

1920
vol III

Über Anlauffarben von Metallen.¹⁾

Von G. TAMMANN.

Mit 1. Figur im Text.

Bekanntlich treten beim Erhitzen von Metallen an der Luft Anlauffarben auf. Die Reihenfolge dieser Farben ist im allgemeinen die, welche Luftschichten wachsender Dicke zeigen. Die Metalle überziehen sich also, so weit sie Anlauffarben zeigen, mit dünnen Oxydhäuten, deren Verdickungsgeschwindigkeit aus der Änderung der Anlauffarben mit der Zeit bestimmt werden kann. Einige Metalle zeigen auch im Joddampf Anlauffarben und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Auffindung des Gesetzes der Verdickungsgeschwindigkeit empfiehlt es sich aus experimentellen Gründen gerade diesen Vorgang zu untersuchen.

Es ergab sich, daß die isotherme Verdickungsgeschwindigkeit nur von dem Diffusionskoeffizienten des Jods in der das Ag bedeckenden AgJ-Schicht abhängt. Für den isothermen Vorgang folgt hieraus eine parabolische Abhängigkeit der Dicke von der Einwirkungszeit. Die im folgenden entwickelte und an der Erfahrung bestätigte Theorie der Anlauffarben hat mit der von NERNST entwickelten Kinetik des Auflösungsvorganges den Hauptgedanken gemeinsam. Der eigentliche chemische Vorgang verläuft sehr viel schneller als der Diffusionsvorgang, der in dem einen Fall das Agens an das Metall durch eine sich stetig verdickende Schicht der Reaktionsprodukte führt, und der im anderen Fall die Reaktionsprodukte von der Oberfläche des sich auflösenden Stoffes durch eine Schicht unveränderlicher Dicke fortführt. Die quantitativen Gesetze, welche die Anlauf- und die Auflösungsgeschwindigkeit beherrschen, sind entsprechend dem verschiedenen Verhalten der Schicht der Reaktionsprodukte verschieden.

Über die Einwirkung von Joddampf auf Metalle.

Bringt man in einen mit H_2SO_4 beschickten Exsikkator einige Jodkristalle und folgende Metalle, so beobachtet man eine Ein-

wirkung des Joddampfes, die zur Entstehung von Oberflächenfarben führt, nur beim Ag, Cu, Pb und Tl. Auf diesen Metallen bilden sich mehr oder weniger gleichmäßige Schichten ihrer Jodverbindungen, die sich mit der Zeit verdicken und hierbei die bekannte Farbenskala dünner Schichten durchlaufen.

Bi und Sb werden bald dunkel gefärbt und auf ihrer Oberfläche bildet sich ein feiner dunkler Staub. Ähnlich verhält sich das Sn, auf dem sich eine gelbe, wenig zusammenhängende Schicht bildet. Es scheinen hier die Reaktionsprodukte sich zu submikroskopischen Kriställchen zu sammeln, wodurch die Entstehung einer auf der metallischen Fläche haftenden Schicht und damit die Entstehung von Oberflächenfarben verhindert wird.

Auf Fe, Co, Ni und Mn entstehen nach wenigen Minuten Pünktchen, die außerhalb des Exsikkators schnell zu Tröpfchen anwachsen, weil die entstehenden Jodide den Wasserdampf anziehen.

Gleichmäßiger, aber sehr viel langsamer, ist die Einwirkung auf Zn und Cd; auf Cr ist sie zweifelhaft. Nach mehreren Tagen ist das Zn wenig verändert, es ist ein wenig bläulicher geworden und durch schwache Ätzung sind die Umgrenzungen seiner Kristallite deutlich hervorgetreten; an Wasser gibt es merkliche Mengen von Jodzink ab. Beim Cd ist eine Veränderung nicht sichtbar, doch gibt es Spuren seines Jodids an Wasser ab. Poliertes Cr verliert seinen Glanz auch im Laufe einer Woche nicht.

