DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND III.

I. *Ueber die Electricitätsleitung und
Electrolyse der chemischen Verbindungen; von
Dr. L. Bleekrode.*

§. 1. Einleitung.

Als Resultat seiner electrolytischen Untersuchungen gibt Hittorf¹⁾ namentlich an, dass die Electrolyte dadurch charakterisirt sind, dass in ihnen die entsprechenden Jonen einander vertreten können; sie sind also Salze im Sinne der neueren Chemie, und während der Electrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandtheilen ihrer Molecüle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft.

Mit der Schwierigkeit dieses Austausches soll der Leitungswiderstand der Electrolyte zusammenhängen, und deshalb z. B. Wasser und Blausäure so schlecht leiten.

In der Theorie von Magnus²⁾ wird namentlich die Substituierbarkeit des Wasserstoffs durch andere Körper in Betracht gezogen.

Es schien mir daher wünschenswerth, sowohl die Folgerungen aus den Versuchen des Hrn. Hittorf zu prüfen, als auch zu untersuchen, ob die Anwesenheit der Wasserstoffs, welcher in der Verbindung entweder durch Metalle oder durch Atomgruppen (Radicale) vertretbar ist, verknüpft ist mit der Fähigkeit für Electrolyse; diese müsste also fehlen, wenn jener Austausch auch nach chemischen Vorgängen ausbleibt. Ich habe die einfachsten Verbindungen gewählt, welche ohne Lösungsmittel flüssig zu er-

1) Pogg. Ann. CVI. 1859.

2) Pogg. Ann. CII. 1857.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. III.

halten waren; dazu gehören selbstverständlich die condensirten Gase und ausserdem eine grosse Anzahl von Körpern aus dem Gebiete der organischen Chemie; wie z. B. die organischen Metallradicale, die Substitutionsproducte des Ammoniaks u. s. w. Es sind bis jetzt nur sehr wenige organische Substanzen auf ihre Electrolysirbarkeit in dieser Weise untersucht; ich glaubte auch deshalb, dass es nicht ohne Interesse sein würde, diese Lücke auszufüllen.

§. 2. Einrichtung der Versuche.

Das Material für diese Versuche war ziemlich beschränkt, indem ich Verbindungen auszuwählen hatte, die ein Metall oder Wasserstoff enthielten und zu gleicher Zeit in flüssigem Zustande erhalten werden konnten, sei es direct, oder durch hohen Druck, wie die Gase, oder durch Temperaturerhöhung. Es war am bequemsten, für die condensirten Gase die Faraday'sche Methode anzuwenden. Deshalb wurden sie in dickwandige Röhren eingeschlossen, in deren beide Enden ausgeglühte Platindrähte als Electroden eingeschmolzen waren. Der eine durchlief die ganze Länge des Rohres und näherte sich dem anderen bis 1, 2 oder 3 mm. Beide waren durch die Flüssigkeitsschicht getrennt, und die Glasleitung wurde durch diese Anordnung sehr erschwert, meist beseitigt. Auch die übrigen Substanzen, welche keinen hohen Druck zum Flüssigwerden brauchten, wurden in kurze gerade Röhren eingeschlossen, so dass also kleine Quantitäten ausreichten. Die Leitungsfähigkeit der electrolysirten Stoffe wurde aus der Ablenkung der Nadel eines Galvanometers mit Windungen von dünnem Drahte geschätzt, in dem der Strom von zwei in destillirtes Wasser eingesenkten Zink- und Silberdrähten schon eine Ablenkung von 5°, von zwei Silberdrähten in Wasser, die in die Leitung eingeschaltet waren, von 2° ergab. Zur Erzeugung des Stromes für die electrolytischen Versuche diente erstens eine galvanische Batterie von 20 grossen Bunsen-Deleuil'schen Elementen, zweitens eine Batterie von 40 Elementen, welche im Voltameter

600 ccm Knallgas pro Minute entwickelte, und drittens eine Batterie von 80 Elementen, welche 840 ccm pro Minute producirte. Andere Versuchsreihen wurden mit Inductionsströmen angestellt; ich benutzte dazu ein Ruhmkorff'sches Inductorium mit einer Funkenlänge von 15 mm und ein zweites, dessen Funken eine Länge von 42 bis 70 mm erreichten.

So viel mir bekannt, sind für electrolytische Zwecke, ausser bei den Versuchen von Lapschin und Tichanowitsch¹⁾, keine so starken Ströme angewendet worden, namentlich nicht bei den von mir untersuchten Substanzen.

Die Chlorsilberbatterie von Hrn. Warren de la Rue in London liefert noch bei weitem stärkere Ströme; meine Experimente mit derselben werde ich in einem besonderen Abschnitte besprechen.

Der Strom wurde durch die Flüssigkeit und zugleich durch das Galvanometer geführt; es liesse sich aber fragen, ob die Ablenkung nicht etwa durch die Leitung des Stromes in dem Glasrohre²⁾ und durch eine metallische, nicht electrolytische Leitung bedingt wäre. Um die etwaige Leitung durch das Glas zu bestimmen, falls sich nur eine geringe Ablenkung der Galvanometernadel zeigte, wurde durch Umkehren des Rohres die Flüssigkeit zwischen den Electroden entfernt. Die Leitung konnte nur noch durch die Glaswände geschlossen sein. Die jetzt noch zurückbleibende Ablenkung habe ich die Glasleitung genannt.

Da bisher keine Versuche vorliegen, nach denen ausser den Legirungen zusammengesetzte Körper nur metallisch und nicht zugleich electrolytisch leiten, so glaubte ich aus der Ablenkung der Galvanometernadel nicht nur auf die Leitungsfähigkeit der Verbindung schliessen zu können, sondern auch auf eine Electrolsirbarkeit, obgleich ich meistentheils keinen Polarisationsstrom beobachten konnte.

1) Bull. de l'Ac. de Petersb. IV. 1861.

2) Vgl. Beetz, Pogg. Ann. XCII. p. 465.

§. 3. Electrolyse des Wassers.

Die bisherigen Versuche, namentlich auch die neueren Beobachtungen von Kohlrausch, beweisen, dass Wasser und Alkohol bei möglichster Reinheit den Strom kaum noch leiten.

Auch Lapschin und Tichanowitsch fanden, dass Alkohol den Strom von 1000 Elementen nur leitete, wenn er Feuchtigkeit aufgenommen hatte.

Diese beiden Körper, welche jedenfalls den schlechten Leitern angehören, zeigen schon, dass die Anwesenheit des Wasserstoffs, welcher leicht gegen Metalle ausgetauscht werden kann, nicht immer eine für die Electrolyse hinreichende Leitung bedingt. In beiden können wir den Wasserstoff direct durch Kalium und Natrium vertreten lassen; beim Wasser auch durch Eisen, und doch scheint diese Eigenschaft hier keine besondere Bedeutung für die Leitung zu haben. Auch die Wahlverwandschaft scheint hier keinen Antheil daran zu haben, sonst dürfte die Electrolyse dieser Körper nicht so zweifelhaft sein, da wir mehrere Reactionen kennen, worin sie ihre Bestandtheile austauschen, z. B. Wasser mit Kaliumoxyd, Wasser mit den Alkoholaten¹⁾; also in beiden Fällen mit Electrolyten. Beim Alkohol fordert jedoch die Zersetzung, z. B. mit den Chlormetallen, eine Temperaturerhöhung.

§. 4. Electrolyse der flüssigen Wasserstoffsäuren.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit den Metalloiden wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. liefert Körper, deren Electrolyse für den Zweck dieser Untersuchung von besonderem Interesse war, da sie zahlreiche chemische

1) In diesem Falle ist die Reaction:

Dieses Alkoholat ist ein Electrolyt; mit der Batterie von 20 B.-E. fand eine starke Gasentwicklung statt, wobei die Flüssigkeit sich braun färbte.

Reactionen zeigen, und fast alle bis jetzt nur in Wasser gelöst auf Electrolysirbarkeit geprüft waren. Da alle gasförmig sind, mussten sie condensirt werden.

Die Faraday'sche Methode zeigte sich hier als die zweckmässigste; sie gibt ziemlich leicht eine hinreichende Quantität von grosser Reinheit. Bei der Condensation des Chlorwasserstoffs u. s. f. wurde wie folgt verfahren: Nachdem in das längere Ende eines starken Glasrohres ein Platindraht eingeschmolzen war, der bis zum anderen Ende reichte, wurde concentrirte Schwefelsäure zur Hälfte eingegossen, und darauf, getrennt durch eine kleine Scheidewand von Löschpapier, Chlorammoniumkrystalle geschichtet. Weiter wurde das zweite Röhrende umgebogen und daselbst ein kleiner Platindraht als zweite Electrode beim Schliessen des Rohres eingeschmolzen, der sich dem ersten bis auf 2 oder 3 mm näherte. Beide Metalldrähte waren also nie mit demselben Ende des Rohres verbunden, wodurch die Glasleitung erschwert wurde. Jetzt wurden durch Schütteln und zweckmässige Bewegung die Substanzen zur Entwicklung 'des Gases mit einander zusammengebracht und die Einwirkung durch eine mässige Erwärmung unterstützt, wobei besonders der Ueberführung der Zersetzungsproducte vorzubeugen war. Bei allen Versuchen gelang es schliesslich, im umgebogenen Theile der Röhre eine vollkommen reine Menge des flüssigen Gases anzusammeln. Der flüssige Schwefelwasserstoff wurde bereitet aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure 'aus einem Gemisch von Jod, Jodkalium und feuchtem rothem Phosphor; Bromwasserstoff aus flüssigem Brom und einem Gemisch von Bromkalium und feuchtem rothem Phosphor; Arsenikwasserstoff aus Arsenzink und verdünnter Schwefelsäure, Cyanwasserstoff aus Quecksilbercyanid durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Abkühlung. Nöthigenfalls war eine kleine Menge Chlorcalcium oder Aetzkalk zum Trocknen in dem umgebogenen Theile der Röhre aufgeschichtet.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche mit diesen Körpern.

Tabelle 1.

