IV. *Ueber die Passivität des Eisens;*
von W. Beetz.

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 25. Juli 1845.)

Von den Hypothesen, welche bis jetzt über den Grund der Passivität des Eisens aufgestellt sind, zeichnet sich eine durch ihre Einfachheit und das Verschmähen irgend einer, ohne Analogie dastehenden neuen Annahme, aus. Es ist die von Faraday ¹⁾, nach welcher die Passivität ihren Grund hat in einer das Eisen bekleidenden, gegen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unangreifbaren Oxydhaut. Diese Hypothese ist zwar später vielfältig angegriffen worden, namentlich hat Hr. Schoenbein ²⁾ geglaubt sie verwerfen zu müssen, weil sie auf mehrer seiner Versuche nicht anwendbar sey. In wie weit dieß der Fall ist, werde ich weiter unten zu zeigen versuchen; so viel aber steht fest, daß an die Stelle jener Hypothese noch keine bessere getreten ist. Es sey mir erlaubt in Nachstehendem alle mir bekannt gewordenen Thatsachen, die von einiger Bedeutung für die Entscheidung über die wahre Ursache der Passivität seyn können, mit der Faraday'schen Hypothese zu vergleichen und mit derselben in Einklang zu bringen. Wo die Richtigkeit der Beobachtung selbst irgend wie zweifelhaft seyn konnte, habe ich die nöthigen Versuche wiederholt, und werde im Verlauf dieser Arbeit mittheilen, in wie weit mich meine Beobachtungen zu neuen Resultaten geführt haben.

I. Bedingungen für die Erregung und Aufhebung der
 Passivität.

Die am längsten bekannte Methode, Eisen in den Zustand der Passivität überzuführen, ist die des Eintauchens

1) *Phil. Mag.*, Juli 1836.

2) Diese *Annalen*, Bd. 39, S. 137.

in verschiedene Flüssigkeiten, mit denen zuerst Keir ¹⁾ und Wetzlar ²⁾ Beobachtungen angestellt haben. Die Flüssigkeit, mit der man am meisten experimentirt hat, ist eine starke Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht, zu der spätere Untersuchungen, von Schoenbein ³⁾ die salpetrige Salpetersäure, salpetrige Schwefelsäure und Schwefelkaliumlösung, die von Martens ⁴⁾ die concentrirte Essigsäure und den absoluten Alkohol gebracht haben. Dafs Salpetersäure in ihrer grössten Concentration Eisen zu oxydiren vermag, kann wohl nicht auffallen, da ihre Bestandtheile durch keine grofse Verwandtschaft gebunden sind, und dafs das gebildete Oxyduloxyd von der Säure nicht aufgelöst wird, ist eben so erklärlich, da dieselbe Verbindung, auf anderem Wege dargestellt, ebenfalls in starken Säuren schwerlöslich ist. Es fragt sich nur, warum wird das passive Eisen doch von verdünnter Salpetersäure angegriffen? Offenbar durch eine praedisponirende Verwandtschaft, indem die verdünnte Salpetersäure das Eisen auf Kosten des Wassers oxydirt, und der Wasserstoff, anstatt wie sonst, Ammoniak zu bilden, die Oxydhaut zum Oxydul reducirt, wobei alles entstandene Oxydul im Entstehungsmoment aufgelöst wird. Die salpetrige Salpetersäure wirkt wegen der darin enthaltenen Salpeteräure. Die salpetrige Säure unterstützt die Wirkung dabei gar nicht, sondern schwächt sie sogar. Sonderbarerweise widersprechen sich die Ansichten, welche über den Einflufs der salpetrigen Säure aufgestellt sind, vollkommen. Sir John Herschel ⁵⁾ in seiner Arbeit über die Wirkung der Salpetersäure auf Eisen giebt an, eine Säure sey um so weniger tauglich Passivität hervorzurufen, je stärker sie mit salpetriger Säure gesättigt sey, und leitet daher die Erscheinung ab, dafs,

1) Schweigger, Bd. 53, S. 151, aus *Phil. Transact.*, 1790.

2) Ebend., Bd. 49, S. 470, Bd. 50, S. 88, 129, Bd. 56, S. 206.

3) Diese Annalen, Bd. 41, S. 42.

4) Ebendasselbst, Bd. 55, S. 437.

5) Ebendasselbst, Bd. 32, S. 390. — *Ann. de phys.*, T. LIV, p. 87.

wenn man einen Eisendraht in einer kleinen Quantität Säure oftmals zur Passivität gebracht hat, die Säure das Vermögen, passiv zu machen, verliert. Dagegen stellt Mousson ¹⁾ den Satz auf: die salpetrige Säure sey diejenige Substanz, welche die Passivität des Eisens bewirke, indem sie um dasselbe eine Hülle bilde, und es so vor weiterem Angriff schütze. In wiefern diese Theorie bei den meisten Passivitätserscheinungen ihre Anwendbarkeit verliert, wird weiter unten gezeigt werden, hier handelt es sich nur darum, zwischen den beiden sich widersprechenden Facten zu wählen. Ich that dieß, indem ich hier sowohl, als bei allen anderen Versuchen nicht das bisher übliche Kennzeichen für die Passivität anwandte, nämlich die Unlöslichkeit des Eisens in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, sondern indem ich das Eisen, dessen Zustand untersucht werden sollte, mit Kupfer zu einer hydro-elektrischen Kette verband. Wie nämlich Hr. Martens bereits gezeigt hat ²⁾, verhält sich passives Eisen negativ gegen Kupfer, actives positiv. Trennt man also z. B. verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure durch eine poröse Scheidewand, taucht in erstere einen Kupferdraht, in letztere einen Eisendraht, so wird beim Schließen der Kette durch ein Galvanometer sich Kupfer negativ zeigen. Setzt man an die Stelle der verdünnten Salpetersäure concentrirte, so ist das Kupfer das positive Metall, da das Eisen passiv geworden ist. Ohne an dieser Stelle auf die möglichen Gründe dieser Erscheinung einzugehen, will ich dieselbe doch benutzen, um für die vorliegenden Fälle die Frage über eintretende oder nicht eintretende Passivität zu entscheiden. Diese Methode ist jedenfalls sicherer als die ältere; denn wie ich in einer früheren Abhandlung ³⁾ angeführt habe, darf man einen Eisendraht, der in irgend einer Flüssigkeit passiv geworden ist, nicht, selbst nicht mit der größten Sorgfalt, abwischen, ohne

1) Diese Annalen. Bd. 39, S. 330.

2) Ebendasselbst, Bd. 61, S. 127.

3) Ebendasselbst, Bd. 63, S. 420.

seine Passivität zu zerstören ¹⁾. Mit der adhären den Flüssigkeit aber den Draht in Salpetersäure bringen, würde das Resultat des Versuchs sehr zweifelhaft machen, da jetzt nicht mehr reine Salpetersäure auf ihn einwirkt.

