lichtsaures Ammoniak entweicht, ehe die starken Basen auf die Schwefelsäure einwirken können. Salpetersäure bei der Untersuchung anzuwenden, habe ich stets vermieden, um die schwefelsaure Baryterde vollkommen auswaschen zu können.

XVII. *Ueber einige Erscheinungen der Volta'schen Zersetzung; von W. Beetz.*

Der Zersetzung verschiedener Flüssigkeiten, namentlich aber der der Metallsalze, mittelst der Volta'schen Kette, ist in neuester Zeit, sowohl in theoretischer als in praktischer Beziehung, eine grössere Aufmerksamkeit gewidmet worden. In den Zersetzungserscheinungen hat man besonders Beweise für die Richtigkeit der einen wie der anderen Theorie des Galvanismus gesucht, und deshalb ist besonders für die einzelnen Fälle die Frage behandelt worden: findet eine Zersetzung statt oder nicht? weniger aber die: was bildet sich bei dieser Zersetzung? so daß besonders dem Chemiker in diesem Felde noch Vieles zu thun übrig geblieben ist. Vor Kurzem endlich hat Hr. Becquerel eine Arbeit publicirt ¹⁾, deren Zweck wohl eigentlich eine technische Anwendung der galvanischen Zersetzung ist, in welcher er aber auch viele, rein der Wissenschaft angehörige Fragen abhandelt. Besonders betreffen diese die verschiedenen Verbindungen des Blei's und des Eisens, die sich unter veränderten Umständen aus den Lösungen jener Metalle auf die Elektroden niederschlagen. Da ich mich zufällig mit einigen Versuchen über denselben Gegenstand beschäftigt hatte, diese mich aber zum Theil auf Resultate führten, die von denen des Hrn. Becquerel abweichen, so erlaube ich mir hier die wichtigsten derselben mitzutheilen.

1) *Annal. de chim. et de phys. Août, 1843, p. 402.*

Hr. Becquerel wandte zur Zersetzung seiner Metallverbindungen eine Vorrichtung an, welche er als den Typus der Säulen mit constantem Strom ansieht, nämlich zwei Flüssigkeiten, welche durch eine poröse Scheidewand von einander getrennt und durch einen Platinstreifen mit einander verbunden sind. Wenn man als eine Flüssigkeit ein Bleioxydsalz, als andere Salpetersäure anwendet, so wird das zur Lösung des Salzes verwandte Wasser zersetzt, eben so das Salz selbst; durch den aus dem Wasser abgeschiedenen Sauerstoff wird das Bleioxyd zu Superoxyd oxydirt, während die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt wird. Dieser Vorgang ist ganz einfach. Nicht so, wenn man statt des Bleioxydsalzes eine Lösung von Bleioxyd in Kali anwendet; die in die Lösung tauchende Platinplatte bräunt sich zwar auch, aber umgiebt sich gleichzeitig mit einem hellgelben Niederschlag. Hr. Becquerel sagt hierüber: Die Salpetersäure zersetzt sich, der Sauerstoff geht an die Platte, welche sich in der alkalischen Lösung befindet, und wirkt, statt frei zu werden, auf das Bleioxyd, und bringt dieß nicht mehr in den Zustand von braunem Bleisuperoxyd, sondern von *gelbem Bleisuperoxyd*. Diese gelbe Substanz hat Hr. Becquerel gesammelt und einer Analyse unterworfen. Dieß geschah, indem er die Substanz stark erhitze und den Verlust als Wasser betrachtete. Durch dieß Verfahren fand er, daß die Substanz aus Bleisuperoxydhydrat bestand, da sie bei starkem Erhitzen braunes Bleisuperoxyd zurückließ, und die Menge des letzteren der aus der Formel PbH berechneten ziemlich nahe kam. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit dieser Verbindung kann man sich leicht durch einige Reactionen sowohl, als durch die Art ihrer Bildung überzeugen, daß ihre Zusammensetzung eine andere seyn müsse. Hat man sie nämlich auf die Weise wie Hr. Becquerel dargestellt, und versetzt sie mit kalter Salpetersäure, so löst sich augenblicklich der grö-

