I. *Ueber das elektrische Leitungsvermögen des Schwefelsilbers und Halbschwefelkupfers; von Dr. Hittorff in Münster.*

Zwei wesentlich verschiedene Processe, die gewöhnliche Leitung und die Elektrolyse, vermitteln in den Körpern den Durchgang des galvanischen Stromes. Das Vermögen, die Elektricität durch erstern Vorgang fortzupflanzen, finden wir am stärksten bei den Metallen; nach ihnen soll im Folgenden diese Leitung die metallische heißen. Die elektrolytische Leitung besitzen eine Anzahl zusammengesetzter Körper, wenn sie sich im flüssigen Zustande befinden, mag derselbe durch ein Auflösungsmittel oder durch die Wärme herbeigeführt worden seyn.

Das Leitungsvermögen der Elektrolyte, welche bis jetzt genauer untersucht wurden, beruht nur auf ihrer Zersetzbarkeit; sie besitzen nicht die Fähigkeit, den Strom nach Art der Metalle fortzupflanzen. Dieses zeigt sich nämlich, sobald Umstände eintreten, welche die Zersetzung verhindern.

Faraday machte hierauf zuerst mit Bestimmtheit aufmerksam, als er fand, wie die elektrolytischen Flüssigkeiten durch den Uebergang in den festen Aggregatzustand, Isolatoren werden. Mit der Beweglichkeit ihrer kleinsten Theilchen, der nothwendigen Bedingung für eine Trennung, büßen sie ihr Leitungsvermögen ein. In auffallender Weise zeigt es ferner der schöne Versuch, den Poggendorff vor einigen Jahren mittheilte ¹⁾. Darnach werden die von Ohm aufgestellten Gesetze der Zweigströme in dem Falle

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 54.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXIV.

ungültig, wo ein gerader metallischer Leiter innerhalb eines Elektrolyten sich befindet. Wird nämlich ein Metalldraht in einem Gefäße gerade ausgespannt, so zeigt sich der Widerstand genau derselbe, das Gefäß mag leer oder mit einem Elektrolyten gefüllt seyn. Die Zersetzung des letztern tritt hier nicht ein; er hört damit zugleich auf, Leiter zu seyn. Für obige Behauptung sprechen außerdem die zuerst von Pouillet und Jacobi angestellten Vergleiche des Voltameters und magnetischen Galvanometers. Die Menge der ausgeschiedenen Bestandtheile eines Elektrolyten ist genau proportional der Stärke des Stromes, wie sie durch die Ablenkung der Magnetnadel sich kund giebt. In den Fällen endlich, wo Elektrolyte ganz schwache Ströme ohne Zersetzung zu leiten schienen, indem die gasförmigen ausgeschiedenen Bestandtheile nicht zu bemerken waren, ergab sich bald bei genauer Untersuchung das Gegentheil. In der Polarisation der Elektroden offenbarten sich die vermifsten Stoffe.

Einen förmlichen Gegensatz scheinen unsere beiden Leiter in der Art und Weise zu bilden, in der die Temperatur ihr Leitungsvermögen modificirt. Die Metalle nämlich, welche bis jetzt in dieser Hinsicht untersucht wurden, zeigen alle, wenn die Temperatur steigt, eine Zunahme, die Elektrolyte dagegen eine Abnahme des Widerstandes. De la Rive hält diesen Unterschied darin begründet, dafs in den Metallen, als einfachen Körpern, die Erhöhung der Temperatur nur eine physische Wirkung, ein Auseinanderweichen der Theilchen hervorbringt und dadurch den Widerstand vermehrt; während sie auf die Elektrolyte chemisch einwirkt, durch Schwächung der Affinität der Ionen die Zersetzung und damit den Durchgang des Stromes erleichtert. Trotz der großen Verschiedenheit, welche zwischen beiden Vorgängen der Leitung besteht, zeigt sich in den übrigen Beziehungen vollständige Uebereinstimmung. Der Widerstand, den beide Leiter dem Strome bieten, gehorcht demselben Gesetze: er wächst proportional mit der Länge und nimmt ab mit dem Querschnitte. Ebenso ist

die Wärmemenge, welche der Strom in beiden erregt, dieselbe unter gleichen Bedingungen. Denn sie steht bei beiden im einfachen Verhältnisse zum Widerstande des Leiters und wächst proportional mit dem Quadrate der Stromstärke. Beide Leiter äußern endlich dieselbe magnetische und inductive Thätigkeit.

Schon vor langer Zeit hat Faraday das Verhalten eines Körpers mitgetheilt, der beide Arten der Leitung zu besitzen scheint. Es ist das Schwefelsilber. In der vierten Reihe seiner Experimental-Untersuchungen über Elektrizität¹⁾ findet sich die Stelle, in der er die sonderbaren Eigenschaften desselben beschreibt. Während sonst kein Punkt, der in jenen für den Galvanismus so wichtigen Abhandlungen angeregt wird, unerörtet geblieben ist, hat, so viel mir bekannt, dieser Gegenstand bis jetzt keine weitere Beachtung gefunden. Ich gebe zuerst das Thatsächliche wortgetreu hier wieder, da ich mich in der Folge darauf zu beziehen habe.

§. 432. »Die Steigerung der Leitungsfähigkeit mancher Substanzen, besonders für Elektrizität von hoher Spannung, durch die Wärme ist wohl bekannt. Kürzlich ist mir ein außerordentlicher Fall dieser Art für Elektrizität von schwacher Spannung oder die der Volta'schen Säule vorgekommen, die im directen Widerspruch steht mit dem Einfluß der Wärme auf metallische Körper, wie er von Humphry Davy beschrieben worden ist.«

§. 433. »Die Substanz, welche diese Erscheinung zeigt, ist das Schwefelsilber.«

§. 434. »Als ein $\frac{1}{2}$ Zoll dickes Stück desselben zwischen die mit den Polen einer Volta'schen Batterie von 20 Paaren 4 zöll. Platten verbundenen Platinspatel gebracht und ein Galvanometer mit in den Kreis eingeschaltet wurde, wich die Nadel ein wenig ab, als Anzeige einer schwachen Leitung. Als ich die Platinpole und das Schwefelsilber zusammenpresste, steigerte sich die Leitungsfähigkeit, so wie das Ganze warm wurde. Als ich unter das zwischen den

1) Pogg. Ann. Bd. 31., S. 241.

Polen befindliche Schwefelsilber eine Lampe stellte, nahm die Leitung rasch mit der Hitze zu, und zuletzt sprang die Nadel in eine feste Stellung über, indem das Schwefelsilber wie ein Metall leitete. Als nach Entfernung der Lampe die Wärme abnahm, kehrten sich die Erscheinungen um; die Nadel fing erst ein wenig zu vibriren an, verließ dann allmählig ihre Querrichtung und nahm zuletzt sehr nahe die Stellung ein, welche sie ohne den Durchgang eines Stromes durch den Galvanometerdraht eingenommen haben würde.«

§. 435. »Zuweilen, wenn der Contact des Schwefelsilbers mit den Platinpolen gut, die Batterie frisch geladen, und die Temperatur anfangs nicht zu niedrig war, reichte der elektrische Strom der Batterie für sich hin, das Schwefelsilber in seiner Temperatur zu erhöhen, und dann nahm diess ohne Anwendung äußerer Wärme gleichzeitig auch an Leitungsfähigkeit zu, bis der erkaltende Einfluss der Luft die Wirkung beschränkte. In solchen Fällen war es meistens nöthig, das Ganze eigends abzukühlen, um die umgekehrte Reihe von Erscheinungen zu erhalten.«

