

## XI.

### *Nachträgliche Versuche und Beobachtungen über die Anwendung elektrischer Combinationen zur Beschützung des Kupferbeschlages der Schiffe und zu anderen Zwecken;*

von

Sir HUMPHRY DAVY.\*)

Ich habe früherhin die Ehre gehabt, der K. Gesellschaft die Resultate meiner ersten Untersuchungen vorzulegen, über das Verfahren, die chemische Wirkung der flüssigen Mittel wie z. B. der Salzlösungen, oder des lufthaltigen Seewassers, auf Kupfer durch Vercini-

\*) Annal. of Philosoph. Apr. 1825. Die frühere Arbeit Davy's über den vorliegenden Gegenstand ist im ersten Theil der Phil. Transact. für 1824 bekannt gemacht. Nachstehendes möchte das Wesentliche des Inhaltes seyn:

Wenn ein polirtes Stück Kupfer mehrere Wochen lang in Seewasser aufbewahrt wird, so ist der erste Erfolg der gegenseitigen Einwirkung beider, daß sich innerhalb 2 oder 3 Stunden das Kupfer mit einem gelben Beschlag überzieht und das Wasser wolkig wird. Die Farbe des Trübenden ist anfangs weiß, wird aber allmählig grün und innerhalb eines Tages hat sich am Boden des Gefäßes ein blaugrüner Niederschlag abgesetzt, der fortwährend anwächst. Zu gleicher Zeit wird die Oberfläche des Kupfers zerfressen, zeigt sich roth im Wasser, und grün wo sie mit der Luft in Berührung ist. Allmählig setzt sich auch kohlensaures Natron auf dieser grünen Materie ab, und diese Veränderungen fahren fort, bis das Wasser nur

gung desselben mit einem leichter oxydirbaren Metalle zu verhindern. Vor einigen Monaten bin ich zu einer neuen Reihe von Versuchen über diesen für die Schifffahrt und den Handel unseres Landes so höchst wichtigen Gegenstandes veranlaßt worden, die ich in

wenig Salz enthält. Der grüne Niederschlag scheint eine unlösliche Kupferverbindung (der heilküßigen Prüfung nach, ein wasserhaltiges basisch-salzsaures Salz) mit Magnesiahydrat zu seyn.

Man hat allgemein vorausgesetzt, daß diese Einwirkung des Seewassers nur bei unreinem Kupfer Statt finde. Diese ist aber nicht der Fall. Kupfer, was man als völlig rein betrachten konnte und sehr verschiedenartige Proben dieses Metalles, die von dem Navy Board an die Royal Society gesandt waren, und in ihrer Dauerhaftigkeit stark von einander abwichen, zeigten nur sehr unbeträchtliche Differenzen, wenn sie der Einwirkung des Seewassers ausgesetzt wurden.

Die Zersetzung des Kupfers muß also einen anderen Grund haben. Den Ansichten gemäß, welche Davy vor 14 Jahren über die Natur der Chlorverbindungen aussprach und jetzt allgemein angenommen sind, können Natron und Magnesia nicht anders frei werden im Seewasser, als wenn eine Verschluckung oder Ueberführung von Sauerstoff Statt findet. Es ist daher nöthig, daß hier Wasser zersetzt oder Sauerstoff aus der Luft verschluckt werde. Ersteres geschieht nicht, weil Davy fand, daß kein Wasserstoffgas entwickelt wird. Es muß also nothwendig der Sauerstoff der Luft hier als das Wirkende angesehen werden; diese hat sich völlig bestätigt, denn wenn man Seewasser, durchs Sieden oder durchs Auspumpen luftfrei macht und das Kupfer mit diesem in einem lustleeren Recipienten oder in einer Wasserstoffgasatmosphäre in Berührung bringt, so findet keine Einwirkung auf dasselbe Statt; gegentheils zeigt sich eine Absorbtion von atmosphärischer Luft, wenn man bei Gegenwart dieser, in einem verschlossenen Gefaße Kupfer mit Seewasser in Berührung bringt.

einem sehr großen Maafsstabe anstellen konnte, da mich die Bevollmächtigten des Navy Board und der Schiffswerften, aufgefordert durch Lord Melville und die übrigen Lords der Admiralität, mit allen den Hilfsmitteln unterstützten, welche unsere vortrefflichen Schiffsanstalten zu Chatham und Portsmouth zu

In der Baker'schen Vorlesung für 1806 „sagt Herr Davy“ sprach ich die Hypothese aus, daß chemische oder elektrische Veränderungen identisch seyn oder von einer nämlichen Eigenschaft der Materie abhängen möchten. Dieser Ansicht gemäß, welche von Hrn. Berzelius und anderen Physikern angenommen ward, habe ich gezeigt, daß chemische Attractionen, durch Aenderungen im elektrischen Zustand der Materie, erhöht, abgeändert, und zerstört werden können; daß sich Substanzen nur dann verbinden, wenn sie in einem verschiedenen elektrischen Zustande sind und daß, wenn man einen natürlich positiven Körper, künstlich in einen negativen Zustand versetzt, seine Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, zugleich mit zerstört wird. Es war eine Anwendung dieses Principes, durch welches ich 1807 die alkalischen Basen von ihrem Sauerstoffe trennte.