fsere Theil des Niederschlags auf, und ein rein brauner bleibt zurück, ohne dafs dabei eine Gasentwicklung stattfände. Folglich mufs die Substanz ein Gemisch seyn aus braunem Bleisuperoxyd und Oxyd oder einer Verbindung des letzteren. Diefs läfst sich auch mit Hrn. Becquerel's Analyse sehr wohl in Einklang bringen, denn vor Allem mufs man fragen: war das, was beim Erhitzen der Substanz zurückblieb, Bleisuperoxyd? Die braune Farbe scheint dafür zu sprechen, aber auch Winkelblech's Bleisuperoxydul giebt beim Erhitzen einen braunen Rückstand, der nur ein Gemisch aus Oxyd und Superoxyd ist. Man kann sogar Bleisuperoxydul mit einer bedeutenden Menge Oxyd oder Oxydhydrat mischen, immer giebt es beim Erhitzen ein braunes Pulver. Ausserdem aber kann Hr. Becquerel gar kein Bleisuperoxyd erhalten haben, denn diefs verliert bekanntlich beim *starken Erhitzen* einen Theil seines Sauerstoffs. Wir werden später sehen, wie die von ihm gefundenen Zahlen zu deuten sind.

Hr. Becquerel hat die Bemerkung gemacht, dafs der Niederschlag, der, in der Flüssigkeit suspendirt, eine schön gelbe Farbe zeigt, schmutziger aussieht, wenn er auf das Filtrum gebracht ist. Nach seinen Beobachtungen hat es ihm geschienen, als müsse er diese Farbenveränderung einer Einwirkung des Lichts zuschreiben. Bei meinen Versuchen habe ich keinen solchen Einflufs des Lichtes wahrgenommen, die Farbenveränderung scheint mir vielmehr eine rein mechanische Ursache zu haben. Der gelbe Niederschlag nämlich ist specifisch augenscheinlich leichter als der braune. Fallen beide aus der Lösung, so sinkt der braune schnell zu Boden, der gelbe bleibt suspendirt, und erscheint daher vorherrschend. Giefst man die Flüssigkeit vorsichtig aus dem Glase, so kann man den gelben Niederschlag abschlämmen, und behält fast nur den braunen zurück, giefst man sie da-

gegen schnell auf das Filtrum, so erscheinen beide gemischt, und zeigen deshalb eine schmutziggelbe Farbe.

Um die gelbe Substanz einer Analyse zu unterwerfen, wünschte ich mir eine größere Quantität derselben zu verschaffen als auf die von Hrn. Becquerel angewandte Methode möglich ist. Die Lösung von Bleioxyd in Kali wurde in ein abgesondertes Gefäß gegeben, und in dieselbe die Elektroden einer kleinen zweipaarigen Kette getaucht. Hierzu bediente ich mich kleiner poröser Thoncylinder mit flüssigem Zinkamalgam gefüllt, und von Kupfervitriollösung umgeben, in der ein Kupfercylinder von vier Quadratzoll wirksamer Oberfläche stand ¹⁾). Eine einzelne Kette dieser Art zerlegte die Bleioxydlösung sehr schwach, und nach zwölf Stunden war nur die Platinplatte mit einer dünnen Superoxydschicht bedeckt, während sich sonst kein Niederschlag im Glase zeigte. Zwei Paare wirkten sehr rasch, und wenn ich sie ungestört stehen liefs, bis alles Bleioxyd aus der Lösung ausgeschieden war, so hatte sich ein schmutzig gelbbrauner Niederschlag abgesetzt.

Zweien Analysen unterworfen, gab er folgende Resultate:

- I. 0,806 Grm. gaben, in einer Glaskugel geglüht, 0,726 Grm. Bleioxyd und 0,064 Grm. Wasser, die in einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohr aufgefangen wurden.
- II. 0,820 Grm. gaben 0,739 Grm. Bleioxyd und 0,064 Grm. Wasser.

Bei jeder dieser Analysen beträgt die Summe des Wassers und des Bleioxyds weniger als die angewandte Substanz. Es mußte also noch aufser dem Bleioxyd Sauerstoff in der Substanz enthalten seyn, der durch das

1) Diese Kette ist zuerst von Hrn. Wheatstone angewandt worden. Sie ist von Hrn. De la Rive beschrieben in seinem Bericht: *sur l'état actuel de l'étude de l'électricité en Angleterre*, *Arch. de l'Electricité*, No. 9, p. 338.