§. 436. »Zuweilen nahmen auch die Wirkungen von selbst ab, und waren nicht eher zu erneuern, als bis das Schwefelsilber mit einer frischen Fläche auf den positiven Pol gelegt worden war. Diess war die Folge besonderer Resultate einer Zersetzung, auf welche ich in der Abtheilung über elektro-chemische Zersetzung zurückkommen werde, und welche dadurch vermieden wurde, daß ich die Enden zweier Platindrähte in die entgegengesetzten Enden einer in einem Glasrohre geschmolzenen Portion Schwefelsilber steckte und dann diese Vorrichtung zwischen die Pole einer Batterie brachte.«

§. 437. »Das heiße Schwefelsilber leitete stark genug, um, wie ein Metall, helle Funken mit Kohle u. s. w. zu geben.«

§. 438. »Das natürliche Schwefelsilber und das Rothgültigerz zeigen dieselben Erscheinungen.«

§. 439. »Es giebt meines Wissens außer Schwefel-

silber keinen andern Körper, welcher, so lange er heifs ist, hinsichtlich seiner Leitungsfähigkeit für Elektrizität von niedriger Spannung mit den Metallen verglichen werden kann, und ganz unähnlich ihnen, diese Fähigkeit beim Erkalten verliert, während sie bei den Metallen im Gegentheil zunimmt.«

Ueber die im §. 336. angedeutete Zersetzung findet sich in den folgenden Abhandlungen nur diese nähere Mittheilung¹⁾:

§. 552. »Wenn Schwefelsäure durch die Säule zersetzt wird, scheidet sich der Schwefel am negativen Pole aus; wird aber Schwefelsilber auf ähnliche Weise zersetzt, so erscheint der Schwefel am positiven Pole. Und wenn im letztern Falle ein heifser Platinpol angewandt wird, um den abgeschiedenen Schwefel zu verflüchtigen, so ist die Beziehung dieses Poles zu dem Schwefel genau dieselbe, wie die Beziehung des nämlichen Poles bei dessen Eintauchung in Wasser zum Sauerstoff.«

Meine erste Sorge war, obige Versuche unter solchen Umständen zu wiederholen, welche eine Temperaturbestimmung gestatteten. Es ergab sich, dafs eine verhältnifsmäfsig geringe Erhöhung derselben, welche noch lange nicht die Gränzen unserer Thermometrie erreicht, jene bedeutende Aenderung des Leitungsvermögens herbeiführt. Bereits bei 180° C. nimmt das Schwefelsilber den kleinen Widerstand an. Darin lag eine Aufforderung, diese Wirkung der Wärme genauer zu ermitteln.

Ich war so glücklich, unter den Schwefelmetallen ein zweites zu finden, das Halbschwefelkupfer (Cu), auf welches die Wärme ganz ähnlich einwirkt. Im Folgenden werde ich es zuerst besprechen, da seine Eigenschaften uns zum Studium des Schwefelsilbers nützlich seyn werden.

Das Halbschwefelkupfer (Cu).

Das Material zu meinen Versuchen bereitete ich durch Erhitzen von fein zertheiltem Kupfer und Schwefelblumen.

1) Fünfte Reihe in Pogg. Ann. Bd. 32, S. 448.

Um das Metall in jenem Zustande und rein zu erhalten, ward es durch Zink aus der angesäuerten Lösung seines schwefelsauren Salzes gefällt. Die Wasserstoffentwicklung, welche die freie Säure hervorruft, verhindert hierbei, daß sich das Kupfer zusammenhängend ausscheidet. Man bekommt in kurzer Zeit den ganzen Gehalt der Flüssigkeit als eine schwammige Masse, die mit verdünnter Salzsäure gekocht, darauf ausgewaschen und getrocknet wurde. Bei der großen Zertheilung geht die Verbindung des Kupfers und Schwefels bereits bei wenig erhöhter Temperatur unter Erglühen von Statten. Die Masse, die sich bildet, leitet gut und besteht aus Halbschwefelkupfer und etwas Einfach-Schwefelkupfer. Dieselbe Neigung, welche das Oxydul, Chlörür, Bromür des Kupfers besitzen, noch ein Atom ihres elektro-negativen Bestandtheiles aufzunehmen, äußert auch das Halbschwefelkupfer, und zwar in hohem Grade.

So entsteht bekanntlich Einfach-Schwefelkupfer, wenn man gepulvertes Halbschwefelkupfer in der Kälte mit Salpetersäure übergießt. Die Säure entzieht in niedriger Temperatur nur die Hälfte des Kupfers; die andere bleibt in Verbindung mit allem Schwefel zurück.

Das Halbschwefelkupfer verbindet sich leicht mit geschmolzenem Schwefel und verwandelt sich in Einfach-Schwefelkupfer. Man erhält letzteres mit derselben blauen Farbe, die der Kupferindigo besitzt, wenn man gepulvertes Halbschwefelkupfer mit Schwefelblumen erhitzt. Die Temperatur darf den Siedepunkt des Schwefels nicht mit übersteigen, indem schon vor der Glühhitze theilweise Zersetzung erfolgt. Die Analyse des künstlichen Kupferindigos ergab eine Zusammensetzung, die der Formel Cu entsprach; das Einfach-Schwefelkupfer zeigt sich, sowohl wenn es auf diesem trocknen, als wenn es auf nassem Wege durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoffgas erhalten worden, als ein vortrefflicher metallischer Leiter der Elektricität. Eine Messung des Leitungsvermögens ist

leider unmöglich, da es sich nicht in cohärentem Zustande darstellen läßt.

Das Halbschwefelkupfer ist dagegen bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr schlechter Leiter. Diese Behauptung widerspricht allen Angaben meiner Vorgänger, welche dasselbe zu den am besten leitenden Schwefelmetallen zählen. Sie untersuchten jedoch eine Masse, welche eine Quantität Einfach-Schwefelkupfer enthielt. Letztere bedingt die gefundene Leitungsfähigkeit, wie das Folgende darthun wird.

In den Lehrbüchern der Chemie wird angegeben, das Einfach-Schwefelkupfer verliere in der Glühhitze die Hälfte seines Schwefels. Diese Angabe ist nicht ganz richtig. Ein kleiner Theil Schwefel wird hier mit der größten Hartnäckigkeit mehr festgehalten, als der Formel Cu entspricht. Derselbe entweicht noch nicht sogleich, wenn das Schwefelkupfer geschmolzen wird, was erst bei dem stärksten Rothglühen erfolgt; er kann sogar die Weißglühhitze längere Zeit ertragen.