Durch gleiche Schlüsse ward ich auf die Entdeckung geleitet, welche Gegenstand dieses Aufsatzes ist.

Kupfer ist in der elektrochemischen Reihe nur ein schwach positives Metall und kann meinen Ideen zufolge nur dann auf Seewasser wirken, wenn es im positiven Zustande ist. Könnte es mithin negativ gemacht werden, so würde die Einwirkung des Seewassers auf ihn Null seyn, und wie auch immer die Unterschiede zwischen den verschiedenen Theilen (Kinds) des Kupferbeschlages der Schiffe und ihrer gegenseitigen Einwirkung auf einander beschaffen seyn mögen, so muß jede chemische Wirkung aufgehoben werden, wenn man die ganze Oberfläche negativ macht. Nach kurzen Umwegen gelangt nun Hr. Davy zu dem Verfahren, was auch in dem Texte enthalten ist. Ein Zinnstück ward mit einer polirten Kupferplatte von

liefern im Stande sind. Es ist mir freilich jetzt unmöglich, mehr als eine kurze Notiz von den Versuchen zu geben, die ich unter sehr abgeänderten Umständen angestellt habe; doch kann ich nicht umhin, mit Vergnügen zu sagen, daß die Resultate sehr genügend waren und selbst meine eigenen Erwartungen übertrafen.

20 Mal so großer Oberfläche zusammengelöthet, und beide darauf in Seewasser gestellt, das mit etwas Schwefelsäure angesäuert war. Als es drei Tage darauf untersucht ward, zeigte sich, daß das Zinn zerfressen, das Kupfer aber vollkommen glänzend geblieben war, auch hatte sich die Flüssigkeit nicht getrübt. Bei einem vergleichenden Versuche, wo mit derselben Flüssigkeit nur Kupfer für sich allein angewandt ward, fand eine merkliche Zerknirschung desselben Statt, so wie eine deutlich blaue Färbung der Flüssigkeit.

Wenn also  $\frac{1}{10}$  der Kupferfläche an Zinn die Wirkung des mit Schwefelsäure angesäuerten Seewassers verhindern kann, so hatte ich keinen Zweifel, „fährt Da v y fort“ daß noch geringere Mengen, die nur von den locker gebundenen Sauerstoff bedingte Wirkung des Seewassers völlig aufzuheben im Stande seyen; der Versuch zeigte auch auf das Entschiedenste, daß durch  $\frac{1}{10}$  Zinn die Zerknirschung des Kupfers verhindert wird.

Bei weiterer, mit Hrn. Faraday gemeinschaftlich betriebener Untersuchung zeigte sich jedoch, daß Zinn nach einer Woche mit einem unlöslichen basisch salzsaurem Salze bekleidet wird, welches die schützende Kraft des Metalles unterbrach. Zink oder Eisen, gleichviel ob Schmiede- oder Guss-eisen, erlitten keine Verringerung ihrer Kraft. Beim Zink sank der entstandene weiße Niederschlag schnell zu Boden und beim Eisen, welches einen dunkel orangefarbenen Niederschlag veranlaßte, fand man selbst nach mehreren Wochen weder das Kupfer zerfressen noch Kupfer in der Auflösung. Ein Zinkstück von der Größe einer Erbse oder die Spitze eines eisernen Nagels war hinreichend, um 40 bis 50 Quadratzoll Kupfer zu beschützen und es war völlig gleich, ob diese Metalle oben,

Kupferplatten, armirt mit  $\frac{1}{40}$  bis  $\frac{1}{1000}$  ihrer Fläche an Zink, Schmiede- und Gulseisen wurden mehrere Wochen lang dem Fluthstrome im Hafen von Portsmouth ausgesetzt und ihr Gewicht vor und nach dem Versuche bestimmt. Wenn der metallische Beschützer  $\frac{1}{40}$  bis  $\frac{1}{100}$  betrug, so fand weder Zerfressung noch Abnahme an Kupfer Statt; bei geringerer Menge desselben, wie z. B. von  $\frac{1}{200}$  bis  $\frac{1}{400}$ , erlitt das Kupfer einen Verlust, der in dem Maasse größer war, als des schützenden Metalles weniger genommen wurde. Die Allgemeinheit dieses Princi-

