DER ANODISCHE ANGRIFF DES EISENS DURCH VAGABUNDIERENDE STRÖME IM ERDREICH UND DIE PASSIVITÄT DES EISENS.

Von *F. Haber* und *F. Goldschmidt*.

(Aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

§ 1. Uebersicht der vorliegenden Verhältnisse und der gewonnenen technischen Ergebnisse ¹⁾).

Das Auftreten vagabundierender Ströme und die durch sie bewirkte Zerstörung eiserner Rohrstränge in der Erde bildet seit 15 Jahren den Gegenstand der Aufmerksamkeit der Elektrotechniker, wie der Gas- und Wasserfachmänner ²⁾. Die eisernen Rohrnetze unserer Städte sind ein so wertvolles öffentliches Gut, dass das Maass ihrer Gefährdung durch die vagabundierenden Ströme zu bestimmen eine Aufgabe von grosser Wichtigkeit darstellt. Die einschlägigen Gesichtspunkte sind zum erheblichen Teile elektrochemischer Natur. Eine elektrochemische Behandlung des Gegenstandes ist aber bisher kaum unternommen worden. Der Gegenstand hängt von der theoretischen Seite so innig mit dem Rosten und der Passivität des Eisens zusammen, dass diese verwandten Erscheinungen mit in den Kreis unserer Versuche zu ziehen waren.

Vagabundierende Ströme entstehen dadurch, dass ein Teil des Betriebsstromes unserer Strassenbahnen statt durch die Schienen durch die Erde zur Centrale zurückfliesst. Bei hoher Leitfähigkeit und guter metallischer Verbindung der Schienen, trockener Beschaffenheit und Salzarmut des Bodens wird dieser Teil sehr klein. Im entgegengesetzten Fall kann er sehr gross werden. Strassenbahnen werden, von ganz vereinzelten Fällen abgesehen, allgemein mit Gleichstrom betrieben. Die vagabundierenden Ströme sind deshalb ebenfalls gleichgerichtet. Zuzufolge

den periodischen Schwankungen, welche die Strombelastung der Strecke durch die wechselnde Zahl der gleichzeitig laufenden Wagen, deren Anhalten und Anfahren erfährt, pulsieren auch die vagabundierenden Ströme in ihrer Stärke. Während der Nachtstunden, in denen der Betrieb der Strassenbahn ruht, fliessen diese Ströme nicht. Da der Fahrdrat unserer Strassenbahnen positive Elektrizität führt, während die Schienen mit dem negativen Pol der Centrale verbunden sind, so fliesst die positive Elektrizität in den Schienen von den Aussenstrecken des Bahnnetzes in Richtung auf die Centrale. Die als Nebenleitung dienende Erde wird im gleichen Sinne durchflossen. Liegen in der Erde eiserne Rohrstränge, so schalten sie sich als Mittelleiter in den Gang des Erdstromes, falls ihre Isolation nicht vollkommen ist. Der auf den Aussenstrecken in einen eisernen Rohrstrang eindringende positive Strom polarisiert das Eisen kathodisch, der in der Nähe der Centrale aus dem Rohrnetz austretende Strom polarisiert das Metall anodisch. In dem Gebiet der anodischen Polarisation werden die Angriffe beobachtet.

Die angegriffenen Stellen an gusseisernen Rohren erscheinen, mit dem blossen Auge betrachtet, wenig verändert, aber das Eisen ist dort in eine weiche, schneidbare Masse übergegangen, deren Zusammensetzung mehrfach, am genauesten im Jahre 1904 von Freund ³⁾, untersucht worden ist. Die bezügliche Untersuchung hat gelehrt, dass der anodische Angriff des vagabundierenden Stromes das Silicium und den Phosphor des Eisens zu Kieselsäure und Phosphorsäure oxydiert, die als Eisenoxydulsalze, gemengt mit Eisen- und Kohlenstoffpartikeln, unter Bewahrung der ursprünglichen Rohrform zurückbleiben, während die Hauptmasse des Eisens weggefressen wird.

Die Formbeständigkeit des anodisch angegriffenen Materials steht nicht ohne Analogie da. Die Bleianoden zeigen beim Bettsschen

1) Die in diesem Paragraphen erwähnten Versuche mit Coulombmetern, ferner Isolationsmessungen an geöhrten Röhren, die hier nur gestreift sind, werden von Herrn Diplomingenieur Liese verfolgt, dessen bisherige Ergebnisse wir hier bereits teilweise mit verwenden. Herr Liese hat auch an einigen in den späteren Paragraphen beschriebenen quantitativen Versuchen mitgewirkt und arbeitet auch in dieser Richtung weiter.

2) Man unterrichtet sich über die in den letzten Jahren gesammelten Erfahrungen leicht durch die Referate im Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. (Man vergleiche das Generalregister für 1889—1903, S. 145.) Belehrend ist ferner das Ergebnis der Fragebogen der Erdstromkommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern (Journ. f. Gasbel. und Wasservers. 1904, 689). Wir verweisen ferner auf die zusammenfassende Darstellung von Michalke, Braunschweig 1904: Die vagabundierenden Ströme elektrischer Bahnen.

3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 45. Man vergleiche die Analysen von Handy aus dem Bericht über die Zerstörungen an Röhren in Dayton, Ohio, in Eng. News, Oktober 1898, die uns in einer Broschüre: „Elektrolytische Zerstörung von Rohrleitungen durch Erdströme“ begegnen, welche Johannes Olshausen 1899 als Manuskript bei R. Oldenbourg, München, hat drucken lassen; ferner Rinck, Z. f. angew. Chemie 17 (1904), 517, und Koch, ebenda 518.

Verfahren¹⁾ der Bleiraffination dieselbe Erscheinung in sehr ausgeprägter Art.

Wie schon H. Bunte²⁾ betont hat, darf man von diesem Zerstörungsbilde da, wo es beim Aufgraben von Rohren gefunden wird, nicht mit irgendwelcher Sicherheit auf vagabundierende Ströme als Zerstörungsursache schliessen. Gleiche Veränderungen hat man schon vor 25 Jahren an gusseisernen Rohren beobachtet, als elektrische Strassenbahnen noch nicht bestanden, und man findet sie auch heute oft genug an Stellen, an denen ein vagabundierender Strom nicht nachzuweisen und nicht anzunehmen ist, falls die Rohre in ungünstig beschaffenem Boden liegen. Wir haben z. B. Proben solcher Rohre in Händen gehabt, die auf dem Karlsruher Gaswerk benutzt worden waren und dort in einem mit Koks-schlacken und alter Gasreinigungsmasse gemengten Erdreich gelegen hatten, ohne vagabundierenden Strömen ausgesetzt zu sein. Dieselbe Erscheinung hat man übrigens, wie Hambuechen³⁾ erwähnt, an alten, im Meer versunkenen Gusseisenkanonen, die herausgeholt wurden, aufgefunden. In diesem Falle ist eine äussere Stromzuführung offenbar ganz ausgeschlossen.

Es liegt nahe, die Gleichartigkeit der Veränderung beim chemischen Angriff und bei der Einwirkung vagabundierender Ströme durch eine innere Gleichartigkeit des Vorganges zu erklären. Wir kommen auf diesen Zusammenhang weiterhin zurück.

Der Standpunkt der Elektrotechniker gegenüber den Rohrzerstörungen durch vagabundierende Ströme kommt im wesentlichen darauf hinaus, dass man die Spannungsdifferenzen zwischen zugänglichen Teilen des Rohrnetzes (Hydranten u. s. w.) und den nächstgelegenen Schienenpunkten durch voltmetrische Messung feststellt und die Spannungsverteilung im Schienennetz ändert, wenn sich erhebliche positive Potentiale der Rohre gegen die Schienen in einzelnen Stadtgebieten zeigen. In Amerika folgt man noch vielfach dem Gebrauche, die Rohre in diesem Falle durch einen metallischen Leiter mit den Schienen zu verbinden. In Deutschland benutzt man isolierte Rückleitungskabel, welche die Strombelastung der Schienen und den Uebergang der Elektrizität in die Erde und von dort in die

Rohrleitungen vermindern. Eine Erörterung der mannigfachen anderen elektrotechnischen Vorschläge, die man in der Fachliteratur findet, erscheint entbehrlich. Offenbar ist kein Mangel an Hilfsmitteln, mit denen man die positive Elektrizität, die aus bestimmten Stellen des Leitungsnetzes auszutreten strebt, durch metallische Ableitung unschädlich wegführen kann. Nur ist man um Kennzeichen verlegen, unter welchen Umständen und in welchem Umfange man diese Hilfsmittel anwenden muss. Denn wenn man nicht die äusserste Ausflucht wählt, auf die Schienen als Rückleitung ganz zu verzichten, so wird man immer Spannungsdifferenzen und Stromfluss in wechselndem Betrage zwischen einzelnen Punkten des Rohrnetzes und des Schienennetzes finden und vor die Frage gestellt sein, welche Gefahr dieser Stromfluss für die Rohrleitungen bedingt. Zur Beantwortung dieser Frage aber fehlen bisher notwendige Grundlagen. Denn es mangelt an Hilfsmitteln, um den Weg des Stromes und seine jeweilige Dichte im Erdreich zu verfolgen. Ohne Kenntnis dieser Daten aber kann man nicht beurteilen, wo und wieviel negative Elektrizität aus der Erde in das Rohrnetz einfliesst, während doch aller lokale Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme qualitativ und quantitativ von diesem Vorgang abhängt.

Diese messtechnischen Aufgaben lassen sich im Prinzip mit elektrochemischen Hilfsmitteln lösen. Man kann zunächst in einfacher Art unpolarisierbare Tastelektroden herrichten, die man an verschiedenen Stellen in das Erdreich stösst und aus deren Spannungsdifferenzen man die Richtung und Grösse des Spannungsgefälles, also den Weg des Stromes in der Erde, ermittelt. Wir werden im fünften Paragraphen die Anwendung dieses Verfahrens an praktischen Fällen erläutern¹⁾. Man ist versucht, aus dem mit Wechselstrom und Telephon leicht messbaren Widerstand zwischen solchen unpolarisierbaren Tastelektroden im Zusammenhang mit der Spannungsdifferenz, welche sie aufweisen, einen Schluss auf die Stromstärke zu machen, welche zwischen ihnen in der Erde herrscht. Dieses Verfahren wäre richtig, wenn es sich um die Bestimmung eines Stromes handelte, der durch die eine Tastelektrode eintritt, durch die andere ausfliesst. Ueber die Stärke eines vagabun-

1) Diese Zeitschr. 1903, 391. Diese Erscheinung wird übrigens durch relativ kleine Zusammensetzungsänderungen der Anode leicht aufgehoben, indem diese den Anodenrückstand seines Halts berauben. Dies tritt beim Blei, wie beim Eisen ein. Deshalb findet man z. B. bei Schmiedeeisen die Erscheinung oft nicht.

2) Siehe Freund l. c. Man vergleiche den Bericht von Rudolph nebst Diskussion bei der XIX. Jahresversammlung des Baltischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern im Journ. f. Gasbel. und Wasservers. 1892.

3) The Electrochemist and Metallurgist 1, 73 (1901).

1) Seit langem bin ich in Vorlesungen und gelegentlichen persönlichen Erörterungen mit Elektrotechnikern für die Verwendung unpolarisierbarer Tastelektroden, und zwar aus Zink in Zinksulfat eingetreten. Anklang habe ich damit nur bei einem Schüler unserer Hochschule, Herrn Fritz Lubberger, gefunden, der bei Gelegenheit anderer Untersuchungen über die vagabundierenden Ströme mit Elektroden nach diesem Prinzip einige beiläufige Messungen an ziemlich ungünstiger Stelle vorgenommen hat (Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901, 531).
F. Haber.

dierenden Stromes aber gewinnt man damit keinen Anhalt. Aber man kann ein anderes Verfahren einschlagen. Man kann nämlich an Stellen, an denen man nach dem Ergebnis von Spannungsmessungen oder auf Grund anderer Daten einen stärkeren Erdstrom vermutet, ein Coulombmeter einsenken, welches die Strombahnen in der Erde nicht deformiert. Die Deformation ist aus zwei Gründen zu befürchten: einmal vermag der Eintritt einer Polarisation an den Coulombmeterplatten den Strom von diesen abzudrängen, anderseits vermag ihn der grössere oder geringere Widerstand des Coulombmeters, verglichen mit dem Widerstand des vom Coulombmeter verdrängten Erdreiches, vom Coulombmeter abzulenken oder hineinzuziehen. Von diesen beiden Quellen der Störung ist diejenige durch Polarisation die erheblichere. Denn da das Spannungsgefälle der vagabundierenden Ströme im Erdreich pro Decimeter Stromweg stets sehr klein ist (allenfalls Centivolt), so sind bereits kleine Gegenkräfte, welche durch Polarisation entstehen, sehr störend. Man vermeidet sie, wenn nicht ganz, so doch genügend, indem man beide Coulombmeterplatten mit gesättigten Lösungen passender Salze umgibt und für einen Ueberschuss festen Salzes sorgt. Den zweiten Einfluss vermeidet man, indem man das Coulombmeter so einrichtet, dass der Widerstand des verdrängten Erdreiches selber gering ist. Eine solche Konstruktion zeigt Fig. 15. Man erkennt zwei blanke Metallplatten¹⁾, die in metallischem Kontakt aneinander anliegen und aussen mit der Paste eines Salzes desselben Metalles bedeckt sind. Ein vorgreifender Rahmen ist mit Erde vollgestrichen. Das Coulombmeter ist so einzugraben, dass die Richtung des Spannungsgefälles möglichst senkrecht auf die Coulombmeterplatten trifft. Diese Richtung ist zuvor durch Versuche mit den Tastelektroden zu ermitteln.

Trennt man bei der beschriebenen Konstruktion die Platten durch ein Glimmerblatt und versieht beide mit einer isolierten Drahtableitung, so kann man einen Strommesser (Milliampèremeter von recht kleinem Widerstand) zwischen diese Drähte schalten und an ihm die Erdstromstärke direkt ablesen.

Die Benutzung der Erdcoulombmeter im Erdreich städtischer Strassen steht noch aus. Wir haben vor dem Eingehen auf diese Aufgabe eine elektrochemische Vorfrage in Angriff genommen. Zum Verständnis derselben wollen wir annehmen, dass wir mit Hilfe der Tastelektroden und der Erdcoulombmeter die täglich an bestimmten Stellen in die Flächeneinheit des

Rohres einfließende Menge negativer Elektrizität auf ihrem Wege im Boden verfolgt und quantitativ bestimmt hätten. Wir werden dann über die Grösse des Angriffes, welcher zu gewärtigen ist, noch nichts auszusagen vermögen, solange wir nicht wissen, ob das Eisen in dem gegebenen Erdreich gegenüber einem anodisch polarisierenden vagabundierenden Strome aktiv (zerstörbar) oder passiv (widerstandsfähig) ist. Die Frage nach dem aktiven oder passiven Zustande des Eisens ist also eine unerlässliche Vorfrage. Hinsichtlich der Angreifbarkeit des Eisens in der Erde herrschen sehr wenig geklärte Vorstellungen in den beteiligten elektrotechnischen Fachkreisen. Das Faradaysche Gesetz verlangt, dass für jede Ampèrestunde positiver Elektrizität, die von dem Rohr ins Erdreich fließt, $(1 - x)$ 1,042 g Eisen durch

Fig. 15.

Oxydation zerstört und $x \cdot 0,298$ g Sauerstoffgas entwickelt werden. Dabei ist x auf alle Fälle ein echter Bruch, dessen Grenzwerte 1 und 0 dem vollkommen passiven und vollkommen aktiven Zustand entsprechen. Mittelwerte sind relativ selten, meist beobachtet man für x Werte, die nahe an eins oder an Null liegen.

Nehmen wir an, dass das Eisen vollkommen passiv ist, so wird eine beliebige (positive) Elektrizitätsmenge von dem Rohr ins Erdreich übertreten können, ohne es zu verändern. Da der entstehende Sauerstoff sich im Boden verteilt und der Beobachtung entgeht, so versteht sich leicht, dass der Eindruck entstehen kann, als wenn der Boden eine metallische Leitfähigkeit besäße. Diesen Eindruck haben Claude¹⁾ und Thormann²⁾ ausgesprochen. Larsen³⁾ hat

1) Eclair. electr. 1900, 141.

2) Schweiz. Bauzeitung, 28. November 1903, Untersuchungen über vagabundierende Ströme auf den Strassenbahnen in Genf.

3) Elektrotechn. Zeitschr. 1902, 841.

1) Herr Liese hat ausgedehnte Versuche mit Kupferplatten und mit Silberplatten gemacht, über die später berichtet wird.

die Vorstellung von einem metallischen Leitvermögen des Bodens zu entkräften gemeint, indem er nachwies, dass technisches Eisen in einem willkürlich gewählten, eventuell mit Kochsalz getränkten Boden (bei Laboratoriumsversuchen) sich vollkommen aktiv zeigte. Aber wenn es auch für den Elektrochemiker von Haus aus deutlich ist, dass der Boden als eine Paste aufzufassen ist, die aus nicht leitender Trockensubstanz, eingebettet in elektrolytisch leitendes Grund- und Oberflächenwasser, besteht und schlechterdings nur ein elektrolytisches Leitvermögen haben kann¹⁾, so ist doch ebenso einleuchtend, dass der Larsensche Beweis für die Aktivität des anodisch polarisierten Eisens im Boden keine allgemeine Bedeutung hat. Die Aktivität und Passivität des Eisens hängen vom Elektrolyten ab. Bleiben wir im Erfahrungskreise des Elektrotechnikers, so bieten sich in den elektrolytischen Anlass-, bezw. Ballastwiderständen und mehr noch in einigen Apparaten für technische Wasserzersetzer Beispiele für passives Verhalten des Eisens. In diesen Apparaten werden Lösungen der ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit Eisenelektroden zersetzt, ohne dass die Eisenanode, sei sie aus Gusseisen oder Schmiedeeisen, in beträchtlicher Weise zerstört würde. Wenn sich unsere Eisenrohre in der Erde gegen vagabundierende Ströme verhielten wie die Eisenelektroden dieser Apparate gegen den ungemein viel stärkeren Gebrauchsstrom, so wäre jede Besorgnis wegen der Rohrkorrosionen überflüssig. Nichts liegt von diesem Standpunkt aus näher, als die Vorstellung, dass es aktivierende und passivierende Böden geben wird, wie es aktivierende und passivierende Lösungen gibt, und wer möchte nicht von Haus aus geneigt sein, vorauszusetzen, dass alkalische Böden das Eisen passiv machen und damit Angriffe so gut wie ganz ausschliessen werden, während saure Böden entsprechend der Angreifbarkeit des Eisens in sauren Lösungen Aktivität und Angriff bedingen?