Es ergab sich dieses, als das Pulver, das durch Erhitzen von Kupfer und Schwefel bereitet war, im Hessischen Tiegel vor der Esse niedergeschmolzen wurde. Die Temperatur erreichte dabei gewöhnlich die Weißglühhitze. Um der Masse eine regelmässige Gestalt zu geben, wurde sie im flüssigen Zustande in eine Form aus Gufseisen gegossen, welche ganz die Einrichtung derjenigen hatte, die zur Bereitung der Aetzkalistangen dient. Es hängt ganz von der Dauer der Schmelzung ab, welche Leitungsfähigkeit die erkalteten Cylinder besitzen sollen. Je länger jene gewesen, desto größer ist ihr Widerstand, bis sie zuletzt fast so schlecht wie Schwefelsilber bei gewöhnlicher Temperatur leiten. Das Schwefelkupfer, welches man bei möglichst kurzer Schmelzung erhält, besitzt einen unkrystallinischen Bruch und eine etwas dunklere Farbe. Die Cylinder zeigen eine Menge unregelmässiger Absonderungssprünge, welche von der raschen Abkühlung herrühren und durch Anwärmen der eisernen Form vor dem Eingießen vermindert werden können; sie fehlen ganz, wenn eine größere Masse

dieses Schwefelkupfers im Tiegel langsam erkaltet. Diese Cylinder sind sehr gute metallische Leiter. Ihr Widerstand ist natürlich verschieden, wenn sie aus verschiedenem Gusse herrühren. Bei dem besten Leiter, den ich gemessen, betrug er bei einem Cylinder, dessen Dicke $5,5^{\text{mm}}$ und dessen Länge $47,5^{\text{mm}}$ war, $30,6^{\text{mm}}$ des Platindrahtes meines Rheostates; der Draht hatte einen Durchmesser von $0,4987^{\text{mm}}$. Die Leitungsfähigkeit war daher $\frac{1}{78}$ der des Platins. Um den Widerstand messen zu können, müssen die Enden der Cylinder in möglichst feste und innige Berührung mit den metallischen Theilen der Kette gebracht werden. Diesen Zweck erfüllte mir folgende Klemmschraube, welche in Fig. 1. Taf. I. in natürlicher Gröfse dargestellt ist. Sie besteht aus einem Stahlstücke *a*, das bis über die Hälfte zur Aufnahme des Cylinders ausgebohrt ist. Durch zwei Schnitte, die sich kreuzen, ist die Hülse aufgeschlitzt und auf ihrer Oberfläche mit einer konisch zulaufenden Schraube versehen. Auf dieselbe paßt die Mutter *b*, welche zwei Löcher hat, so dafs sie sich durch den Schlüssel *c* mit gröfser Kraft aufschrauben läfst, wenn das Stück *a* eingeklemmt ist. Die Hülse wird dadurch sehr fest gegen das Ende des Cylinders geprefst. Dasselbe wird vor dem Einstecken abgerundet, was am Bequemsten geschieht, indem man es einige Augenblicke durch eine Fraise auf der Drehbank laufen läfst. Die Berührung wird noch zuverlässiger, wenn man das Ende mit einem dünnen Metallblättchen umwickelt. Das Stück *a* ist an seinem anderen Ende zur Aufnahme des Verbindungsdrahts durchbohrt, den eine Druckschraube festhält. Nur bei dieser Einschaltung fand ich den Widerstand eines Cylinders proportional seiner Länge; bei weniger genauer Berührung bildet sich ein Uebergangswiderstand, der fortwährend sich ändert und den des Cylinders weit übertrifft. Die Messung geschah durch Hülfe der vortrefflichen Wheatstone-Kirchhoffschen Differential-Vorrichtung.

Die Quantität Schwefel, welche obiges Schwefelkupfer mehr enthält, als die Formel Cu verlangt, ist noch bedeu-

tend genug, um von einer genauen Analyse dargethan zu werden. Die Cylinder, deren Widerstand ich angegeben, besaßen nämlich folgende Zusammensetzung:

1,8322 Gr. enthielten { freier Schwefel = 0,1397
 0,3843 Gr. Schwefel { $\ddot{S}Ba = 1,774$ daher $S = 0,2446$

1,4456 Gr. Kupfer ($Cu = 1,811$)

oder in 100 Theilen:

20,97 Schwefel
 78,90 Kupfer

 99,87.

Nach den Aequivalenten ($S = 200,75$) ist die Zusammensetzung des $\ddot{Cu}$:

20,24 Schwefel
 79,76 Kupfer.

Nehmen wir die Zusammensetzung unserer Masse in runden Zahlen:

21 Schwefel
 79 Kupfer,

so sehen wir, daß ungefähr 1 Proc. Schwefel mehr darin enthalten ist, als der Formel $\ddot{Cu}$ entspricht. Denn die 79 Theile Kupfer verlangen 20,04 Schwefel, um $\ddot{Cu}$ zu bilden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß dieser überschüssige Schwefel mit einem Theile des Halbschwefelkupfers zu Einfach-Schwefelkupfer vereinigt ist. Da er hierzu ungefähr 5 Theile bedarf, so würde unser Schwefelkupfer 6 Proc. $\ddot{Cu}$ enthalten.

Noch auf einem andern Wege überzeugte ich mich von dem überschüssigen Schwefelgehalte. Derselbe entwich nämlich allmählig, als die gepulverte Masse in der Kugel einer Glasröhre in einem Strome getrockneten Kohlensäuregases über der Berzelius'schen Lampe geglüht wurde; er setzte sich theils als Blumen in den kältern Theilen der Röhre an, theils ward er vom Gasstrome fortgeführt. Bei Anwendung von 2,3718 Gr. zeigte die Röhre nach 1½ stündigem Rothglühen einen Gewichtsverlust von 0,0178 Gr., als der

Anflug durch Erhitzen entfernt war. Es ist hierbei nöthig, daß die Kohlensäure-Atmosphäre sich fortwährend erneuere. Wird der Strom unterbrochen, so hört auch das Entweichen des Schwefels auf. Trotz des langen Glühens war der überschüssige Schwefel noch nicht ganz ausgetrieben. Das Pulver leitete nach dem Erkalten noch gut. Das Austreiben wird zwar erschwert durch das Zusammenbacken des Pulvers; wir werden hiernach sogleich sehen, daß dasselbe sich nicht vollständig bei dieser Temperatur wegschaffen läßt.

Dieses wird nur durch eine stärkere Hitze erreicht; die Masse muß lange Zeit im geschmolzenen Zustande gehalten werden. In der Leitungsfähigkeit offenbart sich die Gegenwart der kleinsten Quantität des Einfach-Schwefelkupfer; das Galvanometer ist hierauf das empfindlichste Reagens. Dasjenige Schwefelkupfer, welches den größten Widerstand besitzt, müssen wir für das reinste erklären. Ich habe Cylinder gemessen, deren Widerstand bei einer Länge von 15,2^{mm} und derselben Dicke von 5,5^{mm} über 10,000 Meter Platinendraht bei der Temperatur 0° betrug.

Beim Schmelzen im Tiegel wird das Entweichen des Schwefels durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unterstützt. Man bekommt daher auch leicht das schlechtleitende Schwefelkupfer, wenn man das gutleitende ohne Zusatz von Schwefel mehrmals umschmilzt. Umgekehrt läßt sich das schwachleitende durch Umschmelzen mit Schwefel in gutleitendes verwandeln.

Das Schwefelkupfer, dessen Widerstand ein größerer ist, zeigt eine krystallinische Structur; die kleinen Krystallflächen treten deutlich auf dem Bruche hervor. Sehr häufig enthält die schlechtleitende Masse einzelne Kupfertheilchen. Da sie das Leitungsvermögen nicht ändern und gesondert erscheinen, so ergibt sich daraus, daß das Schwefelkupfer nicht, wie die meisten anderen Schwefelmetalle, mit den Metallen zusammenschmilzt.