Erhitzen fortging. Auf 100 Theile berechnet stellt sich das Verhältniß der Bestandtheile so:

	I.	II.
Pb	90,05	90,12
H	7,94	7,80
O	2,01	2,08
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die entwichenen 2 Proc. Sauerstoff reichen aber durchaus nicht hin, um das Bleioxyd in Superoxyd zu verwandeln; vielmehr bedürfen 90 Th. Bleioxyd hierzu 6,5 Sauerstoff. Die Substanz bestand also aus einer Mischung von Bleioxydhydrat und Bleisuperoxyd. Um nun die gelbe Substanz auch von der geringen Menge des eingemischten Superoxyds zu befreien, nahm ich etwa alle fünf Minuten die positive Elektrode aus der Lösung und reinigte sie vom anhängenden Superoxyd. Diefs ist bei gehöriger Vorsicht sehr wohl möglich, ohne dafs beim Herausnehmen sich Superoxyd von der Platte löst und den gelben Niederschlag verunreinigt, da das Superoxyd ziemlich fest und ganz spröde an der Platinplatte sitzt, und erst nach längerer Zeit von derselben abfällt, während die gelbe Substanz locker um die Elektrode schwimmt. Gleichzeitig wandte ich eine andere Vorsicht an; bei meiner Vorrichtung nämlich schied sich an der negativen Elektrode metallisches Blei ab, das dort eine sehr lockere Vegetation bildete. Da diese durch ihr Herabfallen leicht die Resultate meiner Analyse beeinträchtigen konnte, so umgab ich die Elektrode mit einem engen porösen Thoncylinder, der ebenfalls mit Bleioxydkalilösung gefüllt war. Auf diese Weise gelang es mir, einen weißlichgelben Niederschlag zu erhalten, ganz von der Farbe, mit welcher Schwefel aus seinen Auflösungen gefällt wird. Auf dem Filtrum sah er rein blafs-gelb, ohne Beimischung von Braun aus; beim Erhitzen bräunte

er sich durchaus nicht, und gab, auf die oben angeführte Weise behandelt, folgende Resultate:

III. 0,383 Grm. gaben 0,353 Grm. Bleioxyd und 0,029 Grm. Wasser.

IV. 0,926 Grm. gaben 0,853 Grm. Bleioxyd und 0,071 Grm. Wasser.

Also in 100 Theilen:

	III.	IV
Pb	92,16	92,12
H	7,57	7,67
	<hr/> 99,73	<hr/> 99,79.

Nach diesen Analysen bestand diese Substanz nur aus Bleioxydhydrat, denn diefs enthält:

Pb	92,54
H	7,46
	<hr/> 100,00.

Der geringe gelbliche Ton der Substanz ist wohl der Spur von höherem Oxyd beizumessen, welche sie noch enthielt; auch die Analysen ergeben in der Bleioxydmenge diesen geringen Gehalt.

Hrn. Becquerel's Analyse führt zu ganz derselben Zusammensetzung wie die angeführten. Aus den von ihm angeführten Zahlen folgt nämlich, daß der Rückstand nach dem Erhitzen 92,18 Proc. betrug.

Es findet also in der Bleioxydkalilösung eine doppelte Zersetzung statt, einmal die in Bleioxydhydrat und Kali, dann die des Wassers. Die letztere erfordert einen stärkeren Strom als die erstere, wie diefs auch Hr. Becquerel bemerkt hat. Hieraus erklärt sich, weshalb eine Säule von mehreren Paaren einen immer reichlicheren braunen Niederschlag giebt. Hr. Becquerel glaubt, daß wenige Paare ein wasserhaltiges, mehrere ein wasserfreies Superoxyd erzeugen; es ist indess viel leichter

einzusehen, daß mehr Paare, die eine starke Wasserzer-
setzung geben, Superoxyd, wenige, bei denen eine ge-
ringere Sauerstoffentwicklung stattfindet, nur zum größ-
eren Theile Bleioxyd geben.