Zu derselben Anschauung führt eine andere Ueberlegung, welche den Vorgang des Rostens mit dem des Eisenangriffes durch einen vagabundierenden Strom verknüpft. Das Rosten ist ein sogen. Autoxydationsvorgang und kann als solcher nach der von Haber²⁾ vor einigen Jahren entwickelten Vorstellung in einem Primärelement ablaufend, gedacht werden, dessen eine Elektrode Sauerstoff, dessen andere Eisen ist³⁾.

1) Dass Koks und andere metallisch leitende Stoffe im Boden vorkommen, ist eine seltene Zufälligkeit.

2) Diese Zeitschr. 7, 441 u. 466 (1901).

3) Der Regel nach findet man die elementare Vorstellung, dass das Rosten auf der Betätigung eines Elementes:

Denken wir dies Element im Zustande des chemischen Kurzschlusses, so haben wir die gewöhnliche Rostung. Denken wir anderseits die Sauerstoffelektrode stofflich durch einen beliebigen indifferenten Pol und in ihrem elektromotorischen Wirken durch eine äussere Stromquelle ersetzt, so haben wir den Fall des Eisenangriffes durch einen vagabundierenden Strom, der mit positiver Stromrichtung vom Eisen zum Erdreich übertritt. Der chemische Angriff des Eisens durch Rostung und der anodische Angriff durch einen Strom sind also dem Wesen nach gleich. Nun ist aber wohlbekannt, dass die alkalische Reaktion des Elektrolyten dem Eisen Widerstandsfähigkeit gegen Rostung verleiht. Wir werden darum diese Widerstandsfähigkeit auch gegen anodische Wirkung vagabundierender Ströme bei alkalischer Bodenbeschaffenheit erwarten.

Die innere Gleichartigkeit des Rostungsvorganges mit dem Vorgang des anodischen Angriffes erlaubt uns aber die weitere Folgerung, dass jene Einflüsse, welche die Sauerstoffempfindlichkeit des Eisens in Alkalilösungen erhöhen, auch die anodische Angreifbarkeit des Eisens vermehren werden. Nun wissen wir, dank Mugdans¹⁾ Versuchen, die Salze in rostungsfördernde, indifferente und rostungshemmende einzuteilen. Am stärksten rostungsfördernd sind von den im Erdreich in Frage kommenden Stoffen die Chloride, die bei genügender Konzentration den Rostschutz durch alkalische Reaktion geradezu aufheben. Wesentlich indifferent, doch immerhin noch schwach fördernd, sind die Sulfate, rostungshemmend wirken die Nitrate. Dies sind aus der grossen Zahl der untersuchten Salze diejenigen, die unter den natürlichen Verhältnissen im Erdreich neben den alkalisch reagierenden Karbonaten in Frage kommen, wenn wir von einer Gruppe absehen, die bei den Untersuchungen über Aktivität und Passivität des Eisens keine grössere Beachtung gefunden hat, für die Verhältnisse im Erdreich aber die grösste Bedeutung besitzt: dies ist die Gruppe der Bikarbonate.

In kohlensäurereichem Wasser rostet Eisen bei Zutritt von Sauerstoff rasch. Diese Erfahrung macht man ebenso bei gewöhnlichem Gebrauchswasser, wie bei destilliertem Wasser.

beruht, welche zwischen den Graphitteilchen und den Eisenteilchen Lokalströme erzeugt. Nach dieser Vorstellung müsste offenbar Eisen auch in sauerstofffreiem Wasser rosten. Das Wesentliche an der Sache, nämlich die Sauerstoffwirkung, kommt dabei nicht zum Ausdruck. Sobald man diese ins Auge fasst, sieht man, dass die Mitwirkung des Graphits als Kathode des Lokalelementes zwar möglich, aber nicht notwendig ist.

1) Diese Zeitschr. 9, 442 (1903).

Neben der gebundenen Salzsäure (elektrochemisch gesprochen, dem Chlorion) wird man danach die freie Kohlensäure in der Sickerflüssigkeit des Bodens als eine Gefahr für das Eisen ansehen. Von beiden lässt sich erwarten, dass sie die Passivität des Metalles beseitigen und seiner Zerstörung durch vagabundierende Ströme die Wege ebnen, wenn sie in genügender Menge zugehen sind.

An der Hand dieser Betrachtung musste es zunächst notwendig erscheinen, die Grenze zu bestimmen, bis zu welcher ein Gehalt an freier Kohlensäure oder gebundener Salzsäure im Boden steigen darf, ehe das Eisen aktiv und demnach bei anodischer Polarisation stark angegriffen wird. Die Kenntnis dieser Grenze würde die elektrotechnisch wichtige Scheidung der Böden in gefährliche und ungefährliche erlauben.

Der Gedanke, dass das Eisen sich passiv verhalten könnte, ist uns in der Erdstromliteratur nicht begegnet. Um so häufiger ist eine andere elektrochemische Vorstellung, die in diesem Zusammenhange sehr viel unfruchtbarer ist, ventiliert worden, nämlich die Frage nach der Minimalspannung, deren es bedarf, um zwischen zwei Eisenelektroden im Erdreich einen Strom zu stande zu bringen, der die Anode elektrolytisch angreift. Aus weit zurückliegenden Zeiten hat sich lange mit bemerkenswerter Ausdauer die Vorstellung erhalten, dass dazu 1,5 Volt erforderlich seien. Offenbar liegt hier der einer vergangenen wissenschaftlichen Epoche angehörige Gedanke zu Grunde, dass die Vorbedingung des Angriffs eine Wasserzersetzung sei, und dass die Wasserzersetzung eine Spannung von 1,5 Volt erfordere. Das eine ist bekanntlich so unrichtig wie das andere. Demgemäss hat man auch schon vor Jahren beobachtet, dass die Anode mit kleineren Spannungen als 1,5 Volt im System Eisen—Boden—Eisen angreifbar ist. Man hat dann statt 1,5 Volt die kleineren Werte von 1,0 Volt und später von 0,3 Volt angenommen, ohne dafür mehr als gewisse praktische Erfahrungen ins Feld führen zu können.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man leicht, dass man hier mit dem Begriff der Zersetzungsspannung nicht weiter kommt. Theoretisch stellt die Zersetzungsspannung jenen Wert der zwischen zwei Elektroden angewandten Potentialdifferenz dar, bei welchem fortlaufende Elektrolyse an die Stelle einer bei kleineren Spannungen bestehenden Polarisation der Elektroden tritt. Beobachtet man, bei langsam von Null wachsenden Spannungen (E) zwischen den Elektroden, die Stromstärken (J), so kennzeichnet sich der Zersetzungspunkt dadurch, dass der Differentialquotient dJ/dE bei Ueberschreitung des Zersetzungspunktes einen viel grösseren Wert

annimmt. In dem System Eisen—Erdreich—Eisen wird nun fortlaufende Elektrolyse möglich sein, wenn an der Kathode fortlaufend Wasserstoff abgeschieden, an der Anode fortlaufend entweder Sauerstoff entbunden oder Eisen gelöst wird. Ob der eine oder andere anodische Vorgang eintritt, wird vom passiven oder aktiven Zustand des Eisens abhängen. Nun wird offenbar jener Wert der Spannung gesucht, unterhalb dessen das Eisen nicht anodisch gelöst oder, allgemeiner ausgedrückt, zerstört wird. Am passiven Eisen wirkt keine Spannung lösend oder zerstörend. Der Uebergang passiven Eisens in aktives hängt unter den Bodenverhältnissen nicht von der Spannung, sondern, wie wir später zeigen, von Stromdichte und Diffusion ab und kann darum bei sehr verschiedenen Spannungen erfolgen. Am aktiven Eisen aber genügt für die fortlaufende Elektrolyse unter anodischem Angriff des Eisens diejenige Spannung, bei welcher der Wasserstoff an der Kathode fortlaufend weggeschafft wird. Wenn nun voraussetzen wäre, dass in dem System Rohr—Erdreich—Schiene eine Wegschaffung des Wasserstoffs durch Gasblasenbildung erfolgen müsste, so liesse sich vielleicht, wenn auch mit mancherlei Kautelen, zu denen die unbestimmte Wasserstoff-Ionenkonzentration an der Kathode und die unscharf bestimmten Werte des Potentials Rohr—Erdreich nötigen — die Behauptung begründen, dass die Spannungsdifferenz Rohr—Schiene einen mehrere Zehntel Volt betragenden Schwellenwert überschreiten muss, ehe fortlaufender Angriff des Rohres erfolgt. Aber die Schiene taucht in lufthaltiges Erdreich und wird vom Sauerstoff depolarisiert. Damit entfällt jede theoretische Begründung der Vorstellung, dass es in dem System Rohr—Erdreich—Schiene von Null verschiedene Zersetzungsspannungen gäbe¹⁾.

Wir wollen diese Betrachtung über die Zersetzungsspannung nicht schliessen, ohne im Hinblick auf das besondere praktische Interesse des Gegenstandes eine Bemerkung hinzuzufügen.

Wenn wir auch für gewiss ansehen, dass kein von Null verschiedener Schwellenwert der Angriffsspannung Rohr—Schiene existiert, so halten wir doch die praktische Vorstellung von der Ungefährlichkeit der kleinen Spannungen für vollkommen zutreffend. Ihre Begründung suchen wir indessen weder in einem metallischen Leitvermögen des Bodens noch in dem Bestehen eines erheblichen Schwellenwertes der Angriffsspannungen, sondern in der geringen elektrolytischen Leitfähigkeit des Erdreichs und dem hohen Wert des elektrochemischen Aequivalents.

1) Lubberger (l. c.) hat bei einem nicht ganz deutlich erläuterten Versuch am Rohrnetz den Differentialquotienten dJ/dE bei Strömen von 0,001 bis 1,5 Amp. unveränderlich gefunden.

Wenn nämlich am aktiven Eisen jede Ampère-stunde, die aus dem Metall in das Erdreich übertritt, rund 1,1 g Eisen zerstört, so wird, wie eine einfache Rechnung lehrt, bei einer Stromdichte von 0,1 Amp. auf den Quadratmeter (bei einem Litergewicht des Eisens von 7,5 kg) eine Schicht von 0,13 mm Dicke binnen eines Jahres weggefressen werden. Eine Stromdichte von einigen Hundertstel Amp/qm kann also mehrere Jahre lang Tag und Nacht fließen, ohne dass eine anodisch getroffene Platte von 1 qm Fläche eine nennenswerte Zerstörung zeigt. Denken wir uns über diesem Quadratmeter als Grundfläche eine Erdsäule von gleichem Querschnitt aufgebaut, welche 1,5 m hoch ist und 200 Ohm Widerstand hat, so würden wir auf diese Erdsäule eine Gegenelektrode von 1 qm legen und zwischen beiden Platten eine Spannungsdifferenz von 1 Volt unterhalten können, ohne einen erheblichen Angriff der anodischen Grundplatte binnen Dezennien gewärtigen zu müssen. Denn die Stromdichte wird nur 0,005 Amp/qm betragen und demgemäss wird rechnerisch erst in 160 Jahren die Abfressung von 1 mm von der Anodenplatte erfolgen. Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Angriff vollkommen gleichmässig erfolgt. Diese Voraussetzung ist nicht ganz erfüllt. Wir kommen alsbald darauf näher zurück. Aber sie braucht nur ganz annähernd erfüllt zu sein, damit die Spannungen unter 1 Volt dort belanglos erscheinen, wo die Annahmen über die Widerstandsgrössen annähernd den praktischen Verhältnissen entsprechen. Dies wird aber, wie wir in folgendem begründen, häufiger der Fall sein, als man im ersten Augenblicke vermutet.

Wir wollen uns als Ausgangsfläche des Stromes ein 1 qm grosses Stück der Rohrfläche denken, indem wir von dem Rohrumfang jenes Drittel als wirksam ansehen, welches den Schienen am nächsten zugekehrt ist; weiter wollen wir einen Erdblock von rund 1 qm Querschnitt darüber gebaut denken, dessen Ende ein rund 1 qm grosses Blech bildet, das in der Schienenlängsrichtung an der Schienenunterkante horizontal liegt und an Stelle der beiden einzelnen Schienen als Stromaustrittsstelle fungieren möge. Der Erdblock wird ungefähr 1,5 m Länge haben, entsprechend dem üblichen Abstand zwischen Schienen und Rohr. Das Leitvermögen eines solchen Blockes berechnen wir mit Hilfe der Kohlrausch-Holbornschen Regel, dass der $0,75 \cdot 10^6$ Teil des in Milligrammen ausgedrückten Salzgehaltes im Liter sehr verdünnter Lösungen gleich deren spezifischer Leitfähigkeit (Leitfähigkeit des Kubikcentimeterwürfels in der Nähe von 18°C.) ist. Wir nehmen den Gehalt der Sickerflüssigkeit des Bodens an gelösten Stoffen zu dem ziemlich hohen Werte von 400 mg pro Liter an und erhalten damit für das spezifische Leit-

vermögen dieser Flüssigkeit $533 \cdot 10^{-6} \text{ rec. Ohm.}$ Wir schätzen weiter die auf den Liter des Bodens vorhandene Menge leitenden Sickerwassers zu 150 ccm; dann ergibt sich für das Leitvermögen des Bodens der Wert $80 \cdot 10^{-6} \text{ rec. Ohm}$ (pro Kubikcentimeterwürfel bei etwa 18°C.). Die Leitfähigkeit des Kubikmeterwürfels wird dann gleich $80 \cdot 10^{-4} \text{ rec. Ohm}$ und der Widerstand einer Bodensäule von 1,5 m Länge und 1 qm Querschnitt 187 Ohm sein, was unserer früheren Annahme nahe entspricht¹⁾. Wir wollen anführen, dass wir gelegentlich den Widerstand einer Kiste bestimmt haben, die mit gesiebttem Sande gefüllt war. Der Sand war mit 0,2 prozentiger Glaubersalzlösung so gründlich durchfeuchtet, dass er davon triefte. Die Kiste war 2,5 m lang und 1 m breit. An den Schmalseiten waren 1 qm grosse Eisenbleche eingesetzt. Ihr Widerstand betrug (mit Telephon und Wechselstrom bestimmt) 190 Ohm.

Bedenklich erscheint bei der vorstehenden Darstellung vornehmlich die Annahme, dass der Stromübergang von den Schienen zum Rohr in einen Erdcylinder von 1 qm Querschnitt zusammengezogen gedacht werden darf. Eine ganz abweichende Vorstellung ist der elektrotechnischen Denkweise viel näher liegend. Erfahrungsgemäss treten die Rohrzerstörungen lokalisiert auf kleine Flecke des Rohres auf, die von Talergrösse bis zu einigen Quadratdecimetern variieren. Damit bietet sich leicht die Vorstellung, dass es sich bei diesem elektrolytischen Angriff um einen Stromübergang handelt, bei welchem die kleine Anfressungsstelle die eine, die rechnerisch als unendlich lang auffassbaren Schienen der andere Pol und die zwischen Rohrnetz und Schiene befindliche Erdschicht, welche sich horizontal ins Unendliche erstreckt, der Elektrolyt ist. Nach den Gesetzen der Stromausbreitung ist dieser Fall rechnerisch behandelbar. Die Lösung führt auf grosse Stromdichten an der Angriffsstelle trotz hoher Erdwiderstände. Diese Vorstellung kann aber nur richtig sein, wenn die Stromlinien einem geringeren Widerstand auf dem Wege von einem weit seitab gelegenen Schienenpunkt durch das Erdreich zur Anfressungsstelle begegnen, als wenn sie von jenem Schienenpunkt direkt abwärts zu der nächst benachbarten Rohrstelle streben. Damit dies zutrifft, muss das Rohr überall, ausser an der Angriffsstelle, gegen den Boden isoliert sein. Eine solche Isolation wird in dem Teeranstrich desselben gesehen. Es wurde nun der Isolationswiderstand dieses Teeranstrichs an ganz frisch

1) Wir vernachlässigen hier die Verlängerung der Strombahnen durch die festen Partikeln, welche der Strom umgehen muss, weil sie den Widerstand lediglich erhöhen und darum unsere Ueberlegungen unterstützen kann (vergl. Jahresber. über Agrilkulturchemie, III. Folge, I [1898], 605).

geteerten Rohren, an solchen, die einige Zeit auf dem Hofe des Karlsruher Gaswerks gelegen hatten und als völlig geeignet für sofortige Verlegung bezeichnet wurden, und auch an Rohren gemessen, die eine Reihe von Jahren in der Erde gelegen hatten. Es lässt sich das gut ausführen, indem man zunächst eine Flüssigkeitssäule über einem kleinen, blank gemachten Fleck der Rohroberfläche aufrichtet, eine Elektrode in die Flüssigkeit hängt und den Widerstand nach der Kohlrauschschen Methode mit Wechselstrom und Telefon ermittelt. Reproduziert man dann die Aufstellung auf geteerten Rohrstellen, so stellt der Widerstandsunterschied den Isolationswiderstand des Teerüberzuges auf dem der Messung unterworfenen Rohrflächenstück dar.