Ein sehr auffallendes Verhalten zeigt das schlechtleitende Schwefelkupfer in der Glühhitze. Als ich nämlich

zur Controle einen Cylinder desselben in wohlgetrocknetem, reinem Kohlensäuregas über der Lampe glühte, wuchsen auf seiner Oberfläche aus einer Menge von Punkten höchst zierliche Kupferhaare hervor. Sie werden nicht selten 3 — 4''' lang, krümmen und gruppiren sich zu Locken; es entstehen die sonderbaren Bildungen, welche auch im Mineralreiche vorkommen und so sehr an die Producte der organischen Natur erinnern. Es entweicht hierbei kein Schwefel, kein Gewichtsverlust findet statt, dagegen zeigt der Cylinder nach dem Erkalten einen weit kleinern Widerstand. Demnach zersetzt sich ein Theil des Halbschwefelkupfers in freies Kupfer und Einfach-Schwefelkupfer. Merkwürdiger Weise geschieht dieß in derselben Temperatur, in der letzteres bereits zerfällt. Die Zerlegung findet nur an der Oberfläche, nicht im Innern des Cylinders statt; sie nimmt rasch ab, in dem Maße, als sich die Menge des Cu vermehrt und wird nach einiger Zeit unmerklich. Daher zeigt sich auch die Erscheinung nicht an Cylindern, welche bereits einen kleinen Widerstand besitzen; sie lehrt außerdem, daß der Schwefelüberschuß bei gewöhnlicher Glühhitze nicht vollständig ausgetrieben werden kann.

In starker Glühhitze, in der das Halbschwefelkupfer schmilzt, tritt die Zersetzung also mehr ein. Hiervon überzeugte ich mich, indem ich schlechtleitendes Schwefelkupfer, das sich in einem Schiffchen aus hessischem Thone befand, in einem Flintenlaufe mehrere Stunden möglichst stark erhitze, während Kohlensäure darüber strömte. Die Masse, welche geschmolzen gewesen war, zeigte nach dem Erkalten nur auf der Oberfläche einige wenige Kupferhaare, die also während der Abkühlung sich gebildet hatten. Wollte man daher ein Stück Halbschwefelkupfer bloß durch Anwendung von Wärme vollständig zu Kupfer reduciren, so müßte man es abwechselnd einer schwachen und starken Glühhitze aussetzen. Das Kupfer, das sich in ersterer ausscheidet, wäre zu entfernen, ehe letztere angewendet wird, damit es sich nicht wieder mit dem dann austretenden Schwefel verbindet.

Die freiwillige Zersetzung erschwert außerordentlich die Bereitung eines vollkommen reinen Halbschwefelkupfers. Denn die in die Form gegossene Cylinder unterliegen derselben ebenfalls beim Erkalten; sie bedecken sich auf der Oberfläche mit einigen Kupferhaaren, während das einfache Schwefelkupfer sich einmengt und ihren Widerstand verringert. Nur einmal erhielt ich einen Guß, der hiervon eine Ausnahme machte. Die Cylinder desselben hielten sich auch bei längerem Glühen unverändert und besaßen den größten Widerstand, den ich überhaupt gefunden und den ich eben mitgetheilt. Vergebens habe ich gesucht, sie widerzuerhalten, die Leitungsfähigkeit war stets wenigstens die zwei- oder dreifache, und alle Cylinder zersetzten sich theilweise in der Glühhitze.

In einer Temperatur, die unterhalb der Glühhitze liegt, tritt die Zerlegung nicht ein. Dahin deutete schon der Umstand, daß die Kupferhaare sich vorzugsweise an der untern, heißesten Seite des Cylinders bildeten. Ich versicherte mich hierüber auch direct und hielt einen schlechtleitenden Cylinder, der in einer mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre eingeschmolzen war, mehrere Stunden auf einer Temperatur über 300° . Er blieb unverändert. Hat aber in dieser Temperatur und schon bei 200° die atmosphärische Luft Zutritt, erhitzt man ihn freiliegend in einem Luftbade, so besitzt er nach dem Erkalten einen kleinen Widerstand. Dabei hat sein Gewicht um einige Milligramm zugenommen; es ist Sauerstoff aufgenommen worden und damit zugleich die Bildung von Einfach-Schwefelkupfer eingetreten; der Proceß der Kupfervitriolerzeugung hat begonnen, den weiter hier zu verfolgen, uns abführen würde.

Bei niederer Temperatur läßt sich nicht ein reines Halbschwefelkupfer bereiten; stets bildet sich mit demselben eine beträchtliche Menge Cu. Man mag Kupfer und Schwefel noch so feingetheilt und innig gemengt, und noch so genau nach den Aequivalenten abgewogen erhitzen: stets ist die Verbindung ein gut leitendes Pulver. Auch auf nassem Wege bei der Behandlung von frisch gefälltem Kupfer-

chlorür mit Schwefelwasserstoffgas erhielt man kein anderes Resultat. Alles natürliche Halbschwefelkupfer, welches ich untersuchte, fand ich in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben gutleitend. Ich glaubte im Anfange meiner Untersuchung, daß die Dimorphie den Unterschied des Leitungsvermögen bedinge, indem bekanntlich das natürliche und geschmolzene Halbschwefelkupfer ganz verschiedene Krystallformen besitzen. Allein nach den obigen Erfahrungen zweifle ich nicht mehr, daß auch die Leitungsfähigkeit des natürlichen Kupferglanzes von einem geringen Gehalt an Cu herrührt. Man könnte umgekehrt jetzt die Dimorphie des Kupferglanzes bezweifeln, wenn nicht der Silberkupferglanz existirte.

Wenden wir uns nach diesen nothwendigen chemischen Erörterungen zu dem elektrischen Verhalten des Halbschwefelkupfers. Der große Widerstand, welchen dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur besitzt, nimmt sehr rasch beim Erwärmen ab. Um ihn näher untersuchen zu können, wurde um den Cylinder, der in der oben beschriebenen Klemmschraube befestigt war, ein weites Glasrohr so umgeschmolzen, daß es in zwei enge Röhrchen auslief. Während getrocknetes Kohlensäuregas durchströmte, konnten die Platindrähte, die zur Verbindung dienten, mit den Röhrchen zusammengeschmolzen werden (Fig. 2 Taf. I.) Das Schwefelkupfer war auf diese Weise in der Atmosphäre eines indifferenten Gases eingeschlossen und liefs sich bequem den verschiedenen Temperaturen eines Oelbades aussetzen. Letzteres bestand aus drei concentrischen in einander hängenden Kupfercylindern. In der Mitte des innersten Gefäßes wurde das Schwefelkupfer horizontal aufgehängt, indem die Drähte durch eine Oeffnung des Deckels hindurchgingen und durch einen Kork gehalten wurden. Zu jeder Seite der Röhre befand sich ein Thermometer sowie ein Metallblech, durch welches sich beim Auf- und Abbewegen eine gleichförmige Mengung und somit dieselbe Temperatur in der Flüssigkeit herstellen liefs. Die

Wärme lieferte eine Argand'sche Lampe mit constantem Niveau.

Das Halbschwefelkupfer leitet den galvanischen Strom als Elektrolyt; es wird von demselben so zerlegt, daß Kupfer am negativen, Schwefel am positiven Ende des Cylinders sich ausscheidet. Ein Grove'sches Element genügt, um diese Wirkung deutlich hervorzurufen, wenn man dem Cylinder eine Temperatur über 110°C. giebt. Das Kupfer tritt wieder meist in drahtförmigen Gestalten auf; es drängen sich aus dem Innern Büschel von Haaren hervor, die stärker, wie die eben durch freiwillige Zersetzung erhaltenen, sind. Sie erscheinen besonders zierlich, wenn man sie unter dem Mikroskope betrachtet. Im Innern der Masse findet sich das Kupfer in der Form von Blättchen. Die Ausscheidung beginnt am äußersten negativen Ende und rückt dem positiven zu. Der Cylinder berstet und zerklüftet an dieser Stelle und bricht nicht selten entzwei.