Bei den Metallen, auf denen sich Oberflächenfarben bilden, kann die Geschwindigkeit der Verdickung der die Farben verursachenden Schicht bestimmt werden, wenn man für eine unveränderliche Konzentration des Joddampfes Sorge trägt, indem man die Änderung der Oberflächenfarbe in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.

Schon NEWTON hat die Dicke und Farbe von Luftschichten zwischen Glasplatten angegeben. Eine Darstellung dieser Theorie findet sich im Lehrbuch der Physik von MÜLLER-POUILLET Bd. 2, S. 904, 1897. Von ROLLET¹⁾ ist dieser Zusammenhang genauer festgestellt worden, und da die Brechungskoeffizienten des Ag-J in Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt sind, so können auch für AgJ-Schichten verschiedener Dicke ihre Farben angegeben werden.

¹⁾ Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1919.

¹⁾ Wiener Sitzungsberichte 77 III (1878), 229 und LANDOLTS Tabellen 1905, Tab. 186, S. 610.

Zur Herstellung einer bestimmten unveränderlichen Jodkonzentration über einem Ag-Plättchen könnte man Luft über Jodkristalle leiten, um sie mit Joddampf zu sättigen. Die bei Zimmertemperatur noch nicht gesättigte Luft wirkt aber so schnell auf ein Ag-Plättchen ein, daß die Beobachtung der Änderung der Oberflächenfarben Schwierigkeiten macht. Leitet man Luft durch eine Lösung, die im Liter 0.002 g-Mol. J_2 und 0.014 g-Mol. KI enthält, so ist die Jodkonzentration in der Luft erheblich kleiner und die Änderung der Anlauffarben kann bequem verfolgt werden. Da es bei den folgenden Versuchen nur darauf ankam, bei derselben J-Konzentration, deren Betrag nicht näher bekannt war, Vergleiche anzustellen, so brauchte für vollständige Sättigung der Luft nicht Sorge getragen zu werden. Ein Luftstrom, der von einer Wasserstrahlpumpe angesogen wurde, strich durch dieselbe Menge jener, bei jedem Versuch erneuerten Lösung und wurde über ein Ag-Plättchen von 1 cm² oberer Fläche geleitet, das sich in einem Chlorkalciumröhrchen befand. Die Farben traten auf dem Plättchen nicht gleichmäßig hervor. Der dem Luftstrom zugekehrte Teil des Plättchens zeigte beständig Farben größerer Dicke, als der dem Luftstrom abgewandte Teil. Beobachtet wurde der mittlere Teil des Plättchens, indem bei der Farbenbestimmung senkrecht auf das Plättchen gesehen wurde. Dabei hielt der Beobachter die Tabelle von ROLLER in der Hand, um nach Ablauf je einer Minute die jeweilige Farbe oder die ihr entsprechende Dicke einer Luftschicht zu notieren. Die Farbenbezeichnungen der Tabelle erleichtern sehr die Wahl des Farbennamens, dasselbe gilt für die Verschiedenheit der Farben am vorderen und hinteren Ende des Plättchens.

Im Folgenden sind die Resultate von drei Versuchen bei 17° angegeben. Beim ersten Versuch sind angegeben die Farben der Mitte eines Ag-Plättchens in hartem Zustande, das durch Reiben mit einem Tuch kurz vor dem Versuch nochmals gereinigt wurde, für bestimmte Zeiten nebst den jenen Farben entsprechenden Dicken einer Luft- und einer AgJ-Schicht. Die Dicke der AgJ-Schicht ergibt sich aus der Luftschicht durch Multiplikation mit 0.445, weil nach WERNICKE der Brechungsexponent des AgJ gleich 2.27 ist.

