

mittlern Fehler $\pm 66,5$, und $z = 44704$ mit dem mittleren Fehler ± 4760 .

Verbindet man hiermit endlich den oben gefundenen Werth von xz , so erhält man

$x = 0,000595$ mit dem mittleren Fehler $\pm 0,000339$.

Wenngleich der mittlere Fehler dieses Resultats wegen der grossen Unsicherheit der Versuche verhältnissmässig sehr bedeutend ausgefallen ist, so ist doch die Uebereinstimmung des hieraus sich ergebenden relativen Brechungsverhältnisses zwischen Kohlensäure und Wasserstoff, nämlich $1,000595 \pm 0,000339$ mit dem aus Dulong's Beobachtungen sich ergebenden Werthe $1,000310$ hinreichend um dasselbe als eine experimentelle Bestätigung des von Hrn. Prof. Clausius theoretisch gefundenen Gesetzes gelten zu lassen.

III. Ueber Wasserstoff-Entwicklung an der Anode; von W. Beetz.

(Der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen mitgetheilt
am 20. November 1865.)

Wenn man die Lösung eines Alkali- oder alkalischen Erdsalzes zwischen Magnesiumelektroden zersetzt, so bleibt der negative Poldraht in seinem Ansehen und Gewicht unverändert, der positive wird aufgelöst und zwar unter Entwicklung von *Wasserstoffgas*. Eine solche Wasserstoffentwicklung an der Anode ist schon bei einem anderen Metalle, dem Aluminium, von Wöhler und Buff¹⁾ beobachtet worden; hier aber war der Vorgang durch die Anwesenheit beträchtlicher Siliciummengen und die Bildung von Siliciumwasserstoff verwickelter. Die einfacheren Vorgänge beim

1) Wöhler, Liebig, und Kopp, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CIII, S. 218*.

Magnesium erlauben, diese ungewöhnliche Elektrolyse besser zu beobachten und auf Ursachen zurückzuführen, welche auch bei den, beim Aluminium auftretenden Erscheinungen wirksam seyn dürften.

Mein Magnesiumdraht war aus der Fabrik von Johnson, Matthey u. Co., London, durch H. Roesler in Frankfurt a. M. bezogen. Leider konnte ich den Draht in keiner anderen Dicke bekommen, als der einer mäfsigen Stricknadel, so dafs ein Draht von einem Meter Länge nur 0,44 Grm. wog. Deshalb wurde er unter der Wirkung des Stromes ungemein schnell aufgelöst, und ich mußte ein eignes Voltameter construiren, um die Wirkung des Stromes lange genug unterhalten zu können. In den dicken Boden eines Glasgefäßes (Fig. 11, Taf. I) waren bei *a* und *b* Löcher gebohrt und mit dichtschießenden Korken wieder ausgefüllt. Auf jeden der Korken war mit Guttapercha eine runde Kautschukplatte fest aufgekittet und auf diese ein trichterförmiges Hütchen (*c* und *d*). Die Drähte *e* und *f* wurden durch die Korken und die Kautschukplatten eingeführt, so dafs der Bodenverschluss wasserdicht blieb. Ueber beide Trichter wurden dann die auffangenden Röhren (Eudiometerröhren) gestürzt und mit Klemmen festgehalten. Eine poröse Thonwand *g* theilte das Gefäß in zwei Zellen. Der positive Draht wurde schnell gelöst, und mußte dadurch immer wieder ersetzt werden, dafs neuer Draht von unten nachgeschoben wurde. War er dabei nicht von dem Hütchen *c* umgeben, so wurde er leicht unmittelbar an der aus dem Kautschuk herausragenden Stelle, an welcher die größte Stromstärke stattfindet, durchgefressen. Das losgerissene Stück wurde dann vom Gasstrom fortgeführt, und der Versuch war für quantitative Bestimmungen unbrauchbar. Sollte ein Versuch abgebrochen werden, ohne dafs die Drähte länger der Einwirkung des Elektrolyten ausgesetzt blieben, so wurden dieselben herausgezogen, und die Ränder des Loches in der Kautschukplatte verschlossen die Oeffnung.

