VIII. *Von den durch elektrische Kräfte² von sehr schwacher Spannung bewirkten chemischen Zer-
setzungen; von Hrn. Becquerel.*

(Auszug aus den Ann. de chim. et de phys. XXXIV. 153.)

Es soll hier nicht von denjenigen chemischen Zersezungen die Rede seyn, die mittelst Voltaischer Säulen hervorgebracht werden. Gelehrte des ersten Ranges haben diese Art von Untersuchungen mit zu vielem Eifer und Erfolg betrieben, als daß hier noch eine erhebliche Entdeckung zu machen wäre. Es handelt sich hier nur um Zersezungen mittelst solcher elektrischen Kräfte, deren Spannung ungemein gering ist, und schwächer als die, welche aus dem Contacte zweier Metalle hervorgeht.

Schon Bucholz machte interessante Versuche über die chemische Wirkung von einfachen galvanischen Ketten, die aus Metalllösungen, Wasser oder einer Säure, und einem Metalle gebildet waren. Es wurde nämlich eine Metalllösung, z. B. eine Kupferlösung, mit reinem oder angesäuertem Wasser dergestalt übergossen, daß beide Flüssigkeiten sich nicht mit einander mischten, und darauf ein Kupferstreifen hineingesteckt. Nach Verlauf von einigen Stunden war dieser Streifen mit metallischem Kupfer überzogen.

Bucholz, der auch gleiche Resultate mit mehreren andern Metalllösungen erhielt, zog hieraus den

Schluss, dass die meisten Metalle mit ihren eignen Lösungen und reinem oder angesäuertem Wasser Ketten zu bilden im Stande seyen, durch deren elektrische Wirkung das Metall gelöst werde.

Es giebt hier drei elektrische Actionen. Die eine rührt wahrscheinlich von der Berührung der Flüssigkeiten unter sich her, wiewohl sie bis jetzt auf keine Weise hat sichtbar gemacht werden können. Die beiden andern entspringen aus der Berührung des Metalls mit jeder der beiden Flüssigkeiten. Die Erscheinung ist also eine zusammengesetzte, und die Wirkungen verstärken und schwächen einander, je nachdem sie in gleichem oder entgegengesetztem Sinne wirken, wiewohl es gewiss ist, dass die Wirkung des Metalls auf die Salzlösung vorwaltet.

Gewisse thermo-elektrische Erscheinungen, der Contact von Flüssigkeiten und Metallen, und die chemischen Actionen, erregen hinlänglich Electricität, um Zersetzungen zu bewirken, die mit den von Buchholz beobachteten in Beziehung stehen.

Hr. Seebeck, Mitglied der Academie in Berlin, hat zuerst beobachtet, dass sich in einer geschlossenen Kette, die aus zwei mit ihren Enden zusammengelötheten Drähten oder Streifen von verschiedenen Metallen gebildet ist, ein elektrischer Strom einstellt, sobald man eine der Löthungen erhitzt.

Dies benutzend, haben mehrere Physiker versucht, thermo-elektrische Säulen, nach Art der Volta'schen Säulen, zu errichten, und gehofft, ihnen eine solche Stärke zu geben, dass sie Wasser zersetzen könnten. Allein ihre Bemühungen blieben erfolglos. Sie fanden nur, dass die Wirkung des elektrischen

Stromes auf die Magnetnadel häufig mit der Zähl der Stöße stieg; Wenn sie abwechselnd die Lötstellen erhitzen. Obgleich nun Wasser, welches etwas affigirt war, durch eine solche Säule nicht zerlegt wurde, so hätte doch wohl salpetersaures Silberoxyd zerlegt werden können, da hierzu eine weit geringere Spannung nöthig ist. Indess hat mir die Erfahrung gezeigt, daß die bei dieser Gelegenheit entwickelte Elektrizität noch keine hinlängliche Spannung zur Ausübung einer chemischen Action besitzt, wie schwach auch die Affinität seyn mag, welche die Molekel zusammenhält.

