

stehenden Erscheinung in der von ihm angenommenen Oxydirbarkeit des Platins und in der schwammförmigen Beschaffenheit, welche die directe Vereinigung des Sauerstoffes mit diesem Metalle begünstigen mußte, zu suchen geneigt seyn. Aus Gründen, die in einer eigenen, bald erscheinenden Abhandlung entwickelt sind, kann ich die directe Oxydirbarkeit des Platins nicht zugeben und deshalb auch die fragliche Erscheinung nicht aus einer Oxydation des positiven Platinschwammes ableiten <sup>1)</sup>.

---

#### IV. *Beobachtungen über einen eigenthümlichen Zustand des Eisens; von C. F. Schönbein.*

---

Es ist in der voranstehenden Abhandlung bemerkt worden, daß das Wasser in der Zersetzungszelle lebhaft elektrolysiert werde, wenn ein leicht oxydirbares Metall dem Strome einer Kette als positive Elektrode diene, daß aber hievon das Eisen, das doch mit einer so bedeutenden Affinität zum Sauerstoffe begabt ist, unter gegebenen Umständen eine auffallende Ausnahme von der Regel mache. Da die Beobachtungen und Versuche, welche ich über das eigenthümliche Verhalten dieses Metalles gemacht habe, einiges wissenschaftliche Interesse gewähren dürften, so will ich es versuchen, dieselben in möglichst gedrängter Kürze zu beschreiben und daraus einige theoretische Folgerungen zu ziehen.

Lüßt man jeden der Zuleitungsdrähte einer kräftigen einfachen Kette in ein mit Quecksilber gefülltes Nüpfchen treten, verbindet man dann das Nüpfchen, in welches der negative Leitungsdraht taucht, durch einen Platinstreifen mit der Flüssigkeit (stark verdünnte Schwefelsäure) der Zersetzungszelle, und taucht man hierauf das

1) Vorgetragen in der naturforschenden Gesellschaft zu Basel am 16. März 1842.

eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes in das positive Quecksilbernäpfchen und dann das andere Ende desselben Drahtes in das gesäuerte Wasser der Zersetzungs- zelle ein, so entwickelt sich an der negativen Platinelektrode kein Wasserstoffgas, findet also unter diesen Umständen die Elektrolyse des Wassers in keinem merklichen Grade statt. Befindet sich die ganze Vorrichtung in dem eben beschriebenen Zustande der Unthätigkeit, so kann derselbe aufgehoben, d. h. eine lebhafte Elektrolyse des Wassers veranlaßt werden:

1) Dadurch, daß man innerhalb der Zersetzungs- flüssigkeit <sup>1)</sup> die negative Platinelektrode einen Augenblick in Berührung setzt mit der positiven Eisenelektrode. Sobald man beide Elektroden von einander entfernt hat, tritt lebhafte Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode ein, die jedoch bald abnimmt und nach einigen Secunden ganz aufhört.

2) Dadurch, daß man auf einige Augenblicke den Kreis der Kette an einem beliebigen Orte und in beliebiger Weise öffnet. Beim Wiederschließen der Kette findet eine lebhafte Gasentbindung an der negativen Elektrode statt, der aber wieder schnell der Zustand der Unthätigkeit folgt.

3) Dadurch, daß man die positive Eisenelektrode innerhalb der Zersetzungsflüssigkeit mit einem oxydirbaren Metalle, z. B. mit Zink, Zinn, Eisen, Kupfer oder selbst mit Silber berührt. Die unter diesen Umständen eintretende Gasentwicklung an der negativen Elektrode dauert aber auch wieder nur einige Secunden.

4) Dadurch, daß man die beiden Quecksilbernäpfchen mittelst eines gut leitenden Kupferdrahtes von etwa drei Zoll Länge und einer halben Linie Dicke auf einige

1) Die Zersetzungsflüssigkeit, deren ich mich bei diesen Versuchen bediente, bestand aus elf Raumtheilen Wassers und einem Raumtheile Schwefelsäure.

nige Augenblicke unter einander verbindet und dann den Kupferdraht wieder entfernt. In Augenblicke, wo letzteres geschieht, tritt eine lebhafte Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode ein, die ebenfalls nur wenige Secunden andauert.

5) Dadurch, daß man den Theil des positiven Eisendrahts, der in die Zersetzungsflüssigkeit eintaucht, lebhaft bewegt, ohne aber hiedurch den Kreis der Kette zu öffnen.

Es verdienen auch noch folgende Thatsachen hier erwähnt zu werden. Wird das Ende eines Eisendrahts, dazu bestimmt, als positive Elektrode in der Zersetzungsflüssigkeit zu dienen, mit irgend einer Säure in Berührung gesetzt, welche auf das Metall chemisch einwirkt, so entbindet sich beim Schließen der Kette Wasserstoffgas an der negativen Elektrode. Dasselbe Resultat wird auch erhalten in dem Fall, wo besagter Eisendraht in die Zersetzungsflüssigkeit eintaucht, bevor die Kette geschlossen ist.

Schließt man letztere z. B. in der Weise, daß zuerst das eine Ende des positiven Eisendrahts in die Zersetzungsflüssigkeit, und hierauf dessen anderes Ende in das positive Quecksilbernäpfchen gebracht wird, so findet im Augenblick des Schließens der Kette eine lebhafte Gasentwicklung an der negativen Elektrode statt, die jedoch, wie in den zuletzt und vorhin angeführten Fällen, bald aufhört.

Ehe wir unsere Bemerkungen über die mitgetheilten Thatsachen machen, wollen wir vorher noch einiger anderen, mit ihnen im Zusammenhange stehender Erscheinungen erwähnen.