Es wurden an gebrauchsfertigen und gebrauchten Röhren übereinstimmend Isolationswiderstände von etwa 0,03 Ohm pro Quadratmeter gefunden, die gegenüber den Erdwiderständen gar nicht in Frage kommen. Nur an ganz frischen Rohren ist der Wert etwas höher. Der Teerüberzug ist offenbar, wenn er nicht ganz frisch ist, an unzähligen Stellen rissig, so dass das Eisen dort blank liegt. Zu derselben Auffassung führt die Betrachtung der Rostnarben an einem Rohr, das nach dem Teeren eine Reihe von Jahren im Freien zu liegen gekommen ist. Damit ergibt sich der Schluss, dass dort, wo Rohr und Schiene parallel die Strassen entlang laufen, bei gleichbleibendem Wert der Spannungsdifferenz Rohr—Schiene längs der Strasse die Stromlinien im wesentlichen in derselben zur Schienenrichtung senkrechten Vertikalebene in das Rohr eintreten werden, in der sie aus der Schiene austreten. Eine Ausbreitung der Stromlinien wird also nur noch innerhalb dieser Vertikalebene nach den Seiten hin von Belang sein. In dieser Richtung wird sie durch die Grundmauern der Häuser an beiden Strassenfronten beschränkt, hinter denen sich die isolierenden Lufträume der Keller befinden. Der Abstand der gegenüberliegenden Strassenmauern ist nun freilich so gross, dass eine erhebliche Widerstandsverminderung durch Ausbreitung der Stromlinien nach dieser Richtung stattfindet, die wir bei unserer früheren Rechnung nicht berücksichtigt haben. Wenn unsere Vorstellung der Zusammendrängung der Stromlinien in eine schmale Erdsäule aber auch aus diesem Grunde zu niedrige Werte der Stromdichte an der Anode ergibt, so sind andererseits mehrere Umstände anzuführen, die im gegenteiligen Sinne wirken und diesen Fehler kompensieren. In erster Linie geht ein mit der Stromdichte wachsender Spannungsbetrag dadurch für die Ueberwindung des Erdwiderstandes verloren, dass sich Rohr und Schiene polarisieren. Vom Rohr weisen wir dies in § 4

zahlenmässig nach, von der Schiene ist es aus Gründen der Analogie anzunehmen¹⁾. Der Einspruch, den wir früher gegen die Vorstellung einer von Null verschiedenen Angriffsspannung getan haben, schliesst Polarisation der Elektroden nicht aus. Erfährt doch das System Silber — sehr verdünnte Silberlösung — Silber und ähnliche Anordnungen, deren Zersetzungsspannung Null ist, leicht erhebliche Polarisierungen. Ferner ist bei unserer Rechnung die Fläche beider Elektroden so angenommen, dass gegenüber den wirklichen Verhältnissen zu hohe Anfressungen sich berechnen. Bei dem Rohr haben wir nur ein Drittel des Umfanges als wirksam angenommen, während sich bei erheblicher seitlicher Ausbreitung der ganze Umfang an der Stromabgabe beteiligt. Für die Schienen aber haben wir eine Platte gedacht, welche breiter als die Schienenbasis ist und darum weniger Uebergangswiderstand bietet. Schliesslich wird, wenn auch nicht notwendig, so doch praktisch sehr häufig in Betracht kommen, dass ein Teil der Stromlinien, welche sich senkrecht zur Längsrichtung der Strassen ausbreiten, durch einen anderen Rohrstrang aufgenommen wird, der in grösserer Entfernung von den Schienen im Strassenzuge verläuft. Ein solcher Rohrstrang war z. B. an der in § 5 beschriebenen ersten Messstelle durch die Gasleitung gegeben²⁾.

Die auf Grund unserer Näherungsannahme berechneten Werte werden also in der Grössenordnung wohl richtig sein. Im übrigen sind diese Ueberlegungen vielleicht darum von Nutzen, weil sie lehren, dass ein Schutz der Rohre durch isolierende Einpackungen die Gefahr des raschen Angriffs erhöht, wenn er nicht sehr vollkommen durchgeführt wird. Denn wenn man die Ströme auf vereinzelte, schlecht verpackte Stellen konzentriert, so wird man die gefürchteten raschen Zerfressungen dort geradezu hervorrufen.

Bei der mitgeteilten Betrachtung ist vorausgesetzt, dass das Rohr in seiner ganzen Ausdehnung aktiv ist. Eine wesentlich andere Sachlage wäre gegeben, wenn auf einer grossen, im übrigen passiven Rohrstrecke ein einzelnes aktives Fleckchen aufträte. An den passiven Stellen kann der Strom nicht austreten, ohne die sehr erhebliche Gegenkraft der anodischen Sauerstoffpolarisation zu überwinden. An der aktiven Stelle besteht eine so grosse Gegenkraft nicht

1) Man sehe auch Larsens früher angezogene Versuche über Rohrangriffe.

2) Zu diesen Gesichtspunkten kann noch ein weiterer gefügt werden, auf den die Zahlen des § 5 führen. Es erscheint nämlich wahrscheinlich, dass die unter der Schienenbasis gelegene Schotterschicht relativ sehr schlecht leitet, so dass dort mehr Spannung verbraucht wird, als der Schichtdicke entspricht.

entfernt. In diesem Falle würden sich die Verhältnisse in der Tat so gestalten, dass der aktive Fleck die Stromlinien aus einem sehr grossen Erdgebiet zusammenzöge und es würde ein rascher Lochfrass an der aktiven Stelle trotz der hohen Erdwiderstände eintreten. Man kann ein solches passives Verhalten des Eisens leicht mit Hilfe unserer Tastelektroden erkennen, indem man eine derselben dicht am Rohr einsetzt und die Grösse der Spannungsdifferenz Rohr—Tastelektrode zur Zeit des Strassenbahnbetriebes und zur Zeit der Nachtruhe misst. Der Unterschied der Tag- und Nachtwerte, der am aktiven Rohr relativ klein ist, muss am passiven Eisen sehr viel grösser sein. Aktive Flecke auf passivem Eisen lassen sich, wie in einem folgenden Paragraphen gezeigt wird, bei Laboratoriumsversuchen in der Tat erzeugen. Sie treten auch, wie Mugdan (l. c.) gezeigt hat, beim Rosten des Eisens in unvollkommen passivierenden Lösungen auf und bedingen dabei Lochfrass. (Wir kommen darauf am Ende dieses Paragraphen noch einmal zurück.) Wir haben aber bisher solche passiven Rohrstrecken in der Erde nicht angetroffen und wir halten diese Möglichkeit vorläufig nicht für sehr wichtig. Sieht man von ihr ab, so wird man durch die früheren Betrachtungen zu der Vorstellung gedrängt, dass die beobachteten Anfressungen in dem Vorhandensein eines Stromweges von ungewöhnlich hohen Leitfähigkeit zwischen den Schienen und der betreffenden Rohrstelle begründet sind. Wenn z. B. im Winter Kochsalz auf die Schienen gestreut wird und aus schmelzendem Schnee und Salz eine konzentrierte Kochsalzlösung entsteht, so kann der Zufall wollen, dass ein Sickerfaden starker Salzlösung zum Rohr hinab gelangt und einen solchen Stromweg herstellt, dessen Leitvermögen viele hundert Male besser ist als das des ursprünglichen Bodens. Die sonst in Dezennien übergehenden Elektrizitätsmengen werden dann in Wochen von der Schiene zum Rohre fliessen. Auf diese besondere Gefahrenursache hat auch Teichmüller¹⁾ in seinem Bericht über das Ergebnis der Fragebogen der Erdstromkommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern an der Hand der gesammelten Angaben aus der Praxis hingewiesen.

Wir wollen schliesslich noch bemerken, dass der anodische Angriff bei einem vergleichsweise so unreinen und unhomogenen Material, wie es das technische Gusseisen ist, nach der Erfahrung in elektrometallurgischen Betrieben niemals gleichförmig geschieht. Wir haben deshalb schon früher betont, dass unsere Vorstellung von der gleichmässigen Dichte des Stromes an den Rohren nur eine Näherungsannahme darstellen

soll. So grosse Anfressungsunregelmässigkeiten wie sie die Rohre zeigen, die Lochfrass an einzelnen Stellen des sonst ganz unbeschädigt erscheinenden Rohres erkennen lassen, werden aber durch diese natürlichen Unregelmässigkeiten des anodischen Angriffs schlechterdings nicht erklärt. Zu beachten ist die Möglichkeit, dass nach erfolgtem Angriff die Leitfähigkeit des Bodens in der Umgebung der Anfressungsstelle durch die Anfressungsprodukte (Eisensalze) lokal weiter wächst, wenn nicht der zutretende Sauerstoff der Grundluft oder andere Fällungsmittel (Schwefelammonium in manchen städtischen Böden) das Eisen fällen. Ferner kann wohl an einer angegriffenen, von der Gusschaut entblösten Stelle die gewöhnliche Rostung im Boden unter Umständen die weitere Zerstörung bedingen.

Wir haben diese Betrachtung, die noch durch Versuche mit dem Erdcoulombmeter näher zu prüfen ist, hier eingeschoben, um zu vermeiden, dass unsere Bedenken gegen die Aufstellung eines theoretischen Schwellenwertes der Angriffsspannung zwischen Rohr und Schienen in den beteiligten Kreisen die Besorgnis erweckt, dass auch kleine Spannungen in absehbarer Zeit grosse Zerstörungen bewirken möchten.

Wir kehren nun zu der Frage nach dem aktiven oder passiven Verhalten des Eisens im Erdreich zurück.

Bei unseren zuvor mitgeteilten theoretischen Betrachtungen ist ein anscheinend geringfügiger Punkt unbeachtet gelassen, dessen Berücksichtigung das Bild hinsichtlich der aktivierenden oder passivierenden Eigenschaften der Böden gänzlich verwandelt.

Eisen wird, wie wir sahen, als Anode in alkalischen Lösungen passiv. Statt der Eisenzerstörung findet Sauerstoffentwicklung statt. In Gegenwart freier Kohlensäure andererseits rostet es sehr leicht, wird also voraussichtlich in einer Bikarbonatlösung, die reich an freier Kohlensäure ist, stark anodisch zerfressen werden, wie im folgenden Paragraphen auch durch Versuche belegt wird. Das Eisen wird also aus dem passiven in den aktiven Zustand übergehen, wenn wir den Elektrolyten aus einer Alkalikarbonatlösung in eine kohlensäurereiche Alkalikarbonatlösung verwandeln. Diese Verwandlung bewirkt aber der Strom in der unmittelbaren Umgebung der Anode mit Notwendigkeit selbst, wenn nicht dafür gesorgt wird, dass die an der Elektrode befindlichen Schichten des Elektrolyten stets durch frische Anteile ersetzt werden, oder durch Steigerung der Temperatur die Möglichkeit einer Kohlensäureanhäufung in der Lösung beseitigt wird.

Es genügt, zum Verständnis dieser Verhältnisse zu überlegen, dass dem Eisen bei anodischer Polarisation in Alkalikarbonatlösung dauernd CO_3^{--} -Ionen zuwandern, während beim

¹⁾ Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1904, 689. Lokale Durchtränkung des Bodens mit tierischen Sekreten wirkt wegen deren Kochsalzgehalt jedenfalls gleichartig.

passiven Zustand nur Sauerstoff zur Abladung gelangt. Die Grenzschicht des Elektrolyten dicht um die Anode verwandelt sich darum in eine Bikarbonatlösung. Die Abwanderung von Metallionen aus der Grenzschicht ins Innere des Elektrolyten beschleunigt diesen Vorgang, indem sie den Gehalt an Karbonat in der Grenzschicht verkleinert und damit den für die Verwandlung in Bikarbonat erforderlichen Zuwachs an CO_3 -Ionen vermindert. Läuft der Vorgang ungestört fort, so schliesst sich an die Bikarbonatbildung die Abladung von CO_3 -Ionen, die Kohlensäure und Sauerstoff liefern. Die löslichere Kohlensäure wird vom Elektrolyten stärker als der Sauerstoff zurückgehalten, der gasförmig entweicht. Das Ende ist die Ausbildung einer Schicht um die Anode, welche an Kohlensäure gesättigte Bikarbonatlösung darstellt und mit dem passiven Zustand des Eisens unverträglich ist¹⁾.

Diese Verwandlung der Karbonatlösung in die mit freier Kohlensäure gesättigte Bikarbonatlösung wird durch zwei gegenwirkende Vorgänge gehemmt. Die Diffusion nämlich strebt, die Zusammensetzung der Grenzschicht und diejenige der Hauptmasse des Elektrolyten gleich zu machen und die gröberen, aber wirksameren mechanischen Bewegungen der Flüssigkeitsmasse kommen ihr dabei zu Hilfe. Die Möglichkeit der Verwendung von Karbonatlösungen bei der Wasserzersetzung mit Eisenanoden beruht auf diesen gegenwirkenden Vorgängen. Es kann dies nicht besser illustriert werden als durch die Erfahrung, dass rätselhaft erscheinende Zerfressungen von Eisenanoden bei der Elektrolyse reiner 10prozentiger Pottaschelösungen in der Technik gelegentlich beobachtet wurden, die auf Grund dieser unserer Ueberlegungen auf zufälliges Versagen, bzw. ungenügende Einrichtung der Laugenzirkulation im Apparate zurückgeführt werden konnten. Diese Zirkulation des Elektrolyten, welche verhindert, dass es zu der gefährlichen Kohlensäureanreicherung um die Anode kommt, ist nun im Boden immer gehemmt. Denn der Boden ist als eine dünne Salzlösung aufzufassen, welche von trocknen festen Stoffen aufgesaugt und dadurch unbeweglich gemacht ist. Hier kann also allein die Diffusion die Zusammensetzung der Grenzschicht am polarisierten Eisen mit derjenigen der entfernteren Schichten ausgleichen.

1) Die Berücksichtigung dieser Verhältnisse hat auch Hambuechen (l. c.) versäumt, der viele wertvolle Beobachtungen über den anodischen Angriff des Eisens mitgeteilt hat. Er hat in Chlorid-, Sulfat- und Nitratlösung Eisen gleichmässig bei anodischer Polarisation aktiv gefunden. Offenbar wird in seinen Fällen die Lösung an der Anode, wenn das Eisen darin im ersten Moment passiv sein sollte, alsbald sauer, womit die Passivität schwindet, die in verdünnten Säuren nur durch relativ sehr dichte Ströme erzwingbar ist.

Die Verhältnisse im Erdreich sind aber starken Diffusionswirkungen nicht günstig. Die Quantitäten nämlich, welche die Diffusion von einer Schicht zu einer benachbarten in bestimmter Zeit überführt, hängen ceteris paribus stets vom Konzentrationsunterschied des übergeführten Gebildes in beiden Schichten ab. Nun ist das Oberflächen-, bzw. Grundwasser, welches die Sickerflüssigkeit des Bodens darstellt, eine sehr verdünnte Salzlösung. Diesen Charakter bewahrt auch die Grenzschicht um das anodisch polarisierte Eisen. Die Gehaltsunterschiede zweier dünner Lösungen und die von diesen Unterschieden abhängigen Diffusionswirkungen sind aber naturgemäss stets klein. Es ist also wohl anzunehmen, dass bei sehr schwachen polarisierenden Strömen eine alkalische Bodenbeschaffenheit eine schützende Wirkung üben wird, indem die Diffusion dann im stande ist, die Umbildung der Grenzschicht in eine kohlenensäurereiche Bikarbonatschicht zu hindern. Das technische Interesse an den sehr schwachen polarisierenden Strömen ist aber ein vergleichsweise geringes, weil dieselben, wie wir vorhin gesehen haben, zur Zerstörung eines Rohres eine Zeit brauchen, die über die natürliche Benutzungszeit unserer Rohre im Erdreich hinausgeht.

Die gefürchteten raschen Korrosionen können um der Grösse des elektrochemischen Äquivalents willen nur durch stärkere Ströme zu stande kommen, welche die schwache Schutzwirkung eines karbonatalkalischen Bodens alsbald beseitigen dürften.

Zu demselben Ergebnis werden wir geführt, wenn wir statt einer karbonatalkalischen Beschaffenheit etwa Gegenwart von Kalk und mithin eine ätzalkalische Reaktion des Elektrolyten voraussetzen, daneben aber Chloride als Lösungsbestandteile annehmen. Ist das Eisen in einer solchen Lösung passiv, so entwickelt der Strom daran Sauerstoff, während OH -Ionen und Cl -Ionen zuwandern. Die Cl -Ionen reichern sich in der Grenzschicht an und bewirken, dass das Eisen aus dem passiven in den aktiven Zustand übergeht, sobald sie eine gewisse Konzentration erreichen. In einem späteren Paragraphen wird dies näher gezeigt. Auch hier wirken Flüssigkeitsströmungen und Diffusion der geschilderten Verwandlung in der Lösung entgegen. Im Boden ist aber ihre Wirkung, wie erläutert, gering.

Wir erwähnten früher, dass sich aktive Flecke auf passivem Eisen erzeugen lassen. Es findet das leicht bei der anodischen Polarisation des Eisens in chloridhaltigen Alkalilösungen statt, indem irgend eine kleine zufällige Verschiedenheit bedingt, dass an irgend einer Stelle die Passivität etwas früher schwindet als an den benachbarten. Ist aber einmal an einem Fleckchen Aktivität eingetreten, so bleibt sie dort zunächst bestehen, weil die in den Elektrolyten ein-

tretenden Eisenionen zudringende Hydroxylionen unter Bildung unlöslichen Eisenhydroxyduls wegfangen und damit der Angriffsstelle die schützende alkalische Reaktion fern halten. Doch beobachtet man vielfach, dass der aktive Fleck im passiven Feld nach einiger Zeit verschwindet, indem er von den Rändern her, wo passives Gebiet angrenzt, entweder einschrumpft oder sich allmählich dort ausbreitet. Je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Stromstärke wird dann das ganze Stück entweder aktiv oder passiv und es müssen schon eng begrenzte Bedingungen erfüllt sein, damit sich der aktive Fleck auf dem passiven Eisen dauernd hält. Dieser Umstand trägt dazu bei, dass wir auf die Möglichkeit aktiver Flecke an passiven Rohrnetzen kein grosses Gewicht legen.

Die vorgetragenen Ueberlegungen gestatten eine Umkehrung. Findet bei anodischer Polarisierung eine Anreicherung an Kohlensäure und an Chloriden am Eisen statt, die zur Beseitigung des Schutzes führt, den eine ursprüngliche alkalische Reaktion mit sich bringt, so wird umgekehrt durch kathodische Polarisierung die erwünschte alkalische Beschaffenheit der Schicht um die Elektrode herbeigeführt. Die Chlorionen und die CO_3^{--} -Ionen wandern dabei von der Elektrode weg, die Metallionen wandern ihr zu. Die Abladung von Wasserstoff in dem vom Faradayschen Gesetz geforderten Umfange greift mit diesen Wanderungserscheinungen nach bekannten elektrochemischen Gesetzen derart zusammen, dass alkalische Reaktion an der Elektrode auftritt. Diese Umstände erklären den von Larsen¹⁾ gefundenen wohltätigen Einfluss einer periodischen Stromumkehr bei den Strassenbahnen. Bei ausgesprochen saurem Boden dürfte diese einfache elektrochemische Schutzmaassnahme freilich nicht ausreichend sein.

In den beiden folgenden Paragraphen werden Versuche geschildert, welche zur Begründung der vorstehenden Ausführungen über den Einfluss der Ionenwanderung dienen. In § 4 wird ausgeführt, welche Schlüsse sich für die Natur der Passivität daraus ergeben. Der § 5 führt zu den vagabundierenden Strömen zurück, deren Verfolgung in der Erde mit Hilfe unpolarisierbarer Tastelektroden geschildert wird.