Verbindung.	Galvanische Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
HCl	A = 0	G = 0 A = 0	A = 4 ^{0 2)}	A = 10 ⁰	Funkenentlad. in der Fl. u. Zertrümmung der Röhre.
HBr	A = 3 ⁰	G = 3 ⁰ A = 3 ⁰	A = 0	A = 8 ⁰	Funkenentl. und Zertrümm. der Röhre.
HJ	A = 0	G = 0 A = 0	A = 0	A = 6 ⁰	Wärmeentwicl. merkbar. Jodausgeschied.
H ₂ S	A = 0	G = 0 A = 0	A = 0	A = 6 ⁰	Funkenentl. u. Wärmeentwicl. merkbar. Zertrümm. d. Röhre.
H ₃ As	—	G = 0 A = 0	A = 0 ³⁾	—	Keine Entladung; Entfernung der Electroden = 3 mm.
H Fl	Spur	—	—	—	—
HCN	A = 90 ⁰	A = 90 ^{0 1)}	A = 3 ^{0 4)}	—	Funke violett.

1) und 2) starkes Aufbrausen an den Electroden. 3) Wellenartige Bewegung an der Oberfläche. 4) Funkenentladung und Wärmeentwicklung.

In der Tabelle bezeichnet A die Ablenkung der Galvanometernadel beim Durchgang des Stromes durch die Flüssigkeit, G die der Glasleitung entsprechende Ablenkung.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die meisten Wasserstoffsäuren ausserordentlich schlechte Leiter für den galvanischen Strom sind. Dieses Verhalten ist um so beachtenswerther, als hier Verbindungen vorliegen, welche in Wasser gelöst, (ebenfalls einem sehr schlechten Leiter) den besten Leitern und Electrolyten angehören. Eben deshalb, weil eine geringe Spur Wasser ausreicht, die Leitung sehr zu verbessern, kann das negative Resultat

die hinlängliche Reinheit der condensirten Gase beweisen¹⁾. Nur die Cyanwasserstoffsäure macht eine Ausnahme, da sie schon durch den Strom von drei oder fünf kleinen B.-E. zersetzt wird. Ich habe das Gas ganz trocken zu condensiren versucht, indem ich trockenes Quecksilbercyanid durch trockenen Schwefelwasserstoff zersetzte und das gebildete Gas über Phosphorsäureanhydrid leitete, bevor es in die Condensationsröhre kam. Am negativen Pole war Gasentwicklung (Wasserstoff), und am positiven Pole wurde wahrscheinlich Cyanplatin gebildet, welches die Flüssigkeit gelb färbte. Uebrigens ist diese Verbindung sehr leicht auf chemischem Wege zersetzbar; schon durch Licht zerfällt sie unter Bildung von Ammoniak. Auch der Electricität von hoher Spannung gegenüber bewahren diese Körper ihre isolirenden Eigenschaften, indem nur die grössere Funkenentladung bei einer Entfernung der Electroden von 2 bis 4 mm in ihnen auftritt. Die Leitung von Inductionsströmen ist in diesem Falle complicirt, da es schwierig ist, zu entscheiden, ob bloß eine mechanische Entladung stattfindet, welche durch Wärmeentwicklung eine Art von Dissociation der Verbindung veranlasst, oder ob sie noch von einer eigentlichen electrolytischen Wirkung begleitet wird.

Bei der Chlorwasserstoffsäure²⁾ wurde schon mit mäs-

1) Dieser Einfluss geringer Beimischungen ergibt sich z. B. aus einer Beobachtung von Becquerel, der Alkohol mit einer Batterie von 50 Elementen zersetzen konnte, wenn nur $\frac{1}{1000}$ Kali zugefügt war. Despretz fand die Electrolyse des Wassers mit $\frac{1}{2000}$ Schwefelsäure verschieden von der des destillirten Wassers. Auch Kohlrausch hat hierauf hingewiesen. Pogg. Ann. Ergzbd. VIII. p. 4.

2) Die Leitung des Chlorwasserstoffs und Fluorwasserstoffs in flüssigem Zustande ist auch von Gore untersucht worden. (Proc. Roy. Soc. 1869. p. 256.) Mit einer Säule von 10 Smee-Elementen und in einer Entfernung der Electroden von 0,16 mm zeigte sich eine kleine Ablenkung am Galvanometer; auch mit dem Inductorium war Leitung merkbar von chemischer Wirkung begleitet. Gore glaubt jedoch, dass das verflüssigte Gas nicht völlig rein gewesen sei. Fluorwasserstoff zeigte mit Goldelectroden fast keine Leitung.

sigen Inductionsströmen ein Aufbrausen an den Electroden beobachtet. Um die Ursache hiervon festzustellen, wurden die Inductionsströme (15 mm Funkenlänge in Luft) während vier Stunden durch die flüssige Säure geleitet, wobei keine Funkenentladung stattfand. Der die Säure enthaltende Theil der Röhre war in eine Kältemischung gesetzt, wodurch wenigstens die Temperatur auf 0° blieb. Am Ende des Versuches konnte keine Oberflächenänderung der Platinelectroden bemerkt werden. Bei sehr starker Abkühlung der Röhre nahm man kein Aufbrausen mehr wahr, dagegen eine wellenartige Bewegung der Oberfläche (s. w. u.). Wenn jetzt die Röhre aus der Kältemischung in die Luft gebracht wurde, trat bald das Aufbrausen an den Electroden wieder ein; demnach war die Gasentwicklung nur eine Folge der erhöhten Temperatur der Electroden durch die Entladungen. Am Galvanometer wurde nachher keine Polarisation beobachtet; es könnte indess die Flüssigkeit doch noch so weit leitend gewesen sein, dass der Oeffnungs- und auch der Schliessungsstrom durchgeleitet wären, oder der Widerstand der Flüssigkeit könnte für eine Ablenkung durch den Polarisationsstrom zu gross gewesen sein.

So wie das Leitungsvermögen dieser flüssigen Körper ein ganz anderes ist als im gelösten Zustande, ebenso ist ihr chemischer Charakter alsdann sehr verschieden. Ich habe dieses bei der Chlorwasserstoffsäure nachweisen können, indem ich in die Condensationsröhre vor der Schliessung einen blanken Zinkstreifen einlegte und darauf das Gas condensirte, so dass dann das Metall ganz in die Flüssigkeit eingetaucht war. Nach sieben Wochen konnte man erst hier und da auf dem Streifen kleine weisse Punkte von Chlorzink wahrnehmen; übrigens war das metallische Aussehen ziemlich gut bewahrt. Nach fast einem Jahre konnte man einen geringen weissen Niederschlag in der Röhre sehen. Beim Oeffnen der Röhre wurde der Zinkstreifen in der Luft gleich feucht, durch die hygroskopische Eigenschaft des abgelagerten Chlorzinks.

Auf einem Kupferstreifen war erst nach vier Monaten etwas weisses Pulver sichtbar, und später bildete sich allmählich ein weisser Niederschlag in der Röhre, höchst wahrscheinlich von wasserfreiem Kupferchlorür ¹⁾. In flüssigem Schwefelwasserstoff wurde ein Zinkstreifen erst nach zwei Wochen deutlich angegriffen unter Bildung eines weissen Niederschlages (Schwefelzink) auf dem Boden der Röhre. Silber- und Kupferfäden wurden schon vor der Condensation von der Säure in Gasform mit einer Schwefelverbindung bedeckt, die sie dann vor weiteren Angriffen schützte. Danach tauschen die flüssigen Wasserstoffsäuren ihren Wasserstoff sehr schwierig gegen Metalle aus, mit denen sie sonst, in Wasser gelöst, sofort Chlormetalle bilden. Man könnte vielleicht glauben, dass diese Schwierigkeit durch das Experiment selbst bedingt sei, indem die erst gebildete Schicht des Chlormetalles oder der ausgeschiedene Wasserstoff infolge des hohen Druckes (50 bis 60 Atmosphären) an dem Metalle haften bleibt und weiter schützend wirkt. Indess gibt Gore (l. c.) bestimmte andere Beweise einer schwächeren chemischen Activität, indem die flüssige Chlorwasserstoffsäure auf Aetzkalk nicht, auf Metalloxyde und Carbonate, mit Ausnahme des kohlen-sauren Kalkes, nur sehr langsam, flüssige Fluorwasserstoffsäure nur auf Kalium und Natrium, nicht auf andere Metalle mit lebhafter Wasserstoffentwicklung einwirkt ²⁾.

Endlich könnte vielleicht die äusserst geringe Löslichkeit der neu gebildeten Substanzen in den flüssigen Säuren von Einfluss sein; sie scheinen nur sehr langsam, wenn einmal gelöst, zu diffundiren, und schliesslich am Boden der Röhre sich abzulagern. Für diese Auffassung spricht ein von mir angestellter Versuch, wonach kohlen-saurer Kalk von gewöhnlichem wässerigen Chlorwasserstoff selbst unter einem Drucke von 50 — 60 Atmosphären zersetzt

1) Aehnliche Versuche von Gore mit einem Blei-, Eisen- und Magnesiumstreifen s. *Phil. Mag.* XXIX. p. 549 und *Proc. Roy. Soc.* 1869.

2) Mit Fluorwasserstoff war der Druck nicht höher als eine Atmosphäre.

wird; hierbei konnte also das Wasser lösend wirken. Es ist danach sehr zweifelhaft, ob der schwierige Austausch des Wasserstoffs in den flüssigen Gasen von ihrem speciellen chemischen Charakter bedingt wird, und es gibt daher noch keinen wesentlichen Grund, ihr schlechtes Leitungsvermögen mit demselben zu verknüpfen. Ausserdem ist es erwiesen, dass eine directe Einwirkung des hohen Druckes beide Erscheinungen nicht veranlasst haben kann. Die Versuche von Favre, Berthelot und Cailletet haben gezeigt, dass sogar ein Druck von 300 Atmosphären die chemischen Erscheinungen nicht direct beeinträchtigt, ebenso beobachtete Gassiot¹⁾ die Electrolyse des Wassers noch unter dem Drucke von 86 Atmosphären.