Verschiedene Beobachtungen ließen mich vermuthen, daß dies nicht mehr der Fall seyn würde, wenn zwei Metalldrähte sich nur mit einem ihrer Enden berührten, und man sie rechts oder links von diesem Berührungspunkte erhitze, während die beiden andern Enden in eine Metalllösung eingetaucht waren. Meine Vermuthungen fanden sich gegründet. Man nehme z. B. zwei Drähte, einen von Platin und den andern von Kupfer, von einer gewissen Länge und ungefähr $\frac{1}{3}$ Millimet. Dicke, und biege jeden Draht an einem seiner Enden zu einer Oefse um, den Platindraht zu einer sehr kleinen, den Kupferdraht zu einer von 3 Millim. Oeffnung. Diese Oefsen stecke man in einander und an das freie Ende des Platindrahts schweißse man einen zweiten Kupferdraht; auch schmelze man ein wenig Schwefel an die Kupferöfse an. Nach dieser Vorrichtung stelle man eine Weingeistlampe unter die Platinöfse, so daß dieselbe rothglühend wird, die Kupferöfse aber nicht, eine Bedingung, die man erfüllt, wenn man den Platindraht an

das Ende der weißen Flamme bringt, so daß diese sehr wenig von der Kupferöhse entfernt ist. Wenn man nun die freien Enden der Kupferdrähte mit den Enden des Drahtes, der den Galvanometer bildet, in Verbindung setzt, so hat man einen starken elektrischen Strom, der, dem Bogen folgend, vom Kupfer zum Platin geht, d. h., worin die negative Elektricität vom Platin hergegeben wird.

Die Kupferöhse macht man darum größer, damit sie sich beim Glühen der Platinöhse nicht zu sehr erhitzt. Bringt man dagegen die größte Hitze auf Seite des Kupferdrahtes an, so sind die elektrischen Wirkungen umgekehrt. Die Erscheinungen sind übrigens dieselben, wenn man statt des Platindrahtes einen zweiten Kupferdraht nimmt, wie ich in einer früheren Abhandlung gezeigt habe. Giebt man beiden Oefsen eine gleiche Temperatur, so zeigt sich weder eine elektrische, noch eine chemische Wirkung.

Die Schicht von Schwefelkupfer, mit der die Kupferöhse überzogen ist, erhöht die Stärke des Stromes merklich.

Man erhält also mit einer Kette, die aus zwei Drähten von verschiedenen Metallen zusammengesetzt ist, zwei unterschiedliche elektrische Wirkungen, je nachdem diese Drähte an einander gelöthet sind oder sich nur in einigen Punkten berühren. Im ersten Falle geht der Strom stets in derselben Richtung, man mag nun die Hitze rechts oder links von dem Vereinigungspunkte anbringen. Im zweiten Falle ist dem aber nicht mehr so. Diese Verschiedenheit rührt davon her, daß in dem einen Falle eine bloße Berührung Statt findet.

in dem andern aber die Berührung mit einer chemischen Action verknüpft ist, welche die Bildung eines Oxydes oder Schwefelmetalls bedingt.

Der folgende Versuch wird zeigen, welchen Einfluß die chemische Wirkung auf diese Erscheinungen ausübt. Wenn man auf einem Ende des Kupferdrahtes, welcher den Bogen eines Galvanometers bildet, ein Stückchen Schwefel verbrennt, und das andere Ende darauf legt, so ist der nun auftretende elektrische Strom dann am stärksten, wenn die Verbrennung am lebhaftesten ist, und zwar stärker als der, welcher durch bloße Temperaturdifferenz entsteht.

Es sey nun in eine U-förmig gebogene Röhre eine Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd gegossen, und in jeden Arm derselben ein Kupferdraht gesteckt, der mit den Enden des Drahtes, welcher den oben beschriebenen Apparat ausmacht, in Verbindung steht. Nach Ablauf einer Stunde wird das Ende, welches der negativen Seite entspricht, mit metallischem Kupfer bedeckt, das andere dagegen sichtlich oxydirt seyn.

Zwei Zinndrähte, wie die Kupferdrähte zugerichtet, und in eine Lösung von salzl. Zinn gesteckt, geben gleiche Resultate, d. h. der Draht an der negativen Seite bedeckt sich mit ZinnkrySTALLen.

Drähte von Zink, Silber und Blei, in ihre respectiven Lösungen getaucht, geben ähnliche Erscheinungen. Platindrähte dagegen sind ohne Wirkung auf eine Platinlösung.