Die beiden folgenden Versuche wurden mit Ag-Plättchen von anderer Oberflächenbeschaffenheit ausgeführt. Erhitzt man ein Silberband von etwa 0.5 mm Dicke im Bunsenbrenner bis zum Beginn seines Schmelzens, so wird, wie das Schmelzen beginnt, der

am stärksten erhitzte Teil plötzlich viel blanker als der nicht oder wenig erhitzte Teil. Zwischen beiden hat sich ein breiter Streifen mit auffallend blinder, durch die Rekristallisation veränderter Oberfläche gebildet. Man kann also einem Ag-Streifen leicht drei verschiedene Oberflächen erteilen, 1. die ursprüngliche nach dem Walzen gereinigte, 2. die ganz blanke, geschmolzen gewesene mit großen Kristalliten und 3. die ganz rauhe mit vielen kleinen dendritischen Kriställchen.

1. Gereinigte Walzoberfläche.

Zeit in Minuten	Farbe	Dicke der Luftschicht in $\mu\mu$	Dicke der AgJ-Schicht in $\mu\mu$ gefunden	berechnet
1	indigo	282	124	125
2	gelbgrün	409	178	176
3	rot	490	216	216
4	blau	570	247	249
5	grün	650	286	279
6	gelbgrün	680	299	305
7	faibles gelb	720	319	330
8	purpur matt	780	335	353
9	meergrün	870	383	374
12	grauröt	996	440	432
14	blaugrün	1168	515	489
17	fleischrot	1264	554	514
21	blaugrün	1450	638	571

2. Ganz blanke Schmelzoberfläche.

Zeit in Minuten	Dicke der AgJ-Schicht in $\mu\mu$ gefunden	berechnet
0.25	59	73
0.50	101	104
1	154	147
2	205	207
3	229	254
4	286	293
5	330	328
6	402	359
7	440	389

3. Ganz rauhe Oberfläche.

Zeit in Minuten	Dicke der AgJ-Schicht in $\mu\mu$ gefunden	berechnet
0.5	62	17
1	72	25
2	101	111
3	124	136
4	154	157
5	191	176
6	205	192
7	215	208
8	229	222
9	242	236
10	264	249
11	286	161
12	299	272

Die Verdickungsgeschwindigkeit der AgJ-Schicht auf der reinsten und glattesten, nämlich der Schmelzoberfläche, ist, wie zu erwarten war, am größten, ihr folgt die der AgJ-Schicht auf der gereinigten Walzoberfläche, welche nicht viel unebener als die Schmelzoberfläche ist, aber sicher mehr Fremdstoffe als diese enthält, und am kleinsten ist die Verdickungsgeschwindigkeit auf der reinen aber rauhen, rekristallisierten Oberfläche. Durch Aufräumen der Oberfläche wird naturgemäß die Zeit, die zur Herstellung einer AgJ-Schicht von bestimmter Dicke bei gleicher Konzentration des

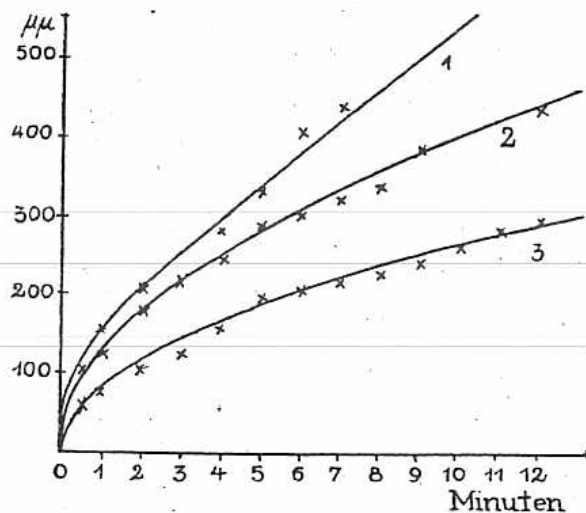


Fig. 1.

Joddampfes in der Luft und bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit der Luft nötig ist, vergrößert.