Herwig fand neuerdings keine bedeutende Aenderung des Leitungsvermögens bei einer Kupfersulfatlösung unter dem Drucke von 18 Atmosphären; es gibt also keine Gründe, dem Drucke in diesen Fällen eine directe Einwirkung auf die Resultate zuzuschreiben.

§. 5. Electrolyse der Anhydride.

Da eine Anzahl von Anhydriden gar keinen Wasserstoff in ihrer Zusammensetzung haben, so sollten sie, den früheren Hypothesen gemäss, den schlechten Leitern angehören. Ich wählte zur Prüfung nur diejenigen, welche möglichst rein dargestellt werden konnten und ohne Zersetzung schmelzbar waren. Daher war das Material beschränkt, das Salpetersäureanhydrid und das Phosphorsäureanhydrid z. B. konnten deshalb nicht angewandt werden, und nur zwei Gase, die schweflige Säure und die Kohlensäure brauchten condensirt zu werden. Erstere wurde durch eine Kältemischung flüssig gemacht, die andere nach der Faraday'schen Methode aus dem Ammoniumbicarbonat und verdünnter Schwefelsäure. Die folgende Tabelle umfasst die Resultate:

1) Jahresber. f. Chemie 1854. p. 523.

Tabelle 2.

Ver- bindung.	Galvanische Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkengl. = 15 mm.	Funkengl. = 70 mm.	
Anhydrid:					
Schweflige Säure SO_2	Spur.	Spur.	A = 0	A = 10°	Keine Funkenentlad. aber Aufbrausen an den Electroden.
Schwefelsäure SO_3	A = 0	A = 8° G = 6°		A = 90°	Starkes Aufbrausen an den Electroden.
Kohlensäure CO_2	A = 0	A = 0 G = 0	Spur.	Funken- entladung.	Zertrümmer. d. Röhre bei der Entladung.
Borsäure Bo_2O_3	A = 0				Keine Leitung des Stromes v. 950 B.-E. (L. und T.)
Arsenige Säure As_2O_3	A = 0				
Chromsäure CrO_3	Leiter.	A = 90°		A = 10°	
Osmiumsäure OsO_4	A = 0	A = 0		A = 40° und Zersetz.	Ein schwarzer Rück- stand bei der Ent- lad. ausgeschieden.
Vanadinsäure VO_3	A = 30°				Zersetzung und Gas- entwicklung durch den galv. Strom.
Molybdän- säure MoO_3	Leiter.				Zersetzung und Gas- entwicklung durch den galv. Strom.
Essigsäure $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$	A = 25°	A = 40°	A = 4° Gasentw. an den Electrod.	A = 6°	Mit dem galv. Strome starke Gasentwicke- lung u. Polarisirung der Electroden.
Benzoëssäure $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$	A = 3°		Funken- entlad.		Bei Abstand der Elec- troden von 1 mm Funken mit Absatz von Kohle.
Phtalsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$	A = 20°		A = 6° Keine Fun- kenentlad.		Mit dem Inductorium starke Zersetzung u. Gasentwicklung an beiden Electroden.
Äpfelsäure $(\text{C}_2\text{HO})_2\text{O}$	A = 8°		Zersetz. ohne Funk.		Entfernung der Elec- troden = 3 mm.
Buttersäure $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2\text{O}$	A = 3°		Funken- entladung.		Funken mit blauer Farbe. Entfernen der Electrod. = 1½ mm.

Die Tabelle umfasst drei Gruppen von Anhydriden; nämlich die Anhydride, in welchen der Sauerstoff mit einem Metalloide verbunden ist, die Anhydride der organischen Säuren und die Anhydride, welche ein Metall enthalten. Die erste Gruppe zählt sehr schlechte Leiter; bei der schwefligen Säure und der Schwefelsäure (Ablenkung von nur 2° mit 80 B.-E.) ist die Leitung kaum merkbar, es kann dieselbe noch von einer Spur Wasser herrühren, da die Bereitung der ersten Verbindung durch eine Kältemischung geschah, und die zweite, obgleich sie eine gut krystallisirte Substanz bildet, doch äusserst hygroskopisch ist. Der Wasserdampf aus der Luft ist hierbei sehr schwierig zu beseitigen; besser gelingt dies bei der Kohlensäure, welche dann auch gar keine Leitung zeigt¹⁾.

Von den chemischen Reactionen dieser Körper im flüssigen Zustande ist wenig bekannt; verschiedene Metalle wirken auf sie bei einiger Temperaturerhöhung reducirend ein; flüssige Kohlensäure übt nach Gore keine chemische Wirkung aus, hat ein sehr geringes Lösungsvermögen und wird nur von den Alkalimetallen reducirt. Die Anhydride, welche Metalle enthalten, gehören (soweit bekannt) zu den guten Leitern mit Ausnahme der Osmiumsäure. Diese Verbindung (welche schon bei 40° schmilzt) wird von einem sehr starken galvanischen Strome (80 B.-E.) nicht zersetzt, obgleich ihre chemischen Eigenschaften denen der drei anderen Anhydride analog sind, welche schon mit einer Batterie von 16 B.-E. gespalten wurden²⁾; sie tritt ebenso leicht ihren Sauerstoff an oxydirbare Körper ab, wie diese. In ähnlicher Weise zeigt sich, dass leichte chemische Zersetzbarkeit nicht ein gutes Leitungsvermögen bedingt, an der Untersalpetersäure (NO₂), welche wohl nicht den Anhydriden angehört, daher auch nicht in

1) Gore, Philos. Trans. I. 1861. p. 83. Als die Electroden 2 mm von einander entfernt waren, ging der Strom von 40 Smee-Elementen nicht durch; ebenso wenig die Entladung eines Inductoriums, wenn nur 0,2 mm Flüssigkeit die Electroden trennte.

2) Vgl. die Versuche von Buff Pogg. Ann. CX. p. 267. 1859.

obige Tabelle aufgenommen ist. Das Gas wurde durch eine Kältemischung flüssig gemacht und war vollkommen rein. In diesem Zustande leitete sie den galvanischen Strom von 80 B.-E. durchaus nicht und bei einer Entfernung der Electroden von nur 1 mm konnte ein Inductionsfunken von 15 mm Länge nicht durchgehen. Und doch hätte nach der Hittorfschen Theorie diese Verbindung ein Electrolyt sein sollen, da sie mit Wasser oder mit Kalihydrat eine Zersetzung durch Wahlverwandtschaft erleidet. Im flüssigen Zustande wirkt sie auf Metalle und Metalloxyde, mit denen sie salpetersaure Salze unter Entbindung von Stickstoffoxyd bildet¹⁾. Ebenso wie bei Fluorwasserstoff war auch hier der Druck nur der der Atmosphäre, und die Metalle, wie Blei, Quecksilber, Kalium und Natrium wirkten noch bei sehr niedriger Temperatur ein, wenn auch etwas träge. Die chemischen Eigenschaften scheinen also durch den tropfbaren Zustand allein nicht beeinträchtigt zu werden.

Die Anhydride der organischen Säuren sind, soweit die Prüfung angestellt wurde, Leiter, ohne dass jedoch behauptet werden kann, es sei damit eine leichte chemische Zersetzbarkeit verknüpft. Zwar wird im Essigsäureanhydrid der Wasserstoff von Kalium und von Zink direct ausgetrieben, die gegenseitige Zersetzung mit anderen Verbindungen tritt aber nur bei höheren Temperaturen ein; bei der Benzoësäure und der Phtalsäure tritt öfters das ganze Molecül, ohne zersetzt zu werden, in die neue Verbindung.

§. 6. Electrolyse der Amine und Amide (Ammoniak-substitute).

Zunächst untersuchte ich das Ammoniak selbst. Mit dem Gase wurde Chlorsilber oder Chlorcalcium gesättigt und mit denselben Aetzkalk und Natrium in das Condensationsrohr eingeschlossen, um beim Austreiben des Gases

1) Richard Müller, Liebig Ann. CXXII. p. 1. 1859.

durch Erwärmung noch die letzten Spuren von Wasser zu beseitigen. Das abgeschiedene flüssige Ammoniak wurde mehrfach auf das Natrium zurückgegossen und von neuem überdestillirt¹⁾.

Das flüssige Ammoniak ist ein guter Leiter und wird vom Strom zersetzt. Die Batterie von 20 B.-E. gab schon eine Ablenkung der Multiplicatornadel von 5° bis 10°, welche mit 80 B.-E. auf 90° stieg. Dabei zeigte sich dann die eigenthümliche Erscheinung einer reichlichen Gasentwicklung, wobei zugleich die Flüssigkeit hellblau gefärbt wurde; diese Färbung verschwand, sobald der Strom aufhörte, ausserdem wurde die Flüssigkeit sehr warm. Das Ammoniak verhält sich also als Electrolyt; die positive Electrode schwärzte sich, und ein deutlicher Polarisationsstrom konnte nachher beobachtet werden. Es war nicht möglich, über die Zersetzungsproducte bestimmt zu entscheiden; eine Spaltung in H und NH₂ ist möglich, obgleich NH₂ nur in Verbindung mit Metallen bekannt ist²⁾. Die Tabelle 3 a. f. S. umfasst die Resultate mit den dem Ammoniak analogen Körpern.

Es gehören zu dieser Reihe nur zwei condensirte Gase, das Ammoniak und das Methylamin, die übrigen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder schmelzbar, ohne Zersetzung. Eine bestimmte Electrolyse findet statt bei dem Ammoniak, dem Aethylamin und dem Methylamin,

1) Ich habe auch die Condensation mit flüssiger schwefliger Säure versucht; es steht aber dann eher eine Verunreinigung mit Wasserdampf aus der Luft und die Bildung von schwefligsaurem Ammoniak zu befürchten.