Um die Wirkung der salpetrigen Säure zu zeigen, wurde eine starke Salpetersäure so lange mit Wasser verdünnt, bis sie eben noch einen Eisendraht passiv zu machen im Stande war. Durch einen Theil dieser Säure wurde salpetrige Säure, d. h. Stickoxyd und Sauerstoffgas, geleitet, und nun jeder der beiden Theile durch eine Thonzelle von verdünnter Schwefelsäure getrennt. In der Salpetersäure war das Eisen negativ, in der salpetrigen Salpetersäure positiv gegen Kupfer. Diese Wirkung konnte nicht dadurch erlangt seyn, daß die, die Salpetersäure durchstreichenden Gase Salpetersäuredämpfe mit sich führten, und so die Säure verdünnten; denn um dieß zu verhindern, waren sowohl die Gase als die vorgelegte Säure stark abgekühlt. Ein anderer Versuch zeigt dieselbe Wirkung der salpetrigen Säure. Rauchende Salpetersäure wurde gelinde erwärmt, bis sich ihre rothe Farbe fast gänzlich verloren hatte, dann wurden gleiche Wasserquanta zu rauchender und der erwärmt gewesenen Salpetersäure gegeben, und die Eigenschaft beider Flüssigkeiten, passiv zu machen, wiederholentlich untersucht. Ein Eisendraht wurde in der rauchenden Säure bei demselben Verdünnungsgrade bereits angegriffen, bei welchem er in der reinen Säure noch vollkommen passiv wurde; und doch hatte sich beim Erwärmen die Säure offenbar schon durch Entweichen von Salpetersäuredämpfen verdünnt. Die salpetrige Säure macht also nicht nur nicht das Eisen passiv, sondern wirkt sogar im entgegengesetzten Sinne.

Salpetrige Schwefelsäure bewirkt allerdings, daß ein Eisendraht, der in dieselbe getaucht war, von Salpetersäure schwer angegriffen wird; aber das ist nur eine Wirkung der concentrirten Schwefelsäure, mit der man ganz denselben Versuch anstellen kann. Wenn nämlich Eisen mit con-

1) Vergl. auch Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 418.

centrirter Schwefelsäure benetzt in Salpetersäure gebracht wird, so wird diese dadurch concentrirt, weil die Schwefelsäure mit bekannter Begierde das Wasser derselben anzieht. Jetzt wird also das Eisen nicht mehr auf Kosten der Schwefelsäure, sondern der concentrirten Salpetersäure passiv. Man kann diese Wirkung der Schwefelsäure am besten an einer Eisenzinkkette beobachten. Gießt man nämlich in dem Moment, wo die Salpetersäure das Eisen anzugreifen anfängt, Schwefelsäure zu derselben, so bleibt das Eisen vollkommen passiv, und die Wirkung der Kette findet wieder in der früheren Weise statt, weil die Salpetersäure wieder hinreichend concentrirt ist. So auch bei der salpetrigen Schwefelsäure. Verbindet man aber einen in Schwefelsäure oder in salpetrige Schwefelsäure tauchenden Eisendraht mit einem Kupferdraht, der von verdünnter, die genannten Flüssigkeiten in einer porösen Wand berührenden Schwefelsäure umgeben ist, durch den Galvanometerdraht, so ist jener positiv, also activ. Salpetrige Säure thut also auch hier nichts zur Passivität, und kann auch nichts dazu thun, wenn man die Faraday'sche Hypothese wieder zu Grunde legt. Wenn nämlich Eisen durch irgend eine Wirkung passiv, d. h. oberflächlich oxydirt worden ist, so wird salpetrige Säure das Bestreben haben, sich auf Kosten des Sauerstoffs in der Oxydhaut in Salpetersäure zu verwandeln, also das Eisen zu reduciren, activ zu machen.

In eine Lösung von Schwefelkalium getaucht, hat mir ein Eisendraht nie merklich schwerer löslich gegen Salpetersäure geschienen, jedenfalls aber ist er, noch so lange in der Lösung geblieben, gegen Kupfer positiv. Setzt man einige Tropfen Säure zum Schwefelkalium hinzu, so überzieht sich das Eisen deutlicher mit einer Schicht von Schwefeleisen, und widersteht dann ein wenig besser dem Angriff der Salpetersäure. Der Grund ist hier also ein anderer, als bei den gewöhnlichen Passivitätserscheinungen.

Essigsäure und absoluter Alkohol endlich haben mich nie eine Spur von Passivität an den, in sie getauchten Ei-

sendrahten wahrnehmen lassen. Die Essigsäure, welche ich anwandte, war so eben aus festem Eisessig durch Schmelzen erhalten, und hatte das spec. Gew. 1,064. Der Alkohol wurde aus käuflichem absoluten Alkohol durch nochmaliges Rectificiren über Chlorcalcium erhalten. Eisendrahte, welche in eine der Flüssigkeiten getaucht worden waren, wurden von Salpetersäure angegriffen, was namentlich bei der letzteren zu erwarten stand, wo sich in der Umgebung des Eisens ein Gemisch aus Alkohol und Salpetersäure befand, folglich eine starke Entwicklung von salpetriger Säure bilden mußte. Mit Kupfer in den Flüssigkeiten hydro-elektrisch verbunden, verhielt sich das Eisen immer positiv, wenngleich die Stromstärke beim Alkohol, des sehr schlechten Leitungsvermögens desselben wegen, nur unbedeutend war. Ich wage nicht zu entscheiden, worin der Grund der Abweichung in den Resultaten liegt, welche Hr. Martens und ich erlangt haben.

Es war also nur eine Flüssigkeit übrig geblieben, welche das Vermögen hat, Eisen passiv zu machen, die Salpetersäure. Der Faraday'schen Hypothese nach lag es nahe, andere Flüssigkeiten in Bezug auf dieses Vermögen zu prüfen, welche der Salpetersäure in Bezug auf die große Fähigkeit, Sauerstoff herzugeben, ähnlich sind. Diefs sind besonders die Sauerstoffsäuren der Salzbilder. Der Versuch ist sehr einfach anzustellen. Das Eisen wurde in concentrirte Schwefelsäure, ein Kupferstreifen in verdünnte Schwefelsäure getaucht, und beide Flüssigkeiten durch ein poröses Thongefäß von einander getrennt. Als die Kette durch das Galvanometer geschlossen wurde, war das Eisen das positive Metall. Während die Kette geschlossen blieb, wurden in die concentrirte Säure Krystalle von chlorsaurem, bromsaurem oder jodsaurem Kali geworfen. Die Zersetzung des Salzes hatte kaum begonnen, als sich der Strom plötzlich umkehrte. Darauf, daß ein solcher Eisendraht sich nun auch in Salpetersäure passiv verhielt, will ich kein Gewicht legen, weil, wie gesagt, diefs von der concentrirten Schwefelsäure herrühren kann.

Das Eisen scheint demnach in allen den Flüssigkeiten passiv zu werden, von welchen es direct oxydirt wird, aber auch nur in diesen.

Die zweite Art der Passivitätserregung ist das Glühen des Eisens. Hr. Schoenbein hat diese Erscheinung einer Oxydation des Eisens zugeschrieben ¹⁾, während Hr. Martens noch jetzt den Grund in der bloßen Erwärmung sucht ²⁾. Nach meinen Versuchen über diesen Gegenstand ³⁾ halte ich die Ansicht des Hrn. Schoenbein für vollkommen erwiesen, so daß also auch hier die Passivität und Oxydation gleichwerthig sind, nur äußert sich die Oxydation hier etwas sichtbarer, als beim Eintauchen in eine oxydirende Flüssigkeit.

