VIII. Ueber die Erzeugung chemischer Verbindungen vermittelt elektrochemischer Kräfte;
von Hrn. Becquerel.

(Ausgehoben aus dem zweiten Kapitel einer vom Verfasser am 23. Febr. 1829 in der Pariser Academie vorgelesenen Abhandlung. *Annal. de chim. et de phys.* T. *XXI.* p. 5.)

Der Verfasser beginnt mit der Bemerkung, dafs er in ein Paar früheren Abhandlungen gezeigt habe, wie man, mit Hülfe der aus zwei Flüssigkeiten und einem Metalle bestehenden galvanischen Ketten, Zersetzungen bewirken und neue chemische Verbindungen hervorbringen könne, darauf beruhend, dafs in solch schwachen Ketten der Sauerstoff sich leichter als die Säuren zum positiven Pol begeben *). In der gegenwärtigen Abhandlung hat er vorzugsweise die Absicht, einige der auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen näher zu beschreiben.

Zur Darstellung derselben hatte er früher zwei Methoden angewandt. Die eine bestand darin, dafs er in die Arme einer U-förmigen Röhre, deren Biegung durch einen Asbestpfropfen verstopft worden war, zwei verschiedene Flüssigkeiten, z. B. eine Kupferlösung in den einen, und eine Kochsalzlösung in den andern, gofs, und sie darauf durch einen Metallbogen, z. B. einen Kupferstreifen, verband, an dessen in die Kochsalzlösung getauchten Ende, als dem positiven Pol der Kette, sich dann die neue Verbindung bildete. Bei der zweiten Methode wurde nur eine einzige Flüssigkeit gebraucht. In eine unten verschlossene gerade Röhre brachte er nämlich ein Oxyd, eine Flüssigkeit und einen Metallstreifen in Berührung mit einander, wodurch dann ebenfalls unter gewissen Umständen neue Verbindungen zu Stande kamen.

*) Man sehe dies. Ann. Bd. 87. S. 457. 465.

Bei Fortsetzung dieser Versuche fand Hr. B., dafs der Asbestpfropfen seinen Zweck, die Vermischung der beiden Flüssigkeiten zu verhüten, nur unvollkommen entspreche, und dafs es besser sey, die Biegung der U-förmigen Röhre mit angefeuchtetem feinem Sande oder Thone auszufüllen.

Nachdem diese Vorkehrung getroffen war, brachte er in den einen Arm einer U-förmigen Röhre eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und Kupferoxyd hinein, in den andern aber eine Kochsalzlösung; darauf verband er beide Flüssigkeiten durch einen hineingestellten Kupferstreifen, und verkittete die Oeffnungen der Röhre. Das in die Kupferlösung getauchte Ende, als der negative Pol, bekleidete sich bald mit metallischem Kupfer, und es ward Salpetersäure frei, die, zum Theil in diesem Arme bleibend, zur Bildung eines Salzes beitrug. Im andern Arm der Röhre wurde das Kupfer rasch angegriffen; eine Portion Chlor von zersetztem Chlornatrium begab sich auf das oxydirte und positiv gewordene Kupfer, und bildete mit diesem ein Oxychlorür, das sich mit dem Chlornatrium verband. Nach und nach krystallisirten niedliche Tetraëder auf dem Streifen, die aber erst nach Verlauf von einem Jahre die Gröfse von 2 bis 3 Millimetern erreichten. Diese Tetraëder erleiden sonderbare Farbenveränderungen, halten sich an der Luft unverändert, werden aber vom Wasser zersetzt, in dem sie, nach Hrn. Becquerel, Kupfer-Oxychlorür fallen lassen. 2 Grm. dieses Oxychlorürs gaben Hrn. B., mit kohlensaurem Natron erhitzt, 2 Grm. kohlensauen Oxyds, wonach derselbe es als bestehend aus 2 At. Kupferoxyd und 1 At. Hydrochlorsäure ansieht. Der Erfolg dieses Versuchs hängt übrigens, nach dem Verfasser, davon ab, wie stark die Röhre in der Biegung verstopft ist; die Flüssigkeiten dürfen sich nicht mischen, aber doch muß der Sauerstoff noch zum positiven Pol übergeführt werden können. Auch ist es, nach Hrn. B., zur Ent-

stehung dieser Verbindung unumgänglich nöthig, dafs sich das in die Kochsalzlösung getauchte Kupferende oxydire; mit einem stärkeren und mit keiner Metallreduction verbundenen Strom erhält man sie nicht.