2) Weyl (Pogg. Ann. CXXI. p. 607) beschreibt die Bildung des Körpers $\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$. Er erhielt eine blaue Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur von 12° bis 14° zerfällt. Es zeigt sich die beginnende Zersetzung durch eintretende Entfärbung der vorher tief dunkelblauen Flüssigkeit und endet unter Zurücklassung völlig farblosen Ammoniaks als leicht beweglicher Flüssigkeit. — Dieses stimmt überein mit meinen Beobachtungen und es konnte also auch hier Ammonium abgeschieden sein nach der Reaction: $2\text{NH}_3 = \text{NH}_4 + \text{NH}_2$.

Tabelle 3.

Verbindung.	Galvanische Batterie.		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenglge. = 15 cm.	Funkenglge. = 70 mm.	
Ammoniak $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	G = 0 A = 5°	G = 0 A = 90°	A = 10° starkes Aufbrausen.	A = 20° keine Funkenentl. A = 8°	Durch den galvan. Strom Gasentwicklung, Flüssigkeit blau.
Aethylamin $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 4°	A = 20°	A = 4°	starke Erwärmung.	Keine Funkenentladung.
Diäthylamin $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 3°				Funkenentl. bei Entfernung der Electroden auf 3 mm.
Triäthylamin $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N}$	A = 0	G = 0 A = 4°	Keine Funkenentl.		Bei Entf. d. Electr. bis 1 mm Entl. d. Induct durch eine wellenartige Beweg. d. Flüssigkeit.
Methylamin $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 7°	A = 20° Gasentwicklung.	A = 5° starke Erw. u. Aufbr.	A = 9° keine Funkenentl.	
Dimethylamin $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 6°		Starke Zersetzung u. Gasentwicklung.		Keine Funkenentl. bei Abstd. der Electroden von 2,5 mm.
Trimethylamin $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{N}$	A = 0	A = 4°	Funkenentl. u. starke Erwärmung.		Entfernung d. Electroden = 2 mm.
Amylamin $\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$		A = 10°	Funkenentladung b. Entf. der Electr. auf 2 mm.		Bei grösserer Entf. als 2 mm Erschütterungen merkbar a. d. längeren Electrode.
Propylamin $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	G = 0 A = 0		Funkenentladung.		Bei gering. Entf. d. Electr. als 2 mm. schlag. Funk. durch mit grün. Farbe; Erschütt. d. Electr.
Allylamin $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 2°		Funkenentl. A = 10° starke Erw.		Entfernung d. Electroden = 2 mm.
Phenylamin $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 0	Spur.	Keine Wirkung.		Entfernung d. Electroden = 1 mm.
Diphenylamin $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 0		Funkenentl. Entf. der Electr. = 1 mm.		Schmelzbar; bei d. Entl. wird Kohle ausgeschieden.
Aethylanilin $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 0	Spur.	Funkenentladung.		Funk. schlag. durch mit hellgrün. Farbe; Entf. d. Electr. = 2 mm; Ausscheidung von Kohle.
Naphtylamin $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \text{N}$	A = 0	A = 0	A = 0 keine Wirkung.	Keine Leitung.	Schmelzbar; Entfernen d. Electr. = 3 mm; keine Entl.

indem schon eine Batterie von 5 B.-E. einen Polarisationsstrom nachher hervorbringt. Die Verbindungen, in denen das Alkoholradical mehr als ein Atom *H* ersetzt hat (Di- und Triäthylamin u. s. w.), zeigen eine Verringerung des Leitungsvermögens, was mit dem Zurücktreten der chemischen Reactionsfähigkeit im Einklange sein kann. So sind bei den secundären und tertiären Aminen die basischen Eigenschaften geringer, die Löslichkeit nimmt ab u. s. w. Die Reihe des Phenylamins (Anilin) umfasst sehr schlechte Leiter und beim Naphthylamin schlagen sogar die Inductionsfunken von 70 mm nicht durch.

Das chemische Verhalten dieser Körper in dem leichten Austausch ihres Wasserstoffs gegen Metalle ist nicht immer in Uebereinstimmung mit der Leitungsfähigkeit. Im Phenylamin z. B. wird Wasserstoff direct ausgetrieben von Kalium; Kupfer- und Quecksilberverbindungen bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Wahlverwandtschaft; dagegen tritt mit dem gasförmigen Ammoniak der Austausch mit Kalium und Natrium, auch mit Silber nur bei Temperaturerhöhung ein. Im flüssigen Zustande scheinen sogar seine chemischen Wirkungen weit geringer zu sein. Aus den Beobachtungen von Gore¹⁾ ergibt sich, dass diese Flüssigkeit ein ziemliches Lösungsvermögen hat für gewisse anorganische Salze, so wie auch für Kalium und Natrium, aber ohne von diesen zersetzt zu werden. Weyl fand mit Quecksilber und Zink nach tagelanger Berührung keine Veränderung. Und doch zeigt das Ammoniak eine weit bessere Leitung als das Phenylamin. Die Erscheinungen der Wahlverwandtschaft sind hier wenig maassgebend, da diese Körper meistens durch ihre Eigenschaft als Basis wirken, ohne selbst dabei sich zu zersetzen. Zu den doppelten Zersetzungen bedarf es oft einer starken Temperaturerhöhung, z. B. bei der Wirkung von Ammoniak auf essigsaures Aethyl, wobei Acetamid bei 130° gebildet wird, oder auf Chloracetyl (unter Bildung von Acet-

1) Proc. Roy. Soc. XX. p. 441 1872.

amid und Salzsäure), erst bei 120°. Dagegen tritt die Wirkung von Phenylamin auf Chloracetyl schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Acetanilid sehr energisch ein.

Electrolyse der Amide.

Tabelle 4.

Verbindung.	Galvan. Batterie. 20 B.-E.	Inductor. Funkenlge. = 15 mm.	Bemerkungen.
Benzamid $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right.$	A = 90°	A = 30°	Schmelzbar; keine Funkenentladung, sondern starke Zersetzung.
Acetamid $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right.$	A = 90°		Schmelzbar.
Formamid $\text{CHO}\left\{\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right.$	A = 90°	A = 15°	Flüssig; starkes Aufbrausen an den Electroden.
Butylamid $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right.$	A = 70°	A = 8°	Schmelzbar; Entf. d. Electr. = 4 mm; starke Gasentwicklung. an beiden Electr.

Diese Körper sind ausgezeichnete Leiter, daher wurden nur geringere electromotorische Kräfte zur Prüfung angewandt. Bei allen tritt eine sehr merkbare Zersetzung mit Gasentwicklung ein.

Uebrigens sprechen ihre chemischen Eigenschaften zu Gunsten der oben erwähnten Hypothesen, indem sie leicht ein Atom Wasserstoff gegen Metalle austauschen; die Zersetzungen durch Wahlverwandschaft treten dagegen meistens nur mit Hülfe der Temperaturerhöhung ein.

§. 7. Electrolyse der organischen Metallverbindungen.

Diese Metallverbindungen gehören zu den schlechtesten Leitern der Electricität; selbst hohe Spannung reicht nicht immer hin, den Widerstand zu überwinden. Doch scheint eine Durchströmung bei dem Quecksilbermethyl stattzufinden; bei Entfernung der Electroden von 4 mm versuchte ich den Inductionsstrom durchzuleiten, dessen Funkenlänge in Luft 15 mm war; es trat keine Entladung durch die

Flüssigkeit ein, selbst nicht bei Annäherung bis auf 2 mm, aber dieselbe gerieth in eine wellenartige Bewegung, wobei auch die längere Electrode in Vibration kam (s. w. u.). Als die Electroden bis 1 mm einander genähert wurden, zeigte sich die Funkenentladung.

Tabelle 5.

Verbindung.	Galvan. Batterie. 80 B.-E.	Inductor. Funkenlge. = 70 mm.	Bemerkungen.
Zinkäthyl (C_2H_5) ₂ Zn	A = 0	A = 0	Keine Funkenentladung. Wellenartige Bewegung der Flüssigkeit.
Quecksilberäthyl (C_2H_5) ₂ Hg	A = 0	A = 0	
Zinkmethyl (CH_3) ₂ Zn	A = 0	Spur	Schwache Erwärmung.
Quecksilbermethyl (CH_3) ₂ Hg	A = 0	Spur	Schwache Erwärm. bei Entf. d. Electr. auf 3 mm und Funkenentladung.
Aluminiummethyl (CH_3) ₃ Al	A = 0	A = 0	Entf. d. Electr. = 3 mm; Erschütt. d. läng. Electr.
Zinkamyl (C_5H_{11}) ₂ Zn	A = 0	A = 0	Entf. d. Electr. = 3 mm; starke Erschütt. d. läng. Electr.; Funkenentl. bei 2 mm Entfernung.

Die isolirenden Eigenschaften dieser Körper lassen sich gar nicht in Einklang bringen mit den oben erwähnten Hypothesen, nach denen eine gute Leitung zu erwarten wäre¹⁾. Sie sind charakterisirt durch eine sehr lose Bindung ihrer Bestandtheile; sie werden leicht von den meisten Agentien durch Wahlverwandtschaft zersetzt oder tauschen ihr Metall gegeneinander selbst bei gewöhnlicher Temperatur aus. So bildet sich aus dem Quecksilbermethyl mit

1) Hittorf sagt in seiner Abhandlung (l. c. p. 500) hierüber: „Frankland und Löwig ist es gelungen, auch die entschieden basischen Metalle mit Alkoholradicalen zu paaren. Die Verbindungen, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Electrolyte sein; soviel ich weiss, ist jedoch nichts über die Electrolyse veröffentlicht worden.“ Durch die obigen Resultate wird diese Meinung nicht bestätigt.

Aluminium Aluminiummethyl; auch wird das Quecksilber durch Zink durch doppelte Zersetzung ausgeschieden; mit Chlorblei oder mit Quecksilberchlorid bilden sich aus dem Zinkäthyl die entsprechenden Aethylverbindungen; Wasser und verdünnte Säuren verwandeln das Zinkäthyl in ein Hydrat und Aethylhydrür u. s. w.

