platin in verd. Schwefelsäure und lassen dieses Element sich betätigen, so entwickelt sich am Platin ein Gas, das leicht als Wasserstoff erkannt wird. Gasförmiger Wasserstoff an einer Platinelektrode entwickelt, verhält sich also wie ein Metall, und in der Tat kann man dem Wasserstoff ebenfalls einen Platz in der Spannungsreihe anweisen, der, wie sich theoretisch und praktisch zeigen läßt, von seinem Druck abhängt. Bringen wir gewöhnliches Zink in eine Säure, so geht auch hier der Vorgang, den wir vorher unter Gewinnung von elektrischer Energie sich abspielen ließen, unter Entwicklung der Energie als Wärme vor sich. Nach unseren elektrochemischen Anschauungen sind alle Säuren in wässriger Lösung in das positiv geladene Wasserstoffion und das negativ geladene Säureion gespalten. Der Vorgang besteht also in einem Übergang des Zinks in den Ionenzustand einerseits, des Wasserstoffs aus dem Ionenzustand in den Gaszustand andererseits. Das Zink hat, wie man sich ausdrückt, eine stärkere Elektroaffinität als der Wasserstoff, und ganz allgemein können wir sagen, Stoffe mit größerer Elektroaffinität verdrängen Stoffe mit kleinerer Affinität aus dem Ionenzustand und gehen dabei selbst in diesen über. Danach müßten alle Metalle, die vom Wasserstoff aus links in der Spannungsreihe stehen, sich in verd. Säuren auflösen, die rechts stehen, dieses nicht tun. Das ist im allgemeinen auch der Fall, jedoch sind auch scheinbare Ausnahmen zu beobachten. Übergießen wir chemisch reines Zink mit verd. Schwefelsäure, so sehen Sie keine Spur von Einwirkung; setze ich jedoch einen Tropfen Platinchloridlösung zu, so setzt momentan eine starke Wasserstoffentwicklung ein. Einen analogen Fall beschrieb kürzlich Leblanc. Stellt man Natriumamalgam her, so entwickelt dieses mit Wasser oder verd. Alkali keinen Wasserstoff, während reines Natrium unter gleichen Umständen stürmisch Wasserstoff entwickelt. Dabei zeigt das Amalgam ein sehr unedles Potential. Das Zink wie das Natrium im Amalgam treten nicht in Reaktion. Benutzen wir ein derartiges Amalgam oder auch Zink als Anode eines galvanischen Stromes, so bleibt bis zu hohen Stromdichten das Potential sehr angenähert konstant, d. h. die Elektroden sind praktisch nicht polarisierbar. Auch beim Natriumamalgam bewirken kleine Metallpartikelchen Wasserstoffentwicklung. In beiden Fällen wird also kein Wasserstoff entwickelt, trotzdem dies der Größe des Potentials nach zu erwarten wäre. Eine Erklärung des merkwürdigen Verhaltens dieser Stoffe ergibt die Tatsache, daß an blanken Quecksilber- und auch Zinkoberflächen Wasserstoff nicht bei dem am Platin beobachteten Potential, sondern erst bei erheblich

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten im Rhein.-Westf. Bezirksverein Deutscher Chemiker am 25./11. 1911.



*Reckleus*

kathodischerem Potential entwickelt wird. Man bezeichnet diese Erscheinung nach Nernst und Caspari als Überspannung. J. G. Möller hat durch Untersuchung der Oberflächenspannung an überspannten Quecksilberelektroden es wahrscheinlich gemacht, daß es sich hierbei um Bildung einer stark komprimierten Wasserstoffschiebt handelt, welche erst bei Überschreitung des Überspannungspotentials explosionsartig in Wasserstoffblasen zerfällt. Andererseits kann man natürlich mit Leblanc auch von sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit sprechen. Das Metall geht als Anode eines galvanischen Stromes quantitativ nach dem Faraday'schen Gesetz mit kleinster Wertigkeit in Lösung. Das Charakteristische dieser Reaktionsverzögerung ist also das, daß das Metall das ihm zukommende unedle Potential zeigt. Eine prinzipiell davon verschiedene Art von Nichtangreifbarkeit zeigt Eisen unter bestimmten Umständen.