Die interessanteste Methode endlich, Eisen passiv zu machen, ist die vermittelt des Volta'schen Stromes, welche zuerst von Hrn. Schoenbein ⁴⁾ genau beobachtet ist. Ein Eisendraht ist im Allgemeinen passiv, d. h. er wird nicht durch weitere Oxydation aufgelöst, sondern es wird an ihm, wie an einem edlen Metalle, Sauerstoff durch Elektrolyse entwickelt, wenn er als positive Elektrode in einem sauerstoffhaltigen Elektrolyten gedient hat. Schoenbein selbst hat ⁵⁾ diese Bedingung für die Zersetzungsfähigkeit seinen Versuchen, mit denen die meinigen vollkommen übereinstimmen, entnommen.

Es ist zweckmäßig sich bei Anstellung dieser Versuche nicht einer Säule, sondern einer Kette zu bedienen, und dann als negative Elektrode nicht Platin, sondern ebenfalls Eisen anzuwenden. In dieser Anordnung ist es nicht mehr nö-

1) Diese Annalen, Bd. 37. S. 393; Bd. 59, S. 153.

2) Ebend., Bd. 61, S. 121; Bd. 63, S. 412. — *L'Institut*, 26. Mars 1845.

3) Diese Annalen, Bd. 62, S. 234. — *Archives de l'électr.*, T. IV, p. 509. — Diese Annalen, Bd. 63, S. 415. — *Archiv. d. l'électr.*, T. IV, p. 600.

4) Diese Annalen, Bd. 37, S. 398; Bd. 38, S. 493.

5) Am letztgenannten Orte.

nöthig, um das Entstehen der Passivität zu beobachten, den Moment aufzufassen, in welchem noch die positive Elektrode nicht weiter oxydirt, sondern freien Sauerstoff entwickelt, sondern man hat Platin mit passivem Eisen, Zink mit activem Eisen verbunden, zwei Metallpaare, deren Elemente in der elektromotorischen Reihe einander sehr nahe stehen. Die Wirkung dieser in entgegengesetztem Sinne zusammengesetzten Kette wird daher fast aufgehoben, und die Gasentwicklung an der negativen Elektrode hört auf. Die Passivität hat also in diesem Falle ihren Grund in der Oxydation, welche die Eisenoberfläche durch Elektrolyse plötzlich erleidet. Vermögen die elektromotorischen Kräfte der beiden Ketten sich nicht das Gleichgewicht zu halten, so findet an der der positiven Elektrode Sauerstoffentwicklung statt, weil dieselbe nicht mehr aus Eisen, sondern aus einer elektro-negativen Substanz, aus oxydirtem Eisen besteht. Diefs ist der einfache Vorgang in einem Elektrolyten, der selbst nicht die Fähigkeit hat, das Eisen anzugreifen, z. B. in alkalischen Laugen oder neutralen Salzen. Sobald aber die Leitungsflüssigkeit eine verdünnte Säure ist, so ist das Eintreten der Passivität vom Eintauchen abhängig. Die positive Elektrode nämlich ist activ, wenn sie zuerst in die Flüssigkeit getaucht und die Kette mit der negativen geschlossen wird. Der Grund hiervon ist wohl der, dafs das Eisen durch die bereits eingetretene chemische Wirkung Wasserstoff an seiner Oberfläche entwickelt hat, also bereits positiv polarisirt ist, wenn die negativ polarisirende Wirkung der Kette beginnt. Es ist zwar bekannt, dafs von zweien homogenen Metallen das zuerst eingetauchte immer positiv wird, diese Wirkung ist aber bei sauren (und zwar verdünnten) ¹⁾ Leitungsflüssigkeiten sehr viel stärker, als bei anderen, so dafs der angegebene Grund, wenn er auch nicht für alle Fälle ausreichend ist, doch in diesem einen nicht ohne Gewicht seyn dürfte. Hr. Martens ²⁾ glaubt, das zuerst eingetauchte Ende werde posi-

1) Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 467.

2) Diese Annalen, Bd. 61, S. 127.

Poggendorff's Annal. Bd. LXVII.

tiver, weil es sich oxydirt. Diefs ist wahrscheinlich nur ein nicht hinreichend genauer Ausdruck, denn einer Oxydation könnte man doch nur das Negativwerden eines Metalles zuschreiben. Um den Einfluß des Eintauchens gänzlich zu eliminiren, tauchte ich beide in Klemmen befestigte Drähte dadurch gleichzeitig ein, daß ich die Flüssigkeit von unten her näherte. Die beiden Drähte befanden sich also unter gleichen Bedingungen, so lange die Kette geöffnet war. Das Schließens derselben geschah mittelst einer, nach dem von Hrn. Poggendorff ¹⁾ angegebenen Princip construirten Wippe, an welcher ich gleichzeitig beobachten konnte, in welchem Sinne der fragliche Eisendraht gegen einen in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Kupferdraht wirke. Die Quecksilbernäpfe 1 und 5 (Fig. 2, Taf. I) waren mit der Platin- und Zinkplatte einer Grove'schen Kette verbunden, zwischen 6 und 10 war ein Galvanometer eingeschaltet. Mit 7 stand ein Kupferdraht, mit 8 und 9 Eisendrähte in Verbindung. Alle drei tauchten in dieselbe Flüssigkeit, nur war die für das Kupfer in einer besonderen Zelle abgesperrt, und wurde nach jedem Versuch erneuert, um das Ueberwandern des Kupfers an das Eisen zu verhindern. In der einen Stellung verband die Wippe den Napf 1 mit 8, 5 mit 9, so daß der Draht *p* passiv wurde, in der zweiten waren *k* und *p* durch das Galvanometer verbunden. Die Passivität trat hierbei nicht gleich im Momente des Schließens ein, sondern erst nachdem der am Eisen durch chemische Wirkung entwickelte Wasserstoff durch den hydro-elektrisch abgeschiedenen Sauerstoff entfernt war, dann aber auch immer gleichmäßig, während in einer alkalischen Lösung momentan die Gasentwicklung aufhörte, und das Eisen negativ gegen Kupfer wurde. In einer Flüssigkeit hingegen, welche das Eisen angreift, ohne es zu oxydiren, oder, wie Hr. Schoenbein sagt: in sauerstofffreien Substanzen, „deren negatives Element große Verwandtschaft zum Eisen hat“, hörte weder die Gasentwicklung auf, noch wurde das Eisen ge-

1) Diese Annalen, Bd. 61, S. 586 ff.

gen Kupfer negativ. Zu diesen gehören Wasserstoffsäuren, Schwefelmetalle etc. Außerdem aber tritt keine Passivität in den Flüssigkeiten ein, welche stark reducirend wirken, z. B., wie Hr. Schoenbein selbst angiebt, in unterschweflichter Säure; eben so ist es mit schweflichter Säure, und, wie ich schon weiter oben nachgewiesen habe, mit einer Lösung von salpetricher Säure. Das Gemeinsame in diesen Versuchen scheint nicht fern zu liegen. Wird ein Eisendraht unter solchen Bedingungen als positive Elektrode einer Kette angewandt, daß er sich oxydiren kann, so wird er passiv, unter allen anderen bleibt er activ.