Salmiak und die Chloride von Calcium, Kalium, Barium, Strontium und Magnium gaben mit Kupfer, und auch mit Silber und Blei, ähnliche Producte, die, wie der Verfasser gefunden, ebenfalls in regelmässigen Tetraëdern krystallisiren, und also sämmtlich mit der ersten isomorph sind. Ein Doppelchlorid von Kalium und Zinn krystallisirte dagegen in prismatischen Nadeln. Auch lassen sich, nach Hrn. B., Doppel-Jodüre und Doppel-Bromüre mit demselben Apparate hervorbringen.

Vermittelst des zweiten Verfahrens ist es dem Verfasser gelungen, Chlorsilber und Kupferoxydul im krystallisirten Zustande hervorzubringen.

Zu dem Ende befestigte er ein Stück Anthracit oder Kohle mittelst Silberdraht an einen Silberstreifen und stellte diesen in eine Röhre, die concentrirte Salzsäure enthielt. Die Röhre wurde verschlossen, bis auf ein kleines Loch, zum Entweichen des freiwerdenden Gases. Es trat nämlich folgender Prozeß ein. Das Silber, als der positive Pol der Kette, bemächtigte sich des Chlors der Salzsäure, und der Wasserstoff derselben ging zur Kohle, mit ihr Kohlenwasserstoffgas bildend, welches entwich, und die Röhre zertrümmert haben würde, wenn man ihm keinen Ausweg gelassen hätte. An dem Silber bildete sich Chlorsilber, in Octaëdern krystallisirt, wie das natürliche. Diese Octaëder waren durchsichtig und vergrößerten sich langsam; Hr. B. erhielt eins, das ein Millimeter in der Seite hielt.

Als statt des Silbers ein Kupferstreifen genommen wurde, war der Vorgang ein ähnlicher. An der Kohle entwickelte sich Kohlenwasserstoffgas, und das Kupfer bedeckte sich nach 6 Monaten mit schönen Tetraëdern von Kupferchlorür, die sich, als Luft hinzutrat, in Kupfer-

chlorid verwandelten. Die Krystalle, welche oft 2 Millimeter in der Seite hielten, waren sehr durchsichtig. Als der Versuch bei Ausschluss der Luft lange fortgesetzt worden, wurde die Flüssigkeit braun und klar, darauf sehr dunkel, und die Krystalle waren nicht mehr zu sehen. Die Kohle war stark angegriffen und bildete eine Verbindung, die Hr. B. aber bis jetzt noch nicht untersucht hatte.

Um Kupferoxydul in Krystallen zu erhalten, bringt der Verfasser in eine unten geschlossene Röhre, die eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd enthält, Kupferoxyd und einen Kupferstreifen in Berührung mit einander, und verschließt darauf die Röhre hermetisch. Nach Verlauf von acht bis zehn Tagen erblickt man an dem Theile des Kupferstreifens, der das Oxyd nicht berührt hat, kleine kubische Metallglanz besitzende Krystalle von Oxydul.

Hat man das Kupferoxyd in großem Ueberschuss angewandt, so werden erstlich Krystalle von Kupferoxydul gebildet, dann entfärbt sich die Flüssigkeit allmählig ganz, und an den Wänden der Röhre entstehen Krystalle von salpetersaurem Ammoniak, deren Ammoniak, da die Röhre verschlossen ist, nur aus dem Wasserstoff des Wassers und dem Stickstoff der Salpetersäure kann erzeugt worden seyn. Zuletzt, nach sechs Monaten, enthält die Flüssigkeit, aufser geringen Spuren von Kupfer, nur dieses Ammoniaksalz.

Ist dagegen die Menge des Kupferoxyds nur gering gewesen, so bilden sich zwar auch Krystalle von Oxydul, allein diese verlieren bald ihren Glanz und erleiden bis zu einem gewissen Punkte eine Veränderung, wobei die Lösung immer gefärbt bleibt.