Unterwerfen wir Eisen als Anode der Elektrolyse in einem Elektrolyten mit sauerstoffhaltigem Anion, so sehen Sie, daß das Eisen bei kleinen Stromdichten in Lösung geht. Erhöhen wir die Stromdichte, so wird die Elektrode bei einem bestimmten Wert, der von den Umständen abhängt, plötzlich blank, und es entwickelt sich an ihr gasförmiger Sauerstoff; die Elektrode ist unangreifbar geworden. Verkleinern wir jetzt die Stromstärke wieder, so bleibt das Eisen bis zu sehr kleinen Stromstärken unangreifbar oder passiv. Unterbrechen wir den Strom auch nur einen Moment, so wird das Eisen wieder aktiv, d. h. bei erneutem Stromschluß geht es wiederum in Lösung. Untersucht man die Verhältnisse genauer, so sieht man, daß die Polarisation des Eisens nachfolgenden Verlauf zeigt:

Legen wir an eine Kombination, Eisen, Normal-schwefelsäure, Platin, immer steigende Spannungen an, so steigt bis zu einem bestimmten Wert die Stromstärke, ohne daß an der Eisenelektrode eine merkliche Spannungsänderung oder Polarisation eintritt. Das Eisen geht zweiwertig in Lösung. Überschreitet man einen gewissen Wert der angelegten Spannung, so bleibt unter Schwankungen die Stromstärke ungefähr konstant. Das Eisen geht immer noch zweiwertig in Lösung. Diese Stromstärke kann man als Grenzstromstärke bezeichnen; sie kommt dadurch zustande, daß die in Lösung geschickte Eisenmenge so groß ist, daß sich diese als festes Salz auf der Elektrodenoberfläche abscheidet. Sie ist umgekehrt proportional der Oberfläche und ist um so kleiner, je schwerer löslich das in der Grenzschicht entstehen könnende Eisensalz ist. Die scheinbare Potentialänderung beruht also auf einer Verkleinerung der wirksamen Elektrodenoberfläche durch das nicht leitende, abgeschiedene Salz. Wir kommen so zu effektiven Stromdichten, d. h. Stromdichten auf metallisch freien Stellen des Eisens, welche ganz außerordentlich hoch sind. Bei diesen hohen Stromdichten tritt nun eine Änderung des Vorganges ein: das Eisen wird passiv. Ganz ähnliche Erscheinungen können wir bei geeigneter Wahl der Elektrolyte bei Zink, Cadmium, Mangan, Tallium, Blei, Silber und anderen Metallen beobachten, nur gehen diese Metalle zum Teil nach dem Passivwerden mit höherer Wertigkeit in Lösung. Eine andere Art von anodischer Passivierung zeigt

das nach dem Goldschmidt'schen Verfahren erzeugte Chrom. Dieses geht als Anode immer sechswertig in Lösung, zeigt ein Potential, wie es edlen Metallen zukommt, und löst sich in kalter Säure nicht. Nur wenn wir es in konz. Salzsäure kochen, oder wenn wir es in starker Säure als Kathode eines elektrischen Stromes benutzen, löst es sich auch nach dem Erkalten oder nach Aufhören der kathodischen Wirkung unter Entwicklung von Sauerstoff spontan auf; die geringste anodische Polarisation hebt diese Eigenschaft jedoch wieder auf. Dieselbe Wirkung wie anodische Polarisation hat die Behandlung mit irgendwelchen Oxydationsmitteln; diese wirken „spontan passivierend.“ Auch beim Eisen läßt sich eine derartige spontane Passivierung erreichen. In konz. Salpetersäure löst sich Eisen nicht auf und behält diese Eigenschaft in verd. Säure von 1,2 spez. Gew. bei. Diese spontane Passivierung des Eisens war das erste Phänomen, das auf diesem Gebiete entdeckt worden war; aber schon Schönbein hatte auf die Gleichwertigkeit der Passivierung als Anode eines Stromes und durch konz. Salpetersäure hingewiesen. Diese Analogie läßt sich in der Tat beweisen. Eine Eisenoberfläche weist elektromotorisch verschiedene Stellen auf. Walker zeigte dies durch direkte Messung des Potentialunterschiedes verschiedener Stellen einer Eisenplatte, die er mit einer dicken Paraffinschicht überzogen hatte. Bohrte er in diese Paraffinschicht Löcher, die er mit Chlorkaliumlösung ausfüllte, so konnte er Potentialunterschiede auf der gleichen Platte bis zu 80 Millivolt feststellen. Objektiv läßt sich die Sache zeigen, wenn man auf eine Eisenplatte eine auf Eis erstarrte Agar-Agarschicht legt, welche Phenolphthalein und Ferricyankalium enthält und durch  $\frac{1}{100}$ -n. Lauge genau neutralisiert ist. Durch die zwischen den verschiedenen Stellen eintretende Elektrolyse färben sich die Stellen, wo Eisen in Lösung geht, blau, während an den edleren Stellen des Metalles, welche als Kathoden der Lokalströme fungieren, Rotfärbung durch abgeschiedenes Alkali eintritt (Versuch). Benutzen wir konz. Salpetersäure, so sieht man hiernach leicht ein, daß bei der stark kathodisch depolarisierenden Wirkung der Salpetersäure, diese Lokalströme so beträchtliche Werte annehmen können, daß genau wie an der Anode Passivierung an einzelnen Stellen eintritt. Daß diese Überlegung richtig ist, zeigt die Tatsache, daß bei Anwendung immer verdünnterer Salpetersäure bei mittleren Konzentrationen bei 1,2—1,3 das Metall zwischen dem aktiven und passiven Zustande immer hin und her schwankt, um in einem der beiden Zustände, meistens im passiven, zu enden, bis in Säure von 1,2 spez. Gew. das Eisen meistens aktiv bleibt. Aber auch hier kann man Passivierung des Eisens erreichen, wenn man es an dem Ende, mit dem man es eintaucht, mit einem starken Depolarisator, z. B. Bleisuperoxyd, versieht. Offenbar beruht die Unangreifbarkeit von Eisen in Mischsäure — Salpetersäure und Schwefelsäure — auf dieser Passivität, während die Unangreifbarkeit in konz. Schwefelsäure, welche praktisch zwar viel verwendet wird, in dieser Richtung noch nicht genau untersucht wurde.