Ich will an dieser Stelle einige Worte über die von Hrn. Mousson der Passivität untergelegte Hypothese ¹⁾ sagen. Nach derselben soll ein Eisendraht dadurch passiv werden, daß er von einer Schicht salpetriger Säure umgeben ist. Man sieht sogleich, daß diese Hypothese einseitig ist, weil sie nur auf die Entstehungsarten Rücksicht nimmt, bei welchen Salpetersäure angewandt worden ist. Aber auch für diese ist sie unzulässig. Abgesehen von den Gründen, welche Hr. Schoenbein dagegen anführt ²⁾, abgesehen von dem was oben gegen die Wirkung der salpetrigen Säure gesagt ist, müßte immer gerade das Gegentheil von dem eintreten, was Hr. Mousson verlangt. Z. B. bei der Passivität durch Elektrolyse von Salpetersäure. Nach ihm sollte die salpetrige Säure an der positiven Elektrode als elektro-negativer Stoff abgeschieden werden und dieselbe passiv machen. Salpetrige Säure würde allerdings als elektro-negativer Bestandtheil eines Salzes in dieser Weise abgeschieden werden, während die Basis zur negativen Elektrode überginge. Was sollte aber hier dahin gehen, etwa der Sauerstoff? Die Elektrolyse ist aber hier ganz anders zu denken, salpetrige Säure ist kein primärer Jon, sondern entsteht erst da aus der Salpetersäure, wo der Wasserstoff abgeschieden wird, d. h. an der negativen

1) Diese Annalen, Bd. 39, S. 330.

1) Ebendasselbst, S. 342.

Elektrode, ganz so, wie bei Grove's constanter Zink-platinkette. Es müßte also die negative Elektrode passiv werden, nicht die positive.

Zur Wirkung der Säule auf das Eisen sind endlich diejenigen Erscheinungen zu rechnen, bei welchen ein Eisendraht durch Berührung mit einem anderen Körper passiv wird. In schwacher Salpetersäure wird ein Eisendraht passiv, wenn er mit einem, in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Platindraht verbunden wird ¹⁾. Das Eisen ist dann nämlich das positive Element der Eisenplatinkette, folglich entwickelt sich der Sauerstoff an demselben, es oxydirt sich und wird passiv. Dieselbe Wirkung erhält man, wenn man statt des Platins passives Eisen anwendet, das dem Platin in der elektromotorischen Reihe sehr nahe steht. Natürlich braucht nach dieser Erklärung die Berührung beider Drähte keine unmittelbare zu seyn, sondern kann, wie dieß Hr. Schoenbein angiebt, durch Platin oder andere Metalle hergestellt seyn. Eben so ist es gleichgültig, ob die Berührung außerhalb oder noch innerhalb der Flüssigkeit hergestellt ist, daher auch das Anhaften eines beliebig kleinen Stückes Gold, oder das Berühren des Eisens mit einem negativen Metall zur Hervorbringung der Passivität hinreicht, wie Herschel ²⁾ und spätere Beobachter bemerkt haben. Das Schützen des Drahts durch einen Ueberzug von Bleisuperoxyd ³⁾ oder Silbersuperoxyd hat offenbar ganz denselben Grund. Auf diese Art, das Eisen passiv zu machen, und die entgegengesetzten Mittel, das Eisen wieder in seinen activen Zustand zurückzuführen, soll im nächsten Abschnitt weiter eingegangen werden.

Es ist demnach kein Mittel bekannt, durch welches Passivität hervorgebracht werden könnte, ohne daß dabei eine Oxydation des Eisens möglich, ja sogar nothwendig wäre, ein Satz, den ich sogar so aussprechen möchte: *Es ist*

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 395.

2) Ebendasselbst, Bd. 32, S. 211.

3) Ebendasselbst, Bd. 41, S. 45.

kein Mittel bekannt, welches Eisen direct oxydirte, ohne es zugleich passiv zu machen. — Was im Gegentheil das Activwerden des passiven Eisens betrifft, so ist oben, beim Passivmachen durch Eintauchen in oxydirende Flüssigkeiten, erwähnt, daß es durch Entwickeln von Wasserstoff, durch salpetrige Säure etc. eintritt. Dieselben Ursachen machen auch das auf andere Weise passiv gemachte Eisen activ. Am deutlichsten bemerkt man dies wieder in der Wirkung der Kette. Der passive Draht wird augenblicklich activ, sobald man ihn zur negativen Elektrode macht, d. h. Wasserstoff an ihm entwickelt, oder indem man die secundäre Kette in sich schließt, d. h. wiederum Wasserstoff an ihm entwickelt, oder im Allgemeinen: er wird activ, sobald er einer reducirenden Wirkung ausgesetzt ist.

II. Verhalten passiver Eisendrähte gegen einander und gegen andere Metalldrähte.

Die auffallendsten Versuche mit passivem Eisen, welche meist ohne allen Zusammenhang unter einander bekannt geworden sind, beruhen auf verschiedenen Zusammenstellungen zwischen passivem Eisen und anderen Drähten. Der Grundversuch wurde bereits oben erwähnt, daß nämlich ein activer Eisendraht, mit einem in dieselbe Flüssigkeit tauchenden passiven verbunden, ebenfalls passiv wird. Eben dasselbe geschieht in etwas veränderter Gestalt, wenn man mit Hrn. Schoenbein ¹⁾ einen Draht an einem Ende glüht, d. h. passiv macht, ihn dann umbiegt und zuerst das angelaufene, dann das metallische Ende in Salpetersäure taucht. Eine entgegengesetzte Reihenfolge beim Eintauchen würde wieder wie das Eintauchen der Elektroden wirken. Die Länge des Schließungsbogens kommt auch hierbei gar nicht in Betracht, ohne daß man aber, wie gewöhnlich geschieht, sagen dürfte, ein beliebig langer Eisendraht ist seiner ganzen Länge nach passiv, wenn er an einem Ende geglüht worden ist. Hr. Schoenbein hat gefunden ²⁾, daß man

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 395.

2) Ebendasselbst, Bd. 40, S. 193.

auf diese Weise einen Drahtbogen nur dann passiv machen kann, wenn sich die Leitungsflüssigkeit in einem Gefäß befindet, nicht aber, wenn beide Enden in verschiedene, durch einen Heber oder durch Asbestfäden mit einander verbundene Gefäße tauchen. Dieß läßt sich wieder aus der Annahme einer zur Passivität nöthigen Oxydation erklären. Der Leitungswiderstand in der Kette wird nämlich so sehr vergrößert, daß die am Eisen abgeschiedene Sauerstoffmenge nicht hinreicht, den chemisch entwickelten Wasserstoff zu entfernen. Das Passivwerden eines Eisendrahts durch Verbindung mit einem anderen ist es gerade, was Hr. Schoenbein als Hauptbeweis gegen die Faraday'sche Hypothese ansieht ¹⁾. Er hält dafür, daß dieselbe Wirkung, welche den einen Draht passiv macht, den anderen activ machen würde. Das kann auch unter Umständen der Fall seyn, besonders wenn sich die Drähte in einer stark reducirend angreifenden Flüssigkeit befinden. Z. B. Ein Eisendraht ist in verdünnter Schwefelsäure als positive Elektrode passiv geworden, und wird nun mit einem activen Draht berührt, so wird wegen des geringen Leitungswiderstandes, den die zwischen den berührenden Drähten liegende Flüssigkeitsschicht darbietet, die Stromintensität zwischen denselben hinreichend seyn, die Oberfläche des passiven Drahtes zu reduciren. Dadurch tritt ein Moment ein, in welchem beide Drähte in gleichem elektromotorischen Zustande befindlich sind, der Strom hört also zwischen ihnen auf, und beide werden, wie *ein* zusammenhängender Draht, aufs Neue durch die Wirkung der Kette passiv; dieser Versuch löst den gemachten Einwurf sehr einfach; in Salpetersäure passiv gemachtes Eisen läßt ihn natürlich nicht mit gleichem Erfolg wiederholen, weil der Wasserstoff, der zur Reduction der Oxydhaut erforderlich wäre, wie in der constanten Kette von der Salpetersäure absorbirt wird.