unten oder in der Mitte der Kupferplatte angebracht wurden; eben so, ob das Kupfer gerade, gebogen oder aufgerollt war. Es machte auch keinen Unterschied, wenn von mehreren durch Drähte, selbst von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{8}$  Zoll Dicke, mit einander verbundenen Kupferplatten nur eine einzige unmittelbar armirt worden. Das Kupfer blieb in allen seinen Theilen glänzend, während das Eisen oder Zink angefressen ward. Eben so befriedigend waren die Resultate als ein Zoll langes Stück eines eisernen Nagels, durch einen nahe 12 Zoll langen Kupferdraht mit einer Kupferplatte von 40 Quadratzoll verbunden ward; als zusammengelöthetes Zink und Kupfer einen Bogen bildend, in zwei verschiedene Gefäße mit Seewasser eingetaucht wurden, die durch angefeuchtetes Werg mit einander verbunden waren, und als an verschiedenen Theilen der nämlichen Kupferplatte mehrere Zinkstücke, oder ein Zinkstück am oberen und ein Eisenstück am unteren Ende derselben befestigt wurden. Endlich ward auch das Größenverhältniß des Kupferbeschlages eines Schiffes zum Oceane annähernd nachgeahmt, indem man sehr dünne Kupferdrähte einmal unbewaffnet und einmal mit Zinkstückchen armirt dem Seewasser in großen Gefäßen aussetzte. Das Resultat war das nämliche, wie bei allen übrigen Versuchen; die armirten Drähte erlitten keine Veränderung und die unbewaffneten ließen an und setzten ein grünes Pulver ab.

pes mag sich daraus ergeben, daß selbst  $\frac{1}{1000}$  Theil von Gußeisen das Kupfer noch in einem gewissen Grade beschützte. Der Beschlag von Böten und Schiffen der in verschiedenen Verhältnissen durch Berührung mit Zink, Guß- und Schmiedeeisen geschützt war, zeigte eine glänzende Oberfläche, während der unbeschützte Beschlag ähnlicher Böte und Schiffstheile eine schleunige Zerfressung erlitt, erst roth ward, darauf grün und nun einen Theil seiner Substanz in Schuppen verlor.

Glücklicherweise ergab sich im Laufe der Versuche, daß Gußeisen, als die wohlfeilste und am leichtesten zu verschaffende Substanz, zugleich diejenige ist, welche sich am Besten zur Beschützung des Kupfers eignet. Es hält länger vor wie Schmiedeeisen oder Zink, und die Graphit ähnliche Masse, welche nach Einwirkung des Seewassers auf ihn zurückbleibt, erhält seine ursprüngliche Form, ohne die elektrische Wirksamkeit des zurückbleibenden Metalles zu verhindern.

Ich hatte die Ablagerung alkalischer Substanzen auf das negativ elektrische Kupfer, unter gewissen Bedingungen, vorhergesagt. Dieß hat sich nun wirklich bestätigt. Einige Kupferplatten, welche mit  $\frac{1}{35}$  bis  $\frac{1}{50}$  ihrer Oberflächen an Zink und Eisen armirt, beinahe vier Monate lang der Einwirkung des Seewassers ausgesetzt wurden, bedeckten sich mit einer weißen Masse, welche, wie es die chemische Zerlegung erwies, aus kohlensaurem Kalk, kohlenaurer Talkerde und Talkerdehydrat bestand. Dasselbe ereignete sich bei zwei Hafenböten, von welchen das eine mit einem

Zinkstreifen, das andere mit einem Eisenstreifen, von  $\frac{1}{3}$  der Kupferfläche armirt waren.

Diese Platten und Böte blieben mehrere Wochen hindurch vollkommen glänzend; späterhin bedeckten sie sich jedoch mit kohlensaurem Kalk und Talk, und es setzten sich auf dieser Bekleidung Pflanzen und Gewürme ab. Bei Kupferplatten hingegen, die mit Gufseisen oder Zink in einem geringeren Verhältnisse als  $\frac{1}{150}$  armirt worden und deren elektrischer Zustand also weniger negativ, mehr neutral und nahe im Gleichgewicht war mit dem des flüssigen Mittels, fand keine solche Ablagerung alkalischer Substanzen oder Anhaftung von Vegetabilien Statt, sondern ihre Oberfläche blieb vollkommen glänzend, obgleich sie einen geringen Grad von Auflösung erlitten hatte. *Dieser Umstand ist von großer Wichtigkeit, da er die Grenzen der Beschützung ausspricht* und die Anwendung einer sehr kleinen Quantität des oxydirbaren Metalles in der That vortheilhafter macht, als die einer größeren.