Auf der Schmelzoberfläche ist besonders bei größeren Dicken der AgJ-Schicht die verschiedene Färbung einzelner Gruppen von Kristalliten zu erkennen. Ob diese Verschiedenheit der Färbung auf eine verschiedene Angriffsgeschwindigkeit verschieden orientierter Kristallflächen oder auf eine verschiedene Neigung derselben zum Luftstrom, also auf eine Verschiedenheit der Strömungswirbel zurückzuführen ist, mag dahin gestellt sein. Die Feststellung der allgemeinen Farbe eines größeren Bezirkes der Oberfläche wird durch ganz andere Färbung einzelner Kristallite nicht erheblich gestört. Am leuchtendsten treten die Farben auf der Schmelzoberfläche hervor und am mattesten auf dem rauhen Plättchen.

Die Anlauferscheinungen beim Cu (hart mit gereinigter Ober-

fläche) sind denen beim Ag mit derselben Oberflächenbeschaffenheit ganz ähnlich. Da der Brechungsexponent des CuJ nicht bekannt ist, so können die Dicken der den beobachteten Farben entsprechenden Luftschichten nicht auf die Dicken der CuJ-Schichten reduziert werden. Nach gleichen Zeiten sind jene Dicken der Luftschichten um 10% größer als die bei Ag. Für den Verlauf der Verdickung gilt das beim Ag noch anzugebende Gesetz. Sehr viel geringer als beim Ag und Cu ist die Verdickungsgeschwindigkeit der Oberflächenschicht bei der Einwirkung von Joddampf auf Blei. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft, ihr Jodgehalt und ihre Temperatur waren dieselben wie bei den Versuchen mit Ag und Cu. Da der Brechungsexponent des PbJ₂ nicht bekannt ist, so sind die den Anlaufarben entsprechenden Dicken einer Luftschicht angegeben. Die halben Werte dieser Dicken werden angenähert den Dicken des PbJ₂ entsprechen. Die eine Seite des Bleiplättchens war unmittelbar vor dem Versuch frisch geschabt und betrug 1 cm². 2p beträgt hier nur 6.4 · 10⁻¹⁰ mm und würde bei der Umrechnung von Luft auf PbJ₂-Dicken auf etwa 1/4 dieses Wertes abnehmen.

Zeit in Minuten	Dicke der Luftschicht, die der Anlaufarbe entspricht in $\mu\mu$	
	gefunden	berechnet
28	140	134
41	164	162
85	235	233
100	245	253
117	257	274
130	282	288
170	352	330

Die Dicke y der Anlaufschicht in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit t wird durch ein einfaches Gesetz bestimmt. Die Verdickungsgeschwindigkeit $\frac{dy}{dt}$ wird durch die Menge Jod, die zur Oberfläche des Ag gelangt, bestimmt sein, und da die Jodkonzentration an der Oberfläche der AgJ-Schicht durch die Strömungswirbel unveränderlich erhalten wird, wird jene Jodmenge umgekehrt proportional der Schichtdicke y des AgJ sein. Also

$$\frac{dy}{dt} = \frac{p}{y}.$$

Dementsprechend sollte für y und t die Beziehung

$$y^2 = 2pt$$

bestehen. In der Tat stellt diese Gleichung die Beziehung zwischen y und t innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung dar. Die Dicken der Anlaufschicht liegen also auf dem positiven Ast einer Parabel, deren Scheitel mit dem Nullpunkt der y, t -Koordinaten zusammenfällt, und deren Symmetrieachse die t -Achse ist. (S. Fig. 1.)