Will man das Wachsen der Kupferhaare beobachten, so ist natürlich das Oelbad zu vermeiden. In diesem Falle wählt man einen stärkern Strom von 4 — 6 Elementen, der durch die Wärmeentwicklung den Cylinder auf der nöthigen Temperatur erhält. Die Zersetzung läßt sich dann mit dem Auge verfolgen.

Der Schwefel tritt am positiven Ende nicht frei auf, sondern verbindet sich hier zu Einfach-Schwefelkupfer, das sich in der Masse verbreitet. Leitet man nur kurze Zeit den Strom eines Elementes durch den hinreichend erwärmten Cylinder, und untersucht darauf seinen Widerstand bei gewöhnlicher Temperatur, so findet man letzteren bedeutend verringert.

Noch durch eine andere Erscheinung äußert sich die Zersetzung: die ausgeschiedenen Bestandtheile rufen nämlich Gegenströme hervor, Kupfer, Halbschwefelkupfer und Einfach-Schwefelkupfer bilden eine wirksame Kette, in der ersteres das positive, letzteres das negative Metall abgiebt. Durch die Wippe läßt sich leicht die Polarisation darthun. Man leitet den Strom eines Grove'schen Elemen-

tes in erhöhter Temperatur durch den Cylinder und verbindet seine Enden darauf sogleich mit den Drähten eines Galvanometers. Die Gegenströme sind nicht thermoelektrischer Natur, da ihre Intensität eine zu bedeutende ist. Genau messen läßt sich letztere nicht, da sie veränderlich ist und abnimmt, wie die Menge des Einfach-Schwefelkupfers zunimmt. Sie erreicht bereits bei dem Strome eines Grove'schen Elementes ihr Maximum, wenn Cylinder von mäßiger Länge gewählt sind und ihr Widerstand durch Temperaturerhöhung hinreichend vermindert ist. Bei einem Versuche mit einem frischen Cylinder fand ich durch die Poggendorff'sche Compensationsmethode eine elektromotorische Kraft, welche etwa $\frac{1}{10}$ von einer Daniell'schen Kette betrug.

Die Zersetzung nimmt rasch bei der Fortdauer des Stromes ab. In dem Maasse nämlich, als das Einfach-Schwefelkupfer sich vermehrt, wird der Cylinder ein immer besserer metallischer Leiter. Läßt man den Strom eines Grove'schen Elementes mehrere Stunden ununterbrochen in erhöhter Temperatur hindurchgehen, so zeigt sich gewöhnlich zuletzt weder ein Gegenstrom, noch eine Zersetzung mehr. Das von Kupfer freie Ende des Cylinders ist ein vortrefflicher metallischer Leiter geworden und wird nicht mehr in erhöhter Temperatur zerlegt. So verhalten sich von vorn herein die bestleitenden Sorten Schwefelkupfer, die bei möglichst kurzer Schmelzung erhaltenen Glieder. Sie zeigen keine der eben besprochenen Erscheinungen. Je schlechter das Material leitet, desto geeigneter ist es hierzu.

Die rasche Abnahme, welche der Widerstand des Halbschwefelkupfers beim Erwärmen erleidet, erklärt sich einfach dadurch, daß ein Erweichen, eine Beweglichkeit der Theilchen eintritt. Die Cylinder sind bei gewöhnlicher Temperatur so spröde, daß sie sogleich durchbrechen, wenn man sie zu biegen versucht. In höherer Temperatur läßt sich dieses leicht bewerkstelligen. Ich halte das ganz reine Halbschwefelkupfer nur für einen elektrolytischen Leiter; wenigstens kommt die bedeutende Zunahme seines Leitungsver-

mögens nur auf Rechnung seiner elektrolytischen Natur. Es besitzt entweder gar keine, oder ganz geringe metallische Leitung, wie sehr man sie auch nach den optischen Eigenschaften vermuthen sollte. Es ließe sich dieses strenge beweisen, wenn man die Bildung des Cu bei der Elektrolyse verhindern könnte. Man brauchte blofs die Menge des ausgeschiedenen Kupfers mit den Zersetzungsproducten eines eingeschalteten Voltameters zu vergleichen. Durch jenes secundäre Product wird jedoch bald der gröfsere Theil des Stroms metallisch geleitet und so nur eine verhältnißmäfsig geringe Quantität Kupfer ausgeschieden. Die Frage ließe sich auferdem noch durch das in der Einleitung hervorgehobene, von Poggendorff angegebene Verfahren mit Bestimmtheit entscheiden. Es wäre zu untersuchen, ob der Widerstand eines geraden metallischen Leiters in den verschiedenen Temperaturen ein anderer werde, wenn er als Axe eines Cylinders von Halbschwefelkupfer dient. Der Versuch bietet jedoch zu grofse praktische Schwierigkeiten und respective von vorn herein kein Resultat. Denn, wie wir sogleich sehen werden, bleibt der Widerstand des Halbschwefelkupfers auch in den höheren Temperaturen immer ein beträchtlicher, verglichen mit den Widerständen der metallischen Leiter, die wir hier anwenden könnten.

Die Bestimmung des Widerstandes, welchen unser Schwefelmetall bei den verschiedenen Temperaturen annimmt, bietet grofse Schwierigkeit, wenn sie genau seyn soll; keine der bekannten Methoden genügt. Das Verfahren, welches man gewöhnlich bei Elektrolyten, in denen Gegenströme auftreten, anwendet, wonach man den Widerstand zweier verschiedenen Längen mit derselben Stromstärke misst, ist in unserem Falle nicht brauchbar. Das längere Durchleiten eines stärkeren Stromes ändert zu sehr die chemische Natur des Materials. Ich habe vorgezogen, einstweilen den Widerstand mit möglichst schwachen und momentanen Strömen durch die Differential-Vorrichtung zu messen und die

Po-

Polarisation zu vernachlässigen. Der Strom eines Grove'schen Bechers wurde durch Einschaltung eines Neusilber-Rheostats bedeutend geschwächt und immer nur für so kurze Zeit geschlossen, als nöthig war, um die astatische Nadel des Galvanometers nach der einen oder anderen Seite abzulenken. Die folgenden Resultate können daher nur angenähert richtig seyn. Ich theile sie mit, weil sie eine Folgerung gestatten, die durch das Experiment modificirt werden kann.

Ein Cylinder, der aus dem am schlechtesten leitenden Gusse, den ich erhalten habe, gewählt war, und eine Länge von 15,2^{mm}, eine Dicke von 5,5^{mm} besafs, zeigte folgende Widerstände:

Bei der Temp. 0° C. 9. 1130 Meter Platindraht, dessen Durchmesser 0,4987^{mm}.