§ 2. Anodisches Verhalten des Eisens in Karbonat- und Bikarbonatlösungen²⁾.

In einem Wehrlinschen³⁾ Apparat benutzt man einen Glasring als Anodenraum, einen anderen als Kathodenraum. Zwischen beide kommt ein Blatt Pergamentpapier, wenn ein Diaphragma benötigt wird. Als Anode und

Kathode dient je eine Guss- oder Schmiedeeisenplatte, welche den betreffenden Ring abschliesst. Hinter der Anode wird ein gleichartiger Ring angebracht, der mit Wasser durchflossen als Kühlring wirkt. Die Anodenfläche ist etwa 21 qcm. Man füllt den Apparat mit zehnprozentiger Kaliumbikarbonatlösung.

Die Anode wird bei 1 Amp. Stromstärke rasch angegriffen. Der Anodenraum erfüllt sich mit grauweissem Eisenkarbonat. Durch Benutzung des Kühlringes wird dabei die Temperatur im Anodenraum bei etwa 20° C. gehalten.

Verwendet man statt der Bikarbonatlösung mit Kohlensäure gesättigtes destilliertes Wasser und eine Stromstärke von 0,1 Amp., so verwandelt sich das Wasser in eine Lösung von Eisenbikarbonat.

Ersetzt man die Kaliumbikarbonatlösung durch eine Calcium- oder Natriumbikarbonatlösung, so bleiben die Erscheinungen dieselben. Sie sind also nicht von dem Kation, sondern nur vom Anion (Kohlensäure) abhängig. Gusseisen und Schmiedeeisen verhalten sich gleichartig.

Elektrolysiert man unter gleichen Bedingungen statt zehnprozentiger Bikarbonatlösung eine Karbonatlösung von gleicher Stärke, welche man dauernd rasch erneuert, so findet kein Angriff des Eisens statt. Unterlässt man die Erneuerung, so findet man im Anodenraum nach kurzer Zeit reichlich Alkalibikarbonat, im Kathodenraum Aetzalkali.

Hat sich eine erhebliche Menge Bikarbonat im Anodenraum gebildet, so wird das Eisen der Anode angegriffen. Wird das Diaphragma lediglich durch einen dünnen Gummiring von der Anode getrennt, so dass der Anodenraum ganz klein wird, so geht die Verwandlung in Bikarbonat viel rascher, und der Eintritt des Angriffs erfolgt viel früher als bei grösserem Volumen der Anodenlösung.

Im warmen Elektrolyten (60°) bleibt der Angriff ganz oder fast ganz aus.

Diese Tatsachen lehren übereinstimmend, dass das Eisen aktiv und damit angegriffen wird, sobald die Grenzschicht des Elektrolyten gegen die Anode in eine kohlensäurehaltige Bikarbonatlösung verwandelt ist, in welcher das Eisen als gelöstes Bikarbonat übergehen und bestehen kann. Diese Verwandlung wird durch die Hitze gehemmt, weil dadurch die Kohlensäure ausgetrieben wird. Genauer wäre vielleicht die Angabe, dass durch die Hitze die Dissociationsspannung des Bikarbonates einen Wert erreicht, welcher den Kohlensäuredruck in der darüber lagernden Atmosphäre übertrifft. Das Eisen ist dann nicht mehr als Bikarbonat löslich und wird passiv. Die anodische Bikarbonatbildung wird andererseits durch jede Maassnahme

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1902, 868.

2) Vergl. Z. f. Elektroch. II, 266 (1905).

3) Diese Zeitschr. 3, 450 (1897).

begünstigt, welche den Ausgleich der Zusammensetzung zwischen der kohlen säurehaltigen Bikarbonatlösung der Grenzschicht und den in grösserer Entfernung von der Anode befindlichen alkalischen Schichten erschwert. Jeder künstliche Abschluss des Anodenraumes durch ein Diaphragma wirkt deshalb begünstigend, und zwar um so mehr, je näher das Diaphragma der Anode gerückt, und je kleiner damit der Anodenraum gemacht wird.

Bei gegebener Stromdichte muss die entsprechende Anreicherung an Kohlensäure unter gleichen Verhältnissen um so rascher erfolgen, je verdünnter die Alkalikarbonatlösung ist, weil die stromtransportierenden Ionen (entsprechend dem stärkeren Spannungsgefälle) in der schwächeren Lösung rascher ab- und zuwandern.

Wir haben diesen Einfluss des Alkalikarbonatgehaltes mit Hilfe der Potentialmessung verfolgt. Die Theorie erlaubt, die Beobachtungen vorauszusagen. Wird Eisen in Sodalösung anodisch polarisiert, so dass Sauerstoff daran auftritt, so muss es stark positiv gegen die $\frac{1}{10}$ n. Elektrode (Hg , $HgCl$ $\frac{1}{10}$ n. KCl) erwartet werden. Ist andererseits Eisen in Bikarbonatlösung aktiv, so wird es nicht sehr weit vom Potential des Eisens in Eisenvitriollösung absteigen und gegen das Quecksilber der Dezinormalelektrode negativ sein. Der Uebergang vom aktiven zum passiven Zustand des Eisens macht sich also dadurch qualitativ bemerkbar, dass das Vorzeichen des Eisens gegen das Quecksilber der Dezinormalelektrode wechselt. Es wurden anfangs Polarisationskräfte an der unter Strom stehenden Anode gemessen. Einige bezügliche Versuche lehrten aber, dass es genügt, die Messungen unmittelbar nach rasch von Hand (durch einen Taster) bewirkter Stromunterbrechung auszuführen. Nach Polarisierungen, welche nicht zur Bildung der aktivierenden Schicht führen, findet man das Eisen dabei im Moment nach der Stromunterbrechung stark positiv gegen das Quecksilber. Ist es hingegen bei der Polarisation zur Bildung der aktivierenden Flüssigkeitsschicht dicht an der Anode gekommen, so findet man ceteris paribus das Eisen stark negativ. Es war vorauszusehen, dass mit relativ schwachen Strömen bei konzentrierten Alkalikarbonatlösungen stets die erstere, mit ganz verdünnten Alkalikarbonatlösungen stets die letztere Erscheinung eintreten würde und dass sich mittlere Konzentrationen des Alkalikarbonates würden finden lassen, bei denen das eine oder andere Ergebnis zu erreichen war. Da der aktive Zustand an einer grösseren Fläche nicht über alle Flächenstücke hinweg gleichzeitig eintritt, so liessen sich auch Fälle voraussehen, in denen man chemisch Angriffsstellen neben solchen erkennen konnte, an denen Sauerstoffentwicklung und Passivität bestand, während die elektrische Messung dem

Kampf des aktiven und passiven Zustandes entsprechend Mittelwerte zeigte.

All dies lässt sich in der Tat bequem verwirklichen. Eiserne Nägel, Schalen, Stäbe und Gussstücke (letztere nach mechanischer Entfernung der Guss Haut) wurden als Anoden benutzt. Als Kathode diente Platin oder Kohle. In den Elektrolyten tauchte das mit Fischblase verschlossene Ende eines mit einprozentiger KNO_3 -Lösung gefüllten Hebers, der zur Verbindung mit der Dezinormalelektrode diente. Eine Wippe erlaubte, abwechselnd die polarisierende Stromquelle mit den beiden Polen der Zelle zu verbinden oder die Versuchselektrode und die Dezinormalelektrode in einen Messkreis zu schalten, in welchem ihre Potentialdifferenz nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer festgestellt wurde.

Zur Vereinfachung der Ausdrucksweise führen wir im folgenden die gemessenen Werte einfach als +, bzw. — an. Wir meinen damit in jedem Fall die Werte, welche das Eisen in der gemessenen Kombination

$Fe|Elektrolyt-1\% KNO_3-\frac{1}{10}n. KCl|HgCl, Hg$ gegen das Quecksilber zeigt. Das Vorzeichen bezieht sich dabei auf das Eisen. Es sind also nicht sogen. Einzelpotentiale, die wir angeben, sondern Werte der Messkombination.

Bei Gusseisen in $\frac{1}{1}$ normaler angesäuerter, durch Behandeln mit Eisen von Ferrisalz befreiter $FeSO_4$ -Lösung fanden wir nach längerem Zuwarten — 0,71 Volt. Schmiedeeisen zeigt ziemlich denselben Wert. Nach wiederholter anodischer und kathodischer Polarisation erhält man noch etwas unedlere Werte (etwa — 0,79 Volt), wenn man die Elektrode längere Zeit (z. B. über Nacht) sich selbst überlässt. Die Werte stellen sich nicht scharf und sicher genug ein, um die Mitteilung der Messungsergebnisse im Detail und auf mehr als Centivolt wertvoll erscheinen zu lassen. Die Unschärfe stammt, wie Muthmann und Fraunbergers¹⁾ Versuche

1) Sitzungsber. der bayr. Akademie **34**, 201 (1904). An unmittelbar zuvor mit frischem Eisen elektrolytisch bedecktem Metall fanden Muthmann und Fraunberger (l. c.) — 0,95 Volt nach kathodischer Polarisation in destilliertem Wasser sogar — 0,99 Volt. Zu einem gleich unedlen Wert ist früher Küster (Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 257 [1900]) gelangt und Coffetti und Foerster (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2934 [1905]) finden soeben dafür — 1,04 Volt. Es lässt sich danach nicht verkennen, dass die Einwirkung des Luftsaurestoffes auf das Eisen, deren bedeutende Rolle Muthmann und Fraunbergers Versuche klar machen, selbst an einem frisch abgeschliffenen Stabe noch eine erhebliche Erniedrigung der Kraft hervorbringt.

Auf die Messungen, die Hambuechen (l. c.) an Eisenstücken angestellt hat, die unter wechselnden Zugbeanspruchungen standen, sei verwiesen. Die daraus gezogenen Schlüsse erscheinen sehr weitgehend, wenn

lehren, vom Luftsauerstoff. Einen frisch abgeschliffenen Stahlstab fanden die genannten Gelehrten in unserer Zählung $-0,85$ Volt, während sie nach längerem Liegen an der Luft $-0,62$ Volt (beide Mal in $\frac{1}{100}$ n. $FeSO_4$) beobachteten. Die Zahlen sind mit den unseren direkt vergleichbar, da der Kohlenstoffgehalt des Eisens die Werte nach Muthmann und Fraunberger nicht beeinflusst. In $\frac{1}{100}$ n. Sodalösung zeigte sich Eisen etwas edler. Die Kraft lag bei längerem Zuwarten (etwa 3 Stunden), nachdem namentlich bei Schmiedeeisen edlere Anfangswerte vorangegangen waren, bei $-0,67$ Volt.

Wurde nach kurzer anodischer Polarisation in $\frac{1}{100}$ n. Sodalösung so rasch als tunlich gemessen, so fand sich gelegentlich der Wert $+0,3$ Volt, der lehrte, dass das Eisen zunächst passiv wurde. In den meisten Fällen aber liessen sich nur Werte gegen $-0,2$ Volt fassen und wenn man eine Zeit lang kräftig polarisiert hatte, so waren nur mehr Werte gegen $-0,6$ Volt zu erhalten. Sichtlicher Angriff des Eisens begleitete diese Veränderung, welche, wie erläutert, auf die Bildung einer kohlsäurereichen Bikarbonatschicht an der Grenze Lösung | Anode zurückgeht. Bei dieser schwachen Sodalösung fand also stets binnen kurzer Zeit Aktivierung des Eisens statt.

Den Gegensatz dazu bildete bei den von uns verwendeten polarisierenden Stromdichten¹⁾ das Verhalten aller Sodalösungen, die $\frac{1}{8}$ und mehr normal waren. Die Potentiale im stromlosen Zustand lagen durchweg dem Werte des Eisens in Eisenvitriol nahe. Sie wurden zwischen $-0,5$ und $-0,7$ Volt gefunden. Nach anodischer Polarisation fanden wir im ersten Augenblick das Eisen stets erheblich positiv gegen das Quecksilber. Die Werte lagen zwischen $+0,7$ und $+1,1$ Volt. Der Rückgang auf die früher erwähnten Ruhepotentiale erfolgt nach Oeffnung des Polarisationsstromes ziemlich rasch, doch konnte er bequem am Kapillarelektrometer verfolgt werden. Bei der Polarisation fand in keinem Fall Angriff, sondern stets nur Sauerstoffentwicklung statt. Bei diesen stärkeren Lösungen von Soda blieb also das Eisen stets passiv.

Bei $\frac{1}{20}$ n. Sodalösung fand sich zunächst an der Anode teilweise aktiver Zustand und $+0,26$ Volt. Die Elektrode bedeckte sich stellenweise mit Eisenhydroxydul, während Sauerstoffblasen

an anderen Stellen auftreten. Nach einiger Zeit gewann der passive Zustand die Oberhand, die Kraft erreichte $+0,9$ Volt. Das Eisenhydroxydul verschwand, und nur braune Flecke verrieten die früher aktiven Stellen. Bei Verminderung der Stromstärke wurde das Eisen wieder partiell aktiv und wieder negativ gegen das Quecksilber. Aber nach einiger Zeit, während deren der aktive mit dem passiven Zustand gekämpft hat, gewann der letztere wieder die Oberhand und das Eisen wurde bei ungeänderter Stromstärke erneut positiv gegen das Quecksilber. Nachdem die Elektrode schliesslich bei schwacher anodischer Polarisation über Nacht belassen worden war, zeigte das Eisen wieder $-0,15$ Volt und war stellenweise stark angefressen, während es an anderen Stellen mit Sauerstoffblasen bedeckt war.

Aus den Darlegungen des ersten Paragraphen folgt, dass jedes Diffusionshindernis den Eintritt des aktiven Zustandes begünstigt. Dementsprechend musste erwartet werden, dass Eisenstücke, die sich in einer stärkeren Natriumkarbonatlösung stets passiv zeigten, wenn sie unbekleidet benutzt wurden, unter einem Ueberzug von Fischblase bei derselben Polarisation in derselben Sodalösung unedles Verhalten bekunden würden. Das liess sich gut bestätigen.

Nägel in $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$ n. Sodalösung, die bei der Polarisation im ungeschützten Zustand auf alle Fälle passiv wurden, keinerlei Anfressung zeigten und $+0,8$ bis $+1,1$ Volt aufwiesen, waren bei gleicher Stromstärke nach Ueberziehung mit Fischblase nicht mehr passiv zu erhalten. Das Eisen wurde angefressen und die Kraft kam nicht mehr bis zu den der Passivität entsprechenden Beträgen, sondern blieb bei den Werten in der Nähe von Null, welche den Kampf des aktiven mit dem passiven Zustand kennzeichnen. Der Versuch wurde mit Pergamentpapier-Diaphragma in $\frac{1}{8}$ n. Sodalösung wiederholt. Das vorher passive Metall ($+0,84$ Volt) wurde vollständig aktiv ($-0,3$ bis $-0,4$ Volt). Es fand lebhafter Angriff des Eisens statt.

Die Entfernung des Diaphragmas führt bei Stücken, die einmal einen Angriff erfahren haben, nicht ohne weiteres wieder zu einem passiven Zustand, der vor Anbringung des Diaphragmas geherrscht hat. Es ist das die Folge der Entstehung einer Eisenhydroxydulschicht auf der Metalloberfläche, welche die Rolle des Diaphragmas übernimmt, und lässt sich leicht in anderer Art nachahmen. Wurden Nägel in $\frac{1}{4}$ n. Sodalösung zunächst unter Eintritt voller Passivität polarisiert, darauf 5 Minuten zwecks Rückkehr zum Ruhepotential sich selbst überlassen, darauf in eine Paste aus zehnprozentiger Natronlauge und gepulvertem Eisen-

man erwägt, dass Belastung bis zur Zerreissgrenze nur einige Hundertstel Volt Spannungsänderung ergab und dass ein unzweckmässiger Elektrolyt, nämlich das gegen Eisen nicht beständige Eisenchlorid, gewählt wurde.

1) Wir machen über dieselben keine numerischen Angaben, da die wechselnden Stücke, die wir benutzten, ungleiche Oberflächen hatten. Die Stromstärken, die wir verwandten, überschritten selten 1 Amp.

vitriol getaucht und nun in die $\frac{1}{4}$ n. Sodalösung zurückgebracht, so erwiesen sie sich bei erneuter Polarisation alsbald aktiv¹⁾. Das Metall überzog sich mit einem weissen Pelz von Ferrokarbonat und wurde fortlaufend angefressen. Nach einiger Zeit zeigte sich wieder stellenweise Sauerstoff, und es traten zugleich die Kräfte auf, welche den Kampf des aktiven und passiven Zustandes kennzeichnen. Die Erscheinung entspricht einer technischen Erfahrung. Wenn in Kaliumkarbonatlösung eine Elektrode einmal angefressen ist, so geht der Angriff derselben weiter, auch wenn man sich bemüht, die Lösung an der Elektrode durch Zufuhr frischer Kaliumkarbonatlösung passivierend zu machen.

Dieselbe diffusionshemmende und darum den Angriff der Anode in Karbonatlösung fördernde Wirkung, welche ein Diaphragma ausübt, musste nach den Betrachtungen des ersten Paragraphen auch durch Verwandlung des Elektrolyten in eine feuchte, feste Paste erreicht werden. Um dies zu demonstrieren, wurden in einem Glastrog etwa 2 kg feiner, mit Schwefelsäure und destilliertem Wasser ausgewaschener Silbersand mit 0,2 n. Sodalösung gut angefeuchtet, so dass der Sand die Konsistenz eines normalen Erdbodens besass. In diesen Sand wurden zwei parallele Eisenbleche als Elektroden eingesetzt und das Gefäss nebst einem Cu-Coulombmeter und einer zweiten, mit klarer 0,2 n. Sodalösung beschickten Elektrolysezelle mit gleichartigen Eisenelektroden in einen Stromkreis geschaltet. Die Stromdichte war ungefähr 0,1 Amp/qdm. Nach etwa 20 stündigem Stromdurchgang wurde die Gewichtsabnahme der in Sand eingebetteten Anode mit der Gewichtszunahme der Coulombmeterkathode verglichen. Die Anode in der klaren Sodalösung war völlig intakt geblieben. Es fand sich:

Cu-Zunahme im Coulombmeter	3,85 g,
Äquivalent an Eisen	3,4 "
gefundener Gewichtsverlust des Eisens	3,55 "

Dass der beobachtete Angriff den theoretisch berechneten Betrag ein wenig übersteigt, stimmt mit den Beobachtungen von Larsen wie mit denen von Hambuechen überein. Es lässt sich das verschieden deuten. Dass Anoden bei elektrochemischem Angriff durch mechanische Loslösung unangegriffener Metallpartikeln, die vom Strom unterfressen werden, grösseren Verlust erleiden als nach dem Faradayschen Gesetz

¹⁾ Diese Aktivierungserscheinung kann nicht darauf zurückgeführt werden, dass etwa Sulfationen, welche aus der Paste stammen, ähnlich wie Chlorionen aktivierend wirken. Denn, wenn wir Eisen als Anode in $\frac{1}{4}$ n. Sodalösung benutzten, wobei passiver Zustand und Sauerstoffentwicklung sich zeigten, so konnten wir durch starken Zusatz von Natriumsulfat zum Elektrolyten keine Veränderung dieses Verhaltens herbeiführen.

zu erwarten wäre, wird auch sonst beobachtet und liefert die einfachste Erklärung.