Einige anorganische Metallverbindungen sind als sehr schlechte Leiter bekannt, z. B. das Chlorzinn (SnCl_4); ich fand keine Ablenkung des Galvanometers mit einer Batterie von 80 B.-E. Damit könnte das chemische Verhalten übereinstimmen, da das Chlorzinn bei verschiedenen Reactionen, ohne Zersetzung, fast immer als Atomgruppe aufgenommen wird. Dasselbe gilt für das Antimoniumpentachlorid und das Arsenchlorid, bei dem ich die Resultate von Buff¹⁾ jetzt mit viel stärkeren Strömen bestätigt fand. Die Verbindungen des Quecksilbers mit den Halogenen sind schmelzbar und leiten dennoch sehr schlecht die Electricität; indessen werden sie von den meisten Metallen zersetzt und scheinen auch nur durch schwache Verwandtschaft zusammengehalten zu werden. Hittorf versucht diese Thatsachen mit einander in Uebereinstimmung zu bringen, indem er bemerkt, dass die Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft ausbleiben, da die Sauerstoffsäuren, welche als die stärksten betrachtet werden, weder im verdünnten noch im concentrirten Zustande, weder in der Kälte noch in der Wärme diese Verbindungen zerlegen. Aber diese Bemerkung ist nicht auf die organischen Metallverbindungen anwendbar, auf welche concentrirte und verdünnte Säuren sofort einwirken und neue Körper als Zersetzungsprodukte liefern. So z. B. gibt das Zinkäthyl mit Salzsäure Chlorzink und Aethylhydrür; das Quecksilberäthyl mit verdünnter Schwe-

1) Pogg. Ann. CX. p. 267. 1859. Buff fand keine Leitung bei diesen Körpern mit einer Batterie von 16 Elementen, und er hält das Chlorzinn für einen absoluten Nichtleiter. Lapschin und Tichanowitsch beobachteten ebenfalls keine Leitung mit dem Strome von 370 Elementen beim Antimonoxychlorid.

felsäure Aethylhydrür und eine Schwefelsäureäthylverbindung u. s. w. Das Resultat dieser Versuchsreihe ist also, dass hier keine einfache Beziehung zwischen chemischer und electrolytischer Zersetzbarkeit nachzuweisen ist.

§. 8. Electrolyse einiger einfacher Kohlenstoffverbindungen.

Tabelle 6.

Verbindung.	Galvan. Batterie 80 B.-E.	Inductorium		Bemerkungen.
		Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
Cyan C_2N_2	A = 0	A = 0, keine Funken- entladung.	Funken- entladung.	Die Funk.schlag.durch m.hellweisserFarbe, u. Kohle wird aus- geschieden. Entf.d. Electr. = 1 mm; Kohlewird ausgesch.
Schwefelkohlen- stoff CS_2	A = 0	Funken- entladung.		
Kohlenstoff- dichlorid C_2Cl_4	A = 0	A = 40, keine Funkentl.	Funken- entladung.	
Kohlenstofftri- chlorid C_2Cl_6	A = 0	A = 20, Erwärm.	Funken- entladung.	Schmelzbar bei 160°.
Kohlenstofftetra- chlorid CCl_4	A = 0	A = 0	Funken- entladung.	

Die Versuche stimmen darin überein, dass alle diese Verbindungen ausserordentlich schlechte Leiter für den galvanischen Strom sind. Bei den zwei ersten habe ich dies noch mit einer viel stärkeren Batterie nachweisen können (§. 10).

In chemischer Beziehung zeigt sich das Cyan, obgleich es in Lösung in Wasser oder Ammoniak schnell zersetzt wird, als condensirtes Gas als ein äusserst indifferenter Körper von sehr geringem Lösungsvermögen. Gore¹⁾ fand, dass von 32 Substanzen nur 14 aufgelöst wurden, und keine zeigte eine starke chemische Einwirkung.

Schwefelkohlenstoff indess zersetzt sich in Berührung mit gewissen Verbindungen und zeigt mit Electrolyten den

1) Proc. Roy. Soc. XX. p. 67.

Austausch durch Wahlverwandtschaft. Kaustisches Kali z. B. löst denselben und bildet kohlen-saures Kali und ein Sulfocarbonat; mit Ammoniaklösung entsteht ein Sulfocarbonat und Sulfocyanammonium u. s. w. Dennoch leitet er nicht den Strom einer Batterie von 950 B.-E. Die Chlorverbindungen des Kohlenstoffs sind auch fast isolirend, die Inductionsfunken von 50 mm z. B. schlagen im Kohlenstofftetrachlorid nicht durch eine Strecke von 10 mm, sondern gleiten längs der inneren Wände des Rohres. Hier finden indess auch Zersetzungen durch Wahlverwandtschaft, z. B. mit Kalihydrat, nur nach längerer Zeit und mit Temperaturerhöhung statt, und die Säuren wirken nur bei Gegenwart eines Metalles ein. Dieses Verhalten würde also einigermaassen für die Hittorf'sche Hypothese sprechen; auch mit Rücksicht auf die Rolle, welche der Wasserstoff bei der Electrolyse spielen könnte ist zu beachten, dass diese schlechten Leiter gerade Verbindungen sind, die gar keinen Wasserstoff enthalten¹⁾.

§. 9. Electrolyse einiger Kohlenwasserstoffe und Haloidverbindungen der Alkoholradicale.

Nur zwei der von mir untersuchten Verbindungen, das Diäthyl und Dimethyl (Aethylhydrür) brauchten condensirt zu werden. Dieses gelang leicht, indem sie nach der Frankland'schen Methode aus Jodäthyl und Jodmethyl durch Zersetzung mit Zink bei hoher Temperatur bereitet wurden. Die Resultate sind in Tab. 7 (p. 182 – 184) zusammengestellt. Da einige dieser Körper sich gegen die Säuren indifferent verhalten und auch ihren Wasserstoff nicht gegen Metalle auswechseln, andere dagegen die gegenseitige Zersetzung zeigen, so geben sie wieder Gelegenheit, die erwähnten Hypothesen zu prüfen. Dem galvanischen Strome gegenüber verhalten sich die geprüften Kohlenwasserstoffe als sehr schlechte Leiter; ihr chemisches Verhalten gegen die stärksten Säuren, wie Salpetersäure

1) Eine ähnliche Bemerkung gilt für die Anhydride, welche aus Sauerstoff und einem Metalloid gebildet sind (Tab. 2), und für das NO_2 .

Tabelle 7.

Verbindung.	Galvan. Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
Diäthyl (C ₂ H ₅) ₂	A 0	A 2 ⁰	A = 2 ⁰	A = 10 ⁰	Starke Nebel bild. sich und Aufbraus. ohne Funkenentladung.
Chloräthyl C ₂ H ₅ Cl	2 ⁰	3 ⁰		Funkenentladung. Starke Erwärm. und Ausscheid. von Jod.	
Jodäthyl C ₂ H ₅ J	Spur.	2 ⁰ (G=0)	A = 5 ⁰		Entf. d. Electr. = 1 mm.
Sulfäthyl (C ₂ H ₅) ₂ S	Spur.	2 ⁰	A = 20 ⁰		Funkenentl. u. d. Flüss. wird gefärbt. D. Funken schlag. durch m. grüner Farbe.
Bromäthyl C ₂ H ₅ Br		2 ⁰	Starkes Aufbraus.		Zersetz. durch d. Inductstr. u. d. Flüss. färbt sich gelb.
Aethylenbichlorid C ₂ H ₄ Cl ₂	0	3 ⁰ (G=0)	Funkenentladung.		
Aethylenbromid C ₂ H ₄ Br ₂	0	0		Keine Wirkung.	
Mercaptan C ₂ H ₅ SH	0		Spuren von Leitung.		Bisweil. tritt Funkenentladung ein.
Dimethyl (CH ₃) ₂	0	0		A = 4 ⁰ starkes Aufbraus.	Keine Funkenentlad.
Jodmethyl CH ₃ J	4 ⁰		Starke Wärmeentwicklung.	A = 5 ⁰ Funkenentladung.	Die Flüss. wird sehr warm aber nicht gefärbt bei d. Entlad.
Amylen C ₅ H ₁₀	0	0	A = 0 keine Wirk.	Funkenentladung.	Funkenschlagend durch mit grüner Farbe.
Amylenbromid C ₅ H ₁₀ Br ₂	2 ⁰	4 ⁰	A = 0	A = 15 ⁰ Funkenentladung.	
Chloramyl C ₅ H ₁₁ Cl		4 ⁰	A = 4 ⁰ Funkenentladung.	A = 30 ⁰	Die Flüss. wird durch d. Entl. schwarz gef.
Bromamyl C ₅ H ₁₁ Br	0	4 ⁰ (G=0)	A = 0	A = 6 ⁰	Aufbraus. d. Flüss., welche gelb gef. wird.
Jodamyl C ₅ H ₁₁ J	0	0	A = 0	Funkenentladung A = 10 ⁰	Viel Jod wird bei der Entl. ausgeschieden.
Sulfamyl (C ₅ H ₁₁) ₂ S	0		A = 0 kein Funken.		Entf. d. Electr. = 3 mm, wellenart. Beweg. d. Flüss. u. Vibrat. der längeren Electrode.

Tabelle 7.