Ist der positive Eisendraht in der Zersetzungszone unthätig, das heißt, entwickelt sich an der negativen Elektrode der gleichen Zelle kein Wasserstoffgas, und verbindet man nun die beiden vorhin erwähnten Quecksilbernäpfchen durch einen Kupferdraht von drei Zoll Länge

und einer halben Linie Dicke, so bemerkt man während der Dauer dieser Verbindung an der negativen Elektrode keine merkliche Gasentwicklung. Giebt man aber dem kupfernen Verbindungsdraht eine Länge von sechs Zollen, so macht sich schon eine Gasentwicklung an der negativen Elektrode bemerklich. Ein Fuß langer Draht derselben Art verursacht eine stärkere, ein zwei Fuß langer Draht eine noch lebhaftere Gasentwicklung an der gleichen Elektrode. Indem man den Draht bis zu einer Länge von etwa sechszehn Fußsen verlängert, vermehrt man auch immer mehr die Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode der Zersetzungszelle; überschreitet man diese Länge noch um einige Fuß mehr, so wird dieser Kupferdraht nicht mehr im Stande seyn, unmittelbar in dem Augenblicke, wo derselbe die Näpfchen verbindet, die Wasserstoffgasentbindung an der negativen Elektrode hervorzurufen. Hat aber die Verbindung der Näpfchen durch den zuletzt erwähnten Kupferdraht einige Secunden lang gedauert, so beginnt die Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode, und zwar ist diese Gasentwicklung lebhafter, als diejenige, welche durch kürzere Verbindungsdrähte veranlaßt wird. Es dauert aber eine solche Gasentbindung nur einige Secunden an, und folgt ihr ein Zustand der Ruhe. Nach einiger Zeit beginnt die Gasentwicklung wieder auf's Neue, es folgt derselben ein abermaliger Stillstand der Elektrolyse in der Zersetzungszelle, und so findet längere Zeit hindurch ein Wechsel von elektrolytischer Ruhe und Thätigkeit statt, bis endlich der positive Eisendraht in den Zustand dauernder Unthätigkeit zurückfällt.

Verbindet ein Kupferdraht von 40 Fuß Länge und einer halben Linie Dicke die beiden Näpfchen, so übt derselbe keinen merklichen Einfluß auf den Zustand der Elektroden aus; öffnet man aber die Kette, während besagter Draht die Näpfchen verbindet, so dauert die Gasentwicklung an der negativen Elektrode nach Wieder-

schließung der Kette etwas länger an, als dieß geschehen würde, wenn die Näpfchen gar nicht leitend verbunden wären.

Ist der die Näpfchen verbindende Kupferdraht mehrere hundert Fuß lang und von vorhin genannter Dicke, so treten alle Erscheinungen gerade so ein, als ständen die Näpfchen außer aller leitenden Verbindung.

Sind die Näpfchen durch einen Kupferdraht verbunden, dessen Dicke eine halbe Linie beträgt, und dessen Länge so ist, daß sie eine stetige Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode gestattet, beträgt also die Drahtlänge zwischen einem halben und sechszehn Fuß, so tritt in dem Augenblicke, wo ein solcher Draht aus den Näpfchen entfernt wird, eine Gasentbindung an der negativen Elektrode ein, welche viel lebhafter ist als diejenige, die stattfindet, während der besagte Draht die Näpfchen verbindet. Es dauert aber diese lebhaftere Gasentwicklung nur kurze Zeit an, und schon nach einigen Secunden tritt ein Zustand von Unthätigkeit in der Zersetzungszelle ein.

Wendet man zur Verbindung der Näpfchen Kupferdrähte an, welche dicker als eine halbe Linie sind, so müssen dieselben, um mit ihnen all die vorhin erwähnten Erscheinungen zu veranlassen, länger seyn, als die dünneren Drähte. Dient zur Verbindung der Näpfchen ein anderer als Kupferdraht, so lehrt die Erfahrung, daß der Erfolg in der Zersetzungszelle im Allgemeinen nach dem Leitungsvermögen des angewendeten Metalls sich richtet. Wendet man z. B. Platindraht zu dem genannten Zwecke an, und ist derselbe eine halbe Linie dick, so muß er gegen acht Mal kürzer seyn als der Kupferdraht, um Resultate zu erhalten, gleich denen, welche der Kupferdraht liefert.

Eisendrähte müssen etwas länger als Platindrähte, Messingdrähte länger als Eisendrähte, Golddrähte länger als Messingdrähte seyn, falls alle Drähte die gleiche Dicke

haben und die gleiche Wirkung in der Zersetzungszelle hervorbringen sollen.

Werden Drähte von demselben Metall, aber verschiedener Dicke, zur Verbindung der Näpfchen angewendet, und will man das gleiche Resultat in der Zersetzungszelle erhalten, so ist nothwendig, daß der dickere Draht in eben demselben Verhältniß länger sey als der dünnere, in welchem der Querschnitt des ersteren Drahtes größer ist als der Querschnitt des zweiten. Ich muß indessen bemerken, daß ich die unter den erwähnten Umständen sich zeigenden numerischen Verhältnisse noch nicht genauer ausgemittelt habe. So viel ist aber durch vielfältige Versuche von mir außer Zweifel gestellt worden, daß die Größe des Leitungswiderstandes, welchen der die Näpfchen verbindende Metalldraht ausübt, einen entscheidenden Einfluß auf die Vorgänge in der Zersetzungszelle, d. h. auf die Thätigkeit der Elektroden, ausübt.

Es ist gleich im Anfange dieser Abhandlung bemerkt worden, daß so gut als gar keine Elektrolyse in der Zersetzungszelle stattfindet, wenn das Eisen als positive Elektrode auf eine bestimmte Weise in die verdünnte Schwefelsäure eingeführt, das heißt: wenn mit diesem Eisen die Kette geschlossen wird. Setzt man aber die besagten Näpfchen in leitende Verbindung durch einen Kupferdraht, z. B. von 5 Fuß Länge und einer halben Linie Dicke; verbindet man dann das Näpfchen, in welches der negative Zuleitungsdraht der Kette ausmündet, mit der verdünnten Schwefelsäure der Zersetzungszelle durch einen Platindraht; taucht hierauf das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes in das positive Quecksilbernäpfchen, und dann das andere Ende des gleichen Eisendrahtes in die Zersetzungsflüssigkeit ein: so beginnt unter diesen Umständen sofort die Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode, und dauert dieselbe so lange fort, als an der ganzen Vorrichtung nichts geän-

dert wird. Das gleiche Resultat erhält man immer in dem Falle, wo die beiden Näpfchen durch einen Metalldraht verbunden sind, der das Vermögen besitzt, die in die Zersetzungsflüssigkeit eintauchenden Elektroden aus dem Zustande der Unthätigkeit in den Zustand dauernder Thätigkeit überzuführen.