„	10	9.	681	Meter
„	51	9.	120	„
„	67	9.	68	„
„	85	9.	40	„
„	103	9.	22,4	„
„	107	9.	9,4	„
„	113	9.	8,3	„
„	136	9.	5,2	„
„	152	9.	3,8	„
„	184	9.	2,2	„
„	192	9.	2	„

Wir sehen in dieser Reihe den Widerstand innerhalb des kleinen Temperaturintervalls zwischen 103° und 107° um beinahe das 1½ fache abnehmen, von 201,6 Meter auf 84,6 fallen. Eine so grofse Verringerung bewirkt sonst erst eine Temperaturerhöhung über 20°. Rührt die Zunahme des Leitungsvermögens vom Erweichen der Masse her, so wird in dieser Temperatur dasselbe in stärkerem Grade eintreten müssen. Dazu ist aber Wärme nöthig, welche demnach hier in gröfserer Menge aufgenommen werden mufs. Wir finden diesen Schluss bestätigt, wenn wir erwärmtes Halbschwefelkupfer erkalten lassen und die Zeiten, in denen sich die Temperatur um bestimmte Inter-

valle erniedrigt, beobachten. Ich wählte einen Cylinder, dessen Durchmesser und Höhe 26^{mm} betrug, und schloß ihn in eine dünne Hülle aus Messing. In seiner Mitte befand sich eine cylindrische Oeffnung, in welche der Behälter eines Thermometers genau paßte. Er wurde selbst in eine Oeffnung des Deckels der Hülle durch einen Kork gehalten. Nachdem der Cylinder im Luftbade über 250° erwärmt worden, liefs ich ihn in freier Luft erkalten. Das Thermometer gebrauchte folgende Zeiten, um die beistehenden Temperaturintervalle zu durchfallen:

No. I.

Temperatur.	Zeit.	Temperatur.	Zeit.
250° C.		103° C.	
240	45"	102	20"
230	47	101	29
220	48	100	38
210	52	99	4 35
200	54	98	1 20
190	58	95	1 42
180	1' 3	90	1 58
170	1 7	80	2 40
160	1 12	70	2 45
150	1 20	60	3 30
140	1 25	50	4 25
130	1 38		
120	1 47		
110	2		
105	1 12		
104	15		
103	21.		

Wir finden die Verzögerung im Sinken des Thermometers bei einer etwas niedrigeren Temperatur, als sie nach der Abnahme des Widerstandes zu erwarten war. Diefs werden vorzüglich zwei Umstände bewirken. Der Cylinder, den ich zu dem Erkaltungsversuch benutzte, rührt nicht aus demselben Gusse, wie derjenige, dessen Wider-

stand ich bestimmte. Er wird etwas mehr Einfach-Schwefelkupfer enthalten, da er auf der Oberfläche sich mit Kupferhaaren beim Erstarren bedeckt hatte. Je größer aber die Menge des Cu ist, bei desto niedrigerer Temperatur tritt der Stillstand des Thermometers ein. Ich fand ihn bei einem zweiten Cylinder, der noch aus schlecht leitender Masse bestand, bei 97° C., bei einem dritten, der zu den gutleitenden gehörte, aber noch die Elektrolyse zeigte, bei 79°. Bei einem vierten endlich, der zu den besten Leitern gehörte, trat keine auffallende Verzögerung mehr ein.

Folgende Tabellen lehren dies für die beiden letzten Cylinder:

No. II.		No. III.	
Temperatur.	Zeit.	Temperatur.	Zeit.
200° C.		200° C.	
190	56"	190	49"
180	1'	180	55
170	1 8	170	60
160	1 20	160	1' 15
150	1 36	150	1 44
140	1 39	140	1 41
130	1 50	130	1 49
120	1 56	120	1 58
110	2 13	110	2 7
100	2 29	100	2 25
90	2 49	90	2 40
85	1 41	80	3 20
84	24	70	4 23
83	28	60	4 30
82	30	50	5 25
81	50		
80	1 10		
78	5		
70	2 30		
60	3 45		
50	5 5.		

Die Hauptursache der mangelhaften Uebereinstimmung liegt sonach in der Methode selbst, durch welche wir die latente Wärme nachweisen. Wir wissen nämlich aus vielen Beispielen, daß die Körper beim Erkalten ihre Schmelzwärme weit unter der Temperatur, bei der die Aufnahme erfolgt, festhalten können, daß die meisten sie nicht genau bei derselben Temperatur beim Erkalten angeben. Ebenso wird es sich hier verhalten und wir werden uns mit der Annäherung begnügen müssen.

Das Schwefelsilber.

Bei der Bereitung des Schwefelsilbers zu dem Zwecke, den wir hier verfolgen, muß man mit der grössten Sorgfalt die kleinste Quantität freien Silbers auszuschliessen suchen. Denn dasselbe schmilzt mit der Schwefelverbindung zusammen und verändert ihr Leitungsvermögen gänzlich. Vor Allem ist der Zutritt der Luft beim Schmelzen zu verhindern, da sie sogleich reducirend durch den Sauerstoff wirkt. Auf folgende Weise habe ich meine Cylinder dargestellt. Ausgewaschenes Chlorsilber wurde noch feucht in das Thongefäß eines Grove'schen Bechers gebracht und letzterer zusammengestellt, und geschlossen, wie gewöhnlich, nur daß die Salpetersäure durch verdünnte Salzsäure ersetzt war. Nach einigen Stunden hatte der Strom das Chlorsilber reducirt. Ich mengte das feinzertheilte Metall, als es ausgewaschen und getrocknet war, mit den erforderlichen Schwefelblumen und führte durch mäßiges Erwärmen im Porcellantiegel die Verbindung herbei. Das Schwefelsilber versetzte ich wiederum mit Schwefel und füllte es in Röhren aus schwerflüssigem Glase, die an dem einen Ende zugeschmolzen waren. Nachdem das andere Ende in eine feine Spitze, die geöffnet blieb, ausgezogen war, wurden die Röhren in ein Gefäß mit Sand bis zur Spitze eingesenkt und das Ganze in den Ofen gebracht. So lange der Schwefel aus der freien Oeffnung beim Erhitzen entwich, blieb der Ofen ungedeckt. Näherte sich die Schwefelflamme dem Erlöschen, so wurde der Dom auf-

gesetzt, das Feuer verstärkt und eine bestimmte Zeit unterhalten. Das Schwefelsilber schmilzt bei heller Glühhitze, einer Temperatur, bei der auch das Glas zu erweichen beginnt. Man muß durch einige Versuche die Zeit ermitteln wo ersteres eingetreten, ohne daß die Hülle gelitten hat. Sie betrug für meinen Ofen 5 bis 6 Minuten. Die Spitze schmilzt gewöhnlich zu und ist im Innern noch mit einem Schwefeltropfen bekleidet. Das Schwefelsilber findet sich im unteren Theile der Röhre als ein Cylinder, dem sich leicht auf der Drehbank eine regelmäßige Form geben läßt.

Das Schwefelsilber bildet eine geschmeidige, etwas biegsame Masse, die sich leicht mit dem Messer schneiden läßt. Es besitzt eine schwarzgraue Farbe und beträchtlichen Metallglanz. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man die Zersetzung beim Durchleiten eines Stromes. Er entsteht am negativen Ende, an der Stelle, wo das verbindende Metall anliegt, ein schwacher, weißer Silberfleck, der jedoch wenig zunimmt, da der Schwefel als Isolator bald den Strom gänzlich hemmt. Befestigt man die Enden des Cylinders, mit Platin-, oder Silberblech umhüllt, in den Klemmschrauben, die ich oben beschrieben, und erwärmt denselben im Oelbade, so treten schon bei einem Grove'schen Elemente die Erscheinungen ein, wie sie Faraday mittheilt. Der Widerstand nimmt rasch ab. Ist ein Galvanometer mit einfacher Nadel eingeschaltet, so wird letztere immer mehr abgelenkt und nimmt bei 180° C. beinahe die Stelle ein, auf welche sie der Strom ohne das Schwefelsilber bringt. Beim Erkalten geht sie wieder allmähig zurück. Leitet man auch längere Zeit den Strom in erhöhter Temperatur hindurch, so findet man dennoch nur eine ganz geringe Quantität Silber ausgeschieden. Da derselbe in einem Voltameter eine beträchtliche Zersetzung bewirkt hätte, so muß er fast ganz metallisch geleitet worden seyn. Zwei verschiedene Vorgänge können dieß herbeiführen: Das Schwefelsilber wird entweder ein metallischer Leiter, oder es bildet sich eine Ver-