Eine bedeutende Rolle spielt offenbar der Strom zwischen activem und passivem Eisen bei allen Phänomenen,

1) Diese Annalen, Bd. 39, S. 350.

welche das verschiedenartige Eintauchen und Herausziehen der Drähte aus einer Flüssigkeit zeigt. Ein in Salpetersäure tauchender passiver Eisendraht wird activ durch starkes Erschüttern ¹⁾. Der Grund hiervon liegt wohl darin, daß durch die Erschütterung die äußeren, activen Eisentheile mit Flüssigkeit benetzt werden, und so eine Kette hergestellt wird, in welcher das passive Eisen als negatives Metall positiv polarisirt wird. Hr. Mousson hat dieß Experiment ähnlich aufgefaßt, aber wieder mit Anwendung der salpetrigen Säure, als der passiv machenden Substanz, während man doch den Versuch mit der positiven Elektrode einer Kette ganz eben so anstellen kann. Wo die Passivität einer nachdrücklicheren Oxydation, z. B. einem Anlaufen, zu danken ist, wird auch die Reduction nicht durch so kurze Wirkungen der Kette möglich gemacht. Offenbar wird man ganz dasselbe von einem passiven, zum Theil in die Säure getaucht gewesenen Draht sagen können, der herausgenommen, und z. B. auf eine Glastafel gelegt wird. Daß keiner der Bestandtheile der atmosphärischen Luft diesen Einfluß hat, ist bereits durch Versuche dargethan; daß aber gerade dieß Benetzen der activen Theile das Erregende ist, sieht man, wenn man einen Eisendraht in seiner ganzen Länge passiv macht und an einem isolirenden Griff heraushebt, oder diejenigen Theile, welche aus der Flüssigkeit herausragen, mit einer isolirenden Schicht überzieht. Einen so behandelten Eisendraht kann man lange an der Luft liegen lassen, ohne eine Veränderung an ihm zu bemerken. Die Mittel, durch welche das Activwerden an der Luft noch unterstützt wird, sollen weiter unten besprochen werden.

Mousson hat versucht, auf ähnliche Gründe das von Hrn Schoenbein ²⁾ mitgetheilte Factum zurückzuführen, daß ein Draht in Salpetersäure besser passiv wird, wenn man ihn öfter wieder herauszieht und wieder eintaucht. Es

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 397.

2) Ebendasselbst, Bd. 38, S. 444.

soll sich das Eisen bei jedesmaligem Ausheben oxydiren, und beim Wiedereintauchen einen Strom veranlassen, welcher dem Eisen salpetrige Säure zuführt. Hiergegen ist das oben Eingewandte zu wiederholen, außerdem aber sieht man nicht, weshalb das Eisen sich beim Ausheben nicht in der Säure selbst oxydiren soll. Die Luft kann doch wohl bei diesen momentanen Veränderungen keinen Einfluß ausüben. Ich glaube vielmehr die ganze Erscheinung so erklären zu müssen, daß, wenn eine Salpetersäure zu verdünnt ist, um Eisen augenblicklich passiv zu machen, es darauf ankommen wird, die geringe Oxydhaut, welche sich gebildet hat, nicht durch die, an der Stelle entstandene, salpetrige Säure wieder zu reduciren. Man hebt deshalb den Draht aus, und bringt ihn in eine, an salpetriger Säure ärmere Salpetersäure. Für diese Erklärung spricht der Umstand, daß nicht das Ausheben, sondern das Verändern des Platzes in der Salpetersäure das Wesentliche ist, wie dies auch Andrews in Bezug auf die Passivität des Wismuths anführt ¹⁾.

Ueber die Ketten, welche aus passivem Eisen und anderen Metallen gebildet werden, läßt sich die allgemeine Regel aufstellen: Ein passiver Eisendraht, der in der Flüssigkeit mit einem negativeren Metall berührt wird, bleibt passiv, alle positiveren, wie Kupfer, Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Blei, welche Herschel ²⁾ nennt, machen ihn activ. Die letzteren können daher actives Eisen nicht passiv machen, denn wird zwischen einem von ihnen, das negativer als Eisen ist, z. B. Kupfer und activem Eisen, eine Kette hergestellt, so wird Eisen oxydirt, und verwandelt sich dadurch in das negativere Metall, erhielte also gleich durch sein Passivwerden die Nothwendigkeit, in den activen Zustand zurückzukehren. Ein einfaches Berühren mit einem Nichterreger der Contactelektricität, z. B. mit Glas, hat, nach Herschel's Beobachtung, gar keine Wirkung,

1) Diese Annalen, Bd. 43, S. 126; aus *Phil. Mag.*, 3 Ser., XII, p. 305.

2) Diese Annalen, Bd. 32, S. 211.

und kann sie auch nicht haben, weil keine Kette, und folglich weder Oxydation noch Reduction des Eisens, hergestellt ist. Ein starkes Reiben mit einer scharfen Kante macht dagegen passives Eisen activ, offenbar aus dem Grunde, weil nur an irgend einer Stelle die Oxydhaut entfernt zu werden braucht, um zwischen dem passiven und dem metallisch gewordenen Eisen eine Kette herzustellen, durch deren Wirkung das passive Eisen reducirt wird. Dieselben Metalle, welche innerhalb der Flüssigkeit durch Berührung das Eisen activ machen, thun es auch bei Drähten, welche aus derselben genommen sind. Herschel hat darüber die Beobachtung gemacht, daß das Activwerden immer von der Berührungsstelle anfangt, und nach beiden Seiten hin fortlaufe. Nach der bisher gemachten Annahme muß dies so seyn, denn wenn sich die Stromintensitäten umgekehrt wie die Widerstände verhalten, so muß die reducirende Wirkung an jeder Stelle des negativen Metalls um so später denselben Grad erreicht haben, je entfernter dieselbe von der Berührungsstelle liegt.

Am deutlichsten geht die Richtigkeit der gegebenen Erklärung aus einem von Herschel, a. a. O., beschriebenen Versuch hervor. Ein Eisendraht wird in der Mitte durch einen Wachtring in zwei Theile getheilt und in Salpetersäure der ganzen Länge nach passiv gemacht. Wird er innerhalb der Säure mit Kupfer oder einem anderen positiven Metalle berührt, so wird er in seiner ganzen Länge activ, hat man ihn aber zuvor herausgenommen, und berührt ihn irgendwo mit Kupfer, so wird nur der auf derselben Seite des Wachsrings liegende Theil activ. Die Erklärung liegt sehr nahe: in der Flüssigkeit ist der ganze Draht mit dem berührenden Kupfer durch einen feuchten Leiter verbunden, so daß er ganz die reducirende Wirkung der Kette erfahren muß; in der Luft sind die, jenseits des Wachses liegenden Eisentheile gar nicht mehr innerhalb des Stromes, weil die benetzenden Flüssigkeiten beider Enden gegen einander isolirt sind; es kann folglich nur das berührte Ende reducirt werden. Wurde der in

gleicher Weise vorgerichtete Draht gebogen, und die eine Hälfte in der Säure gelassen, während die andere ausgehoben war, so wurde diese durch Berühren mit Kupfer activ, die eingetauchte blieb passiv. Wurde nun aber auch der andere Theil eingetaucht, so wurden beide activ. Der Grund davon ist wieder, daß im ersten Falle nur ein Theil, im zweiten beide als Theile der Kette zu betrachten sind.