Die Bedingungen des Versuches kommen hinsichtlich der Diffusionsverhältnisse denen in der Erde so nahe, dass man ihn als unmittelbaren Beleg dafür ansehen kann, dass selbst in einprozentiger Sodalösung als Bodenflüssigkeit ein starker vagabundierender Strom das Eisen völlig aktiv machen und demgemäss anfressen würde.

§ 3. Verhalten des Eisens als Anode in chloridhaltigen Alkalilösungen.

Diese Versuche wurden unter Benutzung von Natronlauge wie von Kalkwasser ausgeführt. In Kalkwasser (sowohl gesättigtem, als auf die Konzentration 0,01 n. verdünntem) findet man für Eisenelektroden im stromlosen Zustande Kräfte von $-0,4$ bis $-0,8$ Volt (gegen die 0,1 n. Elektrode) je nach Vorbehandlung der Elektrode (abschmiegeln, anodisch oder kathodisch vorpolarisieren). Bei anodischer Polarisation gelingt es in Kalkwasser jeder Konzentration, sowie in Natronlaugen bis zu einer Verdünnung von 0,02 Mol/Liter herab stets, Passivität zu erzielen. Die an den passivierten Elektroden gegen die Dezinormalelektrode unmittelbar nach Stromunterbrechung gemessenen Kräfte werden meist zu $+0,4$ bis $+0,5$ Volt gefunden. (In vereinzelt Fällen fanden wir bei 0,01 n. Natronlauge Werte von $+0,7$ bis $+1,1$ Volt). Dabei tritt Sauerstoffentwicklung ein und das Eisen bleibt intakt. In 0,01 n. Natronlauge wurden bei einer Reihe von Versuchen unmittelbar nach kurzer anodischer Polarisation $+0,4$ bis $+0,5$ Volt beobachtet, nach längerer anodischer Polarisation aber $-0,4$ bis $-0,7$ Volt. Hier wich also der passive dem aktiven Zustand. Wir tragen kein Bedenken, lediglich der Verunreinigung der Natronlauge mit Karbonat und Chlorid die Schuld an diesem Verhalten beizumessen. Bei der äusserst verdünnten Lauge genügen sehr kleine Mengen dieser Verunreinigungen, um beim Durchgang des Stromes der Grenzschicht an der Anode aktivierende Zusammensetzung zu geben.

Stets gelang es uns, selbst in stärkeren Laugen, den passiven Zustand des Eisens aufzuheben und anodische Anfressung der Elektrode herbeizuführen, wenn wir Chlorkalium der Lösung zusetzten. Wir wendeten dies Salz in etwa 0,1 n. Konzentration an, doch genügen weit geringere Konzentrationen. So erhielten wir beispielsweise in 0,01 n. Kalkwasser bei einem Zusatz von Chlorkalium, der den Gehalt der Lösung an diesem Salz unterhalb von 0,005 n. bleiben liess, Aktivierung der passiven Anode. Solche durch Chlorkalium aktivierten Anoden wurden rasch unter Bildung von Hydroxydul angefressen und zeigten während des An-

fressungsprozesses (unmittelbar nach Stromunterbrechung gemessen) gegen die Dezinormalelektrode Kräfte von $-0,5$ bis $-0,6$ Volt, also das typische elektromotorische Verhalten des angreifbaren Eisens.

Die gleiche Aktivierung konnten wir auch in Karbonatlösungen, in denen Eisen passiv war, durch Chlorkaliumlösung bewirken¹⁾.

§ 4. Das Wesen des passiven Zustandes beim Eisen in Alkalilösung. Deutung durch die Vorstellung der beweglichen Poren.

Hält man die mitgeteilten Beobachtungen mit den Erfahrungen und Darlegungen zusammen, die Le Blanc und Binschedler²⁾ an das Luckowsche Verfahren zur Erzeugung abrollender Schichten an der Anode geknüpft haben, so sprechen sie dafür, dass die Passivität auf einer Oxydhaut beruht. Nach den genannten Gelehrten rollt bei der Elektrolyse einer Lösung von chromsaurem Salz ein Niederschlag von Bleichromat von der Bleianode ab, wenn an ihr eine von Chromationen freie Flüssigkeitshaut sich bildet, in welcher das Blei als lösliches Salz in Lösung gehen und bestehen kann. Die zu dieser Schicht aus dem Flüssigkeitsinnern zudringenden Chromationen bringen Bleichromat zur Abscheidung, welches nicht mehr im Kontakt mit der Bleifläche steht und deshalb weder an ihr haften noch an ihr weiter zu Bleisuperoxyd oxydiert werden kann. Fehlt die chromatfreie Flüssigkeitshaut, so entsteht das Chromat auf der Elektrodenoberfläche und wird dort in eine zusammenhängenden Superoxyddeckschicht verwandelt, an der von anodischen Vorgängen nur noch Sauerstoffentwicklung weiter möglich ist. Das Auftreten abrollenden Oxydes bei Zwischenschiebung einer Flüssigkeitsschicht, in der das Anodenmetall als lösliches Salz auftreten und bestehen kann, darf als Kennzeichen dafür gelten, dass eine beim Wegfall dieser Flüssigkeitshaut beobachtete Sauerstoffentwicklung und Passivität von einem Aufsitzen der schützenden Oxydecke auf dem Grundmetall sich herschreibt. In diesem Sinne ist die Abrollungserscheinung von Le Blanc und Levi³⁾ verwendet worden, um die Passivität des Nickels in Alkali auf eine Oxydhaut zurückzuführen. Die von uns am Eisen beobachteten Erscheinungen sind völlig analog. Die Zwischenschiebung einer Flüssigkeitshaut, die entweder eine kohlensäurereiche

Bikarbonatlösung oder eine Chloridlösung ist und in beiden Fällen dem Eisen als lösliches Salz in Lösung zu gehen und zu bestehen erlaubt, andererseits das Auftreten der Passivität und Sauerstoffentwicklung bei Wegfall dieser Flüssigkeitshäute lehren also, dass die Passivität des Eisens in alkalisch reagierenden Lösungen von einer Oxydecke her stammt.

Fehlt diese Flüssigkeitshaut, die wir der Kürze wegen die aktivierende nennen wollen, so wird naturgemäss der elektrochemische Anodenvorgang nicht bei der Hydroxydulbildung Halt machen, sondern zur Bildung einer höheren Oxydationsstufe fortschreiten.

Was das Verhalten dieser höheren Oxydationsstufe anlangt, so ist es für die theoretische Betrachtung wesentlich, ob man ihr metallische Leitfähigkeit beilegen darf¹⁾. Man wird dazu geneigt sein, wenn sich zeigen lässt, dass eine Oxydation des Eisens in feuchtem Zustande, die über das Hydroxydul hinausgeht, leicht zur Bildung einer metallisch leitenden, höher oxydierten Substanz führt. Am einfachsten erschien es, für diesen Zweck gleich von einer Eisenhydroxydulaufschwemmung auszugehen. Haber und Kaufmann²⁾ haben früher ein Verfahren beschrieben, um Eisenhydroxydul in Ammonsulfat enthaltender ammoniakalischer Aufschwemmung durch Zusatz von Salpeter in ein Oxyduloxyd zu verwandeln, das nach Kaufmanns Analysen die Zusammensetzung Fe_8O_{11} hat. Dieses Oxyduloxyd besitzt, wie wir mit Schärfe feststellen konnten, metallische Leitfähigkeit. Wir pressten zu dem Ende die Substanz, die ein äusserst feines, tiefschwarzes Pulver darstellt, zwischen zwei Eisenstempeln in einem Glasröhrchen von 3 mm lichter Weite zu einer Säule von etwa 7 mm Länge und brachten die Kombination: Eisen | gepresstes Pulver | Eisen in einen Stromkreis, der eine stromliefernde Batterie und ein empfindliches Galvanometer enthielt. Eine Wippe erlaubte, die stromliefernde Batterie durch einen kurzen Drahtbügel zu ersetzen. Je nach der Wippenstellung musste also auf das Galvanometer der durch die Kombination fließende Batteriestrom oder der Polarisationsstrom wirken, sofern die Kombination nach einiger Zeit des Stromdurchganges einen Polarisationsstrom liefern konnte. Der Ausschlag des Galvanometers unter der Wirkung des Batteriestromes betrug 60 Skalenteile. Ein Polarisationsstrom war in keinem Falle zu beobachten. Um dies noch schärfer zu zeigen, wurden die beiden Eisenstempel mit

1) Vergl. die Anmerkung S. 61, in welcher darauf hingewiesen ist, dass Sulfatzusatz zur Karbonatlösung nicht aktivierend wirkt, sowie den früher angezogenen Mugdansen Befund, nachdem Chloride die Sulfate an aktivierender Wirksamkeit weit übertreffen.

2) Diese Zeitschrift 8, 235 (1902); vergl. Just, ebenda 9, 547 (1903).

3) Festschrift zu Boltzmanns 60. Geburtstag. S. 183. Leipzig 1904.

1) Wenn man die Passivität des Eisens in Salpetersäure auf dieselbe Ursache (Oxydhaut) zurückführen will, so muss man der Haut metallische Leitfähigkeit zuschreiben, der Resultate wegen, die Finkelstein (Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 91 [1902]) über die Polarisationskapazität der Haut erhalten hat.

2) Diese Zeitschrift 7, 738 (1901).

den Polen eines Kapillarelektrometers verbunden und die Anordnung so getroffen, dass die Oeffnung des Batteriestromes durch einen Taster zugleich das Kapillarelektrometer anschaltete. Es trat keine Spur einer Polarisationskraft auf, während Versuche mit Elektrolyten an Stelle des gepressten Pulvers grosse Ausschläge durch Polarisationskräfte zeigten.

Dieser Nachweis erschien anfechtbar, weil das Pulver zwischen den Eisenstempeln allenfalls eine umkehrbare, nicht polarisierbare elektrolytische Kombination darstellen konnte. Diese Eisenstempel wurden darum in cyankalischer Kupferlösung verkupfert und der Niederschlag in schwefelsaurer Kupferlösung so verstärkt, dass die Eisenstempel beim Eintauchen in Leitungswasser äquipotentiell mit einem reinem Kupferstabe waren. Danach wurde der Versuch wiederholt. Das Ergebnis war das nämliche wie zuvor.

Ihrem genauen Betrage nach konnte die metallische Leitfähigkeit des verwendeten Oxyduloxides nicht festgestellt werden, da der Widerstand sehr von dem Druck abhing, der zwischen den Eisenstempeln auf das Pulver wirkte. Die Werte lagen in der Grössenordnung von 2000 Ohm/ccm.

Wir wollen nicht behaupten, dass dieses Oxyduloxid Fe_8O_{11} identisch mit jenem Oxide ist, das sich an der passiven Eisenoberfläche bildet, sondern wir schliessen aus den Beobachtungen nur, dass die Weiteroxydation des Hydroxyduls an der Anode leicht eine metallisch leitende, höhere Oxydationsstufe liefern kann¹⁾.

Die Erklärung der Passivität durch Oxydhäute ist bekanntlich sehr alt. Sie rührt von Faraday her und hat trotz Schönbeins Einwendungen im allgemeinen für richtig gegolten, bis sich Hittorf²⁾ in neuerer Zeit gegen sie gewendet hat. Seither sind eine Reihe neuer Erklärungen versucht worden, auf die wir im Rahmen dieser Abhandlung nicht einzeln eingehen können³⁾. Wir bemerken, dass zum mindesten ein Teil der Schwierigkeiten, die man in der Annahme einer Oxydhaut gefunden hat, von der stillschweigenden Vorstellung herrührte,

dass die Haut kontinuierlich ist. Wir nehmen das Gegenteil an. Nach unserer Auffassung ist das Eisen in lufthaltigen Flüssigkeiten bedeckt mit einer rissigen Haut metallisch leitenden Oxydes, die grössere oder kleinere Anteile des Grundmetalls freilässt. Das unedle Metall bedeckt sich also durch Sauerstoffeinwirkung mit einer edleren Haut, die Poren aufweist.

Wenn man auf ein edles Metall eine winzig dünne Haut eines unedlen durch elektrolytische Fällung aufbringt, so erhält man, wie Overbeck¹⁾ gezeigt hat, Potentiale, die einer massiven Elektrode aus dem unedlen Metall entsprechen. Ob die unedle Decke Poren hat oder nicht, ist im wesentlichen gleichgültig. Höchstens wird die poröse Schicht rascher als die nicht poröse verschwinden, weil ihr Verbrauch die freiwillige Depolarisation kompensieren muss, die an den unbedeckten Stellen des edlen Grundmetalls stattfindet.

Bringt man aber auf ein unedles Metall eine edle Decke, so liegt die Sache wesentlich anders. In diesem Falle muss die Decke ganz oder fast ganz porenfrei sein, wenn sie das elektromotorische Verhalten des edleren Deckmetalles zeigen soll. Sobald im Grunde der Poren unedles Metall frei liegt, wird das elektromotorische Verhalten nach der Seite des unedlen Metalles hin sich ändern²⁾. Die unbedeckten Anteile des Grundmetalles in der Tiefe der Poren brauchen nur einen sehr kleinen Teil der Gesamtoberfläche darzustellen, damit das ganze Stück sich elektromotorisch bereits stark dem unedlen, unbedeckten Metall nähert.

Wir haben versucht, die Wirkung der Oxydecke auf dem Eisen durch diejenige einer Kupferhaut nachzubilden. Kupfer in 1 n. Kupfervitriol zeigt nach der Literatur³⁾ gegen die Dezinormalelektrode —0,02 Volt. Verdünntere Kupfervitriollösung bedingt unedlere Werte, z. B. 0,001 n. Lösung —0,09 Volt. Wir fanden an einem Kupferdraht in Leitungswasser den damit vortrefflich harmonisierenden Wert von —0,12 Volt (gegen die Dezinormalelektrode). Denselben Wert müsste offenbar ein verkupfertes Eisenstück zeigen, wenn die Kupferhaut potentialbestimmend wirkte. Dagegen musste ein ganz abliegender Wert auftreten, wenn das Eisen potentialbestimmend war. Wir verkupferten nun einen Eisennagel durch einfaches Eintauchen

1) Was die Uebertragbarkeit der Vorstellung auf die Passivität in Säuren besonders in starker Salpetersäure anlangt, so verweisen wir erstens auf Kaufmanns Angaben über die Beständigkeit von Fe_8O_{11} gegen Salpetersäure und Schwefelsäure und seine Unbeständigkeit gegen Salzsäure, zweitens auf die Notiz bei Ostwald (Elektrochemie, Leipzig, 1896, S. 703 bis 704), dass sich auch durch Salpetersäure leicht ein darin unlösliches Eisenoxyd bildet.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899); **34**, 385 (1900).

3) Siehe ausser den später zitierten Arbeiten besonders Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 841 (1904).

1) Wied. Ann. **31**, 336 (1887).

2) Dies gilt mit der Einschränkung, dass die edle Decke polarisierbar sein muss. Den Fall, dass sie es nicht ist, findet man in folgendem am Beispiel einer porösen, mit Zink hinterlegten Silberplatte in Silbernitrat erläutert.

3) Cl. Immerwahr, Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 296 (1900); **25**, 112 (1900).

in Kupfervitriollösung, spülten ihn ab und maassen die Kombination:

Dezinormalelektrode — Leitungswasser — verkupfter Nagel.

Sie wies eine Kraft von $-0,8$ Volt auf. Wir wiederholten den Versuch mit einer Eisenschale, die wir mit schwach schwefelsaurer Kupfervitriollösung füllten und als Kathode benutzten, so dass sich die Schale vollkommen verkupferte. Wir spülten gut aus, füllten mit Leitungswasser und maassen danach gegen die Dezinormalelektrode $-0,88$ Volt. Vergleichen wir diese Zahlen mit dem Potential frisch abgeschliffenen Eisens nach Muthmann und Fraunberger, so finden wir sie übereinstimmend. Die Poren in der Kupferhaut genügten offenbar, um dem Eisen, das darunter lag, die Bestimmung des Potentials zu ermöglichen. Verkupferten wir hingegen Stahlblech, das in Leitungswasser für sich $-0,70$ Volt gegen die Dezinormalelektrode zeigte, erst im cyankalischen Kupferbade und dann im schwefelsauren Kupfersulfatbade weiter, so realisierten wir allmählich die ganze Reihe der Zwischenwerte vom Werte $-0,70$ Volt bis zu dem Werte $-0,14$, den ein elektrolytisch frisch verkupfertes Kupferblech in Leitungswasser aufwies.

Diese Verhältnisse werfen ein neues Licht auf die Frage, ob man zwischen dem aktiven und passiven Zustand des Eisens einen optischen Unterschied erwarten darf, den Müller und Königsberger ¹⁾ bei Bestimmung des Reflexionsvermögens von Eisenspiegeln unter Alkalilösung vergeblich festzustellen gesucht haben.

Nach unserer Auffassung waren die Eisenplatten der genannten Gelehrten auch dann mit einer nahezu kohärenten Oxydecke bekleidet, wenn sie die anodische Polarisierung unterliessen, so dass sie mit und ohne Polarisierung das Reflexionsvermögen des Oxydes bestimmt und natürlich gleich gefunden haben. Wenn überhaupt ein erheblicher Unterschied im Reflexionsvermögen des metallisch leitenden Oxydes und des Metalles besteht, so müsste er bei kathodischer Polarisierung hervortreten, und zwar müsste diese kathodische Polarisierung so stark sein, dass sie jede Oxydschicht auf der Oberfläche des Eisens sicher ausschliesse. Die Mitteilungen von Müller und Königsberger lassen die Frage nach dem Reflexionsvermögen des stark kathodisch polarisierten Eisens in Natronlauge noch offen. Ob ohne eine die Ermittlung des Reflexionsvermögens störende Wasserstoffentwicklung genügende kathodische Polarisierung überhaupt möglich ist, wollen wir nicht erörtern ²⁾.