Die Abnutzung des Gufseisens geschieht so langsam, daß eine Masse von zwei oder drei Zoll Dicke wohl mehrere Jahre vorhalten kann; wenigstens scheinen die Versuche, welche nahe vier Monate lang fortgesetzt wurden, kein größeres Verhältniß anzuzeigen. Jedoch muß dieser Verbrauch von dem Verhältnisse der Masse des Eisens zu der des Kupfers abhängen, und auch von anderen Umständen (wie z. B. von der Temperatur, dem relativen Salzgehalt des Meerwassers, und vielleicht von der Schnelligkeit des Schiffes in seinem Laufe), über die ich außer Stande war, entscheidende Versuche anzustellen.

Mehrere sonderbare Thatfachen haben sich im Verlaufe meiner Untersuchungen ergeben, von welchen ich hier nur einige erwähne, die sich bei wiederholten Versuchen bestätigt haben, und mit dem Allgemeinen der Wissenschaft in Verbindung stehen.

Schwache Salzlösungen wirken stark auf Kupfer; stärkere hingegen wie Seewasser (brine), greifen es nicht an. Der Grund hievon scheint der zu seyn, daß sie wenig oder keine atmosphärische Luft enthalten, deren Sauerstoff hier nöthig scheint, um ein flüssiges Auflösungsmittel dieser Art negativ zu machen (to give the elektro-positive principle of change to nunstrua of this class). Ich hatte das Resultat dieses Versuches und ähnlicher anderer vorhergesehen.

Alkalische Lösungen z. B. verhindern die Wirkung des Seewassers auf Kupfer, da sie die positiv elektrische Kraft besitzen, welche das Kupfer negativ macht. Selbst Kalkwasser macht auf diese Art die Einwirkung des Seewassers auf Kupfer zu Null. \*)

Die elektrische und chemische Wirkung strebt beständig dahin, Gleichgewicht unter den elektrischen Kräften zu erzeugen; die Thätigkeit aller aus Metallen und Flüssigkeiten gebildeten Combinationen ist: Zersetzungen von der Art zu veranlassen, daß Alkalien, Metalle und brennbare Stoffe zum negativen Theile der Combination gelangen; Chlor, Jod, Sauerstoff und saure Substanzen aber zum positiven Theile. Ich habe in der Bakerschen Vorlesung für 1806 gezeigt,

\*) Ich bin gegenwärtig beschäftigt dieß Princip auf Versuche über die Aufbewahrung thierischer und pflänzlicher Stoffe anzuwenden.



dafs dieses für die Volta'sche Säule hinreicht. Das nämliche Gesetz läßt sich auf schwächere Combinationen dieser Art anwenden. Wenn Kupfer in Berührung mit Gufseifen, in ein zur Hälfte mit Seewasser gefülltes Gefäß gestellt wird, so dafs ein Theil seiner Fläche über dem Wasser befindlich ist, so wird es mit kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Talkerde und kohlensaurem Natron bedeckt und das letztere häuft sich allmählig in dem Maafse an, dafs die Oberfläche an der Luft gänzlich mit feinen Kry stallen bedeckt wird. Wenn das Eisen in einem Gefäße steht, das Kupfer, mit ihm einen Bogen bildend, in einem anderen, und dazwischen ein drittes Gefäß mit Seewasser durch Baumwolle oder Asbest mit diesen in Verbindung gesetzt wird; so verliert das Wasser in dem letzteren fortdauernd von seinem Salzgehalte, und könnte sonder Zweifel durch längere Fortsetzung dieses Processes süß gemacht werden.

Ich will die K. Gesellschaft nicht mit Aufzählung einiger nahe liegenden praktischen Anwendungen dieser Untersuchungen belästigen, wie z. B. sind: die Bewahrung fein getheilter astronomischer Instrumente von Messing durch Eisen, die der Instrumente von Stahl durch Eisen oder Zink u. s. w., da mein Freund Herr Pepys die letztern schon zu seinem Vortheile benutzt hat, indem er zarten Schneideinstrumenten, Handgriffe oder Futterale mit Zinkbeschlag ertheilt, und viele Anwendungen der Art möglich sind. \*)

\*) Der Dr. Bostock hat (Ann. of Phil. 1824. Sept. p. 176.) versucht durch das Davy'sche Verfahren auch die Kupfergefäße zum Gebrauch der Küche gefahrlos zu machen und deshalb

eine Reihe von Versuchen über die Beschützung des Kupfers gegen Essigsäure mittelst Zinn, angestellt. Das Verfahren wird indess zu diesem Behufe, wie ähnliche in früherer Zeit, die auf die Nichtauflösbarkeit der völlig gereinigten Kupferfläche in vegetabilischen Säuren gegründet waren, wenn die Luft abgehalten wird, schwerlich die erforderliche Sicherheit gewähren. Hr. B. scheint sich auch selbst von der Unzulänglichkeit des Mittels überzeugt zu haben, wenn gleich das Argument hierzu: *in consequence of the volatile nature of the acid* (der Essigsäure) mir nicht recht einleuchtend scheint. P.

---