Verbindung.	Galvan. Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20B.-E.	80B.-E.	Funkentlge. = 15 mm.	Funkentlge. = 70 mm.	
Amylalkohol $C_5H_{11}OH$	A	A 0	Keine Wirkung.		L. u. T. fanden m. 900 B.-E. u. Entfern. d. Electr. von 1 mm etwas Leitung.
Trichlorallyl $C_3H_5Cl_3$	150		Funkentladung.		Entf. d. Electr. = 5 mm, Kohle wird von den Funkenausgeschied.
Tribromallyl $C_3H_5Br_3$	30	150	A = 0	Funkentladung.	Kohle wird ausgeschied. bei der Entladung.
Jodallyl C_3H_5J	60	200	A = 0 keine Erwärmung.	A = 150 Funkentl.	Zersetzt. durch d. Entl. Entwickel. von braunen Dämpfen.
Sulfallyl $(C_3H_5)_2S$	0		A = 0 keine Wirk.		Entf. d. Electr. = 1 mm, Vibr. d. läng. Electr.
Benzol C_6H_6	0	0	Keine Wirkung.		In einer Richt. schlag. d. Funk. von 15 mm durch m. hellblauer Farbe. Entf. d. Electr. = 2 1/2 mm, Erschütt. d. längeren Electr.
Brombenzol C_6H_5Br	0	0	Keine Wirkung.	Funkentladung A = 200	Die Flüssigkeit färbt sich schwarz.
Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$	0		A = 0 keine Wirk.		Vibr. d. länger. Electr. Entfernen. der Electr. = 2 mm.
Binitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$	60		A = 200		Schmelzb.; keine Funkentladung.
Phenol C_6H_5OH	100		A = 30 Funkentladung.		Entf. d. Electr. = 2 mm.
Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)OH$	20		A = 0 keine Wirk.		Schmelzbar bei 450, schwache Vibr. der läng. Electr. Entf. d. Electr. = 3 mm.
Trinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_3OH$	20		A = 100 Zersetzung ohne Funk.		Schmelzb. b. 420, Entf. d. Electr. = 4 mm, Gasentwickel. a. den Electroden.
Toluol $C_6H_5CH_3$	0	0	Funkentladung.		Ohne Funkenentl. tritt eine wellenart. Bewegung. d. Flüss. ein.
Bromtoluol $C_6H_4BrCH_3$	0	0	Funkentladung.		Einzel. Funk. schlagen durch, Entf. d. Electr. = 1 mm.

Tabelle 7.

Verbindung.	Galvan. Batterie		Inductorium		Bemerkungen.
	20 B.-E.	80 B.-E.	Funkenlge. = 15 mm.	Funkenlge. = 70 mm.	
Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2)CH_3$	Ortho-	A 2 ⁰	A	Funken-entladung.	Flüssig, Entf. d. Electr. = 3 mm, die Flüss. wird braun gef. durch die Entladung.
	Para-	2 ⁰ (G=0)	A = 10 ⁰	Funken-entladung.	Stark. Aufbraus. bei d. Funkenentl.; d. Flüssigk. färbts. schwarz.
Binitrotoluol $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$		2 ⁰		Funken-entladung.	Entf. d. Electr. = 2 mm, nur bei d. Entl. zeigt s. Abl. d. Galvanom. = 8 ⁰ , schwache Vibr. d. läng. Electrode.
Naphtalin $C_{10}H_8$	0	0	Keine Wirkung.	Keine Wirkung.	Schmelzb. b. 79 ⁰ , Entf. d. Electr. = 5 mm, sehr schlecht. Leiter.
Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$	5 ⁰	30 ⁰	A = 40 ⁰	Funken-entladung.	Schmelzbar bei 43 ⁰ .
Binitronaphtalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$	8 ⁰	40 ⁰ u. Zers.		Funken-entladung.	Schmelzb. b. 210 ⁰ , Entf. d. Electr. = 4 mm
Nitroanilin $C_6H_4(NO_2)NH_2$	90 ⁰		A = 90 ⁰		Starke Zersetz. mit d. Inductionsströme.

und Schwefelsäure, ist verschieden. Das Diäthyl ist ganz indifferent und leidet keine Zersetzung, das Dimethyl ebenso gegen die Schwefelsäure. Amylen wird von Schwefelsäure gespalten, und diese Körper bilden nur dadurch Derivate, dass sie die Halogene direct an sich binden. Das Benzol, das Toluol und das Naphtalin sind äusserst schlechte Leiter und sollten also vielleicht auch in chemischer Beziehung neutral sein. Aber hier ist der Wasserstoff leicht durch 'die Halogene zu ersetzen'); sie werden direct zersetzt von der Schwefelsäure und der Salpeter-

1) Die Substitution von Metallen für Wasserstoff in diesen Kohlenwasserstoffen ist nicht bekannt. Das Natriummetall wirkt auf Benzol ein; Berthelot bestreitet dieses jedoch. Auf Toluol wirken sie nicht ein.

säure, indem Wasser ausgeschieden wird und Sulfosäuren und Nitroverbindungen entstehen; sonst werden sie von den Alkalien nicht angegriffen, oder die Reactionen treten nur bei hohen Temperaturen ein. Da also hier weder Wasserstoff gegen Metalle ausgetauscht wird, noch Zersetzung durch eigentliche Wahlverwandtschaft eintritt, geben diese Verbindungen Belege für meine Hypothese, wie für die von Hittorf; und dieses gilt auch für Substitute, wie z. B. das Brombenzol (ein schlechter Leiter, der z. B. von Aetzkali oder vom essigsäuren Silber nicht zersetzt wird), auch für einige Nitroverbindungen. Nitrobenzol ist ein schlechter Leiter und wird von den Alkalien nur schwach angegriffen, ebenso Binitrotoluol, das sogar von rauchender Salpetersäure bei hoher Temperatur fast nicht angegriffen wird. Dagegen ist das Binitronaphtalin ein sehr guter Leiter, der auch durch die Alkalien und durch Schwefelverbindungen zersetzt wird. Umgekehrt enthält die Tabelle Körper, bei denen derartige Uereinstimmung nicht besteht. Das Phenol ist ein schlechter Leiter, obgleich der Wasserstoff des Hydroxyls durch Kalium und Natrium¹⁾ und der Wasserstoff des Radicals durch die Halogene oder Atomgruppen wie NO_2 , NH_2 u. s. w. meist ohne Temperaturerhöhung ersetzt werden kann. Doppelte Zersetzung mit den Alkalien findet zwar nicht statt, das Phenol kann z. B. die Kohlensäure nicht aus kohlensaurem Kali austreiben. Ganz ebenso verhält sich das Nitrophenol, welches jedoch kohlensaure Magnesia zersetzt. Das Trinitrophenol hat sehr starke saure Eigenschaften und bildet mit löslichen Basen durch gegenseitige Zersetzung Salze, die Metalle treten an die Stelle des Wasserstoffs; dennoch zeigt es kaum Spuren von Leitung mit dem Strome von 20 Elementen, und erst mit dem Inductionsstrom findet Zersetzung statt. Dagegen ist das Nitroanilin ein guter Leiter, obgleich es

1) Das Phenolkalium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$) wird schon von dem Strome von 5 B.-E. mit lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

mit Metallsalzen durch doppelte Zersetzung keine Verbindungen gibt.

Die Haloidverbindungen der Alkoholradicale zeigen öfters für starke galvanische Ströme eine gewisse Leitungsfähigkeit, da eine Ablenkung am Galvanometer von 2–4° beobachtet wird, welche bei den Allylverbindungen viel grösser ist. Ihr chemischer Charakter stimmt insoweit mit den angeführten Hypothesen überein, dass sie von löslichen Basen unter Bildung eines Metallsalzes und eines Alkohols zersetzt werden, doch vielfach ist eine Temperaturerhöhung dazu nöthig. Auch wirken einzelne Metalle auf diese Körper direct ein, z. B. das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur auf das Jodäthyl¹⁾ unter Bildung des Magnesiumäthyls, das Eisen auf das Jodallyl unter Bildung des Diallyls; auch werden die Silbersalze von ihnen zersetzt. Die Schwefelverbindungen der Alkoholradicale verhalten sich wieder nicht im Einklange mit den Hypothesen, da sie schlechte Leiter zu sein scheinen, und doch kann z. B. das Sulfallyl, welches den Inductionsstrom nicht durchlässt, mit Silbernitrat durch doppelte Zersetzung Schwefelsilber bilden. Noch auffallender ist dieses Verhältniss bei dem Mercaptan, welcher den Wasserstoff gegen Kalium und Natrium²⁾ auswechselt und in alkoholischer Lösung auch gegen Kupfer, Gold u. s. w.; sogar festes Goldchlorür wird unter Entwicklung von Salzsäure heftig angegriffen und noch heftiger das Goldoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Der Amylalkohol leitet den Strom von 950 B.-E. kaum, obgleich Kalium und Natrium Wasserstoff austreiben.

Das Eintreten der Inductionsströme in die Flüssigkeiten ist eine sehr complicirte Erscheinung, bei der es oft

1) Neuerdings fanden Gladstone und Tribe (Proc. Roy. Soc. XXVI. p. 2. Beibl. I. p. 414) mit Jodäthyl für den Strom einer Batterie von 100 Grove-Elementen keine Ablenkung am Galvanometer.

2) Mercaptan liefert mit Quecksilberoxyd das Aethylquecksilbersulfid; diese Verbindung ist leicht schmelzbar und leitet den Strom von 20 B.-E. (Ablenkung des Galvanometers 3°).

schwer zu entscheiden ist, ob electrolytische Zersetzung stattgefunden hat, oder bloß die thermische Wirkung der Funkenentladung die Verbindung spaltete. Dabei können die Electroden so weit von einander entfernt sein, daß der Inductionsstrom (und zwar nur der Oeffnungsstrom) ohne Funkenentladung durchgeleitet wird und an einem empfindlichen Galvanometer eine Ablenkung zeigt (z. B. beim Jodmethyl, wo eine starke Erwärmung zugleich merkbar war), oder bei geringerer Entfernung finden Funkenentladungen statt (wie bei den Allylverbindungen, wobei alsdann Kohle ausgeschieden wird), und während derselben wird die Magnetnadel abgelenkt. Die ganz eigenenthümliche, schon früher von mir erwähnte Leitung unter Auftreten einer wellenartigen Bewegung der Flüssigkeit bei der Durchleitung des Inductionsstromes¹⁾ zeigt sich auch beim Sulfamyl und beim Toluol; beim Brombenzol und dem Sulfallyl gelangt nur die längere Electrode in Vibration. Beim Bromtoluol ist aber nichts derartiges bei Entfernung der Electroden bis 1 mm zu beobachten, obwohl auch dieses ein sehr schlechter Leiter ist. Im Naphthalin schlägt sogar ein Funke von 70 mm nicht durch. Demnach scheint diese Art von Entladung nur bei einem gewissen Grade von Isolirung aufzutreten.

Im ganzen sind also die chemischen Eigenschaften hier nicht für eine gute Leitungsfähigkeit maassgebend, im voraus läßt sich aus denselben kein Schluss auf die letztere ziehen.