Die ganze Reihe zum Theil sehr complicirt scheinender Phänomene, welche bei Zusammenstellung von Eisen- und anderen Drähten in getrennten Flüssigkeiten auftreten, folgt ebenfalls aus der Annahme, daß die Passivität eine Wirkung der Oxydation ist. Der Grundversuch hierzu ist der von Schoenbein beschriebene ¹⁾. Nachdem ein Eisendraht mit einem passiven Draht verbunden und beide in getrennte, durch Heber communicirende Gefäße mit Salpetersäure getaucht waren, wurde statt der Heber ein Platindraht in beide Gefäße gebracht. Der Erfolg war wie vorher; der Draht *a* (Fig. 3, Taf. I) blieb ebenfalls activ. Wurde aber der Verbindungsdraht *cd* aus einem positiveren Metall, z. B. Kupfer, gemacht, so trat Passivität ein. Diefes war nicht anders zu erwarten, denn die schwache Eisenkette wird an den negativ-metallischen Elektroden (z. B. aus Platin) eine so starke Polarisirung hervorrufen, daß die Stromintensität zu sehr geschwächt wird, um die Oxydation einzuleiten. Bei Kupferelektroden dagegen wird, bei der geringen Polarisirung, die Intensität sehr bedeutend bleiben. Bei Anwendung einer oxydablen Verbindung ist also eine viel kräftigere Oxydationswirkung am Drahte *a*, als bei negativ-metallischen, so daß das Eisen passiv werden kann.

Hr. Schoenbein bemerkt hierzu, daß es gut wäre die beiden Enden *c* und *d* aus verschiedenen Metallen zu fertigen. Die Wirkung dieser Veränderung ist, so ausgesprochen, nicht klar einzusehen, man muß vielmehr sagen: die Passivität tritt am leichtesten ein, je stärker positiv *c* und je stärker negativ *d* ist, denn dann werden die elektromo-

1) Diese Annalen Bd. 40, S. 193

torischen Kräfte der beiden Ketten sich summiren, und nur um so schnellere Oxydation an *a* hervorrufen. Wurden vier getrennte Gefäße mit Salpetersäure angewandt, von denen das erste und zweite, und das dritte und vierte durch oxydable Bogen, das zweite und dritte durch Platindraht, und das erste und vierte durch Eisendraht verbunden sind, dessen eines eingetauchtes Ende passiv ist, so wird das andere beim Eintauchen nicht passiv. Dieser Versuch ist im Ganzen derselbe, wie der mit zwei Gefäßen und einem Platindraht, denn die Polarisirung stört hier wie dort, ohne daß die elektro-positiven Drähte etwas nützen könnten.

Ist sowohl der Draht *pa*, als *cd* von Eisen, sind die Enden *p* und *d* durch Glühen passiv gemacht, und man taucht *pa*, dann *d* und zuletzt *c* ein, so wird *c* ebenfalls passiv, denn es entsteht eine zusammengesetzte Kette, deren Elemente aus activem und passivem Eisen in gleichem Sinne die Oxydation des activen Eisens begünstigen. Ist das Ende *d* ebenfalls activ, so ist wieder eine durch einen Eisenbogen *cd* geschlossene Kette vorhanden, d. h. eine solche, die sich wie jede andere Kette mit oxydablen Elektroden verhalten wird. Wird umgekehrt zuerst *c*, dann *d* eingetaucht, so hat sich *c* schon mit chemisch entwickeltem Wasserstoff umgeben, also positiv polarisirt, ehe die Kette geschlossen ist, so daß die Abhängigkeit der Passivität von der Folge des Eintauchens hier ganz dieselben Gründe hat, wie in den früher besprochenen Fällen. Bei allen diesen Versuchen wird es natürlich gleichgültig seyn, ob man einen oder eine Reihe von Drahtbögen zur Verbindung der Flüssigkeiten benutzt, und ob dieselben gleichzeitig oder nach einander, aber immer in derselben Ordnung, eingelegt werden.

Hr. Schoenbein hat zu diesen Versuchen selbst eine Erklärung gegeben, bei welcher er hauptsächlich auf die Uebergangswiderstände Rücksicht genommen hat. In dem Falle nämlich, wo *d* passiv war, sollen die Widerstände in den sich kreuzenden Ketten geschwächt werden, und wenn *d* activ ist, soll der Widerstand nicht groß genug

seyen, um den Strom unter die nöthige Stärke zu bringen. Ich muß gestehen, daß mir diese Schlüsse und ihre Grundlagen nicht ganz klar geworden sind, jedenfalls aber gehören sie noch einer Zeit an, in der unsere Kenntnisse von den Widerständen noch weit unklarer waren, als gegenwärtig.

Bei allen vorhergehenden Versuchen war angenommen worden, daß der Eisendraht durch Anlaufen passiv gemacht worden war. Natürlich kann auch eine andere Methode angewandt werden, und Hr. Schoenbein hat dies gethan, indem er das Eisen unten mit einer Hülle von Bleisuperoxyd versah ¹⁾. Nur findet hierbei ein wesentlicher Unterschied in der Dauer der Versuche statt, weil Bleisuperoxyd noch negativer als Platin ist ²⁾. Bildet man also eine Kette aus Platin und Eisen, das mit Bleioxyd überzogen ist, so wird an letzterem durch reducirende Wirkung des Wasserstoffs das Superoxyd aufgelöst, um so schneller, je dünner die Schicht ist. Daß dies wirklich auf Kosten des Stroms geschieht, ist wohl an sich klar; auf die Frage, welche Hr. Schoenbein vorzüglich behandelt, woher dieser Strom entsteht, will ich nicht eingehen; die Annahme indeß, welche Hr. Schoenbein für nöthig hält, daß nämlich, auch wenn der Zersetzungstendenz keine Folge geleistet wird, diese Tendenz doch die reelle Aeußerung einer Kraft ist, und dadurch wirklich einen Strom hervorruft, möchte ich mir etwas gewagt zu nennen erlauben.

Von den vorhergehenden Erscheinungen scheinbar sehr verschieden, in der That aber ihnen ganz analog, ist der von Hrn. Schoenbein angestellte Versuch, bei welchem zwei Ketten mit ihren Elektroden in zwei Gefäße mit Salpetersäure tauchen, in jedes die positive Elektrode der einen, die negative der anderen Kette. Verbindet man beide Gefäße durch einen Eisendraht, dessen zuerst eingetauchtes Ende passiv ist, so wird das andere beim Eintauchen

1) Diese Annalen, Bd. 41, S. 45.

2) Ebendasselbst, Bd. 43, S. 91.

ebenfalls passiv. Ist ein Strom stärker als der andere, so muß das passive Ende mit der positiven Elektrode der stärkeren Kette in ein Gefäß tauchen. Im Fall wo beide Ketten dieselbe Stärke haben, scheinen sie ganz überflüssig zu seyn. Die Polarisationen an den Elektroden kommen ebenfalls nicht in Betracht, da sie sich gegenseitig das Gleichgewicht halten. Es ist also wieder eine Kette von passivem und activem Eisen, die durch einen Drahtbogen, allerdings von etwas complicirter Gestalt, geschlossen wird. Ist aber die eine Kette stärker, so kommt nur die Differenz beider Intensitäten in Betracht, und da muß natürlich das passive Drahtende mit der positiven Elektrode der stärkeren Kette in ein Gefäß tauchen, weil nur unter dieser Bedingung die beiden zusammengesetzten Ketten in gleichem Sinne wirken, und eine Oxydation des Eisens hervorbringen können.