Berechnet man für die drei Versuchsreihen am Ag aus jeder Beobachtung den Wert $2p$, nimmt das Mittel aus diesen Werten und berechnet nun für vorgelegte Werte von t die von y , so erhält man die in den Tabellen 1, 2 und 3 als „berechnet“ bezeichneten Dicken. Die Mittelwerte von $2p$ sind für den Versuch 1 $15,55 \cdot 10^{-10}$ mm, für den 2. Versuch $215 \cdot 10^{-10}$ und für den 3. Versuch $62 \cdot 10^{-10}$.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Dicken ist bei den Versuchsreihen 1 und 2 bis auf die größten Schichtdicken ganz befriedigend. Bei diesen ändert sich die Dicke mit der Farbe viel mehr, als bei den dünneren Schichten (vgl. ROLLETS Tabelle), wodurch die Dickenbestimmung unsicher wird. Bei Versuch 3 ist die Übereinstimmung am schlechtesten; wegen der Rauheit der Oberfläche sind hier die Verhältnisse am unübersichtlichsten.

Die Konstante $2p$ steht zum Diffusionskoeffizienten des Jodes im AgJ in naher Beziehung. Dieser gibt die Jodmenge an, welche durch eine AgJ-Schicht von 1 cm^2 und der Dickeneinheit, an der das Konzentrationsgefälle 1 herrscht, in der Zeiteinheit diffundiert, während $2p$ proportional der J-Menge ist, die unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei einem vom Werte 1 verschiedenen Konzentrationsgefälle durch 1 cm^2 der AgJ-Schicht diffundiert. Bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten, a einen leicht zu berechnenden Reduktionsfaktor für die Umrechnung von AgJ-Dicken in Jodmengen und $\frac{dx}{dy}$ das Konzentrationsgefälle des Jods, so ist:

$$2p = a D \frac{dx}{dy}.$$

Würde man für zwei verschiedene Konzentrationsgefälle, zwei verschiedene bekannte Jodkonzentrationen im Luftstrom, die Werte $2p$ ermitteln, so könnte auch D berechnet werden.

Im Versuch 1 ist $2p$ merklich kleiner als im Versuch 2, obwohl bei beiden Versuchen die Oberflächen etwa gleich glatt waren. Auf der Oberfläche des Plättchens 1 befanden sich aber mehr Fremdkörper als auf der Oberfläche des Plättchens 2; diese erniedrigen

indem sie in die AgJ-Schicht übergehen, den Diffusionskoeffizienten von Jod im AgJ. Aus diesen Versuchen ist auf eine hohe Permeabilität des AgJ für Jod zu schließen, was sich auch leicht auf anderem Wege bestätigen läßt. Bringt man einige Stückchen AgJ, gefällt und getrocknet oder geschmolzen, über Jodkristalle, so färben sich diese in einer Minute in der farblosen Luft bräunlich und nach 12 Stunden sind sie durch und durch braun gefärbt.

Man könnte der Meinung sein, daß die Abnahme der Verdickungsgeschwindigkeit auf eine Veränderung der AgJ-Schicht, also auf eine Alterungserscheinung, zurückzuführen ist, wodurch sich ihre Permeabilität ändern könnte. Diese Annahme kann experimentell leicht geprüft werden. Unterbricht man den Versuch, nachdem sich auf dem Plättchen eine Schicht von 150μ gebildet hat, und setzt ihn nach einer Stunde wieder fort, so verdickt sich die AgJ-Schicht innerhalb der Versuchsfehler in derselben Weise, als wenn die Unterbrechung nicht stattgefunden hätte. Auch ist es gleichgültig, ob das Plättchen während der Unterbrechung im Licht oder im Dunkeln aufbewahrt wurde.

Da die Konstante $2p$ bei unveränderlichem Konzentrationsgefälle oder unveränderlicher Konzentration des Agens proportional dem Diffusionskoeffizienten ist, so sollte sie sich wie dieser mit der Temperatur ändern. Wenn also D proportional der absoluten Temperatur wächst, $D = c T$, so sollte dasselbe auch für $2p$ zutreffen. Erwärmt man die jodhaltige Luft und läßt sie auf ein Ag-Plättchen einwirken, so nimmt wegen der Ausdehnung der Luft die Jodkonzentration umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ab, und dasselbe gilt für das Konzentrationsgefälle $\frac{dx}{dy} = \frac{b}{T}$. In diesem Falle kompensieren sich der Temperatureinfluß auf den Diffusionskoeffizienten und das Konzentrationsgefälle, und $2p$ wird unabhängig von der Temperatur. Wenn also ein Einfluß der Temperatur auf die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschicht nicht festzustellen ist, so folgt hieraus, daß $D = c T$.

