Schließlich mag hier noch bemerkt seyn, daß Hr. B. neben verschiedenen, mit dem Hauptgegenstand seiner Untersuchung nur locker zusammenhängenden Betrachtungen auch, als ein aus den Versuchen mehrer Physiker hervorgehendes Resultat, den Satz aufstellt: daß, wenn ein Gemenge von zwei Metallsalzen elektro-chemisch zersetzt wird, sich Gewichte $n' n''$ von beiden Metallen niederschlagen, die zu dem Gewichte n des aus einer andern, sich gleichfalls in dem Strom befindlichen Lösung gefällten Metalls in der Beziehung stehen:

$$\frac{n}{e} = \frac{n'}{e'} + \frac{n''}{e''},$$

wo e, e', e'' die Aequivalente der drei Metalle bezeichnen. Er selbst liefert indess keine Beweise für die Richtigkeit dieses Satzes.

*XVI. Ueber die Ursache der Reduction von Metallen aus den Lösungen ihrer Salze durch den galvanischen Strom;
von Hrn. Alfred Smee.*

(*Philosoph. Mag. Ser. III, Vol. XXV, p. 434.* Freier Auszug.)

Ueber den Vorgang bei elektro-chemischer Zersetzung der Metalllösungen haben sich bekanntlich im Laufe der Zeit zweierlei Ansichten ausgebildet.

Nach der einen, und zwar der älteren, wirkt der elektrische Strom nur zerlegend auf das Wasser, und

diese Verbindung theilen will, und überhaupt wäre die Frage, ob nicht saure Salze und analoge Verbindungen mehre solcher Ausnahmen liefern könnten. Es würde indess wahrscheinlich immer der Satz bestehen bleiben, der auch schon die von Hrn. B. gemachten Erfahrungen einschließt, daß, bei Gleichheit der Stromstärke, für jedes Aequivalent Wasser auch ein Aequivalent irgend welcher Verbindung zersetzt wird, sobald dieselbe überhaupt nur zersetzbar ist. P.

der dabei ausgeschiedene Wasserstoff ist es, der im Entstehungszustand das Metall aus seiner Lösung reducirt.

Nach der anderen, die neuerlich von Daniell aufgestellt worden, wird die Metallreduction, und überhaupt die Salzzersetzung, direct von dem Strom bewirkt, und die Wasserzersetzung ist ein daraus hervorgehender secundärer Proceß ¹⁾.

Hr. Smee beabsichtigt, zu zeigen, daß die ältere Ansicht die richtige sey ²⁾, oder vielmehr, daß ein früherer Einwurf von Hisinger und Berzelius ³⁾, als könne die Wasserzersetzung darum nicht das Primäre seyn, weil Metalle wie Zink und Eisen nicht aus ihren Lösungen durch Wasserstoff reducirt werden, was doch der elektrische Strom thut, sich beseitigen lasse. Er hat zu dem Ende eine Reihe von Versuchen angestellt, die jedenfalls viel Interesse besitzen.

Zunächst nahm er wohlgebrannte Holzkohle oder Zinder, und löschte sie rothglühend in verdünnter Schwefelsäure. In diesem Zustand übte sie keine Wirkung auf Metalllösungen aus. Nun verband er sie, in Schwefelsäure, mit dem negativen Pole einer Volta'schen Batterie. Sie belud sich dadurch mit Wasserstoffgas, was daraus hervorging, daß dasselbe erst einige Zeit nach dem Schluß der Kette an derselben entwich. Als jetzt die Kohle in Lösungen von Gold, Silber, Kupfer u. s. w. (aber doch nicht von Zink, Eisen u. s. w.? *P.*) getaucht wurde, bekleidete sie sich augenblicklich mit einem glänzenden Metallüberzug. Coke, beladen mit Wasserstoffgas, behielt diese Eigenschaft noch mehre Tage nach dieser Zubereitung.

Hr. Smee sieht dies als einen Beweis an, daß Wasserstoff wirklich Metalle aus ihren Lösungen redu-

1) Ann. Ergänzbd. S. 583, und Bd. 64, S. 18.

2) Wie neuerlich auch A. Connell versucht hat. Ann. Ergänzbd. S. 590.

3) Ann. de chim. (1804) T. LI, p. 174.

ciren könne. Um diesen Beweis zu vervollständigen, machte er folgende Reihe von Versuchen.

Er nahm eine etwas weite und an einem Ende zugeblasene Glasröhre, füllte sie mit einer Metalllösung, steckte einen platinirten Platinstreifen hinein ¹⁾ und kehrte sie nun in einer mit derselben Lösung gefüllten Schale um. Endlich liefs er so viel Wasserstoffgas in die Röhre treten, dafs der Platinstreifen etwa zur Hälfte in dem Gase, zur Hälfte in der Flüssigkeit stand.