Wird in die Zersetzungszone Salzsäure, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure, oder die Lösung von Kochsalz, Bromkalium, Jodkalium oder von irgend einem Haloïdsalze gebracht, so treten die vorhin beschriebenen eigenthümlichen Erscheinungen nicht ein, wenigstens nicht in einem wahrnehmbaren Grade. Dagegen verhält sich das Eisen in verdünnter Salpetersäure und Phosphorsäure im Allgemeinen so, wie in der wässrigen Schwefelsäure; es kommen jedoch bei Anwendung der ersteren Säure einige Eigenthümlichkeiten vor, die ich bei einer andern Gelegenheit besprechen werde.

Werden bei den vorhin beschriebenen Versuchen als positive Elektrode andere Metalle als das Eisen in Anwendung gebracht, so zeigt, nach meinen bisherigen Erfahrungen, nur das Kupfer einige Analogie mit jenem Metalle. Hiemit soll jedoch nicht gesagt seyn, daß außer dem Kupfer es kein anderes Metall gebe, das die Eigenthümlichkeit des Eisens besitzt. Es ist sogar wahrscheinlich, daß in einem gewissen Grade alle oxydirbaren Metalle in dem Eisen ähnliches Verhalten zeigen, dasselbe aber in Folge des Stattfindens anderweitiger Thätigkeiten für uns noch verdeckt sey.

Was nun das Kupfer betrifft, das als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure functionirt, so haben meine Versuche gezeigt, daß die Wasserstoffgasentwicklung, die an der negativen Elektrode stattfindet, nach Schließung der Kette einige Minuten lang mit ziemlicher Lebhaftigkeit andauert. Nach Verfluß dieser Zeit tritt eine merkliche Verlangsamung der Elektrolyse ein, und wird diese endlich so unbedeutend, daß an der negati-

ven Elektrode nur noch wenige Gasblasen erscheinen. Ist nun dieser Zustand relativer Unthätigkeit in der Zersetzungszelle eingetreten, so kann durch Anwendung der weiter oben für das Eisen angegebenen Mittel die beinahe gänzlich gehemmte Wasserelektrolyse wieder bis zur anfänglichen Lebhaftigkeit gesteigert werden. Oeffnet man also auf irgend eine Weise für einige Augenblicke die Kette, so tritt beim Wiederschließen derselben an der negativen Elektrode eine Gasentwicklung ein, die so lebhaft ist, als sie es im Anfange des Versuches war. Dasselbe Resultat wird auch erhalten dadurch, daß man die beiden Näpfchen mittelst eines kurzen Kupferdrahts einige Augenblicke lang in Verbindung bringt. Bei der Entfernung dieses Drahtes aus den Näpfchen tritt an der negativen Elektrode eine sehr lebhafte Entbindung von Wasserstoffgas ein, die sich natürlich auch bald wieder mäßigt. Eben so wird die gehemmte Elektrolyse des Wassers wieder gesteigert und stetig erhalten, wenn man die Näpfchen durch einen Metalldraht von geeigneter Länge und Dicke mit einander verbindet, z. B. durch einen Kupferdraht von sechs Fufs Länge und einer halben Linie Dicke.

Das Kupfer unterscheidet sich somit wesentlich nur dadurch vom Eisen, daß jenes Metall als positive Elektrode etwas schwieriger als dieses in den Zustand der Unthätigkeit tritt, daß es also nicht, wie das Eisen, in dem Augenblick, wo es als positive Elektrode in die Zersetzungsflüssigkeit eintaucht, die Elektrolyse des Wassers hemmt. Dieses abweichende Verhalten ist aber offenbar nur ein Unterschied dem Grade und nicht der Art nach.

Nach Darlegung dieser nicht ganz uninteressanten Thatsachen wird es wohl am Orte seyn, dieselben einer theoretischen Erörterung zu unterwerfen und einige Schlüsse aus ihnen zu ziehen, und indem wir dies thun, werden wir immer das Eisen im Sinne haben.

Ich habe schon vor mehreren Jahren die Beobach-



tung gemacht, daß das Eisen den Sauerstoff frei an sich auftreten läßt, wenn dasselbe als der positive Pol einer Säule in mit Wasser verdünnte Sauerstoffsäuren eingeführt und hiedurch der Volta'sche Kreis geschlossen wird. Ich habe mit andern Worten dargethan, daß unter den erwähnten Umständen das Eisen seine Affinität gegen den Sauerstoff ganz oder zum größeren Theil zu verlieren scheint, und vorübergehend die Eigenschaften eines edlen Metalles erlangt. Es ist von mir gleichfalls gezeigt worden, daß bei Anwendung einer etwas kräftigen Säule die Sauerstoffentwicklung am positiven Eisenpole selbst dann eintritt, wenn letzterer von der negativen Elektrode in die saure Flüssigkeit der Zersetzungszelle eingeführt wird. Ueberdies machte ich damals schon die Beobachtung, daß der Zustand der chemischen Unthätigkeit, in welchem sich die positive Eisenelektrode befindet, aufgehoben werden kann, 1) durch eine augenblickliche Berührung der Elektroden innerhalb der Zersetzungszelle, 2) durch Berührung der unthätigen Eisenelektrode mit einem oxydirbaren Metall innerhalb der Zersetzungsflüssigkeit, 3) durch Oeffnen des Volta'schen Kreises u. s. w. Diese und noch andere zu seiner Zeit von mir veröffentlichten Thatsachen stehen offenbar in einem genauen Zusammenhange mit den Phänomenen, die den Gegenstand dieser Abhandlung bilden. Beide Reihen von Thatsachen gehören in die Klasse der Passivitätserscheinungen.