Um über den Einfluß der Temperatur auf den Vorgang des Anlaufens sich zu unterrichten, wurde ein konstanter Luftstrom durch die Lösung, enthaltend $0.002 \text{ Mol. J}_2 + 0.014 \text{ Mol. KJ}$ gesogen, der dann in eine Glasspirale von 2 m Länge trat, an deren Ende sich das Ag-Plättchen befand. Die Glasspirale wurde in ein Wasserbad gebracht, dessen Temperatur abwechselnd auf 15° und 75° gehalten wurde. Der zeitliche Verlauf des Erscheinens der An-

lauffarben war in beiden Fällen im Wesentlichen derselbe. In fünf Versuchen war zu derselben Zeit vom Beginn des Versuchs die Anlauffarbe um höchstens zwei Stufen der Farbenskala verschieden, es kam aber ebenso häufig vor, daß bei 15° die Dicke der Anlaufschicht um höchstens 25μ die bei 70° übertraf, als daß die umgekehrte Beziehung eintrat. Auf die Verdickungsgeschwindigkeit einer AgJ-Schicht hat also die Temperatur keinen merklichen Einfluß.

Die Beobachtung von Anlauffarben gestattet in jedem Moment die Dicke des entstandenen Reaktionsproduktes anzugeben und damit auch die Zahl der Atomschichten. Die erste Färbung, die auf einer Ag-Platte deutlich zu erkennen ist, ist ein helles Gelb entsprechend $63 \cdot 10^{-6}$ mm. Die allerersten Farben, hell lavendelgrau bis grünlich, welche auftreten sollten, habe ich nie wahrnehmen können, ihre Wahrnehmung würde uns auch nicht zu viel dünneren Schichten, nämlich nur bis etwa $50 \cdot 10^{-6}$ mm, führen. Eine AgJ-Schicht von $63 \cdot 10^{-6}$ mm besteht aus etwa 90 Atomschichten oder 45 Atompaareschichten, wenn man in erster Annäherung den Gitterparameter des AgJ zu $7 \cdot 10^{-7}$ mm annimmt. Von dieser Dicke bis zu etwa 900 Atomschichten reicht das Meßbereich der Methode der Farben dünner Schichten.

Anlauffarben entstehen nur dann, wenn bei der Einwirkung zusammenhängende Schichten entstehen. Sammelt sich das Reaktionsprodukt zu submikroskopischen Kristallen, so können Anlauffarben nicht entstehen. Ebenso können sie nicht entstehen, wenn die Dicke der zusammenhängenden Schicht nicht über etwa 50 Atomschichten im Reaktionsprodukt beträgt. Wenn, wie bei der Einwirkung von Jod auf Cd, eine Einwirkung überhaupt nicht zu beobachten ist, obwohl Cd und Jod unter Wasser sich schnell vereinigen, so kann der Grund hierfür entweder darin liegen, daß die gebildete CdJ_2 -Schicht für J_2 undurchlässig ist, oder darin, daß sich überhaupt nicht eine CdJ_2 -Schicht bildet, sondern die Cd-Atome der Oberfläche in ihrem Gitterverbande verbleiben, sich aber mit Jod-Atomen beladen. Die in diesem Falle gebildete Schicht ist jedenfalls nicht mit einer CdJ_2 -Schicht identisch. Da CdJ_2 -Kristalle im Joddampf sich nicht färben, sich also in dieser Beziehung ganz anders als AgJ verhalten, so ist der Grund der Nichteinwirkung von Joddampf auf Cd in der Bildung einer für Jod undurchlässigen Schicht zu suchen, während die Passivität des Fe wohl durch Bildung einer Zwitterschicht verursacht wird.