Das Resultat dieser Anordnung war, dafs sich das Platin, unter Abnahme des Wasserstoffgases, mehr oder weniger schnell mit einem Ueberzug von dem in der Flüssigkeit enthaltenen Metall bekleidete.

Solches war der Fall mit Lösungen von Chlorplatin, Chlorgold, Chlorpalladium, salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinnchlorür und auch, freilich ohne Metallausscheidung, aber doch mit entsprechender Reduction, mit dem schwefelsauren Eisenoxyd (zum Oxydulsalz) und mit Salpetersäure (zu salpetriger Säure); schwefelsaures Eisenoxydul und Jodwasserstoffsäure dagegen blieben unverändert.

Palladinirtes Platin verhielt sich in schwefelsaurem Kupferoxyd wie das platinirte, Silber im schwammförmigen Zustand eben so, im blanken aber nicht, und Kupfer war in allen Gestalten wirkungslos.

Hr. Smee versuchte auch, statt des Platinstreifens einen Streifen Fließpapier in zuvor beschriebener Weise anzuwenden; allein er war ohne Wirkung auf Gold-, Silber- und Kupferoxydlösung, und reducirte nur schwefelsaures Eisenoxyd zum Oxydulsalz.

Aus den positiven Resultaten der obigen Versuche schließt Hr. Smee, dafs der Wasserstoff wirklich das Vermögen habe, Metalle aus ihren Lösungen zu reduciren, und dafs demnach die ältere Ansicht von der elektrochemischen Zersetzung die richtige sey.

1) S. Ann. Bd. 61, S. 593.

Zur Stütze dieser Ansicht beruft er sich noch auf einen Versuch, wo er Kupfervitriollösung in einem hohen Glase mittelst Kupferelektroden zersetzte, und zwar so, daß die negative oben, und die positive unten befindlich war. Er sah nun an ersterer Kupfer sich ausscheiden, anfangs in compacter, später in schwammförmiger Gestalt, dann Wasserstoff entweichen, während die oberen Schichten der Flüssigkeiten sich allmählig vollständig entfärbten, und die untere positive Elektrode sich mit einer dicken Lage Kupferoxyd überzog. Er schließt daraus, daß das Metall nicht vom positiven Pol zum negativen Pol geführt werde, und daß die Fortführung der Säure in entgegengesetzter Richtung auch nur unvollkommen sey, und eben darin glaubt er seine Ansicht bestätigt zu finden.

Zusatz. Ohne hier die Frage über die Ursache der elektro-chemischen Zersetzung, oder die damit zusammenhängende, ob Wasserstoff, im Entstehungszustande, Metalle aus ihren Lösungen zu reduciren vermöge, in ihrem ganzen Umfange erörtern zu wollen, kann ich doch nicht umhin zu bemerken, daß die zweite Klasse der von Hrn. Smee angestellten Versuche in Bezug auf die letztere Frage nicht die Beweisfähigkeit besitzt, die er ihr beilegt.

Hr. Smee glaubt, oder scheint wenigstens zu glauben, daß die Reduction, welche erfolgt, wenn eine Platinplatte theilweis in einer Metalllösung, theilweis in Wasserstoffgas steht, lediglich Folge einer rein chemischen Wirkung des letzteren sey. Dem ist aber sicher nicht so. Die Reduction ist Folge eines galvanischen Processes, der Wirkung einer Kette, in welcher der das Wasserstoffgas berührende Theil des Platins das positive, und der in der Flüssigkeit stehende das negative Element ist. Es läßt sich dieses schon aus Hrn. Smee's eignen Versuchen abnehmen, in so fern sie darthun, daß es hiebei nicht allein auf das Wasserstoffgas ankommt, sondern wesentlich auch auf das hincingestellte Metall. Kupfer,

das im Wasserstoff nicht so positiv wird wie Platin, erweist sich auch wirkungslos.

Noch mehr glaube ich mich zu dem eben gethanen Ausspruch berechtigt durch eine schon vor längerer Zeit über die Grove'sche Gassäule angestellte Untersuchung, welche ich, sobald mir hinreichende Mufse zu ihrer Vollendung gegönnt ist, bekannt zu machen gedenke. Als eins der durch sorgfältige Messungen ermittelten Resultate derselben will ich hier nur erwähnen, dafs ein, und zwar hauptsächlich Grund der relativ grofsen Schwäche des Stroms jener Gassäule in Bezug auf den einer sogenannten Ladungssäule darin liegt, dafs bei der ersten Säule jede Platte eines Paars, und namentlich die vom Wasserstoff berührte, schon für sich eine geschlossene Kette darstellt, ganz in der eben angegebenen Weise, was denn zur Folge hat, dafs bei Schließung eines solchen Paars oder einer Reihe solcher Paare nur ein Neben- oder Zweigstrom zur äufseren Wirkung gelangt.