Es ist oben gesagt worden, daß an der negativen Elektrode keine merkliche Gasentwicklung stattfindet, falls die Kette mit dem Eisen als positive Elektrode geschlossen werde. Dieses auffallende Verhalten hat ohne Zweifel seinen Grund zunächst in dem Umstande, daß das Eisen, obwohl an und für sich ein sehr oxydirbares Metall, unter den angegebenen Verhältnissen in den passiven Zustand tritt, das heißt, gegen den Sauerstoff, den der Strom an dem Metalle auszuscheiden sich bestrebt,

seine Affinität verliert. Nach den Angaben, die in der vorhergehenden Abhandlung gemacht wurden, fällt aber der Strom einer Kette immer so schwach aus, daß derselbe das Wasser nicht mehr in merklicher Menge elektrolysiert, falls nämlich die angewendeten Elektroden keine bedeutende chemische Anziehungskraft ausüben gegen die Bestandtheile der elektrolytischen Zersetzungsflüssigkeit. Daß es die besagte Veränderung des chemischen Zustandes, d. h. die Passivität des Eisens ist, welche die Elektrolyse des Wassers in dem vorliegenden Falle verhindert, erhellt übrigens schon aus dem einfachen Umstande, daß dasselbe negative Resultat erhalten wird, wenn man anstatt Eisen das Gold oder das Platin als positive Elektrode anwendet, und umgekehrt eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode stattfindet, wenn ein leicht oxydirbares Metall als positive Elektrode functionirt. Zu einer gleichen Folgerung führt auch die Thatsache, daß die Elektrolyse in dem Augenblicke beginnt, wo die passive Eisenelektrode in Berührung gesetzt wird mit einem Metalle, das die Passivität des Eisens aufzuheben vermag, z. B. also in Berührung gebracht wird mit Zink, Kupfer oder gewöhnlichem Eisen. Es zeigt sich überhaupt, daß jedes Mittel, welches die Oxydirbarkeit im passiven Eisen wieder hervorruft, auch die unterbrochene Elektrolyse des Wassers in der Zersetzungszone wieder einleitet oder die Stärke des Stromes der Kette steigert.

Ich will mich hier über die Ursache der chemischen Unthätigkeit des Eisens, welche unter den oben erwähnten Umständen eintritt, noch nicht näher aussprechen; so viel scheint jedoch aus den vorliegenden Thatsachen zu erhellen, daß die Erregung dieses außerordentlichen Zustandes, wie auch die Fortdauer desselben durch irgend eine elektrische Thätigkeit vermittelt wird. Denn functionirt das Eisen nicht als die positive Elektrode in der verdünnten Schwefelsäure, so wird die Passivität im

Metalle gar nicht hervorgerufen, auch hört der chemisch-unthätige Zustand des Eisens auf, sobald das Metall nicht mehr die Rolle der positiven Elektrode spielt, oder, um mich noch vorsichtiger auszudrücken, sobald das Metall sich nicht mehr unter Umständen befindet, unter welchen es die Rolle der positiven Elektrode spielen konnte.

Man dürfte vielleicht geneigt seyn, die Passivität des Eisens als die Wirkung eines wirklichen Stromes zu betrachten, und ist berechtigt anzunehmen, daß die verdünnte Schwefelsäure, wenn in Berührung mit passivem Eisen stehend, fortwährend sich bestrebt, die unter dem Einflusse einer elektrischen Thätigkeit hervorgerufene Passivität dieses Metalls aufzuheben.

Indem wir von diesen Voraussetzungen ausgehen, erklärt sich zunächst die Thatsache, daß durch Oeffnen und Wiederschließen der Kette die in der Zersetzungs- zelle unterbrochene Wasserelektrolyse wieder eingeleitet wird. Während des Geöffnetseyns der Kette verliert nämlich die positive Eisenelektrode ihre Passivität in Folge der vorhin bezeichneten Einwirkung der in der Zersetzungs- zelle vorhandenen verdünnten Schwefelsäure. Wird nun die Kette geschlossen, so befindet sich in dem Augenblicke, wo dieß geschieht, die positive Eisenelektrode im normalen, d. h. im oxydirbaren Zustande; der Sauerstoff, den der Strom der Kette an diesem Eisen auszuscheiden strebt, kann sich daher mit letzterem verbinden. Es wird, indem dieß stattfindet, gemäß den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Thatsachen, der Strom der Kette vermehrt, hiedurch aber auch die Elektrolyse des Wassers befördert. Betrachten wir die Passivität des Eisens als eine Stromwirkung, so folgt aus dieser Ansicht, daß der nämliche Strom, der eine leb- hafte Elektrolyse des Wassers verursacht, auch streben muß, die chemisch-thätig gewordene Eisenelektrode wieder in den passiven Zustand zu versetzen. Und ist die von besagtem Strom auf das Eisen ausgeübte passivirende

Wirkung gröfser, als die der Passivirung dieses Metalls entgegenwirkende Thätigkeit der Zersetzungsflüssigkeit, so muß unter solchen Umständen nothwendig die Passivität des Eisens wieder eintreten, und mit dem Eintritt dieses außerordentlichen Zustandes auch der Strom der Kette und mithin die Lebhaftigkeit der Elektrolyse sehr bedeutend vermindert werden.