Hr. Becquerel giebt an, daß, wenn er seine oben
beschriebene Vorrichtung mit Kupfervitriol und Kaliblei-
oxyd füllte, die Platinplatte im letzteren sich mit ei-
nem dünnen Ueberzug von Bleisuperoxyd überzog, wäh-
rend sich die im Kupfervitriol befindliche nicht mit me-
tallischem Kupfer bedeckte. Ich muß leider gestehen,
daß es mir nie gelungen ist, auch den Bleisuperoxyd-
niederschlag in diesem Apparat zu erhalten, die Platin-
platte blieb immer vollkommen blank. Da ich dieß ei-
ner Verstopfung des porösen Cylinders durch das schnell
gebildete Kupferoxydhydrat zuschrieb, so säuerte ich, um
diesem Uebelstand wenigstens etwas vorzubeugen, den
Kupfervitriol ziemlich stark an, aber ebenfalls ohne Er-
folg. Wenn ich aber die Wirkung durch ein Paar mei-
ner kleinen Kette unterstützte, so begann sogleich die
Zersetzung. Aber im Moment, wo sich auf der einen
Elektrode Bleisuperoxyd absetzte, röthete sich jedesmal
die andere durch metallisches Kupfer. Die Theorie, wel-
che Hr. Becquerel für das Nichtauftreten des Kupfer-
niederschlags giebt, ist jedenfalls mehr als hypothetisch.
Sowohl schwefelsaures als schweflichtsaures Kupferoxy-
dul sind unlöslich, wenn eins derselben sich also bilden
sollte, so müßte es ebenfalls als Niederschlag an der
negativen Elektrode auftreten. Zeigt wirklich das Pla-
tin in der Bleioxydlösung einen geringen Bleisuperoxyd-
niederschlag, so kann wohl die äußerst geringe Wasser-
stoffmenge, wenn sie wirklich frei wird, der Beobach-
tung leicht entgehen oder von der Flüssigkeit absorbirt
werden.

Eine zweite Versuchsreihe hat Hr. Becquerel mit
einer ammoniakalischen Lösung von Eisenoxydul ange-
stellt, aus welcher er durch Oxydation mittelst der Säule

Eisenoxyd bildete und auf verschiedene Metallflächen niederschlug. Er hat sehr richtig vorausgesehen, daß Mancher, der seine Versuche wiederholen würde, bei der Bereitung der ammoniakalischen Lösung auf Hindernisse stoßen könnte, und deshalb die Vorschrift gegeben, man solle ein Stöpselglas mit starkem Ammoniak füllen, und dann eine vollkommen von überschüssigem Sauerstoff befreite Eisenvitriollösung so lange hinzugießen, bis sich ein Niederschlag bildet. Die Eisenoxydulammoniaklösung soll dann ganz klar seyn. Trotz dieser Vorschrift sind mir aber die vorausgesehenen Schwierigkeiten nicht ausgeblieben. Ich hatte zwar die Lösung theils, wie Hr. Becquerel angiebt, unter der Luftpumpe, theils durch Digestion mit Schwefelwasserstoff und nachheriges Kochen, vollkommen gereinigt, so daß der Niederschlag mit Ammoniak graulichweiß aussah. Doch wenn ich die Eisenvitriollösung in Ammoniak tröpfelte, so entstand sogleich ein Niederschlag. Diefs ist eine auch sonst wohl allgemein angenommene Thatsache, wiewohl andererseits bekannt ist, daß sich Eisenoxydul bei *Ueberschuß von Ammoniaksalzen* nicht gut vollkommen fällen läßt, aber hierzu gehört ein bedeutender Ueberschuß von Ammoniaksalzen, der hier gar nicht vorhanden ist; jedenfalls enthält die Lösung so wenig Eisenoxydul, daß man mit derselben innerhalb der Volta'schen Kette durchaus nicht experimentiren kann, wenn es sich um irgend meßbare Ablagerungen handelt, wie es doch hier der Fall ist. Hr. Becquerel sagt, man dürfe in den alkalischen Lösungen der Metalloxyde kein Metall anwenden, um einen Niederschlag auf demselben zu erzeugen, dessen Oxyd selbst in Ammoniak auflöslich ist. Folglich, muß man schließen, auch kein Eisen, da ja, nach Hrn. Becquerel, Eisenoxydul in Ammoniak löslich ist, und doch bedient sich Hr. Becquerel gerade des Eisens, um solche Niederschläge auf demselben hervorzubringen. Aus Hrn. Becquerel's Angabe,