bindung von Silber zwischen den beiden Enden des Cylinders, die in der noch festen Masse sehr leicht zu Stande kommen muß. Erstere Erklärung, die Faraday annimmt, scheint durch den Umstand nothwendig, daß beim Erkalten der Widerstand wieder abnimmt. Wäre ein Silberfaden vorhanden, so sollte man glauben, derselbe müßte bleiben und auch bei niedriger Temperatur eine gute Leitung herbeiführen. Ich theilte ebenfalls im Anfange diese Ansicht und unternahm deshalb die genauere Untersuchung. Folgende Erfahrungen sprechen jedoch entschieden für die zweite Auffassung.

Ich umgab die beiden Enden eines Cylinders von etwa 20^{mm} Länge mit Zinkblech, einem Metalle, mit dem sich der Schwefel nicht verbindet und klemmte ihn damit ein. Darauf wurde er in die indifferente Atmosphäre von Kohlensäure eingeschmolzen, im Oelbade auf 190° erhitzt, und nun erst der Strom eines Elementes durchgeleitet. Die einfache Nadel des Galvanometers wich kaum 5° ab und kehrte bald auf 0° zurück. Dasselbe trat ein, als der Strom verstärkt wurde, als zwei Elemente genommen wurden. Demnach leitet das Schwefelsilber auch hier noch als Elektrolyt; der frei gewordene Schwefel hemmt den Durchgang der Elektricität. Wurde jetzt die Richtung des Stromes umgekehrt, so schlug die Nadel sogleich nach entgegengesetzter Seite gegen die Hemmung, oscillirte um 70° und schwankte unregelmäßig zwischen 60° und 70°; sie ging nicht zurück, so lange die Temperatur unterhalten wurde. Ueber eine halbe Stunde dauerte der Strom; er reducirte während dieser Zeit 0,172 Gr. Silber aus der Lösung des salpetersauren Salzes. Erst beim Erkalten kehrte die Nadel zurück, bereits unter 160° kam sie auf 0°. Das Schwefelsilber zeigte nur eine Spur freies Silber an den Enden.

Dieser Versuch läßt sich nur durch die zweite Erklärung deuten. Während der kurzen Zeit, in welcher die zuerst abgeschiedenen Bestandtheile dem entgegengesetzten Strome den Durchgang gestatten, bildet derselbe sich eine

metallische Verbindung durch ausgeschiedenes Silber, zwischen den beiden Enden. Sie muß außerordentlich dünn seyn, da sie trotz der Kürze des Cylinders die Nadel nur 60 bis 70° ablenkt, eine Ablenkung, der ein Widerstand von 50 bis 20 Meter meines Platindrahtes entspricht. Es darf uns daher nicht wundern, wenn dieser feine Faden oder diese Haut beim Erkalten, wo die Masse sich zusammenzieht, zerstört wird, zumal, da unterhalb 180° wie wir bald finden werden, eine bedeutende Verfestigung des Schwefelsilbers eintritt.

Combinirt man das Schwefelsilber am positiven Ende mit Halbschwefelkupfer, so verbindet sich der bei der Elektrolyse austretende Schwefel zu Einfach-Schwefelkupfer. Er verursacht keinen Widerstand mehr, sondern ruft starke Gegenströme hervor. In eine der beiden Schrauben, wurde ein Stück eines bestleitenden Cylinders Schwefelkupfer eingesteckt und so ausgebohrt, daß eine Hülse übrig blieb, die das Schwefelsilber umfaßte. In erhöhter Temperatur, besonders oberhalb 180°, erregt der Strom eines Grove'schen Elements Gegenströme, welche an Intensität die beim Halbschwefelkupfer erhaltenen noch übertreffen. Ihre elektromotorische Kraft schätze ich auf $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{7}$ derjenigen einer Daniell'schen Kette. Die wirksamen Theile, die die Polarisation bedingen, sind in diesem Falle Silber, Schwefelsilber, Einfach-Schwefelkupfer. Das Schwefelkupfer wird nicht zersetzt; davon hatte ich mich vorher überzeugt.

Nach längerem Durchleiten unter diesen Umständen findet man das Silber in etwas größerer Menge; es bildet auch, wie das Kupfer, einzelne Haare, in der Nähe des negativen Poles. Doch wird immer nur ein kleiner Theil des Stromes elektrolytisch geleitet, da eine metallische Verbindung zwischen den Enden entsteht. Unterhält man den Strom bei dieser Combination während des Erkalten, so geht die Nadel leise zurück. Der Widerstand des Cylinders bleibt auch bei gewöhnlicher Temperatur ein geringer. In einem frischen Stücke, das auf obige Weise verbunden ist, erfolgt eine allmälige Zunahme der Leitung, wenn bei

ederer Temperatur der Strom unterhalten wird; die Na-
 l weicht immer mehr ab, natürlich um so langsamer, je
 eniger Erwärmung stattgefunden. Es erklärt sich dies
 icht. Der austretende Schwefel bewirkt hier dem Strome
 in Hemmniss, das Einfach-Schwefelkupfer verbreitet sich
 Halbschwefelkupfer, die Elektrolyse kann fort dauern
 d den Silberfaden herstellen. Erhitzt man einen Cylind-
 r, der auf diese Weise gutleitend geworden, über 180°
 ist er es in der Regel nach dem Erkalten nicht mehr;
 e metallische Verbindung ist zerstört.

Ich habe nur das Schwefelkupfer geeignet gefunden,
 n Widerstand am positiven Pole ganz zu verhindern.
 e Metalle vermögen es nicht. Sogar das Silber, von
 m man es sicher erwarten sollte, scheint sich nicht so-
 icht mit dem austretenden Schwefel zu verbinden. We-
 gstens findet man den Widerstand eines Cylinders, der
 t Silberblech eingeklemmt ist, in der Differential-Vor-
 richtung, bei derselben Temperatur weit gröfser, wenn ein
 rkerer, wie wenn ein schwächerer Strom zum Messer
 nutzt wird. Erst in höheren Temperaturen hört der Un-
 schied auf.

Um annähernde Werthe der Widerstände des Schwe-
 silbers für die verschiedenen Temperaturen zu erhalten,
 eb daher nur die Combination mit bestleitendem Schwe-
 kupfer übrig, obgleich sie durch die Gegenströme eben-
 ls vieles zu wünschen läfst. Es war nöthig, beide En-
 n des Schwefelsilbers mit Schwefelkupfer zu verbinden,
 il bei einseitiger Herstellung ein schwacher Strom in
 m Systeme sich einstellt, der besonders in höhere Tempe-
 uren sehr störend wird. Der Strom, den ein Grove'sches
 ement zum Messer lieferte, wurde wieder bedeutend ge-
 wächt. Ein Cylinder, dessen Länge 20^{mm} , dessen Durch-
 sser $5,3^{\text{mm}}$ betrug, hatte folgende Widerstände bei den
 istehenden Temperaturen:

Temperatur.	Widerstand.		
84,1° C.	9. 537	Meter Platindraht	(Durchm. 0,4987 ^{mm})
93	9. 395	„	„
113,2	9. 142	„	„
129,2	9. 120	„	„
148	9. 67	„	„
158,2	9. 40,5	„	„
165,2	9. 25,6	„	„
170	9. 13,8	„	„
180,5	9. 0,88	„	„
195	9. 0,77	„	„

Für niedrigere Temperaturen als 84°, habe ich keine Bestimmungen gemacht, da meine Widerstandsrollen nicht ausreichen.