Nach den gemachten Bemerkungen begreift sich auch sehr leicht die Wirkung, welche ein sehr kurzer, d. h. ein wenig Widerstand leistender Draht ausübt, wenn man mit demselben erst die Quecksilbernäpfchen in leitende Verbindung setzt und dann diese Verbindung wieder aufhebt. So lange besagter Draht die Näpfchen vereinigt, geht durch ihn vorzugsweise der Strom der Kette, und nur ein sehr geringer Theil durch die Elektroden und die Zersetzungsflüssigkeit. Die positive Eisenelektrode befindet sich somit ungefähr in demselben Zustande, in welchem sie während des Geöffnetseyns der Kette ist. Die der Passivität des Eisens entgegenwirkende Thätigkeit der Zersetzungsflüssigkeit wird deßwegen bald die passivirende Wirkung des schwachen Stroms überwiegen und das Metall schnell in den chemisch-thätigen Zustand zurückführen. Ist dieser Zustand eingetreten und nimmt man den Verbindungsdraht aus den Näpfchen weg, so muß nun ein Strom durch die Kette gehen, von gröfserer Stärke als sie der Strom hatte, welcher dieselbe Kette durchkreiste, bevor man die Näpfchen durch den erwähnten Draht verbunden hatte. Aber eben diese gröfsere Stromstärke muß nun, wie in dem früher angeführten Falle, das Eisen wieder chemisch-unthätig machen; die hervorgerufene Passivität hat Schwächung des Stroms der Kette, also auch Schwächung der Wasserelektrolyse in der Zersetzungszone zur Folge.

Verlängert man den Draht, welcher die Quecksilbernäpfchen zu verbinden hat, so vermehrt man hiedurch dessen Leitungswiderstand, und es geht durch einen sol-

chen Draht eine Strommenge, die kleiner ist, als diejenige, welche durch einen kürzeren Draht ginge. Der Strom, der bei Anwendung eines längeren Verbindungsdrahtes durch die Zersetzungsflüssigkeit geht, wird also größer seyn als der Strom, welcher dieselbe Flüssigkeit durchläuft, in dem Falle, wo ein kürzerer Draht die Näpfchen verbindet.

Wird nun durch den Draht, welcher die Näpfchen in leitende Verbindung setzt, der durch die Zersetzungs- zelle gehende Strom bis zu dem Grade geschwächt, daß dessen passivirende Wirkung auf das Eisen nicht größer ist, als die entgegengesetzte Wirkung, welche die Zersetzungsflüssigkeit auf das gleiche Metall anstößt, so muß, bei der Abhängigkeit, in der die Stärke des durch die Zersetzungsflüssigkeit gehenden Stromes von der Oxydirbarkeit der positiven Elektrode steht, unter den so eben angegebenen Umständen die positive Eisenelektrode denjenigen Grad von Oxydirbarkeit erhalten und behalten, welcher nothwendig ist, damit die Elektrolyse in der Zersetzungs- zelle mit gleichbleibender Lebhaftigkeit stattfinde.

Folgende Bemerkungen dienen vielleicht dazu, das eben Gesagte noch klarer zu machen. Unmittelbar vor dem Augenblicke, wo die Näpfchen durch den besagten längeren Draht vereinigt werden, besitzt die positive Eisenelektrode einen solchen Grad von Passivität, daß letztere den Strom der Kette bis zur Unmerklichkeit schwächt, das heißt, die Elektrolyse in der Zersetzungs- zelle so gut als gänzlich verhindert.

Ist die fragliche Verbindung zwischen den Näpfchen hergestellt, so wird der Einfluß, den die Kette auf die positive Eisenelektrode ausübt, in eben dem Grade geschwächt, in welchem der Verbindungsdraht der Näpfchen gut leitet. Es muß daher der Grad der Passivität der positiven Elektrode in Folge der fortdauernden Einwirkung der Zersetzungsflüssigkeit auf das Eisen sofort sich vermindern, oder die Oxydirbarkeit des Metalls sich stei-

geru; es muß daher auch der Strom, der jetzt durch die Zersetzungszelle geht, größer seyn als der Strom, der durch dieselbe Zeile ging unmittelbar vor dem Moment, wo beide Näpfchen durch den längeren Draht verbunden wurden, und es muß die Stärke jenes Stromes so lange wachsen, bis seine passivirende Rückwirkung auf das Eisen gerade so groß geworden ist als der entgegengesetzte Einfluß, den die Zersetzungsflüssigkeit auf das gleiche Metall ausübt. Ist dieser Zustand der Gleichheit der entgegengesetzten Wirkungen von Strom und Säure eingetreten, so findet eine gleichförmige Elektrolyse des Wassers statt, oder es wird die Stärke des Stroms, der durch die Zersetzungsflüssigkeit geht, merklich constant seyn.

Findet ein solcher Zustand statt, und setzt man nun die Näpfchen außer Verbindung, so tritt, obigen Angaben zufolge, in dem Augenblick, wo dieses geschieht, eine lebhaftere Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode ein, als die Gasentwicklung war, welche stattfand, so lange die Näpfchen durch den längeren Draht mit einander communicirten. Es fällt aber auch die positive Eisenelektrode sofort wieder in den Zustand chemischer Unthätigkeit zurück, und wird die Elektrolyse des Wassers bis zum Grade der Unmerklichkeit vermindert.

Diese Thatsache erklärt sich leicht aus den bereits gemachten Bemerkungen. In dem Augenblick, wo der Draht aus den Näpfchen entfernt wird, muß aus leicht einsehbaren Gründen durch die Zersetzungszelle ein Strom gehen, stärker als derjenige, welcher unmittelbar vorher durch dieselbe (Zelle) gegangen: hiedurch wird aber das vorhin bestandene Gleichgewicht zwischen der passivirenden Wirkung des Stroms und der depassivirenden Wirkung der Zersetzungsflüssigkeit auf die positive Eisenelektrode gestört, und zwar zu Gunsten der ersteren Wirkung, was das Hervorrufen der Passivität des Eisens zur Folge haben muß.

Unschwer wird es nun auch seyn, die Wirkung zu begreifen, ausgeübt von einem Verbindungsdrahte, dessen Länge etwas beträchtlicher ist als die Länge des Drahtes, von dem so eben die Rede war. Bei Anwendung eines solchen längeren Drahtes tritt, obigen Angaben zufolge, die interessante Erscheinung ein, daß während der Dauer der Verbindung dieses Drahtes mit den Näpfchen in gewissen Zeitintervallen eine lebhafte Gasentwicklung an der negativen Elektrode mit einem Stillstande der Elektrolyse in der Zersetzungszone abwechselt.