§. 10. Versuche mit Warren de la Rue's Chlorsilberbatterie von 8040 Elementen und einigen sehr schlecht leitenden Verbindungen²⁾.

Ungeachtet der vorliegenden Versuche bleibt es immerhin noch eine offene Frage, ob bei der Anwendung

1) In Tab. 3 beim Triäthylamin und in Tab. 4 beim Quecksilbermethyl, wo die Electroden noch 4 mm von einander entfernt waren.

2) Einen kurzen Bericht über diese Resultate s. Proc. Roy. Soc. XXV. p. 322. 1876. Beibl. I. p. 121.

von noch viel stärkeren Strömen schliesslich nicht doch bei den als isolirend betrachteten Körpern Leitung und Zersetzung eintreten würde. Es steht ja fest, dass es für jede Verbindung eine Temperatur gibt, bei der ihre Zersetzung durch Wärme eintritt; analog könnte man sich denken, dass ein Strom von hinreichender Intensität auf jede Verbindung electrolytisch wirken würde.

Ich glaubte es also für den Zweck dieser Untersuchung von grossem Interesse, den Strom der Chlorsilberbatterie des Hrn. Warren de la Rue, der kräftigsten galvanischen Batterie, welche je dargestellt ist, anzuwenden. Ich fühle mich daher verpflichtet, ihm öffentlich meinen Dank für die Bereitwilligkeit abzustatten, mit der er auf meine Wünsche einging, und für seine Theilnahme an den von uns gemeinschaftlich unternommenen Versuchen.

Die Batterie ¹⁾ zählte zur Zeit dieser Versuche 8040 Elemente, welche in verschiedene Reihen getheilt oder alle zusammen angewandt werden konnten. Die grösste Funkenlänge in der Luft und zwischen Kupferelectroden war 8,5 mm. Ich hatte zwar keine Gelegenheit, alle vorher untersuchten Substanzen mit diesem Strome zu prüfen; die demselben unterworfenen Verbindungen gehören indess zu den wichtigsten der Chemie.

I. Ammoniak. Bei Durchleitung des Stromes von 3240 Elementen wurden die früher mit der Batterie von 80 B.-E. erhaltenen Resultate bestätigt gefunden; nur war selbstverständlich die Wirkung viel stärker. Dunkelblaue Strömungen wurden in der Flüssigkeit sichtbar und die positive Electrode bedeckte sich mit einer schwarzen Farbe; zu gleicher Zeit wurde eine reichliche Gasmenge frei. Sobald der Strom unterbrochen wurde, verschwand sogleich die blaue Farbe.

II. Schwefelkohlenstoff. Wir wandten zuerst den Strom von 3240 Elementen an; die negative Electrode

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 496. 1863 und CLVII. p. 290. 1876.

wurde von der Flüssigkeitsoberfläche gegen die Wand des Rohres zurückgestossen und es schienen gewisse innere Bewegungen stattzufinden, kleine Staubtheilchen bewegten sich in der Flüssigkeit in verschiedenen Richtungen hin und her; möglicherweise konnte dieses von Temperaturerhöhung bewirkt sein, obgleich mit der Hand keine wahrzunehmen war. Der Strom von 5640 Elementen war zu stark, eine Funkenentladung trat zwischen den Electroden ein und diese wurden braun gefärbt (Ablagerung von Kohle). Nachher untersuchten wir mit einem sehr empfindlichen Thomson'schen Galvanometer, ob sich vielleicht ein Polarisationsstrom zeigte; dies war jedoch nicht der Fall.

III. Benzol. Mit 3240 Elementen wurde eine starke vibratorische Bewegung in der Flüssigkeit beobachtet. Mit 5640 Elementen vermehrte sich diese Bewegung stark und wurde deutlicher. Auch war damit ein gewisses summendes Geräusch verknüpft, welches von der längeren Electrode herkam, die durch das ganze Rohr lief und sich frei bewegen konnte; die Durchleitung des Stromes durch die Flüssigkeit versetzte letztere in Schwingungen und an der Oberfläche des Benzols waren wellenartige Bewegungen merkbar. Diese Erscheinung war am deutlichsten, wenn die längere Electrode der negative Pol war; die Oberfläche der Flüssigkeit wurde dann herabgedrückt. Wenn die längere Electrode positiv war, beobachtete man die entgegengesetzte Erscheinung; die Vibrationen waren dann schwächer und die Oberfläche hob sich; die Flüssigkeit lief gewissermaassen den Draht hinauf. Wir fanden nachher keine Anzeigen eines Polarisationsstromes.

Diese eigenthümliche Erscheinung der Vibrationen ist analog mit einem merkwürdigen Versuche, welchen Hr. Warren de la Rue schon früher beobachtet hat. Wenn die eine Electrode der Batterie von 8040 Elementen in eine flache horizontale Kupferscheibe endet und die andere Electrode in einen sehr feinen Platindraht, welcher in etwas grösserer Entfernung als der Schlagweite darüber

gestellt ist, so geräth beim Ausströmen der Electricität die Electrode in eine oscillatorische Bewegung, wodurch ihr Ende leuchtende Kreise (öfters auch Ellipsen) beschreibt. Ist der Platindraht positiv, so ist die vibrirende Bewegung schwächer und daher sind die leuchtenden Kreise kleiner.

IV. Zinntetrachlorid. Der Strom von 8040 Elementen, durch die Flüssigkeit geleitet, bewirkte starke Vibrationen, wenn die längere Electrode negativ war; wenn positiv, waren sie schwächer. Wir bemerkten weder einen Polarisationsstrom, noch eine andere Anzeige von Electrolyse.

V. Kohlensäure. Wir führten direct den Strom von 5640 Elementen durch das zur Flüssigkeit verdichtete Gas. Die Entladung war bei der kleinen Entfernung der Electroden in der Flüssigkeit zu stark, da lebhaftes Funken sich zeigten. Die dabei entwickelte Wärme verursachte die Explosion des Rohres. Indessen ist dadurch die Folgerung, dass die flüssige Kohlensäure ein sehr schlechter Leiter ist, gerechtfertigt, da Funkenentladung in leitende Flüssigkeiten mit diesem Strome nicht stattfindet.

VI. Chlorwasserstoffsäure. Die condensirte Säure wurde im verschlossenen Rohre dargestellt aus trockenem Salmiak und concentrirter Schwefelsäure, durch welche zugleich das entwickelte Gas getrocknet wurde. Die Batterie von nur 2160 Elementen an war ohne Wirkung. Bei Anwendung von 3240 Elementen beobachteten wir abermals die Vibrationen der Flüssigkeit und die wellenartige Bewegung der Oberfläche. Schliesslich wurden 5640 Elemente eingeschaltet und nun war auch das eigenthümliche Geräusch an der vibrirenden Electrode hörbar. Von dem vorigen Versuche belehrt, wollten wir nicht die ganze Batterie anwenden, was vielleicht eine Explosion zur Folge haben konnte; ohnedies war doch das Experiment schon entscheidend für die Folgerung, dass die condensirte Chlorwasserstoffsäure selbst ausserordentlich starken galvanischen Strömen einen fast unüberwindlichen Widerstand entgegengestellt.

VII. Cyan. Der Strom von 3240 Elementen blieb ohne Wirkung im condensirten Gase. Mit 5640 Elementen wurden die Vibrationen sehr merkbar und wir konnten auch dabei denselben Unterschied zwischen der negativen und positiven Electrode wie schon beim Benzol beobachten. Die Flüssigkeit drängte sich zur Electrode hinauf, als diese mit dem positiven Pole verbunden war. Es konnte kein Polarisationsstrom nachgewiesen werden.

VIII. Zinkäthyl. Mit 3240 Elementen wurden schon Vibrationen in der Flüssigkeit erregt. Sie waren besonders deutlich mit 5640 Elementen, und dabei erhöhte sich die Temperatur der Flüssigkeit sehr merkbar. Nachher konnte man einen Polarisationsstrom nachweisen, welcher eine Ablenkung von fünf Scalentheilen verursachte. Hier fand also vielleicht eine electrolytische Wirkung statt, welche von vibratorischen Bewegungen begleitet sein kann, obgleich ein ausserordentlich starker Strom dafür nothwendig ist.

IX. Benzol. Der früher mitgetheilte Versuch (III) mit Benzol wurde wiederholt, um festzustellen, ob ein galvanischer Strom von einer Verbindung geleitet werden kann, ohne Electrolyse zu bewirken. Wir wandten die ganze Batterie von 8040 Elementen an, die Entladung war von Funken zwischen den Electroden begleitet. Ein voluminöser Niederschlag von Kohle färbte die Flüssigkeit und deshalb musste eine andere Röhre zubereitet werden, in welcher die Electroden weiter von einander entfernt waren. Der Strom wurde während zweier Minuten durchgeleitet; es sprangen keine Funken über, aber die Flüssigkeit befand sich continuirlich in Vibration, was also auf das Durchströmen der Electricität deutet. Nachher war jedoch nicht der geringste Polarisationsstrom am Galvanometer nachzuweisen; auch die Electroden waren vollkommen rein geblieben. Es ist indess zu bemerken, dass bei Flüssigkeiten, welche äusserst schlechte Leiter sind, das Ausbleiben des Polarisationsstromes nicht den Schluss erlaubt, dass überhaupt keine Electrolyse statt-

gefunden hat, denn der grosse Widerstand des Benzols, welchen der Strom der ganzen Batterie zu überwinden hatte, verringerte seine Intensität so stark, dass er an dem Galvanometer nur noch eine Ablenkung von 55 Scalentheilen bewirken konnte. Der etwaige Polarisationsstrom hätte demnach keine merkliche Ablenkung gegeben.

Wenn der Strom der ganzen Batterie durch reines Wasser geleitet wurde, entwickelte sich sofort eine bedeutende Gasmenge, aber es war keine vibratorische Bewegung in der Flüssigkeit wahrnehmbar; diese scheint erst (wie schon bemerkt) bei einem gewissen Grade von Isolirung und einer bestimmten Potentialdifferenz an den Electroden aufzutreten. Es ist leicht möglich, dass wir es dann mit Entladungen, welche von Faraday „Carrying discharges“ genannt sind, zu thun haben, wobei die Electricität von den Gesamtmoleculen getragen, gewissermaassen mechanisch übergeführt wird.