Sämmtliche Erscheinungen, welche wir beim Schwefelsilber gefunden, sprechen für die elektrolytische Natur desselben. Die Abnahme des Widerstandes beim Erwärmen wird durch eine Erweichung bedingt. Dieselbe ist über 180° C. bereits so beträchtlich, daß ein Stück unseres Schwefelmetalls, welches man längere Zeit auf einer solchen Temperatur in einem indifferenten Medium erhält, seine Gestalt ändert und auf seiner unteren Seite mehr oder weniger die Form des Gefäßes annimmt. Seine Oberfläche bedeckt sich mit feinen, glatten, glänzenden Krystallen, die Rhombendodekaëder sind, und nicht selten die Gröfse einiger Linien erreichen. Die Masse wird daher so weich, daß die Theilchen sich zu Krystallen gruppiren können.

In der Reihe der Widerstände fällt sogleich die bedeutende Abnahme oberhalb 170° auf. Hier wird daher eine starke Erweichung eintreten, demnach Wärme in größerer Menge aufgenommen werden müssen. Wir haben, um uns davon zu überzeugen, wie beim Halbschwefelkupfer zu verfahren. Ein Cylinder Schwefelsilber, der dieselben Dimensionen hatte und in die Messinghülse pastete, gebrauchte zum Erkalten folgende Zeiten:

Temperatur.	Zeit.	Temperatur.	Zeit.
250° C.		150° C.	
240	32"	140	40"
230	33	130	50
220	35	120	1' 8
210	37	110	1 19
200	40	100	1 33
190	43	90	1 45
180	52	80	2 10
170	1' 10		
165	1		
160	3		
155	50		
150	20.		

Das Sinken des Thermometers verzögerte sich am stärksten zwischen 164° und 162°. Bei einem anderen Cylinder trat der Stillstand bei 167° ein. Die mangelhafte Uebereinstimmung der beiden Reihen wird auch hier durch die Methode selbst bedingt seyn.

Ueerblicken wir die Resultate der Untersuchung. Das Verhalten unserer beiden Schwefelmetalle bietet in elektrischer Hinsicht nichts Abnormes mehr. Ungeachtet die optischen Eigenschaften metallische Leiter in ihnen erwarten lassen, erweisen sie sich als Elektrolyte. Bereits weit unter ihrem Schmelzpunkte, der erst bei heller Glühhitze eintritt, erweichen sie und nehmen latente Wärme auf. Es geschieht dieß nicht regelmäfsig, sondern das Halbschwefelkupfer bindet oberhalb 103° C., das Schwefelsilber oberhalb 170° C. eine gröfsere Menge. In dem Maafse, als sie erweichen, wird die Elektrolyse erleichtert, nimmt ihr Widerstand ab.

In chemischer Hinsicht bietet das Resultat noch dadurch Interesse, dafs es gerade die beiden Schwefelmetalle sind, welche auch hier die gröfste Aehnlichkeit besitzen, welche sich in ihren Verbindungen vollständig vertreten, isomorphe Körper bilden.

Die meisten Schwefelverbindungen der schweren Me-

talle verhalten sich zum elektrischen Strome wie die Metalle selbst. Ihr Widerstand ist klein und nimmt beim Erwärmen zu. Ich habe nur die gewöhnlichen Metalle berücksichtigt. Es gehören in diese Klasse: Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelquecksilber (Hg und Hg), Schwefelkupfer (Cu), so wie die Kiese: Schwefeleisen, Schwefelnickel, Schwefelkobalt.

Im Allgemeinen gestattet die Farbe, mit welcher Schwefelwasserstoff die Verbindungen aus den Auflösungen der Salze niederschlägt, einen Schluss auf ihr elektrisches Leitvermögen. Die genannten Schwefelmetalle werden alle schwarz gefällt. Während der rothe Zinnober isolirt, ist das schwarze Quecksilbersulfid, wie schon Munck af Rosenschöld fand, ein vortrefflicher metallischer Leiter. Da es nur pulverförmig zu erhalten ist, so läßt sich sein Widerstand leider nicht messen.

Die Schwefelmetalle, welche mit einer anderen Farbe gefällt werden, isoliren den galvanischen Strom. Ich nenne Schwefelzink, Schwefelkadmium, Schwefelmangan, Schwefelantimon. Die drei letzten werden in hoher Temperatur bessere Leiter, bieten jedoch der genaueren Untersuchung große Schwierigkeiten. Schwefelkadmium ist nicht schmelzbar, sondern verflüchtigt sich in der Weisßglühhitze; Schwefelmangan vermochte ich vor der Esse ebenfalls nicht zum Flusse zu bringen. Erst bei der Glühhitze nimmt der Widerstand der beiden Körper bedeutend ab. Beim Schwefelantimon tritt die bessere Leitung nicht weit unterhalb des Schmelzpunktes ein. Es ist wahrscheinlich, daß in allen drei Fällen eine Elektrolyse eintritt, welche durch eine Erweichung bedingt wird, jedoch vermag ich es nicht zu beweisen. Auf das Schwefelantimon werde ich vielleicht bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Außer dem Schwefelsilber und Halbschwefelkupfer bildet noch das Zinnsulfür eine Ausnahme von obiger Regel. Sein Widerstand ist trotz der schwarzen Farbe bei gewöhnlicher Temperatur sehr groß, nimmt aber beim Erwärmen ab. Ich habe es nicht genauer studiren können, da

es seines weichen krystallinisch-blättrigen Zustandes wegen keine Einklemmung gestattet, und erst oberhalb 300° die bessere Leitung sich einstellt. Zinnsulfid ist bekanntlich ein metallischer Leiter.

Ich war neugierig, das elektrische Verhalten der Verbindungen, welche Silber und Kupfer mit dem Selen eingehen, kennen zu lernen. Beide sind gute metallische Leiter. Halbselenkupfer wurde mehrmals umgeschmolzen, Selen Silber sowohl als Niederschlag, durch Selenwasserstoff gefällt, wie geschmolzen untersucht. Es folgen zum Schluss ihre Widerstände, wobei der des Platins zur Einheit gewählt wurde:

Selen Silber.		
Widerstand bei	0°	24,5
„	bei 100	31,8
Halbselenkupfer.		
Widerstand bei	0°	155,5.
„	bei 100	278,9.

II. *Ueber die Construction eines Elektrometers; von Hankel.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandlungen d. K. Sächs. Gesell. d. Wiss. 1851 No. II.)

Die Verbesserung und Vervollkommenng der zur Wahrnehmung und Messung der Elektricität dienenden Instrumente ist für die Entwicklung der Elektricitätslehre von großer Wichtigkeit, und es dürfte daher die Mittheilung der Construction eines solchen Instrumentes, welches alle bisher gebrauchten rücksichtlich der Empfindlichkeit bei Weitem übertrifft und doch zugleich eine Messung der Stärke der Elektricität, so wie die Erkennung ihrer positiven oder negativen Beschaffenheit gestattet, nicht überflüssig erscheinen.