1) Physik. Zeitschr. 5, 413 (1904) und 5, 797 (1904), und 6, 847 (1905).

2) Während des Druckes dieser Arbeit habe ich eine Unterhaltung mit Herrn W. J. Müller über diesen

Wir haben uns bemüht, diese Verhältnisse noch besser zu illustrieren, indem wir das elektromotorische Verhalten dünner Platinbleche untersuchten, deren Rückseite eine Zinkhaut trug. Sehr dünne Platinbleche haben ganz feine Poren, die man indessen beim Daraufsehen nicht wahrnimmt, und die das Reflexionsvermögen sicher nicht merklich ändern. Befindet sich auf der Rückseite einer solchen Platte Zink, so genügt die durch die feinen Poren vermittelte Berührung mit dem Elektrolyten, um Potentiale zu Wege zu bringen, die zwischen Zink und Platin liegen, sich je nach der Zahl und Grösse der Poren, die indessen in der Draufsicht immer unmerklich bleiben, dem Zinkwert eventuell sehr weit nähern, die charakteristische Unbestimmtheit der Luftpotentiale des Eisens haben und in auffälliger Weise beim Wechsel des Elektrolyten den für Eisen in verschiedenen Salzlösungen charakteristischen Wechsel des Wertes erkennen lassen.

Wir benutzten zunächst Platinbleche von 0,02, 0,01 und 0,005 mm Dicke, welche 6×6 cm Oberfläche hatten. Auf die Mitte der einen Platte schlugen wir einen kreisförmigen Zinkfleck von 1,5 cm Radius aus schwefelsaurer Zinksulfatlösung elektrolytisch nieder. Dann wurde

Art des Tropfens	Ort des Tropfens	Blech gegen Hg der Dezinormalelektrode Volt	Blehdicke mm	Bemerkung
Leitungswasser	Auf dem Zinkfleck.	$-1,17$	0,02	Metall ohne merkliche Poren.
Desgl.	Auf der Rückseite des Platins gegenüber dem Zinkfleck.	$+0,04$	0,02	
Desgl.	Auf dem Zinkfleck.	$-1,18$	0,005	Blech hat feine Poren.
Desgl.	Auf der Rückseite des Platins gegenüber dem Zinkfleck.	$-0,39$ fallend auf $-0,34$	0,005	
Verdünnte Schwefelsäure.	Desgl.	Anfangs $-0,48$ steigt langsam auf $-0,55$ und weiter.	0,005	Schwefelsäure öffnet mit Zinkcarbonat verstopfte Poren.

Gegenstand gehabt, aus welcher ich gelernt habe, dass Andeutungen für eine Verbesserung des Reflexionsvermögens durch kathodische Polarisierung vorliegen. Sollten die Herren Müller und Königsberger dies weiter bestätigt finden, so würde der Befund eine Stütze der hier entwickelten Vorstellungen abgeben. F. Haber.

die Platte gut abgespült und abgetrocknet und an verschiedenen Stellen jeweils ein Tropfen eines Elektrolyten aufgebracht und der Heber der Dezinormalelektrode in den Tropfen getaucht. Die Rückseite der Platte ruhte auf trockener Watte.

Das dünnste (0,005 mm) Blech wurde über Nacht in verdünnte Salzsäure gelegt. Es war danach auf beiden Seiten völlig blank. In verdünnter Zinksulfatlösung war es nun +0,14 Volt gegen die Dezinormalelektrode. Darauf wurde es ein wenig geknittert, so dass einige neue, beim Durchsehen wie feinste Nadelstiche erkennbare Poren entstanden, wieder geglättet, erneut in früherer Art ein Zinkfleck aufgebracht und gemessen.

Art des Tropfens	Ort des Tropfens	Blech gegen Hg der Dezinormalelektrode Volt	Blehdicke mm	Bemerkung
Zink-sulfat-lösung.	Zinkfleck.	— 1,12	0,005	Zink-potential.
Desgl.	Rückseite des Platins gegenüber dem Zinkfleck.	— 0,70	0,005	Zinkwirkung durch die Poren hindurch.
Desgl.	Zinkfreie Blechecke.	+ 0,13	0,005	Platin-potential.

Der Versuch wurde noch einmal durchgeführt, diesmal mit der besonderen Absicht, den Einfluss eines porenverstopfenden Elektrolyten zu erläutern. Die Beobachtungen wurden nur auf der dem Zinkbelag gegenüberliegenden Platinrückseite gemacht. Zinksulfatlösung brachte dort auf dem jetzt noch ein wenig stärker porigen Metall fast die Kraft des Zinkes, nämlich —1,03 Volt hervor. Sodalösung warf sie sofort auf —0,65 Volt. Sie stieg dann langsam zu —0,73 Volt. Wir haben danach das Verhalten am 0,01 mm starken Blech näher verfolgt, indem wir die Anordnung etwas änderten. Auf der Mitte der Platinfläche, deren Rückseite den Zinkfleck trug, wurde ein Glaszylinder mit dem Elektrolyten dicht aufgesetzt. Der Zylinder wurde abwechselnd mit Zinksulfatlösung und mit Sodalösung gefüllt. Die Werte waren:

Sodalösung	— 0,33 bis 0,44 Volt,
ZnSO ₄ -Lösung	— 0,56 „ 0,60 „
Sodalösung	— 0,43 Volt,
In Sodalösung anodisch polarisiert und 5 Minuten nach Unterbrechung des Stromes gemessen	— 0,15 „
ZnSO ₄ -Lösung	— 0,23, steigend bis — 0,63 Volt,
Sodaefüllung	— 0,18 bis 0,25 Volt,
verdünnte HCl	— 0,46 Volt.

Diese Serie von Messungen lässt deutlich erkennen, dass die porenverstopfende Soda jedesmal das Blech edler macht, während Zinksulfatlösung und Salzsäure es ebenso regelmässig verunedeln. Dass die Werte im einzelnen so wechselnd sind, hängt auf das natürlichste damit zusammen, dass man die Poren beim Uebergang von der einen zur anderen Lösung durch Ausspülen des Glaszylinders offenbar nicht reinigt. Wir haben uns übrigens bei dieser Serie vergewissert, dass eine zinkfreie Ecke des Platins in Soda wie in Zinksulfatlösung nur wenige Centivolt Spannungsdifferenz gegen die Dezinormalelektrode aufwies.

Es ist klar, dass man solche Ergebnisse nur erwarten kann, wenn der Elektrolyt nicht eine starke Lösung eines fällbaren Salzes jenes Metalles darstellt, aus dem die edle Decke besteht. Wenn man ein poröses Silberblech hinten verzinkt und vorn in Silbernitrat als Elektrode benutzt, so kann die Porenwirkung unmöglich zureichen, um eine merkliche Veränderung des Silberpotentials zu bedingen. Davon haben wir uns eigens überzeugt. Das in derselben Weise mit einem Zinkfleck elektrolytisch auf der Hinterseite bedeckte Silber zeigte, wenn der Heber der Dezinormalelektrode mit Einschiebung eines Tropfens Zinksulfat auf die Vorderfläche dort aufgesetzt wurde, wo hinten Zink war, den Wert —0,35 Volt, während sich die Kraft von —0,06 Volt an einer nicht mit Zink hinter Schlagenen Silberstelle ergab. Sobald hingegen statt des Zinksulfates ein Tropfen 1 n. Silbernitrat genommen wurde, war die Kraft +0,45 Volt, gleichviel an welcher von beiden Stellen wir maassen. Der Wert entspricht der bekannten Kraft Silber | 1 n. AgNO₃.

Die Vergleichbarkeit der porösen Platinhaut auf Zink oder der porösen Kupferhaut auf Eisen mit der von uns vorgestellten rissigen Oxydecke ist sichtlich insofern unvollkommen, als die Oxydecke bei der anodischen Polarisation durch neu am Eisen in den Poren entstehende Oxydanteile ihre Rissigkeit verlieren kann, während offenbar bei gleichem Vorgehen die Platin-, bzw. Kupferporen sich nicht mit neuen Platin- oder Kupferteilen zu füllen vermögen. Bei der anodischen Polarisation des Eisens in Alkali, bei welcher die Ferroionen nicht frei in den Elektrolyten überzutreten vermögen, sondern an der Entstehungsstelle bereits von den Hydroxylionen gefällt und noch im Kontakt mit der Anode von der weiteren anodischen Stromwirkung ereilt werden, ist die Ausbildung einer kohärenten Decke unvermeidlich. An dieser aber kann dann bei fortdauerndem Stromfluss nur noch Sauerstoff entstehen, es sei denn, dass die Umstände dem relativ edlen und darum schwer weiter oxydablen Oxyde den Uebergang in die höhere Oxydstufe — Ferratbildung — gestatten.

Man hat die Passivität in Zusammenhang mit den verschiedenen Wertigkeitsstufen der Metalle gebracht, indem man annahm, dass der passive Zustand des Metalles vom Auftreten einer anderen Metallvarietät an der Oberfläche des Stückes sich herschriebe¹⁾. Diese neue Varietät sollte nur in der höheren Oxydationsstufe in Lösung zu gehen vermögen. Das Verhalten einer Eisenanode in Alkali ist aber nicht so zu verstehen, denn wie Pick²⁾ betont, ist die Entstehung einer Oxydecke auf dem Eisen, während dasselbe anodisch in starker Alkalilauge Ferrat liefert, nicht zu verkennen. Diese Oxydecke macht das Eisen erweislich passiv (säurewiderstandsfähig), während sie den Fortgang der Ferratbildung nicht hemmt. Sie ist also ihrerseits der Weiteroxydation zu Ferrat fähig. Mit dieser Weiteroxydation konkurriert, wie die Beobachtung lehrt, die Sauerstoffentwicklung, und es hängt lediglich von den Konzentrationsbedingungen und Temperaturverhältnissen ab, welcher Vorgang vorherrschend wird³⁾.

Wenn die anodische Polarisierung aufhört, so wird die Oxydecke freiwillig wieder rissig (porös) werden. Diese Annahme genügt offenbar, um die Rückkehr eines vorher passiv gemachten Metalles zu jenen mittleren Potentialen zu erklären, die man beim Eintauchen unvorbehandelter Eisenstücke in Lösungen findet und nach Muthmann und Fraunberger (l. c.) Luftpotentiale nennt. Muthmann und Fraunberger haben in diesem freiwilligen Rückgang des passiven Metalles eine mit der Oxydtheorie nicht vereinbare Vorstellung gesehen, weil sie den Grund vermissten, aus dem das Oxyd seine Eigenschaften beim Aufhören der passivierenden Einwirkung einbüßen sollte. Wir können ihnen darin nicht beitreten. Zunächst lässt sich für das Rissigwerden eine alte auf Planté zurückgehende Beobachtung beim Blei geltend machen. An einer Bleiplatte bildet sich anodisch in reiner Schwefelsäure bekanntlich eine Superoxydhaut. Diese Haut ist als eine kontinuierliche Bedeckung des Bleies anzusehen, weil die Kapazität einer solchen Bleiplatte bei Fortsetzung der Polarisierung nicht merklich wächst, die Formation also nicht fortschreitet. Unterbricht man aber den Strom, überlässt die Platte sich selbst und polarisiert danach neu, so wird nun eine höhere

Kapazität erreicht. Die Superoxydhaut wird offenbar nach dem Abstellen des Stromes defekt, so dass neue Anteile des Grundmetalles formierbar werden, die vorher unter der Superoxydecke dem Angriff entzogen waren. Theoretisch sind für dieses Rissigwerden der Decke mehrere Ursachen anzuführen. Man kann zunächst hervorheben, dass ungemein dünne Häute zufolge der Oberflächenkräfte instabile Gebilde sind. (Seifenblasen, freiwillige Vergrößerung feinkörniger Niederschläge.) Man kann, wenn man weiter auf die Dinge eingeht, die Beziehungen zwischen der Potentialdifferenz an einer polarisierten Fläche und den Oberflächenkräften an ihr heranziehen (Elektrokapillarität). Man kann zu dritt die Unverträglichkeit des festen höheren Oxydes mit dem bedeckten Metall, auf die wir alsbald zurückkommen, als Ursache ansprechen.

Das eben angezogene Verhalten des Bleisuperoxydes auf Blei steht in anderer Hinsicht im Gegensatz zu dem des in Kupfersulfat verkupferten Eisens, das wir früher behandelt haben. Bekanntlich zeigt Bleisuperoxyd auf Blei das dem Bleisuperoxyd entsprechende Potential gegen bleihaltige Schwefelsäure. Beim Eisen, das durch Eintauchen in Kupfervitriol verkupfert war, fanden wir hingegen, wie früher erwähnt, das Potential des abgeschliffenen Eisens. Dort ist also die Decke, hier das Grundmetall potentialbestimmend. Beidemal haben die Deckschichten Poren. Dies folgt für das Bleisuperoxyd aus dem erwähnten Plantéschen Versuch, für das verkupferte Eisen aus der beobachteten elektromotorischen Wirksamkeit des Grundmetalles. Beidemal nimmt das betrachtende Auge nur die Decke wahr. Die Ursache der Verschiedenheit suchen wir darin, dass das Kupfer unter den Versuchsbedingungen polarisierbar ist, das Bleisuperoxyd nicht. Diese Verschiedenheit ist dieselbe, die wir am rückseilig verzinkten porösen Silberblech konstatiert haben, wenn es einmal in Zinksulfatlösung und das andere Mal in Silbernitratlösung tauchte. Der Gegensatz ist indessen nicht unvermittelt. Beim Eisen konnten wir durch Verkupferung in cyankalischem und Verstärkung des Beschlags in saurem Kupferbade in kontinuierlichem Fortgange vom Eisen- zum Kupferwerte gelangen. Hierbei wurde die Polarisierbarkeit der Decke nicht geändert, aber die Ursache der Polarisierung, das Freiliegen von Eisenanteilen, beseitigt. Bei bleisuperoxydbedektem Blei andererseits kann man sich dem Potential reinen Bleies beliebig nähern, wenn man das (elektrolytisch in reiner Schwefelsäure) mit Bleisuperoxyd bedeckte Metall kurzen, kleinen kathodischen Polarisierungen unterwirft und dazwischen die Kraft im stromlosen Zustande beobachtet. Aeusserlich bemerkt man dabei an der Superoxydecke keine Veränderung. Doch

1) Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 108 (1902); Wolf Müller, diese Zeitschr. **10**, 518 (1904).

2) Diese Zeitschr. **7**, 713 (1901).

3) Es ist uns gelegentlich mündlich die Frage eingeworfen worden, warum im Edison-Akkumulator nicht Ferrat entsteht. Im Hinblick auf die Einzelpotentiale dieses Sammlers (Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 155, Leipzig 1905) ist klar, dass man ihn mit vertauschten Polen laden müsste, wenn man Ferratbildung hervorrufen wollte.

erscheint einleuchtend, dass bei dieser Operation ihr Kontakt mit dem Blei, auf dem sie aufsitzt, verschlechtert wird. Damit aber muss die Decke notwendig polarisierbar werden. Stark polarisierbare Haut und zahlreiche Poren bilden also einen, unpolarisierbare Haut oder Mangel an Poren den anderen Grenzfall. Zwischenwerte der Porosität, bezw. Polarisierbarkeit bedingen mittlere Zustände.

Die gewöhnlich am Eisen in lufthaltigen Lösungen von Alkalien und indifferenten Salzen beobachteten Erscheinungen entsprechen solchen mittleren Zuständen.

Wenn damit das passivierende Oxyd auf dem Eisen in Alkali für stärker kathodisch polarisierbar, oder, anders gesagt, für langsamer reduzierbar erklärt wird, als das Bleisuperoxyd in Schwefelsäure auf Blei, so können für diese Anschauung Beobachtungen am Eisen-Nickelsammler als Stütze dienen. Im Eisen-Nickelsammler wird eine grosse Masse sehr fein verteilten Eisens in konz. Kalilauge als negative Elektrode verwandt. Das Eisen ist durch kathodische Polarisation von oxydischem Belage zuvor befreit. Dass es danach in der Lauge nicht passiv wird, versteht sich leicht aus der Erwägung, dass der Sauerstoff, den der Elektrolyt etwa enthält, nicht zureicht, um mehr als oberflächliche Anteile der Eisenmasse zu oxydieren. Wird nun Strom aus dem Sammler entnommen, so bildet sich eine niedere Oxydationsstufe des Eisens beim stationären Potential von $-1,2$ Volt in unserer Zählung (vergl. Foerster, Elektrolyse wässriger Lösungen, Leipzig 1905, S. 155). Unternimmt man danach die Rückbildung des Eisens aus dem niederen Oxyde durch Reduktion, so ist alsbald eine ziemlich hohe Polarisation ($-0,2$ Volt nach Foerster, l. c.) erforderlich, während die analoge Reduktion des Bleisuperoxydes, auf der positiven Platte des Bleiakкумуляtors, die bei dessen Entladung auftritt, mit einer entsprechend grossen Polarisation nicht verknüpft ist. Hier also tritt uns bei einem anderen (niederen), aber nahe verwandten Oxyde des Eisens dieselbe vergleichsweise geringe Reduzierbarkeit entgegen, die wir dem passivierenden Oxyde beilegen.

Muthmann und Fraunberger, deren wertvolle Versuche wir mehrmals angezogen haben, wollen die Passivität allgemein durch Sauerstofflösungen im Metall deuten. Es ist völlig klar, dass man formal das Auftreten beliebiger Potentiale zwischen dem Wert für reines stromloses Eisen und dem Wert für stark anodisch polarisiertes Eisen durch die Vorstellung einer Sauerstoffauflösung mit wechselndem Sauerstoffgehalt im Eisen erklären kann. Da aber zwischen dem Wert $-0,99$ (gegen die Dezinormalelektrode) für reines Eisen und $+1,1$ für die stärksten von uns benutzten anodischen Polarisationen

mehr als 2 Volt Spannungsdifferenz, bezw. (im Hinblick auf die Zweiwertigkeit des Eisens) ein mehr als 90000 cal betragender Unterschied der freien Energie liegt, so sieht man sich genötigt, dem sonst so reaktionsfähigen Eisen gegenüber dem Sauerstoff eine Verbindungsträgheit zuzuschreiben, die weit über diejenige des Kohlenstoffes gegen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur hinausgeht und bei den Metallen ohne Beispiel ist¹⁾.