Drähte von Platin, Gold, Silber u. s. w. in Lösungen von Blei, Zinn oder Kupfer getaucht, und wie oben mit ihnen verfahren, haben durchaus keine

Wirkung auf dieselben, obgleich der Strom stets die nämliche Intensität besitzt.

Dessenungeachtet wird von zwei Silberdrähten, die man in Lösungen vom schwefelsauren oder salpetersauren Kupferoxyde eingetaucht hat, der positive stets von der Säure angegriffen, und auf dem negativen bildet sich kein Niederschlag. Der Sauerstoff und die Säure gehen hier also leichter zu dem positiven Pole über, als das Kupfer zu dem negativen Pole.

In salpetersaurem Silber erzeugen Platindrähte, wie die Silberdrähte, einen Niederschlag; nur ist dieser reichlicher auf dem Silberdrahte, als auf dem andern. Man macht diesen Unterschied sichtlich, wenn man gleichzeitig einen Silberdraht und einen Platindraht, umeinandergerollt, in die Lösung eintaucht.

Man sieht also, daß, bei gleichen aber ungemein schwachen elektrischen Spannungen, die leicht reducirbaren Metalle sich aus ihren Lösungen auf Streifen des nämlichen Metalles niederschlagen, während im Allgemeinen keine Zersetzung Statt findet, wenn die Streifen aus einem andern Metalle, als aus dem in der Lösung enthaltenen bestehen, es sey denn, die Fällung geschehe ohnedies, wie wenn man Eisen in eine Kupferlösung steckt. Diese merkwürdige Thatsache kann nur mit elektrischen Apparaten von sehr schwacher Spannung beobachtet werden, weil, wenn diese Spannung eine gewisse Stärke besitzt, das gelöste Metall sich immer zum negativen Pole begiebt, was für einen Metalldraht oder Streifen man auch in die Lösung getaucht haben mag.

Woher aber hier die Vorliebe eines in Säuren gelösten Metalles zu einem Streifen desselben Metalls?

Es ist nicht nur die Cohäsionskraft, welcher Natur sie auch sey, die hier einen Einfluß haben könnte; denn man darf annehmen, daß sie zwischen gleichartigen Theilchen größer sey, als zwischen ungleichartigen. In diesem Falle bestimmte also die Cohäsionskraft nebst der des elektrischen Stromes den Niederschlag.

Verlangt man anhaltende Wirkungen von dem thermo-elektrischen Apparate, so muß man von Zeit zu Zeit den Kupferring, in welchen der Platinring eingeklebt ist, erneuern, weil sonst ein Punkt eintritt, wo das Kupfer ganz oxydirt und die Continuität unterbrochen wird, und alsdann die chemischen Wirkungen aufhören.

Ein Apparat, gebildet aus einem Platindrahte und einem Eisendrahte, bringt keine Zersetzungen zu Wege. Dies ist unstreitig Folge der besonderen elektrischen Eigenschaften des Eisens, von denen ich schon in einer früheren Abhandlung gesprochen habe und fernerhin noch sprechen werde.

Der Contact von Flüssigkeiten und Metallen, und die chemischen Actionen entwickeln, wenn auch die Spannung sehr schwach ist, Electricität genug, um Zersetzungen wie die oben beschriebenen zu bewirken.

Man nehme zwei sehr kleine Glasbecher, giesse in den einen Salpetersäure und in den andern Kalilauge, und verbinde sie mittelst einer gekrümmten, etwas engen Glasröhre, die mit einer Kochsalzlösung gefüllt ist. Nun tauche man in jede Flüssigkeit einen Platinstreifen, der an das Ende eines Platindrahtes befestigt ist, und an jeden dieser beiden Drähte befestigt man wiederum einen Draht von demjenigen Metalle

welches man dem Versuche unterwerfen will. Der Streifen, der im Kali steht, nimmt negative Elektricität, und der in der Säure positive; man hat also eine beständig wirkende Säule, sobald man die Vorrichtung gebraucht, die Becher zu verschliessen, damit keine Verdampfung und keine Einwirkung der Luft auf das Alkali Statt findet.

Man kann auch Wasser statt des Kalis nehmen und in jeden Becher einen Kupferdraht tauchen; es findet alsdann eine chemische Wirkung Statt und ein elektrischer Strom von dem Kupfer zu der Säure, gleich als wenn ein bloßer Contact vorhanden wäre. Der Strom ist stark genug, um ähnliche Zersetzen, wie vorhin angeführt sind, zu bewirken.