Auf die theoretischen Ansichten über die Natur der Passivität des Eisens und der anderen Me-

talle, möchte ich hier nicht eingehen, da die Meinungen auf diesem Gebiete noch sehr wenig geklärt sind. Eins zeigt sich hiernach jedoch sicher, der passive Zustand eines im gewöhnlichen Zustande aktiven Metalles ist ein labiler und verschwindet mit Wegfall der passivierenden Ursache sehr rasch. Wie verhalten sich nun Metalle, deren Potential edler ist, als das des Wasserstoffs? Diese werden von verd. Säuren nicht angegriffen, d. h. sie verhalten sich verd. Säuren gegenüber passiv. Trotzdem werden die meisten von ihnen durch die gleichzeitige Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und verd. Säuren angegriffen. Diese Angriffsfähigkeit durch gleichzeitige Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und verd. Säure bzw. Salzlösung können wir in Analogie mit dem Verhalten des hier best untersuchten Metalles als Rosten bezeichnen; es gibt sehr wenige Metalle, welche einer derartigen gleichzeitigen Einwirkung widerstehen. Die Produkte des Rostens sind je nach der Natur der zur Wirkung kommenden Lösung Hydroxyde der Metalle, speziell beim Eisen der Rost. Dieses Rosten des Eisens ist nun in den letzten Jahren vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, ohne daß die Frage theoretisch und praktisch vollständig geklärt wäre. Das wichtigste Resultat dieser Arbeiten war wohl das, daß das Rosten verschiedener Eisensorten in Gegenwart verschiedener Lösungen trotz großer individueller Verschiedenheit doch gewisse gemeinschaftliche Züge zeigt. So verhindern sehr verdünnte Alkalilösungen, sowie sehr verdünnte Bichromatlösungen das Rosten, so daß von verschiedenen Forschern hier an eine passivierende Wirkung gedacht wurde. Denken wir daran, daß nach den Versuchen von Walcker Eisen auf seiner Oberfläche starke Potentialdifferenzen aufweist. Danach wird durch die Wirkung der Lokalströme an gewissen Stellen Eisen in Lösung gehen, an benachbarten in neutralen Salzlösungen Alkali sich bilden. Durch Diffusion würde sich Eisenoxydhydrat abscheiden, das durch den gelösten Sauerstoff zu Ferrihydroxyd oxydiert wird. Diese elektrolytische Theorie des Rostens wird den meisten Tatsachen gerecht. Sie fordert offenbar einmal Anwesenheit eines Elektrolyten, andererseits Anwesenheit von Sauerstoff. Beide sind in natürlichen Wässern vorhanden, wobei namentlich Kohlensäure häufig die Rolle des Elektrolyten übernimmt. Die rostschützende Wirkung passivierender Elektrolyte erklärt sich nach dieser Theorie in einfacher Weise. Durch die Lokalströme tritt nicht Inlösunggehen, sondern Passivierung des Eisens ein.