Es lässt sich weiter gegen diese Vorstellung einer Sauerstofflösung, wie gegen jede Vorstellung, welche eine nicht oxydierte Oberfläche beim Eisen in alkalischen Elektrolyten annimmt, eine noch grössere Schwierigkeit aus dem Verhalten des Eisen-Nickelsammlers ableiten. Denn wenn das zuvor durch gründliche kathodische Polarisation in reines, oxydfreies, aktives Metall verwandelte Eisen in konz. Kalilauge schon bei $-1,20$ Volt (in unserer Zählung) sich oxydiert, wie soll man sich dann vorstellen, dass dasselbe Metall, wenn es nach der kathodischen Reinigung durch die Wirkung des Luftsauerstoffs auf viel edlere Potentiale kommt, oxydfrei sein könnte?

Die Poren in der Oxydecke, die wir auf dem Eisen annehmen, können nicht stationär sein. Man muss sich vorstellen, dass sie sich stets an der einen Stelle unter der passivierenden Wirkung des Luftsauerstoffes schliessen, während sie sich auf einer anderen auf tun. Neben spontanen Oberflächenänderungen, von denen wir

1) Man könnte diese Schwierigkeit durch die Vorstellung mildern, dass der Sauerstoff sich mit dem Eisen zu Oxyden verbindet, die mit dem Eisen, bezw. untereinander feste Lösungen bilden. Man würde auf diese Art eine Reihe stetig veränderlicher Potentialwerte zwischen dem Eisen und dem höchsten in Frage kommenden Oxyd konstruieren können, die einer Reihe von festen Lösungen entspräche. Jenseits des höchsten Oxydes würden Lösungen von Sauerstoff im Oxyd anzunehmen sein. Der Unterschied einer solchen Vorstellung von der unseren läge darin, dass das Stück der Potentialkurve vom Eisen bis zum höchsten in Frage kommenden Oxyd von uns durch das Verhalten eines heterogenen Gebildes, nach jener Auffassung durch das eines homogenen Gebildes erklärt wird. Unser heterogenes System ist, wie im folgenden Textabschnitt ausgeführt wird, an der Kontaktfläche Eisen | Elektrolyt instabil und in fortlaufender Veränderung begriffen. Es entspricht somit dem allgemeinen Le Blancschen Gedanken (diese Zeitschr. 11, 9 [1905]), dass die Passivität ein Geschwindigkeitsphänomen ist. Jenes homogene System wäre an der Grenzfläche Eisen | Elektrolyt stabil. Der Gegensatz ähnelt sehr demjenigen, welcher zwischen Reinders (Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 225 [1903]) und Haber (diese Zeitschr. 8, 541 [1902]) über die Potentiale einiger Legierungen zum Ausdruck gekommen ist. Reinders nimmt feste Lösungen und stabile Verhältnisse an der Kontaktfläche Legierung | Elektrolyt, Haber Veränderungen an der Kontaktfläche (Deckschichten) an, was Reinders (l. c.) für die von Haber und Sack studierten Fälle, aber nicht für einige andere gelten lassen will.

lich oder nötig erschien, ein Hydrant oder Gasanschluss oder eine Schiene der Strassenbahn als der eine, eine Tastelektrode als der andere Pol benutzt. Die Verbindung der Eisenteile mit der Messbrücke erfolgte durch Aufdrücken einer scharfen, an einem langen Holzgriff befestigten Stahlspitze oder Stahlschneide, von welcher ein Kupferdraht ausging.

Nebenstehende Fig. 17 erläutert Messungen, die in der Nähe der Strassburger Strassenbahncentrale ausgeführt wurden. Das Rechteck am „Messtisch“ stellt eine 2,4 m lange, 1,6 m tiefe und 0,6 m breite Grube dar, welche direkt neben den Schienen mitten in der Strasse ausgehoben war. Die Tiefe von 1,6 m reichte zu, um ein quer durch die Grube (parallel zu den Schienen) laufendes Wasserrohr eben vollständig blosszulegen. Die blossgelegte Rohrstrecke ist in der Grube kenntlich. Fig. 18 bringt einen Schnitt durch die Grube, der senkrecht zur Längsrichtung der Strasse geführt ist. Sämtliche Messpunkte 1, 2, 3 und 4 liegen in dieser Schnittebene (in Fig. 17 sind die Messpunkte 2 und 3 nebeneinander bezeichnet, um sie überhaupt sichtbar zu machen. Korrekterweise müssten sie in dieser Figur aufeinander fallen). Seitlich setzt mit Hilfe einer Messingmuffe an das blossgelegte Rohrstück eine Bleiabzweigung an. Das Strassenbild zeigt ferner einen Anschluss an das dem Wasserrohr parallele in grösserer Entfernung von den Schienen und näher der Strassenoberfläche verlaufende Gasrohr sowie drei Bohrlöcher BI, BII, BIII. Diese Bohrlöcher waren etwa $1\frac{1}{2}$ m tief. Sie wurden mit Brunnenbohrern hergestellt und der Brunnenbohrer entfernt, ehe die Elektrode eingesetzt wurde. Messungen, bei denen man in das eiserne Brunnenrohr die Elektrode einführt, geben leicht gänzlich unverwendbare Werte. Denn das Metall des Brunnenbohrrohres leitet an die Einsatzstelle der Elektrode Strom aus dem ganzen vom Brunnenrohr durchschlagenen Gebiet, ändert mithin die Lage der Potentialisohypsen und schafft Spannungsverhältnisse an der Einsatzstelle der Elektrode, welche von dem ursprünglichen Zustande dieses Punktes verschieden sind.

Am 20. Mai kurz nach Mitternacht ausgeführte Beobachtungen ergaben zunächst:

1. Das Wasserleitungsrohr war gegen die Schiene um 0,01 bis 0,02 Volt positiv. Kräfte von dieser Kleinheit zwischen Schiene und Rohr sind als zufällig anzusehen und erfordern keine Beachtung.

2. Das Wasserleitungsrohr war gegen die Zinkelektrode, wenn sich deren Einsatzstelle befand bei

- a) eins, positiv um 0,46 Volt,
- b) zwei, „ „ 0,47 „
- c) drei, „ „ 0,465 „
- d) vier, „ „ 0,463 „

Auch wenn die Einsatzstelle der Elektrode an eine Reihe anderer Grubenpunkte gebracht wurde, ergab sich derselbe Wert. Wurden zwei Zinkelektroden benutzt, so ergab sich

- e) eins gegen zwei positiv um 0,004 Volt,
- f) zwei „ vier „ „ 0,000 „

Diese Zahlen zeigen das charakteristische Bild eines stromlosen Nachtzustandes der untersuchten Stelle. Um den beobachteten Wert für die Kraft des Eisens gegen das Zink auf

Fig. 17.

Fig. 18.

unsere Zählung zurückzuführen, ist von dem gemessenen Wert der Wert der Kette

Zink—Zinksulfatpaste—Dezinormalelektrode zu subtrahieren. Dies liefert

$$0,46 - 1,1 = -0,64 \text{ Volt.}$$

Vergleichsweise haben wir ein Stück Strassburger Wasserleitungsrohr im Laboratorium in Karlsruher Leitungswasser gegen die Dezinormalelektrode gemessen. Wir fanden

$$-0,67 \text{ Volt.}$$

Anodische Polarisation dieses Rohrstückes im Laboratoriumsversuch in Leitungswasser verursachte beträchtlichen Angriff desselben.

Zur Sicherheit wurde auch ein quantitativer Versuch angestellt, bei welchem, analog zu der S. 61 beschriebenen Versuchsweise mit Seesand, eine Schmiedeeisenplatte in einem mit Strassburger Strassenerde gefüllten Trog anodisch benutzt wurde. Ein im selben Stromkreis befindliches Kupfervoltmeter ergab 4,3 g KupfERNIEDERSCHLAG. Danach hätte die Anode theoretisch 3,9 g Eisen verlieren sollen, wenn sie völlig aktiv war. Sie verlor 4,0 g.

Mit den berichteten Nachmessungen, die etwa eine Stunde nach dem Aufhören erheblicher Streckenbelastung und kurz nach dem Abstellen des Centralenstromes vorgenommen wurden, sind folgende Tagesmessungen, die am Nachmittag des 20. Mai ausgeführt wurden, zu vergleichen.

1. Das Wasserleitungsrohr zeigte gegen die Schiene

+ 0,73 bis + 0,85 im Mittel + 0,8 Volt.

2. Das Wasserleitungsrohr zeigte gegen die Zinkelektrode, wenn sich deren Einsatzstelle befand bei:

- a) eins, + 0,68 Volt [— 0,42],
- b) zwei, + 0,75 „ [— 0,35],
- drei + 0,75 bis 0,97
- c) im Mittel + 0,86 Volt [— 0,24],
- vier, + 0,63 bis + 0,68
- d) im Mittel + 0,67 Volt [— 0,43].

Die auf unsere Zählung (gegen die Dezinormalelektrode) umgerechneten Werte in Volt stehen in eckigen Klammern neben den Messdaten.

Die Spannungsschwankungen rühren von der wechselnden Strombelastung der Schienen her.

Aus dem Umstande, dass kleine Werte (+ 0,68 Volt) bei Messstelle eins und vier, grosse bei Messstelle drei auftreten, folgt, dass positiver Strom in der Richtung 1 → 2 → 3 → Schiene fliesst. Denn ein in dieser Richtung fliessender Strom macht das schon im Ruhezustand gegen die bei Punkt 1, 2, 3 eingesetzte Zinkelektrode positive Rohr stärker positiv.

Die Potentialdifferenz Rohr—Zinkelektrode im Messpunkt eins ist am Tage, wie man sieht, um + 0,22 Volt grösser als bei Nacht. Daraus geht hervor, dass das Wasserleitungsrohr bei Tage anodische Polarisation erfährt.

Denken wir statt der Zinkelektrode eine Dezinormalelektrode, so würde das Rohr am Tage noch immer — 0,42 Volt gegen dieselbe zeigen, wenn sie am Messpunkte eins eingesetzt wäre. Das Rohr ist also nicht passiv sondern aktiv.

Die mit der Zinkelektrode in den Messpunkten eins und vier beobachteten Werte sind fast identisch. Eine Ausbreitung der Strom-

linien über die Strasse, welche dazu führte, dass auch von der den Schienen abgekehrten Seite dem Wasserrohre Strom zuflösse, findet also nicht in erheblichem Betrage statt.

Der Messpunkt eins ist um 0,07 Volt positiv gegen den Messpunkt zwei, dieser ist um 0,11 Volt positiv gegen den Messpunkt drei. Es entfallen also auf die einzelnen Etappen des Stromweges:

Spannungsverbrauch beim Uebergang von der Schiene zum Erdreich bei drei	0,40 Volt,
Spannungsverbrauch in der 1 1/2 m hohen Erdschicht zwischen drei und zwei	0,11 „
Spannungsverbrauch zwischen zwei und eins	0,07 „
Anodische Polarisation des Rohres	0,22 „
	0,80 Volt.

Aus den angeführten Tag- und Nachmessungen ist leicht zu berechnen, dass zwischen der Schiene und der bei Messpunkt drei eingesetzten Tastelektrode eine Spannungsdifferenz von 0,06 Volt zu erwarten war, bei welcher die Schiene die positive Elektrode gegen das Zink darstellte. Die direkte Messung ist vergleichsweise schwierig genau auszuführen, weil die Spannungsschwankungen, die zwischen Rohr und tief gelegenen Messpunkten relativ klein sind, zwischen Schiene und hoch gelegenen Messpunkten sehr erheblich sind. Wir fanden die Schiene in der Tat etwa + 0,1 Volt gegen das Zink, was als befriedigende Bestätigung gelten darf.

An dem Wasserleitungsrohr war kein Angriff zu konstatieren.

Diese Tatsachen sind in verschiedener Hinsicht belehrend. Sie zeigen, dass das Wasserleitungsrohr dauernd Strom abgibt, der es um 0,22 Volt anodisch polarisiert, ohne es passiv zu machen. Wenn es trotzdem nicht angegriffen erscheint, so wird dies durch die Betrachtungen verständlich, die wir über die Dichte des Stromes und die Grösse des elektrochemischen Äquivalentes in § 1 vorgebracht haben. Man sieht ferner, dass im Erdreich ein Spannungsgefälle von dem Rohr zu den Schienen stattfindet und dass die Schwankungen der Spannung an den einzelnen Messpunkten um so stärker sind, je näher diese Messpunkte den wechselnd mit Strom belasteten Schienen liegen. Wenn die Spannungsschwankungen um so stärker gedämpft erscheinen, je mehr wir uns von den Schienen ausgehend dem Rohre nähern, so lässt sich dies leicht versinnlichen, wenn wir uns statt des Stromweges einen mit Sand gefüllten Kasten als Weg eines Wasserstromes denken. Hat der Kasten am unteren Ende einen Auslass, während am oberen bald grössere, bald kleinere Wasserdrucke angewandt werden, so werden die Druck-

schwankungen in den tieferen Zonen des Kastens immer weniger nachweisbar werden, weil der bei höherem Drucke beschleunigte Wasserfluss durch die Sandmasse auch mehr Druckverbrauch in den oberen Schichten bedingt.

Die Messungen wurden am 22. Mai, nachmittags, weitergeführt. Inzwischen hatten sich freilich die Verhältnisse etwas geändert, denn es war ein Wolkenbruch niedergegangen, welcher die Grubenränder abgewaschen hatte und das auf der Grubensohle vorher freiliegende Rohr mit Wasser und Erdreich verschüttet hatte. Die Kontaktschneide wurde deshalb auf die Schiene gesetzt und die Tastelektrode so gut wie möglich an Stellen gebracht, welche den früheren Messpunkten eins, zwei, drei entsprachen.

Die Schiene erwies sich gegen Tastelektrode bei 1 $+0,08$ bis $+0,5$, Mittel $+0,2$ bis $0,3$ Volt; bei 2 $+0,00$ bis $+0,2$ Volt, gelegentlich Schiene negativ; bei 3 $+0,16$ bis $-0,14$ Volt, Schiene meist positiv.

Diese Daten zeigen, dass nach wie vor positive Elektrizität vom Rohr zur Schiene durch das Erdreich fließt. Der Messpunkt zwei ist wie früher im Mittel um etwas mehr als $0,1$ Volt positiv gegen den Messpunkt drei, der Messpunkt eins ist ebenfalls positiv gegen zwei. Dagegen ist die Schiene nunmehr etwas unedler als früher, sei es, weil ihre kathodische Polarisation, sei es, weil der Widerstand an der Schienenbasis zwischen Schiene und Messpunkt drei gewachsen ist. Ein solches Wachsen des Widerstandes ist gut erklärlich, wenn man überlegt, dass das beim Wolkenbruch auffallende Wasser die oberste Schicht des Bodens geradezu auswächst und ihre leitenden Bestandteile in die Tiefe schwemmt.

Um die weiteren an den drei (an diesem Nachmittag erst geschlagenen und benutzten) Bohrlöchern (I, II, III) gemachten Beobachtungen zu verstehen, ist es nützlich, sich vorzustellen, dass die Hauptrichtung des elektrischen Stromes in der Erde durch eine Gerade darstellbar ist, welche durch drei aufeinander senkrechte Koordinaten festgelegt werden kann. Wir nehmen eine Koordinatenachse vertikal, die beiden anderen horizontal, und zwar die eine längs der Strasse und die andere senkrecht zur Strassenlängsrichtung. Strombewegung in der vertikalen Richtung haben wir zwischen den Messpunkten zwei und drei zur Genüge konstatiert. Die Strombewegung in der senkrecht zur Strassenlängsrichtung gelegenen Horizontalen wird hingegen durch den Unterschied der Spannung in den Messpunkten eins und zwei nur mit einer gewissen Einschränkung dargestellt, da hier das abweigende Bleirohr in der Grube die Möglichkeit einer Deformation der Stromlinien bringt. Zwar haben wir bereits am 20. Mai, nachmittags, die Messspitze gelegentlich statt auf das Wasser-

rohr auf das Bleiansatzrohr gedrückt, während sich die Tastelektrode im Messpunkt drei befand, ohne einen deutlichen Unterschied zu finden, aber bei den Spannungsschwankungen mochte ein kleiner Unterschied uns füglich entgangen sein. Wenn wir aber die Tastelektroden in die drei gleich tiefen Bohrlöcher einsetzten, so mussten sich die beiden Horizontalkomponenten der Erdstromrichtung deutlich kennzeichnen. Wir fanden:

BI gegen BII : $+0,057$ Volt,

BI „ BIII : $+0,15$ „

Die Komponente in der Strassenlängsrichtung ist also sehr schwach, sie beträgt auf etwa 17 m nur $0,057$ Volt. Sie zeigt, dass die Hauptrichtung des vom positiven Rohr zu den Schienen abfließenden elektrischen Stromes nicht ganz, aber doch nahezu in eine Vertikalebene fällt. Es findet nur schwache Schrägrichtung nach der Seite des Elektrizitätswerkes hin statt.

Das Bohrloch II ist gegen Bohrloch III positiv um $+0,093$ Volt. Beide liegen nicht genau in derselben zur Strassenlängsrichtung senkrechten Ebene. Aber die Abweichung ist nicht erheblich. Jene $0,093$ Volt geben also mit guter Annäherung die dritte Horizontalkomponente des Erdstromes. Sie richtet sich nach der (in Fig. 17) rechten Strassenseite hinüber. Das ist vollkommen natürlich, denn die Schienen liegen auf der rechten Strassenseite, das Wasserrohr in der Mitte und das Gasrohr ganz links. Die Bohrlöcher I und II aber sind in einer Vertikalebene geschlagen, welche in der Nähe des Wasserrohrs liegt. Die Hauptrichtung des vagabundierenden Stromes stellt also eine Linie dar, welche von dem Wasserrohr nach den Schienen schief aufsteigt und ein klein wenig in der Strassenlängsrichtung nach dem Elektrizitätswerke zu geneigt ist. Denken wir uns statt der Strasse einen sandgefüllten langen Kanal, auf dessen Boden zwei den Gas- und Wasserrohren entsprechende Auslassschlitze nahe der linken Wand, auf dessen Oberseite ein den Schienen entsprechendes, durchlöcherndes Wasserdruckrohr sich befindet, vergleichen wir die negative Elektrizität mit dem Wasser, das Elektrizitätswerk mit einer Wasserdruckpumpe, so wird in unserem Kanal genau die von uns gefundene Hauptrichtungsrichtung des Wassers zu gewärtigen sein, wenn wir noch die den elektrischen Verhältnissen entsprechende Bedingung hinzunehmen, dass der Wasserdruck in dem gelochten Zuspiesrohr an der Kanaloberseite mit der wachsenden Entfernung gegen die Wasserdruckpumpe von Loch zu Loch etwas fällt.