dafs die Lösung sehr leicht Eisenoxydul fallen lasse, und sogar ohne dieses Absetzen gar nicht erhalten werden könne, scheint fast hervorzugehen, dafs er mit einer feinen Suspension von Eisenoxydulhydrat in der Ammoniakflüssigkeit operirte. Der Niederschlag hält sich in der That lange genug suspendirt, um Metalle mit einer dünnen Oxydhaut in derselben zu überziehen. Betrachten wir jetzt den Einfluß, den der galvanische Strom unter verschiedenen Bedingungen auf diese Suspension äußern kann. Wenn die zersetzende Wirkung der Säule beginnt, so geht Sauerstoff an die positive Elektrode, verbindet sich mit dem Eisenoxydul in deren Nähe, und schlägt dieß als Oxyd auf demselben nieder. Die Farbe des Niederschlags ist also roth. Wird die Wirkung der Kette längere Zeit fortgesetzt, so wird der Niederschlag dunkler und endlich fast schwarz. Hr. Becquerel erklärt dieß daraus, dafs das abgelagerte Oxyd ein schlechterer Leiter ist, als das Platin, der Strom dadurch verlangsamt wird, und sich nun wasserfreies Eisenoxyd bildet, während sonst Eisenoxydhydrat entstand. An die Luft gebracht, röthet sich die schwarze Substanz, was Hr. Becquerel einer Aufnahme von Wasser zuschreibt. Es wäre jedoch etwas anomal, wenn die Substanz an der Luft Wasser aufnähme, aber nicht im Wasser. Ein einfaches Experiment belehrt uns über die Natur der schwarzen Verbindung. In Wasserstoff nämlich röthet sie sich nicht, das Röthen besteht also in einer Oxydation, und die rothe Substanz ist ein niedrigeres Oxyd, das sich bildet, weil der Strom nach und nach schwächer wird, und die Sauerstoffentwicklung am positiven Pole folglich abnimmt.

Mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Kali und von Kupferoxyd in Ammoniak habe ich die entsprechenden Versuche angestellt, bin aber nicht zu gleichen Resultaten gekommen, wie beim Bleioxyd. Am negativen Pol schied sich metallisches Zink baumförmig und metallisches

Kupfer als fester Ueberzug ab, während am positiven Pol eine Sauerstoffentwicklung stattfand. Die Kupferlösung muß man hierzu in einem verschlossenen Gefäße anwenden, weil sie sonst, wenn sie keinen Ueberschuß vom Ammoniak enthält, von selbst einen blauen Niederschlag giebt.

XVIII. *Ueber die Farbeneränderung, welche das neutrale schwefelsaure Chromoxyd in der Auflösung in Wasser durch Erhitzen bis zum Kochpunkt erleidet; von Krüger,*

Studiosus Pharmaciae.

Die Ansicht, welche man bisher von dieser Farbenänderung hatte, daß sie nämlich, wie beim Kupferoxydhydrat, von einem Austritte chemisch gebundenen Wassers herrühre, scheint durch folgende Versuche widerlegt zu werden.

Es wurde, um das neutrale Salz frei von basischen Verbindungen zu haben, die Verbindung desselben mit K_2S angewendet. Eine Auflösung des krystallisirten Salzes, bei einer Temperatur von 40° bereitet, wurde durch hinzugefügten Alkohol unverändert gefällt, indem derselbe *Nichts* davon auflöste. Das ausgeschiedene Salz löste sich sogleich mit violetter Farbe in Wasser vollkommen auf.

Wurde dagegen eine andere Quantität der violetten Auflösung bis zum Kochpunkt oder bis sich die Farbe in eine *grüne* umgeändert hatte erhitzt, und darauf Alkohol hinzugefügt, so fiel das CrS als ölartige Flüssigkeit, welche später durch Entziehung von Wasser fest wurde, zu Boden. Der aufgegossene Alkohol war ebenfalls farblos, reagierte aber stark sauer, indem dem neutralen schwe-