Es fragt sich nun, ob bei der angegebenen Art von Zersetzung der Sauerstoff und die Säuren sich zum positiven Pol begeben, wie in der gewöhnlichen Säule. Der Draht am negativen Pole bedeckt sich zwar mit Metall, aber nichts beweist, daß sich der Sauerstoff und die Säure zum positiven Pole begeben.

Ich habe vorhin gezeigt, daß wenn man in eine Lösung von salpetersaurem Kupfer zwei Silberdrähte taucht, die beide mit dem Zersetzungsapparate in Verbindung stehen, der positive Draht merklich anläuft, während der andere glänzend bleibt, ohne daß man auf seiner Oberfläche irgend eine Spur von gefälltem metallischen Kupfer wahrnehmen kann. Das Kupfer ist also in der Lösung geblieben, und es geschah mithin keine Ueberführung der beiden Elemente, aus denen das salpetersaure Salz besteht.

Es seyen jetzt zwei kleine cylindrische Glasgefäße, und in dem einen eine Lösung von salpetersaurem Baryt, in dem andern eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer. Man verbinde sie mittelst einer gekrümmten und engen Röhre, die, damit die Elektrizität leicht übergeführt werde, eine schwache Kochsalzlösung enthält. In die Kupferlösung tauche man den Kupferdraht, welcher der negativen Seite des Apparats entspricht, und in die Barytlösung den andern Draht. Es ist klar, daß, wenn die Schwefelsäure sich zum positiven Pole begiebt, sie durch die Barytlösung gehen und darin einen Niederschlag hervorbringen muß.

Dies ist aber nicht der Fall; denn nachdem der Versuch 4 bis 5 Stunden gedauert hat, ist der negative Draht mit Kupfer bedeckt, die Lösung des salpetersauren Baryts ist nicht getrübt und der positive Draht hat sich oxydirt. Es hat hier also nur eine Ueberführung des Sauerstoffs Statt gefunden; die Schwefelsäure ist in dem schwefelsauren Kupfer geblieben. Ich schliesse daraus, daß der Sauerstoff leichter überführbar ist, als die Säure. Diese Verschiedenheit in der Ueberführbarkeit verschiedener Körper kann nur dann wahrgenommen werden, wenn das elektrische Leitvermögen der Flüssigkeiten, welche die beiden eingetauchten Metalldrähte trennt, hinreichend geschwächt ist; denn, falls sich zwei Kupferdrähte in geringem Abstände von einander in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyde befinden, wird der positive Draht nach und nach angegriffen, gleich als würde er durch eine Säure zerfressen, und zuletzt verschwindet er gänzlich; dies beweist, daß die Schwe-

felsäure dahin übertragen ist. Es findet also in der Lösung eine continuirliche Reihe von Zersetzungen und Wiedervereinigungen Statt. Wenn aber die beiden Drähte durch ein gekrümmtes und mit einer Lösung desselben Salzes gefüllte Röhre zwei bis drei Decimeter von einander abstehen, findet am negativen Pole eine reichliche Fällung von Metall und eine Ueberführung nur von Sauerstoff zum positiven Pole Statt. Man sieht also, daß die Entfernung zwischen den Drähten einen großen Einfluß auf die Zersetzungsercheinungen hat, welche durch Elektricität von sehr schwacher Spannung bewirkt werden.

Essigsaures Blei, neutrales wie basisches, wird auch von Bleidrähten zersetzt; aber essigsaures Kupfer, die gesättigte Lösung des Kupfers in Ammoniak, so wie das Doppelsalz von schwefelsaurem Kupfer und Ammoniak, widerstehen der Wirkung der Elektricität von schwacher Spannung, wenn man Kupferdrähte hineintaucht. Diese Bemerkungen sind nicht unwichtig, da diese Salze durch die gewöhnlichen chemischen Verfahrungsarten leichter zersetzbar sind, als die andern.

IX. *Ueber den Polyhalit; von Wilhelm Haidinger.*

(Auszug aus dem Edinb. Journ. of Science T. VII. 246.)

Die Aufstellung des Polyhalits als Species beruht auf der Analyse solcher Varietäten, die keiner genauen naturhistorischen Bestimmung fähig sind, da sie nur fa-