Das Kupferoxyd wird bei diesem Prozesse in ein basisches Salz verwandelt, welches, nach Hrn. B's. Analyse, aus 3 At. Kupferoxyd und 2 At. Salpetersäure besteht. Auf der Bildung dieses Salzes beruht, nach dem

Verfasser, der ganze Vorgang; denn indem dadurch die Lösung des salpetersauren Kupferoxyds unten verdünnter wird, ist der Kupferstreifen gleichsam mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten in Berührung; er wird daher am oberen Ende negativ, und am untern positiv, zieht mit dem ersteren das Kupfer oder seine Oxyde, und mit letzterem die Säure an. Hr. B. bestätigte diese Ansicht dadurch, daß er zwei Gläser, von denen eins eine concentrirte, und das andere eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Kupfer enthielt, durch einen feinen Baumwollendocht und einen Kupferstreifen verband. Der Erfolg war nämlich derselbe, wie vorhin bei Anwendung des Kupferoxyds und einer einzigen Lösung. Eine Gasentwicklung fand bei diesem Prozesse nicht statt; da aber Ammoniak gebildet wurde, so mußte zugleich etwas Wasser und Säure zersetzt worden seyn.

Auf ähnliche Weise kann man, nach Hrn. B., auch Bleioxyd krystallisirt erhalten; man bringt nämlich gepulverte Bleiglätte nebst einem Streifen Blei in eine Lösung von basisch essigsaurem Blei. Je nach der Menge der Bleiglätte erhält man das Oxyd in Dodecaëdern oder prismatischen Nadeln. Eben so gelang es Hrn. B., Zinkoxyd auf diese Weise zu krystallisiren.

Am Schlusse seiner Abhandlung erwähnt Hr. B. noch der Wirkungen des Lichts bei diesen Erscheinungen. Das Licht, sagt derselbe, übt einen Einfluß auf die Modificationen aus, welche die durch elektrochemische Kräfte gebildeten Verbindungen erleiden können. Unter den in dieser Beziehung von mir gemachten Beobachtungen will ich nur die folgende, als eine der entschiedensten, anführen. Ich hatte Kupferoxyd, eine gesättigte Lösung von Kupferchlorid und einen Kupferstreifen in eine Röhre gebracht, und diese darauf hermetisch verschlossen. Nach und nach entfärbte sich die Lösung und es bildeten sich auf dem Kupferstreifen Krystalle von Kupferchlorür. Die Krystalle auf der dem Lichte zugewandten Seite waren mit

haarförmigen Fäden vom Kupferoxydul überzogen, die auf der gegenüberliegenden Seite aber nicht. Mithin hat hier das Licht die Bildung von Kupferoxydul bewirkt. Zur Erklärung dieser Erscheinung stellt Hr. B. zwei Hypothesen auf. So wie in einer Flüssigkeit von ungleicher Concentration, bei Hineintauchung eines Metallstreifens, ein elektrischer Strom entstehe, so könne auch, meint derselbe, in einer ungleich erleuchteten Flüssigkeit ein, wenn auch nur schwacher, Strom erregt werden. Wahrscheinlicher scheint es ihm aber, daß bei dem obigen Prozeß der Erdmagnetismus eine Rolle gespielt habe, da der Kupferstreifen beinahe senkrecht gegen den magnetischen Meridian stand, und die mit dem Kupferoxydul überzogene Seite nach Norden gewandt war *).

IX. *Beschreibung einiger Versuche über den Zitterrochen; von Sir Humphry Davy.*

(*Philosoph. Transact. f. 1829. pt. I. p. 15.*)

Bei der Mannigfaltigkeit von Versuchen, welche über die verschiedenen Erregungs- und Wirkungsweisen der Elektricität angestellt worden sind, bin ich verwundert, daß die Elektricität der lebenden Thiere, sowohl wegen ihrer Wichtigkeit für die Physiologie, als auch wegen ihrer Beziehung zu der Elektrochemie, keine größere Aufmerksamkeit gefunden hat.

Unmöglich kann man den Bericht von Walsh's Versuchen über die Elektricität des Zitterrochens und Zitteraaes lesen, ohne nicht von einigen Eigenthümlichkeiten derselben, wie z. B. der Unmöglichkeit durch Luft zu gehen, und bei

*) Sollte es wirklich nöthig seyn, so gewagte Hypothesen aufzustellen? Mir scheint die vom Hrn. Verfasser beobachtete Wirkung des Lichts ganz zur Classe derjenigen zu gehören, die auch ohne galvanische Kette zu Stande kommen. P.