Die Atomistik läßt zwei verschiedene Arten der Diffusion im Raumgitter unterscheiden. Die Moleküle des eindringenden Stoffes können sich zwischen den Atomen des Gitters in dasselbe hineinzwängen, oder, wenn zwei Atomarten das Gitter besetzen, so könnte beim Aufprall der einen Atomart auf das Gitter der Stoß im Gitter sich fortpflanzen bis auf einer nur mit dieser Atomart besetzten Gittergeraden das letzte Atom frei wird. Diese Stoßdiffusion sollte in sehr viel höherem Maße als die gewöhnliche Diffusion von der Richtung im Gitter abhängen.

Die Geschwindigkeit der Entstehung von Anlauffarben wird also nur durch den Diffusionskoeffizienten des Agens in der Schicht des sich bildenden Reaktionsproduktes bestimmt, die Geschwindigkeit der Bildung des Reaktionsproduktes selbst macht sich nicht geltend, weil sie sehr viel größer als die Diffusionsgeschwindigkeit ist.

Obwohl auf die Geschwindigkeit der Entstehung der Anlauffarben des Ag in Joddampf das Licht keinen merklichen Einfluß ausübt, und auch für die Anlauffarbe nach ihrer Entstehung im allgemeinen dasselbe gilt, so ist doch auf die Farbe ganz bestimmter unter bestimmten Bedingungen entstandenen Anlauffarben ein starker Einfluß des Lichtes, der allerdings ganz unaufgeklärt geblieben ist, festzustellen. Läßt man die Oberseite des Ag-Plättchens bis zum Rot IV. Ordnung anlaufen, so zeigt der mittlere Teil der unteren Oberfläche noch keine Farbe, weil die Strömungsgeschwindigkeit der Luft hier recht gering ist. Dieser farblose Fleck ist von einem braungelben Ringe, dem ein himmelblauer folgt, umgeben, diesem folgen dann in weiterer Entfernung 3 Ringe mit den Farben III., IV. und V. Ordnung. Bei stärkerer Beleuchtung wird der gelbbraune Ring tief braunschwarz und der himmelblaue tief dunkelblau, beide verengen sich und schließlich ist die Mitte schwach rötlich gefärbt, umgeben von einem grünen Ringe, während die drei folgenden Farbenringe weder ihre Lage noch ihre Farbe merklich geändert haben. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges wächst mit der Intensität des Lichtes, im Sonnenlicht ist der Endzustand in einer Stunde erreicht, während er im zerstreuten Tageslicht 10 bis 20 Stunden zu seiner Vollendung braucht. Im jodhaltigen Luftstrom wird der grüne Ring zuerst gelb, dann tiefblau und gelb, dann erst beginnt die rötliche Mitte ihre Farbe in gelb, rot, violett und grün zu ändern. Es treten abnorme Färbungen und in abnormer Reihenfolge auf, so daß man die merkwürdige Erscheinung nicht entschlüsseln kann.

Die Geschwindigkeit des Anlaufens von Stahl in ihrer Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur.

Diesen Vorgang hat L. LÖWENHERZ¹⁾ eingehender untersucht, indem er flache, polierte Stahlstäbe auf Metallbädern bekannter Temperatur schwimmen ließ und die Zeiten bestimmter Anlauffarben feststellte. Leider können die isothermen Versuche bei 177, 191 und 209° nur bis zu den Farben zweiter Ordnung ausgedehnt werden, weil die Farben höherer Ordnung schon sehr blaß sind, und weil in diesem Temperaturintervall sich die Farben erst nach Tagen oder Stunden ändern. Rechnet man für diese Versuche die Konstante $2p$ aus, so ergeben sich Werte, welche innerhalb der Fehlergrenzen als unveränderlich angesehen werden können. Allerdings können aus den beobachteten Anlauffarben nicht die Dicken der Anlaufschicht ermittelt werden, sondern nur Dicken der Luftschichten, die den Farben entsprechen. Da aber diese Dicken y den Dicken βy_1 der Anlaufschichten proportional sind, so ergibt sich aus:

$$y^2 = 2pt, \quad y_1^2 = \frac{2p}{\beta^2} t.$$

Die Konstante $2p$ wäre also, wenn sie sich auf die Dicke der Anlaufschicht selbst beziehen sollte, noch durch den unveränderlichen Wert β^2 zu dividieren. Wollte man die Temperaturabhängigkeit von $2p$ genau ermitteln, so hätte man $2p$ für eine Reihe von Temperaturen aus isothermen Versuchen zu ermitteln. Derartige Versuche sind nun nicht angestellt, aber durch einen günstigen Umstand ist noch eine andere Reihe nichtisothermer Versuche berechenbar geworden. LÖWENHERZ ließ nämlich in einem auf 249° erhitzten Metallbade die Stahlplatten so schwimmen, daß er ihre polierte Oberfläche beobachten konnte und erhitze nun das Bad. Wenn $2p$ von der Temperatur unabhängig ist, so kann sein Wert ohne Bedenken auch aus diesen Beobachtungen ermittelt werden. In der folgenden Tabelle sind die Zeiten t , gerechnet vom Momente des Eintauchens der Stahlplatte in das Bad, dessen Temperatur zur Zeit t und die der beobachteten Farbe entsprechende Dicke d der Luftschicht nebst den berechneten Werten von $2p$ zusammengestellt für den Versuch an weicherem Stahl.

Zeit in Minuten	20	21	25	28	30	32	35	39	45	50	56
Temperatur	249	258	287	315	325	330	340	353	362	379	392
$d \cdot 10^6$ mm	140	164	235	257	272	282	300	387	409	435	490
$2p \cdot 10^{11}$	98	128	221	236	247	248	257	384	372	378	437

Aus den isothermen Versuchen ergibt sich $2p$ bei 177° zu $1,35 \cdot 10^{-11}$ und bei 204° zu $1,67 \cdot 10^{-11}$, $2p$ wächst also zwischen 204° und 249° auf das 60fache seines Wertes, während unterhalb 204° die Änderung von $2p$ sehr viel geringer ist. Zwischen 290° und 340° ändert sich $2p$ nur sehr wenig mit der Temperatur, wächst bei 350° nochmals sprunghaft, wenn auch längst nicht in dem Maße wie zwischen 204 und 249° und scheint sich dann wiederum wenig mit der Temperatur zu ändern. Für gehärteten Stahl ergab sich, daß $2p$ zwischen 325 und 357° unabhängig von der Temperatur ist; in diesem Intervall ergeben sich für $2p \cdot 10^{11}$ die Werte 184, 188, 190 und 194.

Auch hier finden sich wie bei der Einwirkung von Jod auf Ag Temperaturgebiete, in denen die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschicht unabhängig von der Temperatur ist. Da die Konzentration des Sauerstoffs in der erhitzten Luft umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist, so muß der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in der Anlaufschicht in diesen Temperaturgebieten proportional der absoluten Temperatur sein. Außerdem ändert nach diesen Versuchen die Anlaufschicht ihren Diffusionskoeffizienten zweimal fast diskontinuierlich, was auf eine Änderung der Anlaufschicht selbst hinweist. Ob diese in dem Übergange eines niederen Eisenoxides in ein höheres oder in der Bildung einer anderen Form desselben Oxydes zu suchen ist, muß dahingestellt bleiben. Jene starken Änderungen des Diffusionskoeffizienten treten allerdings nicht bei denselben Temperaturen ein, doch sind Verzögerungen bei den Umwandlungen anisotroper Phasen bekanntlich nicht selten und gerade bei kleinen Mengen der Phase zu erwarten.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1920.

¹⁾ Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1889, S. 316.