Der zuletzt von Hrn. Smee beschriebene Versuch kann wenigstens nicht auf Neuheit Anspruch machen. Er ist bereits, mit mehreren ähnlichen, von Daniell angestellt und ausführlich besprochen (Ann. Bd. 64, S. 39), zum Theil auch von A. Connell (Ann. Ergänzungsbd. S. 591), und noch früher von L. Gmelin (Ann. Bd. 44, S. 30).

Trotz dem scheinen die aus diesen Versuchen hervorgehenden Thatsachen wenig bekannt geworden zu seyn, denn noch ganz kürzlich hat Pouillet eine ähnliche als neu hingestellt (*Compt. rend.* vom 26. Mai d. J.), und sogar eine neue, etwas seltsame Theorie der Elektrochemie darauf begründet.

Er gofs Goldlösung in eine U-förmige Röhre, die in der Krümmung etwas verengt war, und in den weiteren Schenkeln die Elektroden aufnahm. Nachdem der Strom eine genügende Zeit hindurch geleitet war, fand er die Lösung in dem negativen Schenkel fast ihres Goldes be-

raubt, die in dem positiven Schenkel dagegen noch mit ihrem ursprünglichen Goldgehalt versehen.

Daraus schließt er, »dafs bei der Zersetzung des Goldchlorids (und somit aller Metallsalze), der positive Pol ohne zersetzende Wirkung bleibe, alle chemische Macht dagegen im negativen Pol liege, dafs dieser das Gold aufnehme, und das Chlor durch eine Reihe successiver Zersetzungen und Wiederherstellungen dem positiven Pol zur Entwicklung zusende.« Wenn beide Pole wirkten, setzt er hinzu, so würde das am negativen Pol ausgeschiedene Metall zweierlei Ursprungs seyn; die eine Hälfte wäre daselbst direct gefällt, und die andere käme vom positiven Pol her; beide Schenkel der Röhre würden dann während der ganzen Dauer des Processes in gleichem Grade ärmer an Gold werden müssen.

Hätte Hr. Pouillet die Abhandlung von Daniell oder Gmelin gelesen, so würde er gefunden haben, dafs diese Ansicht den Thatsachen geradezu widerspricht, denn Kali und Natronsalze werden am positiven Pol zersetzt, ohne dafs ihre Lösungen mit dem negativen Pol in Berührung kommen. Dafs diess mit den Metall- und Erdsalzen nicht geschieht, wird sicher viel einfacher, als nach Hrn. P., durch den von Gmelin und Daniell aufgestellten Satz erklärt, dafs die bisher hypothetisch ziemlich allgemein angenommene Ueberführung von Pol zu Pol entweder gar nicht, oder nur für wenige Stoffe stattfindet. Und wenn man dieses zugiebt, wenn man z. B. für den von Hrn. Pouillet behandelten Fall annimmt, dafs blofs das Chlor, und nicht das Gold, einer solchen Ueberführung fähig sey, so kann man die Zersetzungskraft eben so wohl dem positiven als dem negativen Pol, als, was schon an und für sich viel wahrscheinlicher ist, beiden Polen beilegen; das Resultat wird dadurch nicht geändert.

Schließlich noch eine Bemerkung. Herr Pouillet sagt, er habe bei seinen Versuchen alle porösen Scheide-

wände vermieden, weil sie zu einer die Resultate störenden Endosmose Anlaß geben, und weil sich in ihnen die Flüssigkeiten bedeutend erhitzen. Was letzteren Punkt betrifft, so scheint mir, als habe Hr. Pouillet mit übermäßig und ganz unnöthig starken Strömen gearbeitet. Er spricht von Batterien von 50 Bunsen'schen Elementen; ich glaube behaupten zu können, daß man mit 2 bis 3 solchen Kohlen- oder ähnlichen Platinelementen vollkommen ausreicht, um alle von dem französischen Physiker beobachteten Resultate wohl ausgeprägt zu erhalten. — Ueberdies zeigen die Daniell'schen Versuche, daß poröse Scheidewände noch bei bedeutend starken Strömen keinen Nachtheil mit sich führen; und wie ohne sie eine strenge Sonderung und quantitative Untersuchung der von beiden Polen berührten Theile der Flüssigkeit möglich sey, ist mir nicht recht einleuchtend. P.

XVII. *Beschreibung einer grossen Wasserbatterie und der damit angestellten Versuche;*
von John. P. Gassiot.

(*Philos. Transact. f. 1844, pl. I, p. 39. Freier Auszug*)

Herr Gassiot hat die kostspielige und äusserst mühsame Arbeit unternommen, eine mit bloßem Wasser geladene Volta'sche Batterie von nicht weniger als *drei tausend fünf hundert und zwanzig* Paaren zu errichten, hauptsächlich, um die Wirkung eines solchen Apparats im ungeschlossenen Zustande kennen zu lernen. Die Metalle bestanden aus Kupfercylindern und Zinkstäben, die paarweise in Glasbecher gestellt waren. Zur Ladung diente Regenwasser. Die 3520 Gläser standen auf 44 eichenen Brettern, die zu 11 von 4 starken Ständern