Der in Rede stehende längere Draht schwächt nothwendig den Einfluß, welchen die Kette auf die positive Elektrode ausübt, in einem stärkeren Grade als dieß ein sonst gleicher, aber kürzerer Draht thut; die Passivität der positiven Elektrode muß daher bei Anwendung des längeren Drahtes rascher und stärker vermindert werden, als sie (die Passivität) es durch einen kürzeren Verbindungsdraht wird. Unter solchen Umständen steigert man daher die Oxydirbarkeit des Eisens zu einem höheren Grade als dieß bei Anwendung eines kürzeren Drahtes möglich ist. Dieser höhere Grad der Oxydirbarkeit des Metalles hat aber zur nothwendigen Folge, daß ein Strom durch die Zersetzungszone geht, der stärker ist als derjenige Strom, welchen man bei einem schwächeren Grade der Oxydirbarkeit des Eisens erhält. Dieser stärkere Strom muß aber die positive Elektrode zur chemischen Unthätigkeit bestimmen und die Unterbrechung der Elektrolyse zur endlichen Wirkung haben. Ist in der Zersetzungszone dieser Zustand der Ruhe eingetreten, so wird der Einfluß, den die Zersetzungsflüssigkeit auf die positive Elektrode daselbst ausübt, wieder größer seyn als derjenige, den die Kette auf diese Elektrode äußert; die Oxydirbarkeit des Eisens wird sich daher abermals bis zu dem Grade vermehren, bei welchem ein starker Strom durch die Zersetzungszone gehen kann. Kurz nach dem Eintritt dieses Stromes wird die Passivität des ge-

nannten Metalls auf's Neue hervorgerufen, in Folge hiervon die Entwicklung des Wasserstoffgases an der negativen Elektrode abermals unterbrochen; es wird die Passivität der positiven Elektrode nach einiger Zeit wieder aufgehoben, und so wechseln diese entgegengesetzten Zustände längere Zeit hindurch mit einander ab, bis endlich der Zustand der Ruhe ein dauernder wird.

Wüßte man nun fortwährend die Bedingungen genau zu erfüllen, unter welchen die Wirkung des Verbindungsdrahtes zu der Wirkung der Zersetzungslüssigkeit auf die positive Eisenelektrode in einem bestimmten Verhältnisse stände, so könnte man den activen und positiven Zustand dieser Elektrode, oder, was dasselbe ist, die elektrolysirende Thätigkeit und Ruhe in der Zersetzungszelle auf die regelmässigste Weise mit einander abwechseln lassen. Es machen sich aber uns noch unbekannte Einflüsse geltend, welche dahin gehen, nach einiger Zeit diesen Wechsel von entgegengesetzten Zuständen aufzuheben und die positive Elektrode in dauernde Unthätigkeit zu versetzen.

Die Thatsache endlich, daß ein sehr langer Verbindungsdraht keine merkliche Wirkung auf die Vorgänge ausübt, die in der Zersetzungszelle stattfinden, bedarf nach den vorausgegangenen Erörterungen kaum einer weiteren Erklärung. In dem fraglichen Falle nämlich wird der Einfluß der Kette auf die positive Eisenelektrode verhältnißmässig nur wenig vermindert, d. h. die Gröfse des Uebergewichts dieses Einflusses über den Einfluß, den die Zersetzungslüssigkeit auf das Eisen ausübt, wenn auch etwas verkleinert, doch nicht aufgehoben. Es muß somit unter diesen Umständen die Passivität der positiven Elektrode fortbestehen, wie dies geschieht, wenn der lange Draht die Quecksilbernäpfchen gar nicht verbindet. Oeffnet man die Kette, während die Näpfchen durch den besagten Draht verbunden sind, und schließt man dieselbe nach einigen Augenblicken



wieder, so muß die Gasentwicklung an der negativen Elektrode oder die Oxydirbarkeit der positiven Elektrode etwas länger dauern, als dies in dem Falle geschieht, wo von dem Verbindungsdraht gar kein Gebrauch gemacht wird. Denn in ersterem Falle muß der beim Schließen der Kette durch die Zersetzungsflüssigkeit gehende Strom schwächer seyn als es der Strom ist, der im zweiten Fall durch dieselbe Flüssigkeit geht. Jener schwächere Strom wird daher auch längere Zeit bedürfen, um die positive Elektrode wieder passiv zu machen, als die Zeit nothwendig ist für den stärkeren Strom, um die gleiche Wirkung hervorzubringen.

Es bleibt mir noch übrig, eine Thatsache in nähere Erörterung zu ziehen, welche, nach meinem Dafürhalten, ein nicht kleines theoretisches Interesse besitzt und zu einer ziemlich wichtigen Folgerung führt. Es ist weiter oben erwähnt worden, daß keine merkliche Entwicklung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode stattfindet, falls man gewöhnliches Eisen zur positiven Elektrode macht und mit demselben die Kette schließt. Die unter diesen Umständen in der Zersetzungszone stattfindende Elektrolyse ist beinahe eben so unmerklich als sie es seyn würde, wenn Platin oder Gold als positive Elektrode functionirte. Wie bereits bemerkt worden, tritt das Eisen unter den angegebenen Umständen in den chemisch-unthätigen Zustand, wird passiv in dem Augenblick, wo es in die verdünnte Schwefelsäure taucht, und es liegt, wie wir gesehen haben, eben in diesem eigenthümlichen Zustand des genannten Metalls der nächste Grund, weshalb kein Strom durch die Kette kreist, hinreichend stark, um selbst im Augenblick des Schließens derselben eine wahrnehmbare Wasserelektrolyse zu verursachen. So lange nun die positive Eisenelektrode unter dem ganzen Einflusse der Kette steht, so lange dauert auch die Passivität des Eisens fort, und eben so lange tritt keine merkliche Elektrolyse in der Zersetzungszone ein. Ver-