Eine zweite Theorie sieht von den elektrochemischen Verhältnissen ab und nimmt eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an das Eisen an. Nach dieser Theorie lagert sich Sauerstoff an, so daß mit dem Oxyd gleichzeitig  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht. Dies ist z. B. beim Zink beobachtet worden; beim Eisen kann es schlecht beobachtet werden, da der entstehende Rost das  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalytisch zersetzt. Eine Entscheidung ist hier noch nicht zu treffen. Eine Tatsache, welche bei allen bisherigen Rosttheorien und Rostversuchen zu wenig beachtet wird, ist die große Verschiedenheit des Rostes je nach seinem Auftreten. Während der Rost bei derartigen Versuchen meist als lockerer, leicht abwischarer Belag sich bildet, kennt man in der Technik als

schlimme Form des Rostes den sog. fressenden Rost, welcher sich an bestimmten Stellen in das Metall hineinfrißt. Es bilden sich Rostkugeln und in einem speziellen Fall, der mir zur Kenntnis gelangt ist, und der sich auf außerordentlich rasche Zerstörung von Flammrohren in einem Dampfkessel bezog, fanden sich in dem Rostbelag, der bis zu 0,5 cm tiefe Rostgruben gefressen hatte, Fett und freie Fettsäuren, sowie besonders Phosphorsäure, welche nur aus dem Phosphor des Flußeisens stammen konnten, das in der Tat eine die zulässige Grenze überschreitende Menge Phosphor enthielt. Da Fettsäuren aber in den meisten Kesseln durch Verseifung der Schmierfette, die durch das Kondenswasser hereingelangen, sich befinden, scheint hier mehr die aus dem Phosphor des Eisens entstehende Phosphorsäure der Grund für das Rosten gewesen zu sein, wobei das Rosten an phosphorreicherer Stellen am stärksten auftrat. Dieser Fall stützt meines Erachtens die elektrolytische Theorie.

Eine Rostursache, welche bis jetzt, soviel ich weiß, noch nicht in den Betracht chemischer Untersuchungen gezogen ist, ist das Auftreten der Rostpilze, hauptsächlich der Gattung *Crenotrix*. Es ist Wasserfachmännern bekannt, daß das Rosten von Röhren rapid zunimmt, wenn dieselben durch diese Eisenbakterien infiziert sind. Bei diesen Bakterien ist Rost offenbar ein Stoffwechselprodukt, vielleicht ähnlich wie Korallen ihren Stock aus kohlensaurem Kalk oder Infusorien ihren Kieselpanzer bilden.

Es konnte natürlich nicht meine Aufgabe sein, Ihnen das ganze Gebiet der chemischen Angreifbarkeit der Metalle vorzuführen, und ich betrachte meine Aufgabe als gelöst, wenn es mir gelungen ist, in gedrängter Kürze eine Reihe von Tatsachen auf diesem Gebiete vorzuführen und Ihnen zu zeigen, daß hier zweifellos Zusammenhänge vorhanden sind, daß jedoch die vollständige Aufklärung selbst eines so einfachen Vorganges, wie ihn das Rosten des Eisens darstellt, bei weitem noch nicht als gelungen angesehen werden kann, sondern noch vieler mühevoller Detailarbeiten bedarf. [A. 58.]

### Kohlensäurer Kalk, seine Unterscheidung, ob Aragonit oder Kalkspat vorliegt.

Von Dr. NIEDERSTADT.

(Eingeg. 19./3. 1912.)

Von Prof. Meigen in Freiburg wird folgendes veränderte Verhalten gegen eine kochende Lösung von Kobaltnitrat bei Einwirkung auf Aragonit und Kalkspat hervorgehoben. Aragonit färbt sich sofort lila, Kalkspat bleibt zunächst unverändert, erst nach längerem Kochen nimmt er hellblaue Färbung an. Der lilagefärbte Niederschlag hat folgende Zusammensetzung:  $2\text{CoO}_3 \cdot 3\text{Co(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , rührt vom Aragonit her, der blaue Niederschlag hat, vom Kalkspat hervorgerufen, annähernd die Zusammensetzung  $\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co(OH)}_2$ . Annähernd gleich verhalten sich die Chlorüre und Sulfate des Kobalts. Man verwendet die Reaktion des Kobalts überall, um die mineralische Natur des kohlensauren Kalkes festzustellen. Um die Feststellung des Vorhandenseins einer der obigen Ca-Verbindungen auszuführen,