Wir haben noch eine Reihe von Hilfsmessungen an derselben Stelle im unmittelbaren Anschluss an die angeführten vorgenommen. So haben wir z. B. konstatiert, dass das Wasserrohr gegen das Gasrohr $+0,01$ bis $+0,03$ Volt, die

Tastelektrode in *Bl* gegen das Gasrohr $+0,67$ Volt zeigte.

Wir wollen indessen bei diesen kleineren Einzelheiten nicht verweilen, da sie den Hauptergebnissen nichts Wesentliches hinzufügen.

Nachdem wir an diesem ersten Strassenpunkt ein gut verfolgbares Spannungsgefälle vom Rohr zur Schiene, deutliche Stromabgabe des Rohres bei aktivem Zustande desselben und zugleich Fehlen jedes sichtbaren Angriffs und jeder Nachricht über frühere elektrolytische Anfrassungen konstatiert haben, wollen wir des Gegensatzes wegen Untersuchungen an einer zweiten Stelle der Stadt erwähnen, an der tatsächlich erhebliche Rohrzerstörungen stattgefunden hatten, so dass das Wasserleitungsrohr dort abgeschnitten und ein neues neben den Stumpf des alten hatte verlegt werden müssen. An dieser Stelle haben wir lange nach einem erheblichen von der Strassenbahn veranlassten vagabundierenden Strom gesucht, ohne dafür Anzeichen zu finden. Es war am Bürgersteig eine Grube ausgehoben worden, auf deren Sohle der Stumpf des alten zerfressenen Wasserrohrs und dicht daneben das neue Ersatzrohr blossgelegt war. Diese Rohre liefen in der Strassenlängsrichtung gleich den Schienen, welche an der dem Bürgersteige abgekehrten Seite unserer Grube entlang führten.

In der Erdwand der Grube auf der Schienen-seite liess sich bei Tage während des Betriebes nur ein recht kleines, meist positives Spannungsgefälle nachweisen, welches einen geringen, meist positiven Strom von dem Wasserrohr zu den Schienen annehmen lässt. Die Messelektrode nahe unter der Schienenbasis war gegen die Messelektrode auf der Grubensohle je nach dem Verkehr der elektrischen Wagen $-0,08$ bis $+0,02$ Volt.

In der Strassenlängsrichtung sind wir mit Bohrlöchern 60 m nach der einen, 10 m nach der anderen Seite gegangen, wir haben anderseits senkrecht zur Längsrichtung der Strasse ein Bohrloch an dem gegenüberliegenden Bürgersteig und in entgegengesetzter Richtung eine Grube in der nächsten Parallelstrasse benutzt. So haben wir in allen vier Richtungen der Windrose nach horizontal der Schadenstelle zufließender, negativer Elektrizität gefahndet, schliesslich auch durch Hinabbringen eines Loches an unserer Untersuchungsstelle bis auf das Grundwasser den Zustand in tieferen Erdschichten untersucht, da der Zufluss direkt von den Schienen herab offenbar recht gering war. Wir fanden überall ungemein kleine, schwer verfolgbare Gefälle. Nur eine charakteristische Tatsache ergab sich bei der Messung. Setzte man die Tastelektrode unmittelbar neben den beiden Wasserleitungsrohren (dem neuen und dem abgeschnittenen alten) an der Grubensohle ein, so zeigte sich eine Spannung des Eisens gegen das Zink von

$+0,39$ Volt (oder, bezogen auf die Dezinormalelektrode, $-0,71$ Volt), während die Einsetzung der Tastelektrode an allen übrigen Messpunkten Werte der Spannung gegen das Rohr ergab, die von $+0,47$ bis $+0,55$ Volt betrugen. Dieser Zustand bestand aber bei Tage sowohl wie in der Nacht. Wenn er von einem Stromfluss bedingt war, so hing dieser Stromfluss also gewiss nicht mit dem Betriebsstrom der Strassenbahn zusammen.

Das Auftreten eines bei Tage wie bei Nacht bestehenden Spannungsgefälles im Erdreich haben wir auch sonst noch bei anderen Untersuchungsstellen bemerkt. In einem Falle handelte es sich z. B. um eine Strasse, in welcher das Grundwasser so dicht unter der Schienenbasis stand, dass das Abteufen einer Grube bis auf das Wasserrohr hinab nicht möglich war. Die Spannung wurde zunächst zwischen einem Hydranten und einer Schiene gemessen und betrug bei Tage $0,0$ bis $0,7$ Volt, meist $0,1$ bis $0,5$ Volt (Hydrant positiv), bei Nacht war sie Null. Das Wasserrohr lief den Schienen parallel. Es wurden nun rechts und links von den Schienen zwei Reihen von Bohrlöchern parallel zu den Schienen geschlagen. Es fand sich dann durch Einsetzen der Tastelektroden in diese Bohrlöcher ein unter einem Winkel von 45^0 gegen die Schienenrichtung verlaufendes Horizontalgefälle der Spannung im Erdreich zwischen zwei Bohrlöchern, von denen das eine der rechten, das andere der linken Reihe angehörte. Dieses Gefälle betrug bei Tage $0,07$ und bei Nacht $0,05$ Volt. Die Durchmessung der übrigen Bohrlöcher brachte keine nähere Aufklärung. Die Spannung Hydrant — Zinkelektrode betrug bei Tage, in welches Bohrloch auch die Zinkelektrode gesetzt wurde, $+0,44$ bis $+0,52$ Volt oder, auf die Dezinormalelektrode bezogen, $-0,66$ bis $-0,58$ Volt. Bei Nacht war sie $+0,50$ bis $+0,55$ Volt, also umgerechnet $-0,60$ bis $-0,55$ Volt. Es war also ein positives Spannungsgefälle vom Rohr zu den Schienen vorhanden, welches von den Strassenbahnströmen herrührte. Das Rohr war aktiv und seine anodische Polarisation sehr viel geringer, als an der Messstelle, die wir in Fig. 17 und 18 dargestellt und an der Hand dieser Figuren besprochen haben. Es bestand ferner ein Horizontalgefälle der Spannung im Erdreich, das wir nicht näher aufklären konnten, das aber sicherlich nicht von der Strassenbahn herrührte, da es bei Tage wie bei Nacht bestand.

Die Aufklärung solcher im Erdreich auftretender Spannungsdifferenzen durch Messungen ist immer mit Schwierigkeiten verknüpft. Die örtlichen Verhältnisse (Häuser, Bürgersteige) bereiten den Grabarbeiten Hindernisse, Strassenbahnbetrieb, Strassenverkehr und Witterungsverhältnisse beschränken durch ihren Wechsel die Reproduzierbarkeit der Beobachtungen. Ob

etwa innerhalb der Häuser geerdete Elektrizitätsquellen vorhanden sind (Akkumulatorenbatterie) ist häufig nicht zu ermitteln.

Wir erwähnen noch einen vierten Punkt, in dem zwischen Schienen und Wasserrohr eine zwischen den äussersten Grenzen von $+0,13$ Volt und $-0,13$ Volt beim Strassenbahnbetrieb ziemlich regelmässig hin- und herschwankende Spannung bestand. Die Verhältnisse im Erdreich und zwischen Erdreich und Wasserrohr bei solch kleinen Spannungen sind von Interesse im Hinblick auf die im ersten Paragraphen behandelte theoretische Frage, ob es eine von Null verschiedene Angriffsspannung im System Schienen — Erdreich — Rohr gibt. Gesetzt, dass ein solcher Schwellenwert existiert, der grösser als $0,13$ Volt ist, so musste erwartet werden, dass im Erdreich zwischen Schienen und Rohr kein Spannungsgefälle, dagegen zwischen Rohr und benachbartem Erdreich deutliche Spannungsschwankungen auftreten würden. Denn das charakteristische Merkmal einer zur fortlaufenden Elektrolyse unzureichenden Spannung ist ja, dass durch Bewegung winzig kleiner Elektrizitätsmengen Gegenkräfte an den Elektroden hervorgerufen werden, welche den äusseren Kräften entgegengesetzt gleich sind. Gesetzt, dass hingegen ein solcher Schwellenwert der Angriffsspannung nicht besteht, so werden die Spannungsschwankungen in dem Erdreich deutlich nachweisbar sein, indem — je nach dem Vorzeichen der Schienen — deutliche anodische, bzw. kathodische Stromimpulse von der Schiene zum Rohr verlaufen. Bei der Kleinheit der treibenden Spannungsdifferenz werden diese Ströme aber auch sehr klein sein und merkliche Schwankungen der Potentialdifferenz Rohr | Erdreich nicht hervorbringen. Das Eisen wird sich ihnen gegenüber annähernd unpolarisierbar verhalten. Die Beobachtung lehrte, dass der zweite Fall gegeben war. Es war, wie in früher beschriebenen Fällen, eine Grube ausgehoben worden, an deren Boden das Wasserrohr blosslag. In der vertikalen Grubenwand nächst den Schienen liess sich mit den Tastelektroden ein dem Vorzeichen nach mit dem Bahnbetrieb wechselndes Spannungsgefälle, wenn auch nur in Höhe von wenigen Centivolt, gut verfolgen. Das Eisenrohr an der Grubensohle zeigte hingegen gegen die unmittelbar benachbart eingesetzte Tastelektrode stets $+0,45$ bis $+0,46$ Volt, also umgerechnet auf die Dezinormalelektrode $-0,64$ bis $0,65$ Volt. Dieser nur innerhalb $0,01$ Volt pulsierende Wert ist aber fast ganz derselbe, den wir an der ersten hier beschriebenen Untersuchungsstelle als Nachtwert der Potentialdifferenz Wasserrohr — Zinkelektrode kennen gelernt haben.

Wir haben nicht die Absicht, die Verhältnisse der Stadt Strassburg hinsichtlich der Rohr-

zerstörungen hier näher zu erörtern. Wir erwähnen nur der Vollständigkeit wegen, dass Herr Dr. Schumacher an verschiedenen Stellen die Kohlensäure im Boden auf unseren Wunsch bestimmt und 1% bis 8% in der aus $1\frac{1}{2}$ m Tiefe aus dem Boden herausgeholtten Grundluft gefunden hat. Das Erdreich der Strassen ist auf Gehalt an löslichen Salzen von Herrn Professor Eitner untersucht worden, ohne dass eine irgend ungewöhnliche Menge sich gefunden hätte. Die Möglichkeit von Angriffen, die auf gewöhnlichem, chemischen Wege und nicht durch Strassenbahnströme zu stande kommen, war aber nach der Art des Bodens jedenfalls nicht auszuschliessen.

Wir hoffen hingegen, durch die Darstellung einiger Messergebnisse deutlich gemacht zu haben, dass die unpolarisierten Tastelektroden ein nützliches Werkzeug für die Verfolgung vagabundierender Ströme sind. Wir wollen nicht versäumen, hinzuzufügen, dass wir einmal einen Strassenpunkt gefunden haben, bei dem die Spannung Rohr — Schiene so rasch und so stark schwankte, dass wir mit unserer auf das Kompensationsverfahren angewiesenen Anordnung keinen maassgeblichen Mittelwert mehr für die Spannungsschwankungen in der Erde finden konnten. Zwischen dem Wasserrohr und Erdpunkten, die dicht daneben lagen, konnte indessen mit der Tastelektrode auch in jenem Falle gemessen werden, da in dieser Tiefe die Schwankungen durch den Erdwiderstand gedämpft waren. Die Spannung Rohr — Zinkelektrode variierte dort nur von $+0,48$ bis $+0,67$ Volt und kennzeichnete damit zugleich den aktiven Zustand und — durch die im Werte $+0,67$ Volt zum Ausdruck kommende anodische Polarisation — die zeitweilige erhebliche Abgabe positiven Stromes vom Rohr an das Erdreich. Auch hier also waren die Tastelektroden nicht ohne Nutzen.

Es erscheint uns erwünscht, solche Beobachtungen unter Mitbenutzung von Erdcoulombmetern fortzusetzen. Darüber soll dann später berichtet werden.

Wenn wir nach dem Eindruck, den uns unsere Beobachtungen und die älteren literarischen Angaben gemacht haben, ein vorläufiges Urteil in der Sache aussprechen sollen, so kann es nur dahin gehen, dass wir an ausgebreitete Gefährdung der Rohre bei Spannungsdifferenzen von 1 Volt und weniger zwischen Rohr und Schiene nicht glauben, wenn auch hier und da wohl zufolge abnorm hoher Bodenleitfähigkeit trotzdem lokale Angriffe durch den vagabundierenden Strom der Strassenbahnen auftreten mögen. Unabhängig von den vagabundierenden Strömen der Strassenbahnen werden natürlich immer wieder Rohrzerstörungen vorkommen, wie sie von jeher vorgekommen sind.

Unser näheres Interesse an den Rohrzerstörungen durch vagabundierende Ströme geht auf lehrreiche Besprechungen zurück, welche der eine von uns seit Jahren gelegentlich mit Herrn Geh. Hofrat Dr. H. Bunte über die diesem Gegenstand gewidmeten Bestrebungen und Auffassungen der Elektrotechniker und der Gas- und Wasserfachmänner gehabt hat. Die Ausführung der Messungen in Strassburg ist auf ausdrückliche Anregung und mit besonderer Unterstützung von Herrn Bunte von uns unternommen worden, da die Rohrzerstörungen in dieser Stadt ein akutes technisches Interesse besaßen. Wir haben uns dabei vielfach der

eifrigen Mitwirkung von Herrn Besig, dem Elektrotechniker der Erdstromkommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, erfreut. Der Ingenieur des städtischen Wasserwerks Strassburgs, Herr Bresch, hat uns auf das freundlichste durch Vornahme von Erdarbeiten und Erteilung von Auskünften unterstützt. Die Herren Professor Thiele und Dr. Kohlschütter haben uns aus dem chemischen Institut der Strassburger Universität Apparate geliehen. Allen diesen Herren sprechen wir unseren herzlichen Dank aus.

Karlsruhe, 18. Dezember 1905.

(Eingegangen: 19. Dezember.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin. D. R.-P. Nr. 162785, Kl. 40c. Patentierte vom 21. 11. 03 ab, ausgegeben am 14. 10. 05. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Sulfatlösungen. Die Zinkschwamm-Bildung wird begünstigt durch Verunreinigungen des Elektrolyten und Mitabscheidung dieser verunreinigenden Metalle, sowie durch Bildung von Zinkwasserstoff. Erf. will dem durch Anwendung einer sehr kleinen Anode (150 Amp/qm Kathodenstromdichte, 3000 bis 7500 Amp/qm Anodenstromdichte) entgegenwirken. Entweder wird die Anode klein gemacht oder durch Ansätze mit hervorragenden Stellen versehen, an denen sich die Stromlinien häufen. Dadurch wird die Bildung von $S_2O_8^{2-}$ und O_2 begünstigt, die beide die Mitabscheidung des H_2 verringern. Erf. erhält dadurch kristallinisches, vollständig dichtes, schwamm- und knospenfreies Elektrolytzink. Ein weiterer Vorteil ist die Anwendbarkeit von Pt als Anode, welches bei Benutzung grosser Elektroden eine zu hohe Amortisationsquote bedingt, die aber bei Benutzung dieser kleinen Elektroden fast vollkommen verschwindet. H. D.

Ludwig Schröder. D. R.-P. Nr. 166318, Kl. 21b. Patentierte vom 2. 4. 05 ab, ausgegeben am 18. 12. 05. Sicherheitseinrichtung für Sammlerräume, in denen Sammlerbatterien von hoher Spannung aufgestellt sind. (Akkumulator.)

Das Patent ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem gewissen Abstand von der Wand isolierte Verkleidungen angebracht werden, damit die Akkumulatorenwärter nicht durch gleichzeitige Berührung von Wänden und andern auf hohen Potentialen befindlichen Gegenständen verletzt werden könnten. H. D.

W. C. Heraeus. D. R.-P. Nr. 166319, Kl. 21h. Patentierte vom 12. 8. 04 ab, ausgegeben am 15. 12. 05. Elektrisch geheizte Gefässe (Muffeln, Tiegel und dergl.) mit auf die Wandungen aufgeklebtem Heizwiderstand. Die mit spiralförmig umwundenem Platindraht erhitzten Oefen leiden an dem Uebelstand, dass die Stellen, welche kleine Fehler haben oder dünner geraten sind wie andere, besonders stark erwärmt werden, wodurch der Draht an diesen Stellen leicht entzwei geht. Erf. vermeidet dies, indem er statt des Drahtes Streifen von Platindrahtnetz spiralförmig um die zu heizenden Röhren wickelt. Wenn im Drahtnetz eine Stelle schwach ist, so wird sie entsprechend dem Ohmschen Gesetz durch die anderen Drahtnetzteilchen entlastet. Ein weiterer Vorteil ist, dass infolge der Querdrähte die Wärme auf der Oberfläche besser verteilt wird, und dass ferner das Drahtnetz sich leicht mittels geschmolzener oder gesinterter Ueberzüge auf der Wand des Gefässes befestigen lässt. H. D.

DEUTSCHE PATENTNACHRICHTEN

für die chemische, elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamt eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Abschriften von diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung gegen Postnachsicht bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 11. Januar 1906:

12d. H. 31577. Schleuder zum Scheiden von Flüssigkeiten von darin schwebenden festen Bestandteilen. C. G. Haubold jun., Chemnitz. 24. 10. 03.

12m. C. 12617. Verfahren zum Aufschliessen von Chrom-eisenstein zwecks Herstellung von Chromaten; Zus. z. Pat. 163814. Chemische Fabrik in Billwärd

vorm. Hell & Sthamer, Akt.-Ges., Hamburg. 29. 3. 04.

12 o. K. 27217. Verfahren zur Darstellung von Pseudonon und dessen Homologen durch Kondensation von Citral mit Aceton und dessen Homologen bei Ausschluss von Wasser. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 18. 4. 04.

12 o. S. 21166. Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride. R. Sommer, Wien. 24. 5. 05.

21g. L. 21159. Radiumpräparat. H. Lieber, New York. 20. 9. 04.

30f. E. 10304. Verfahren zur Herstellung elastischer Schutzblenden gegen die schädlichen Einwirkungen der Röntgen- und radioaktiven Strahlen bei therapeutischen Behandlungen. Elektrotechnisches