bindet man aber die Zuleitungsdrähte der Kette, oder, was dasselbe ist, die so oft erwähnten Quecksilbernäpfchen durch einen gehörig langen Draht, so tritt eine wahrnehmbare und ziemlich stetig bleibende Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode ein, es wird das positive Eisen oxydirbarer und geht somit ein Strom durch die Zersetzungszelle, stärker als derjenige, welcher die gleiche Zelle durchlief, während die Näpfchen außer Verbindung standen. Wenn nun bisher die Passivität als die Wirkung eines Stromes betrachtet wurde, so scheint mir aus den so eben besprochenen Thatsachen hervorzugehen, daß eine solche Ansicht nicht zulässig ist, und die chemische Unthätigkeit der positiven Eisenelektrode einer andern Ursache als einem wirklichen Strome von bestimmter Intensität zugeschrieben werden muß; denn sonst wäre es unmöglich die paradoxe Folgerung zu vermeiden, daß ein schwächerer Strom eine größere Wirkung verursachte als dieß ein stärkerer zu thun vermöchte. Wäre nämlich die fragliche Passivität wirklich der Effect eines Stromes, dessen Intensität nicht unterhalb eines gewissen Grades fallen dürfte, und würde die Stetigkeit dieser Passivität abhängig seyn von der Fortdauer eines Stromes von der eben erwähnten Beschaffenheit, so ist klar, daß unter den angegebenen Umständen die positive Eisenelektrode weder in den passiven Zustand treten, noch einmal denselben besitzend, darin zu verharren vermöchte. Eine weiter oben angeführte Thatsache stellt die Richtigkeit dieser Folgerung außer allen Zweifel. Sind nämlich die Quecksilbernäpfchen durch einen Kupferdraht, z. B. von sechs Fuß Länge und einer halben Linie Dicke, verbunden, und geht vom negativen Näpfchen aus ein Platindraht in die Zersetzungsflüssigkeit, so wird ein Eisendraht, dessen eines Ende man erst in das positive Näpfchen, und dessen anderes Ende man hierauf in die erwähnte Flüssigkeit taucht, nicht passiv; es findet unter diesen Umständen eine merkliche

Was-

Wasserstoffgasentwicklung an d negativen Platinelektrode statt, und geht durch die Zersetzungszone ein Strom stärker als derjenige, welcher letztere durchläuft, im Falle die Näpfchen unverbunden sind.

Wenn es nun aus thatsächlichen Gründen kaum mehr bezweifelt werden dürfte, daß die nächste Ursache der Erregung und der Erhaltung der Passivität des Eisens nicht in einer wirklichen Volta'schen Strömung liegt, so fragt es sich, worin dann jene Ursache zu suchen sey?

Bei dem jetzigen Zustande unseres Wissens ist es vielleicht noch nicht möglich eine genügende Antwort auf die gestellten Fragen zu geben, indess scheinen mir doch die bisher besprochenen Thatsachen einigen Aufschluß über den in Rede stehenden Gegenstand zu geben.

Die elektromotorische Beschaffenheit der Kette, mit der meine Versuche angestellt wurden, war so, daß sie einen äußerst bedeutenden Strom in Circulation setzte, sobald das Metallpaar durch ein Medium verbunden wurde, das verhältnißmäßig einen nur geringen Leitungswiderstand darbot. Wurden die Metalle der fraglichen Kette z. B. durch einen mehrere Zoll langen und eine halbe Linie dicken Platindraht verbunden, so gerieth dieser beinahe augenblicklich in lebhaftes Glühen. Bewerkstelligte ich die Schließung der Kette durch die Spirale eines Elektromagneten, so wurde der Anker des letzteren durch eine Belastung von drei Centnern noch nicht abgerissen u. s. w.

Beindet sich nun zwischen den Elektroden einer so beschaffenen Kette selbst nur die allerdünnste Schicht von wässriger Schwefelsäure, so wird hierdurch ein so großer Widerstand veranlaßt, daß trotz des großen elektromotorischen Vermögens der Kette nur ein äußerst schwacher Strom zur Circulation gelangen kann. Wie schwach nun aber auch der unter solchen Umständen eintretende Strom seyn mag, so besteht doch fortwährend an den Elektroden der Kette die Tendenz, einen

starken Strom durch die Zersetzungszelle zu schicken; denn die Stärke des Stromes vermehrt sich, sobald der zwischen den Elektroden wirkende Widerstand auf irgend eine Weise vermindert wird.

Je nach der Stärke der elektromotorischen Kraft einer Kette und je nach der Größe des in der Kette stattfindenden Widerstands muß also auch in den Elektroden eine bestimmte Tendenz zur Stromerzeugung vorhanden seyn. Nennen wir nun den Zustand der Elektroden, in welchem sie einen Strom hervorzurufen streben, einen solchen aber in Folge der auf sie einwirkenden Widerstände nicht zu Stande zu bringen vermögen, „Spannung,“ so werden die Elektroden verschiedener Ketten auch verschiedene Grade von Spannung haben müssen. Die oben angeführten Thatsachen scheinen mir nun der Vermuthung Raum zu geben, daß die Passivität, welche das Eisen als positive Elektrode einer Kette in verdünnter Schwefelsäure erlangt, vielmehr die Wirkung einer solchen Spannung von bestimmtem Grade, als der Effect eines zur Wirklichkeit gekommenen Stromes sey.

Diese Ansicht erklärt nach meinem Dafürhalten ziemlich genügend die Thatsache, daß die bestehende Passivität der positiven Eisenelektrode aufgehoben wird, wenn man die Quecksilbernäpfchen durch einen Kupferdraht von bestimmter Länge und Dicke unter einander verbindet. In diesem Falle muß offenbar die erwähnte Spannung des positiven Eisens geschwächt werden, da der fragliche Verbindungsdraht seines geringen Leitungswiderstandes halber es gestattet, daß ein bedeutender Theil die elektromotorischen Kräfte der Kette zur Thätigkeit, oder daß ein starker Strom zur wirklichen Circulation gelangt.