§. 11. Zusammenstellung der Resultate.

Der Zweck dieser Untersuchung war, die Möglichkeit der Electrolyse einer Anzahl Verbindungen festzustellen, damit möglicherweise der Antheil, welchen der Wasserstoff an der electrolytischen Leitung in chemischer Beziehung haben könnte, bestimmt würde. Es ergibt sich aus den mitgetheilten Versuchsreihen, dass endgültige Schlussfolgerungen sich hierauf nicht begründen lassen und auch die Wahlverwandschaft dafür nicht maassgebend ist.

Die Wasserstoffsäuren für sich sind (mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure) zwar sehr schlechte Leiter, und ihre Electrolyse ist nicht bewiesen; ihr chemischer Charakter ist im flüssigen Zustande sehr schwach, aber derselbe kann, wie schon bemerkt ist, sehr gut durch äussere Umstände erklärt werden, z. B. durch ein sehr geringes Lösungsvermögen. Das Zusammentreffen der isolirenden Eigenschaft damit sollte also gewissermaassen als zufällig zu betrachten sein. Aber es gibt dem gegenüber eine Menge organischer Verbindungen, wie die organischen Metallradi-

cale und einige Haloidverbindungen der Alkoholradicale, welche ihr Metall oder ihren Wasserstoff leicht gegen andere Metalle (oder gegen Atomgruppen, wie z. B. bei der Benzolreihe und den meisten Aminen) austauschen und doch den schlechten Leitern angehören. Es ist indess bemerkenswerth, dass keine Verbindung ohne Wasserstoff oder Metall als Leiter bekannt ist, wenn auch bloß die Anwesenheit dieser Elemente nicht allein die Leitungsfähigkeit zu bedingen scheint. Das Verhalten der Anhydride (§. 5) z. B. gibt besonders Stützen für diese Meinung. Auch liegen keine Substanzen vor, welche gute Leiter sind, ohne leicht durch chemische Reactionen zer setzt zu werden.

Der jetzt von immer mehr Physikern getheilten Ansicht, dass das Leitungsvermögen für Electricität nicht als einfache Function der chemischen Zusammensetzung betrachtet werden kann, wird also durch meine Versuche eine neue Grundlage geliefert. Ein ähnliches Resultat für eine andere Gattung von Körpern, nämlich geschmolzene Salze, Verbindungen also, welche auch ohne Lösungsmittel flüssig sind, ist von Braun¹⁾ experimentell festgestellt, indem er angibt, dass ein Zusammenhang der galvanischen Leitungsfähigkeit mit sonstigen physikalischen oder chemischen Eigenschaften (Moleculargewicht, Molecularvolumen, Valenz der Metalle des Salzes) nicht erkennbar ist. Der Hauptsatz der Hittorfschen Theorie der Electrolyse, wonach mit der Schwierigkeit des Austausches der Bestandtheile der Leitungswiderstand der Electrolyte zusammenhängt, wird durch meine Versuche durchaus nicht bestätigt. Hittorf hat die Verbindungen immer in gelöstem Zustande der Prüfung ausgesetzt, und ebendaher muss es bedenklich sein, bestimmte Schlussfolgerungen über das Leitungsvermögen dieser Körper daraus abzuleiten. Neuerdings haben F. Kohlrausch, Herwig und Andere nachgewiesen, dass schlechtleitende Flüssigkeiten

1) Pogg. Ann. CLIV. p. 195.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. III.

durch Mischung mit anderen Körpern (auch wenn diese schlechte Leiter sind) besser leitend werden. Ausserdem haben wir in dem Mercaptan, der Untersalpetersäure, dem Schwefelkohlenstoff, den organischen Metallradicalen u. s. w. Beispiele von Verbindungen, welche mit Salzen, Säuren oder mit Wasser leicht ihre Bestandtheile auswechseln und doch sich den bedeutendsten electromotorischen Kräften gegenüber als sehr schlechte Leiter verhalten.

Eine neuere Ansicht, welche von G. Wiedemann und nach ihm von F. Kohlrausch auf ihre Versuche begründet ist, zieht hauptsächlich die mechanischen Vorgänge bei der Electrolyse in Betracht, wie Reibung der Molecüle an einander, Ueberführung der Ionen mit verschiedener Geschwindigkeit u. s. w., welche Punkte bei anderen Theorien wohl ganz im Hintergrunde bleiben. Der grosse Leitungswiderstand der Flüssigkeiten wird demnächst aus dem häufigen Zusammentreffen der Bestandtheile erklärt. Das Lösungsmittel gibt Gelegenheit, dass die Theilchen einen grossen Weg zurücklegen können, bevor sie, an einander vorübergehend, sich wieder vereinigen. Es wird dabei erwähnt, dass wir keine einzige Flüssigkeit kennen, welche bei gewöhnlicher Temperatur für sich ein gut leitender Electrolyt¹⁾ sei. Meine Versuche jedoch lassen das flüssige Ammoniak und die flüssige Cyanwasserstoffsäure als solche erkennen, welche schon von mässigen galvanischen Strömen deutlich zersetzt werden. Wenn auch Gründe für diese Annahmen vorhanden sein konnten²⁾ und die übrigen Versuche darauf hindeuten, dass Flüssig-

1) Pogg. Ann. p. 253. 1876.

2) F. Kohlrausch hat, bevor er von meinen Versuchen in Kenntniss gesetzt war, die Vermuthung ausgesprochen, dass flüssige Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff isoliren würden (l. c. p. 278); ich habe dieses vollständig bestätigt gefunden. Dagegen zählte er Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak in Lösung zu den schlechtesten Leitern; im condensirten Zustande zeigen sie sich bei meinen Versuchen als sehr gute Leiter und Electrolyte. Dieses entgegengesetzte Verhalten ist sehr auffallend.

keiten allgemein den sehr schlechten Leitern angehören; auch durch die obige Annahme die auffallende Erscheinung der Verringerung des Widerstandes bei der Mischung von schlechtleitenden Verbindungen erklärt wird, so kann ich doch damit nicht in Einklang bringen, dass ein geschmolzenes Salz trotzdem ein guter Leiter ist; z. B. das Chlorsilber. Hier liegt der Schmelzpunkt weit unter der Zersetzungstemperatur; also liegt kein triftiger Grund vor, die bessere Leitung in der Auflockerung der Verwandtschaft durch Wärme zu suchen, und doch müssen die Theilchen hier wenigstens ebenso häufig zusammentreffen, als in einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung.

Schwierig ist es auch, wenn die Lösung als eine der Bedingungen für das chemische Leitungsvermögen gelten soll, sich Verbindungen vorzustellen, welche schon in fester Form electrolysirt werden, wie die Haloidverbindungen des Bleies¹⁾, das Zinkoxyd, das Schwefelantimon und das Realgar²⁾, bei deren Electrolyse das ausgeschiedene Zink und der Schwefel sich in der Luft entzündeten.

Es ist wohl die Meinung ausgesprochen worden, dass mit Anwendung ausserordentlich grosser electromotorischer Kräfte auch die für den galvanischen Strom einer gewöhnlichen galvanischen Batterie isolirenden Verbindungen electrolytische Leitung annehmen würden.

Der höchst bedeutende Strom von Warren de la Rue's Chlorsilber-Batterie bewirkt indess noch keine deutliche Electrolyse von Verbindungen, welche sich am meisten isolirend gezeigt hatten, sondern lässt diese zweifelhaft. Doch muss aus der wellenartigen Bewegung der Flüssigkeit ein wirklicher Durchgang der Electricität geschlossen werden. Es ist mir gelungen, dieselben Erscheinungen auch mit mässigen Inductionsströmen eines Ruhmkorff'schen Inductoriums, ebenso wie mit dem Ent-

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. CLIV. p. 319.

2) Lapschin u. Tichanowitsch l. c.

ladungsströme einer kräftigen Electrisirmaschine in Flüssigkeiten bei einem gewissen Grade von Isolirung und bei einer bestimmten Entfernung der Electroden hervorzu- bringen. Diese besondere Art von Fortpflanzung der Electricität ist also mit einfacheren Hülfsmitteln zu beobachten, als ich anfangs glaubte¹⁾. Weitere Experimente hierüber gedenke ich später mitzutheilen; nur bemerke ich noch, dass dadurch ein neuer Beweis gegen die Existenz einer sogenannten metallischen Leitung bei zusammengesetzten Körpern geliefert wird, da auch sehr starke galvanische Ströme in gleicher Art, wie die Inductionsströme, durch schlechtleitende Flüssigkeiten hindurchgeleitet werden; und wir müssen dann die Leitung als schnell aufeinanderfolgende Selbstentladungen eines Condensators betrachten, wobei die Flüssigkeitsschicht zwischen den Electroden die Rolle des Isolators spielt und die Electroden die Belegungen bilden²⁾.

Haag, Holland, im November 1877.

II. *Experimentelles zur Theorie der stationären electrischen Strömung nach zwei Dimensionen; von Dr. Tschirjew aus St. Petersburg.*

Die unlängst veröffentlichte Abhandlung von Hrn. Töpler: „Zur Theorie der stationären electrischen Strömung in

1) Lapschin und Tichanowitsch theilen in ihrer mehrfach erwähnten Abhandlung mit, dass nur bei Aether mit 900 Elementen eine wellenförmige Bewegung von Kohle zum Zinkpol stattfand.

2) Auch Herwig (Pogg. Ann. CLIX. p. 83) ist auf eine ähnliche Vorstellung aus ganz anderen Gründen gekommen.

Es ist hier wohl die Gelegenheit, die Chemiker darauf aufmerksam zu machen, wie wünschenswerth es wäre, dass sie die von ihnen dargestellten, den Physikern nur sehr schwer zugänglichen, neuen Substanzen auch auf ihre electrolytischen Eigenschaften untersuchten.