Endlich sey noch eine dieser complicirteren Wirkungen hier erwähnt ¹⁾. Eine passive Eisengabel taucht mit beiden Enden in ein Gefäß mit Salpetersäure und ist außerhalb mit einem in dieselbe Flüssigkeit tauchenden Platindraht verbunden. Man berührt ein Ende des Eisenrahts unter der Flüssigkeit mit einem positiven Metall, so wird jenes activ, nicht aber das zweite Ende. Nimmt man nun den Platindraht fort, so wird auch das zweite Ende activ. Die Erklärung hierfür ist folgende: Jeder der beiden Eisendrähte bildet eine Kette mit Platin, woran dieses das negative Metall ist. Das Eisen wird also oxydirt und passiv. Berührt man einen Draht mit einem positiveren Metall, so wird an ihm Wasserstoff entwickelt, und er reducirt. Gegen den anderen Draht kann diese Wirkung noch nicht so merklich werden, weil die Intensität der Kette zwischen berührtem Eisen und dem berührenden Metall wohl schon merklich ist gegen die Eisenplattinkette, nicht aber die mit dem anderen Eisenende gebildete Kette, deren Widerstand unverhältnißmäßig viel größer ist. Nimmt man aber den Platindraht weg, so macht sich auch am anderen Eisen-

1) Diese Annalen, Bd. 37, S. 398.

ende die reducirende Wirkung der neuen Kette geltend, und es wird ebenfalls activ.

Eine der auffallendsten Passivitätserscheinungen ist die, welche Hr. Schoenbein ¹⁾ mit dem Namen des Pulsirens bezeichnet. Wird ein Eisendraht in starker Salpetersäure passiv gemacht und dann in der Flüssigkeit mit Kupfer berührt, so wird er nicht momentan activ, sondern wechselt in immer kürzeren Intervallen zwischen Activität und Passivität. Hr. Schoenbein, der doch an einer anderen Stelle ²⁾ die ganze Erscheinung der Passivität in eine polar verschiedene Anziehung der Eisen- und Sauerstoffatome setzt, fürchtet doch gerade an dieser Stelle, eine verschiedene Affinität zwischen Eisen und Sauerstoff in verschiedenen Zuständen annehmen zu müssen, um das ganze Phänomen aus der Faraday'schen Hypothese erklären zu können. Dem ist durchaus nicht so. Beim Berühren mit Kupfer wird das passive Eisen als negatives Metall reducirt, also positiver. Sobald beide Metalle in einen gleichen elektromotorischen Zustand gekommen sind, hört jeder Strom zwischen ihnen auf, das Eisen wird also durch die Salpetersäure wieder dieselbe Wirkung erleiden, als ob es allein in dasselbe getaucht würde, also oxydirt werden. Diese abwechselnde Reduction und Oxydation müßte eine fortwährende, d. h., wie Hr. Schoenbein selbst sagt, das Pulsiren isochrom seyn, wenn der Zustand der Säure immer derselbe bliebe. Er bleibt es aber nicht, sondern durch das jedesmalige Activwerden des Drahts wird er mehr und mehr mit salpetriger Säure umgeben; das Activwerden muß also immer rascher eintreten und endlich ununterbrochen fortbestehen, sobald die Säure nicht mehr im Stande ist das Eisen passiv zu machen. Dafs das Passivwerden wirklich eine Folge der Salpetersäurewirkung ist, sieht man daraus, dafs die Pulsationen von Anfang an um so schneller aufeinanderfolgen, je verdünnter die Säure ist, und dafs sie bei einer

1) Diese Annalen, Bd. 38, S. 446.

2) Ebendasselbst, Bd. 44, S. 74.

zu schwachen Säure gar nicht mehr eintreten. Hr. Mousson hat auch diese Erscheinung durch seine Hypothese zu erklären versucht, doch sollte man nach dieser glauben, daß die Intervalle immer größer werden, und die Drähte endlich wieder ganz passiv werden müßten, weil sich ja die Menge der freiwerdenden salpetrigen Säure beständig vermehrt.

In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zeigt ein passiver Draht ganz ähnliche Wechsel, wie sie Keir und Wetzlar, und nach ihnen Fechner ¹⁾ beobachtet haben. Von diesen soll weiter unten die Rede seyn.

III. Fällung der Metalle durch Eisen aus ihren Lösungen.

Das Eisen, und nächst ihm diejenigen Metalle, bei welchen die bisher angeführten Erscheinungen der Passivität beobachtet werden, zeigt bedeutende Anomalien beim Fällen der Metalle aus ihren Lösungen. Der allgemein angenommene Satz: jedes Metall wird durch jedes positivere gefällt, ist nur richtig, sobald gewisse Bedingungen erfüllt sind, die aus dem ganzen Vorgange, den wir bei einer Metallfläche stattfindend denken, abgeleitet werden können. Hat nämlich die Fällung eines Metalles durch ein positiveres einmal begonnen, so ist dadurch eine einfache Kette zwischen dem fallenden und dem gefällten Metall hergestellt. An letzterem, als dem negativen Pole, wird nunmehr die Metallfällung fortgesetzt, während das freigewordene Sauerstoffatom zum esteren geht. Sind nun die Bedingungen, unter welchen ein Metall gefällt werden soll von der Art, daß das gebildete Oxyd in statu nascente aufgelöst wird, so wird die Fällung ihren ungestörten Fortgang haben. Bleibt aber das Oxyd als solches zurück, wenn auch nur theilweise das fallende Metall überkleidend, so sind zwei Fälle möglich. Steht das gebildete Oxyd in der Spannungsreihe dem positiven Pol näher, als das zu fallende Metall, so wird auch jetzt noch die Fällung stattfinden. Ist das Oxyd sehr elektro-negativ, so wird mit dem

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 417.

Beginnen der Fällung sogleich deren Ende gegeben seyn, weil die Oberfläche des fallenden Metalls in keinem elektrischen Gegensatze weiter gegen das zu fallende steht. Diefs auf unser Metall, das Eisen, angewandt:

Wird Eisen in eine Metalllösung gebracht, welche überschüssige Basis enthält, z. B. in eine ammoniakalische Kupferlösung, so wird sich das Eisen mit einer Oxydhaut bekleiden, welche ungelöst bleibt, weil das freiwerdende Säureatom durch Ammoniak gebunden wird. Das Eisen wird folglich passiv werden und die Metallfällung aufhören. Wird das Eisen in eine neutrale Salzlösung gebracht, so wird die Oxydation desselben um so kräftiger seyn, je negativer das zu fallende Metall ist, weil in gleichem Maasse die Intensität des gebildeten Stromes wächst. Silbersalze werden also unter sonst gleichen Umständen stärkere Passivität erzeugen, als Kupfersalze. Von den Silbersalzen erregt, wie schon Keir, und nach ihm Wetzlar gezeigt haben, das salpetersaure die stärkste Passivität. Wegen der großen Löslichkeit dieses Salzes (1 Theil Salz in 1 Theil kalten Wassers) befindet sich die freiwerdende Säure in einem solchen Grade der Concentration, daß sie das gebildete Oxyd nicht zu lösen vermag, und schon selbst Passivität hervorbringen würde. Eine Verdünnung der Lösung reicht daher, nach Fechner's Beobachtung ¹⁾, hin, um die Fällung des Silbers einzuleiten. Das schwefelsaure Silberoxyd dagegen ist sehr schwerlöslich (1 Theil in 88 Theilen kochenden Wassers), so daß die freiwerdende Schwefelsäure sich schon in einem hohen Grade der Verdünnung befindet, und daher reducirend wirkt. Beim schwefelsauren Kupferoxyd findet diese starke Verdünnung nicht statt, denn ein Theil Kupfervitriol löst sich in 4 Theilen kalten Wassers, deshalb kann Eisen in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer, nicht aber von schwefelsaurem Silber passiv werden. In alkoholischen Lösungen bleibt Eisen ebenfalls passiv, weil die auf ihm entstandene Oxydhaut

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 409.

haut in der umgebenden Flüssigkeit unlöslich, oder doch sehr schwerlöslich ist.