Ist aber ein bestimmter Grad von besagter Spannung erforderlich, damit die Oxydirbarkeit der positiven Eisenelektrode bis auf einen gewissen Grad vermindert

oder das Metall passiv werde, so ist klar, daß sich dieser Passivitätsgrad vermindern muß, sobald man durch irgend ein Mittel jene Spannung verkleinert. Diese Schwächung wird nun eben bewerkstelligt durch den Draht, der die Quecksilbernäpfechen verbindet. Hat aber die positive Eisenelektrode einen bestimmten Grad von Oxydirbarkeit wieder erlangt, so kann und muß dann, gemäß den weiter oben angeführten Thatsachen, ein Strom durch die Zersetzungszelle gehen, stärker als der Strom, welcher durch die positive Eisenelektrode ging, bevor die Näpfechen durch den Draht verbunden waren.

Es ist unschwer einzusehen, daß nicht nur die eben besprochene Thatsache, sondern auch alle die oben erwähnten Erscheinungen <sup>1)</sup> sich leicht aus der zuletzt entwickelten Hypothese erklären lassen. Befindet sich z. B. die positive Eisenelektrode im passiven Zustande und wird derselbe durch das Oeffnen der Kette aufgehoben, so hat, meiner Hypothese gemäß, diese Zustandsveränderung ihren nächsten Grund darin, daß die besagte Elektrode die Spannung, welche die Passivität bedingt, in dem Augenblick verliert, wo die Kette geöffnet wird. Schließt man letztere wieder, so wird auch der eigenthümliche Spannungszustand wieder in der Elektrode erregt, und tritt mit ihm die frühere chemische Unthätigkeit des Eisens wieder ein. Letzteres geschieht allerdings, vielleicht in Folge einer Art von Trägheit, nicht im Moment des Schließens der Kette selbst, sondern kurze Zeit nachher, woher es kommt, daß die Wasserstoffgasentwicklung an der negativen Elektrode noch einige Augenblicke nach erfolgter Schließung des Volta'schen Kreises fort dauert.

Setzt man überhaupt in den gegebenen Erklärungen

1) Die einzige der oben angeführten Angaben, welche sich nicht befriedigend nach dieser Hypothese erklären läßt, scheint mir diejenige zu seyn, gemäß welcher die Elektrolyse unter gegebenen Umständen stoßweise oder in Pulsationen stattfindet.

anstatt Strom, Spannung, so sind dieselben ganz meiner Hypothese gemäß.

Es ist nun allerdings Thatsache, daß die chemische Unthätigkeit des Eisens selbst auch dann noch fortbesteht, wenn durch dieses Metall, als positive Elektrode functionirend, ein Strom geht, der stark genug ist, um eine sehr lebhaftete Elektrolyse in der Zersetzungszelle zu bewerkstelligen. Es tritt, wie dieß meine früheren Versuche zur Genüge gezeigt haben, ein solcher Fall ein, wenn das Eisen einer kräftigen Säule als positive Elektrode dient, und als solche in eine wasserhaltige Sauerstoffsäure eintaucht. Wie mir scheint, steht aber diese Thatsache in keinem Widerspruche mit der Annahme, daß die Passivität der positiven Eisenelektrode die Wirkung eines eigenthümlichen Spannungszustandes des Metalles sey. Denn wenn auch in einer solchen Säule der circulirende Strom sehr stark ist, so ist doch, wenn ich mich so ausdrücken darf, der Zustand der fraglichen Spannung, in welchem sich die Elektroden der Säule befinden, nur zum kleineren Theil aufgehoben; weil die in ihr (der Säule) vorhandenen Leitungswiderstände im Verhältniß zu den vorhandenen elektromotorischen Kräften dieser Säule immer noch sehr groß sind, wie gut auch sonst das Leitungsvermögen des Elektrolyten ist, welcher sich zwischen den Elektroden befindet. Die nämliche Ursache, die nach unserer Meinung die Passivität des Eisens in der einfachen Kette hervorruft, ist es also auch, die in der Säule wirksam ist, und welche die chemische Unthätigkeit des Metalls veranlaßt.

Daß übrigens in manchen Fällen die Erregung und Fortdauer der Passivität des Eisens nicht von einer wirklichen Volta'schen Strömung herrührt, erhellt deutlich aus der Thatsache, daß Eisen passiv wird, und passiv bleibt in sehr concentrirter Salpetersäure, und daß dieses Metall, einmal durch irgend ein beliebiges Mittel passiv geworden, in seinem eigenthümlichen Zustand ver-

harrt, wenn es in Salpetersäure gebracht wird, in der sich gewöhnliches Eisen mit Lebhaftigkeit auflösen würde.

Ich behalte mir vor, in einer späteren Abhandlung die Resultate meiner neuesten Untersuchungen über die Passivität des Eisens mitzutheilen, und bei diesem Anlasse dann in die nähere Erörterung der Frage einzutreten: ob der passive Zustand des Eisens in allen Fällen, wo wir ihn beobachten, von einer und eben derselben Ursache herrühre? Für jetzt genügt es mir, die Aufmerksamkeit der Physiker auf eine Anzahl neuer Erscheinungen hingelenkt zu haben, welchen, nach meinem Urtheile, eine nicht ganz geringe theoretische Wichtigkeit zukommt <sup>1</sup>).

---

V. *Eine Methode, die Constanten der Volta'schen Ketten zu bestimmen; von M. H. Jacobi.*

(Aus dem Bulletin der St. Petersburger Academie, T. X p. 257.)

---

**B**ekanntlich können die Constanten Volta'scher Ketten, nämlich elektromotorische Kraft und Leitungswiderstand, aus zwei Beobachtungen der Stärke des Stromes, leicht abgeleitet werden. Indessen fehlt es uns bis jetzt noch an einem Instrumente, das allen Anforderungen entspräche, die an derartigen Messungen zu machen wären. Die von Lenz und mir häufig angewandte Nervander'sche Tangentenbussole, nach einer bis jetzt noch nicht beschriebenen Construction, würde vor allen den Vorzug verdienen, wenn sie nicht bis jetzt noch einigen Mängeln unterläge. Diese werden aber hoffentlich beseitigt werden, wenn Hr. Nervander, wie er versprochen, die Theorie seines Instrumentes gegeben, und die

1) Vorgelesen in der naturforschenden Gesellschaft zu Basel, den 28. April 1842.