Ist durch die plötzliche Wirkung des Eisens auf ein stark negatives Metall, wie das Silber, eine Reduction eingetreten, auf deren Kosten sich das Eisen oxydirt hat, also negativer geworden ist als Silber, so löst sich der entstandene Niederschlag wieder auf. Diese Erscheinung, welche Wetzlar schon bemerkt hat, welche aber Fechner in ausgedehnterem Maasse so beobachtete ¹⁾, dafs ein vier- bis sechsmaliges Umspringen des elektromotorischen Zustandes des Eisenstabes stattfand, ist der oben erwähnten Pulsationserscheinung ganz analog, welche ein Eisenstab in Salpetersäure zeigt. Dafs die abwechselnde Fällung und Lösung des Silbers in der That eine Folge des veränderten elektromotorischen Zustands ist, hat Fechner durch seine schönen Versuche mittelst des Galvanometers nachgewiesen. In allen Fällen, in welchen Eisen die Lösung eines negativen Metalls nicht fällte, hatte sich sein elektromotorischer Zustand so geändert, dafs es den edlen Metallen zur Seite gestellt werden konnte. Der Grund dieser Veränderung ist, nach Fechner's ²⁾ Urtheil, in einer materiellen Oberflächenveränderung zu suchen. Woher diese eintritt, bleibt noch zweifelhaft. Ich glaube durch das Verfolgen der Faraday'schen Annahme auch diesen Zweifel zu beseitigen; durch die Annahme, nach welcher Martens das Eisen wohl in seinem elektromotorischen, nicht aber im materiellen Zustande verändert glaubt ³⁾, sind wir jedenfalls wohl um eine Hypothese, nicht aber um eine Theorie reicher geworden.

Die vorher besprochenen Versuche Schönbein's, bei welchen ein gebogener Eisendraht in zwei getrennte, durch einen anderen Draht oder einen gefüllten Heber verbundene Leitungsflüssigkeiten taucht, lassen sich in Metalllösungen mit ganz entsprechenden Resultaten anstellen ⁴⁾.

1) Lehrbuch des Galvanismus, S. 417.

2) A. a. O. S. 419.

3) Diese Annalen, Bd. 55, S. 437 ff., S. 612 ff.

4) Ebendasselbst, Bd. 41, S. 45.

Poggendorff's Annal. Bd. LXVII.

Weitere Erklärungen für diese Erscheinungen können daher füglich unterbleiben.

Das scheinbare Mitwirken der Luftberührung bei der Metallfällung, welche Fischer beobachtet hat, schreibt er der Wirkung der Salzsäure zu ¹⁾, welche sich an der Berührungsstelle zwischen Luft und Flüssigkeit bildet. In der That liegt wohl die ganze Wirkung in dieser Berührungsstelle. Während nämlich ein ganz in der Flüssigkeit befindlicher Eisenstab durch Oxydation passiv geworden wäre, steht es jetzt durch die, capillar am herausragenden Drahte emporsteigende Flüssigkeitsschicht mit reinem Eisen (dem äußeren Drahtende) in leitender Berührung, so daß zwischen beiden Enden eine Kette geschlossen ist, deren negatives Element in der Flüssigkeit befindlich ist, und folglich das Metall reducirt. Die Reduction beginnt von der Berührungsstelle, denn von hier nimmt der Leitungswiderstand nach den unteren Theilen, wegen der größeren Entfernung, zu. Das Herausragen des Eisendrahts hat daher denselben Erfolg, als ob der eingetauchte Draht in der Flüssigkeit mit einem positiven Metalle berührt würde.

Die eine Frage, welche noch zu beantworten bleibt, ist die: warum zeigt gerade das Eisen die Passivitätserscheinungen in unverhältnißmäßig höherem Grade, als alle übrigen Metalle? Die Beantwortung läßt sich zum Theil durch Versuche geben, welche den von Fechner angestellten entsprechen. Taucht man ein Zink- und ein Silberstäbchen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und verbindet beide durch ein Galvanometer, so ist das Zink activ, zeigt sich aber auch positiv gegen das Silber. Eben so ist ein Zinkstab, der als positive Elektrode in einer alkalischen Lösung gedient hat, und dadurch oxydirt ist, positiv, wenn man ihn mit Kupfer zur hydro-elektrischen Kette verbindet. Der Grund, weshalb das Eisen besonders zur Passivität disponirt ist, liegt daher wohl in dem großen Abstände, der zwischen dem Eisen und seinem Oxyde in der elektri-

1) Diese Annalen, Bd. VI, S. 52.

schen Spannungsreihe stattfindet; und in der That, während Eisen gegen Kupfer positiv ist, verhält sich angelauenes (erhitztes) Eisen gegen angelauenes Kupfer negativ. Man kann also wohl sagen: Ein Metall zeigt die Passivitätserscheinungen um so stärker, je gröfser die elektromotorische Kraft zwischen ihm und seinem Oxyde ist.

V. *Ueber Salpetersäurebildung und Nitrification;*
von C. F. Schoenbein.

Zu den noch sehr unvollkommen begriffenen Thatsachen der Chemie gehört die freiwillige Bildung von Salpetersäure oder von salpetersauren Salzen. Die Einen sagen: es bilde sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger Körper und Anwesenheit einer kräftigen Basis die Salpetersäure in der Weise, dafs der nascirende Stickstoff der in Zersetzung begriffenen Substanzen mit dem Sauerstoff der Luft unter dem Einflufs der prädisponirenden Verwandtschaft der Salzbasis sich chemisch verbinde. Andere behaupten: die fragliche Säure entspringe gänzlich aus den Bestandtheilen der Atmosphäre, und es sey eine Art von Capillarität gewisser poröser Körper, welche die Elemente der Salpetersäure so verdichte, dafs dieselben sich zu Salpetersäure vereinigen, falls sie mit einer kräftigen Salzbasis in Berührung stehen. Noch Andere meinen: dafs auf beiden Wegen die Nitrification zu Stande komme, und die allerneueste Ansicht, glaube ich, ist diejenige, welche die Salpetersäure aus Ammoniak entstehen läfst. Was allein als sicher gelten kann, ist die Thatsache, dafs die freiwillige Salpeterbildung noch durch keine entscheidenden Versuche in das gehörige Licht gestellt worden. Bei dem theoretischen Interesse, welches sich an dieses noch so übel verstandene chemische Phänomen knüpft, mufs es äufserst erwünscht seyn, neue Thatsachen kennen zu lernen, geeignet zu einem richtigen Ver-