Das Gas an der Anode war niemals selbstentzündlich,

auch enthielt der Magnesiumdraht so geringe Spuren von Silicium, daß auf eine Bildung von Siliciumwasserstoff nicht zu rechnen war. Die eudiometrische Untersuchung ergab, daß das Gas nur aus Wasserstoff bestand. Die begleitenden Erscheinungen am positiven Drahte und das Verhältniß der an beiden Polen entwickelten Wasserstoffmengen zu einander waren je nach der Natur des angewandten Elektrolyten ganz verschieden; aber gerade in diesen begleitenden Umständen fand sich die Ursache der anomalen Wasserstoffentwicklung.

Die Mehrzahl meiner Versuche hatte ich mit schwefelsaurer Magnesialösung als mit derjenigen Flüssigkeit angestellt, bei der ich von secundären Einwirkungen am freiesten zu seyn hoffte. Der Vorgang war hier sehr ähnlich dem, welchen Wöhler und Buff beim Aluminium in Chlorldösungen beobachteten; es wurde nämlich der positive Draht einfach aufgelöst; jedoch bemerkte ich stets, daß der Draht, sobald er in die Lösung eintauchte, schwarz wurde, ferner, daß sich zuweilen kleine Stückchen von diesem Ueberzuge losstießen, und daß die Flüssigkeit im Eudiometerrohr über der Anode trübe wurde. Aber auch hier näherte sich das Verhältniß der Wasserstoffmengen an beiden Polen so sehr einer Constanten, daß kaum anzunehmen war, dies sey ein zufälliges Zusammentreffen. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse meiner Messungen in sieben Versuchsreihen. In derselben giebt die Spalte Cu das Gewicht des in einem eingeschalteten Kupfervoltmeter niedergeschlagenen Kupfers in Grammen; H_- das Volumen des am negativen, H_+ das des am positiven Pole entwickelten Wasserstoffes in Cubiccentimetern, stets auf 0° und 760^{mm} Druck reducirt. Die mit Mg überschriebenen Spalten enthalten die Mengen von Magnesium, welche, wie die einzelnen Spaltenüberschriften sagen, dem Kupfer im Voltameter, dem Wasserstoff an der negativen, dem an der positiven Elektrode und beiden zusammen äquivalent sind; die Spalte »Verlust« endlich giebt den Gewichtsverlust des positiven Poldrahtes, während der Elektrolyse:

No.	Cu	H ₋		H ₊	$\frac{1}{3}$ H ₋	Mg				Summe	Verlust
		aeq. Cu	gef.	gef.		aeq. Cu	aeq. H ₋	aeq. H ₊			
1	0,0780	27,3	27,12	9,36	9,04	0,0292	0,0290	0,0100		0,0390	0,039
2	0725	25,4	25,7	8,07	8,56	0272	0275	0086		361	035
3	0780	27,3	26,9	11,06	8,97	0292	0288	0118		406	041
4	1180	41,4	42,3	16,8	14,1	0442	0451	0180		631	064
5	0800	28,7	29,4	13,2	9,8	0300	0314	0141		455	045
6	0700	24,5	24,7	9,62	8,23	0262	0264	0103		367	036
7	0730	25,6	24,8	9,8	8,26	0274	0265	0103		370	039

Was aus dieser Tabelle am Unzweideutigsten hervorgeht, ist: daß der Gewichtsverlust des Magnesiums äquivalent ist der Summe des an beiden Polen entwickelten Wasserstoffs, der Kupferniederschlag im Voltameter dagegen nur dem Wasserstoff an der Kathode.

Ferner zeigt ein Vergleich der H₊ und $\frac{1}{3}$ H₋ überschriebenen Spalten, daß die am positiven Pole abgeschiedene Wasserstoffmenge etwas mehr als $\frac{1}{3}$ von der am negativen Pole entwickelten beträgt. In den Reihen 3 und 5 ist dieser Ueberschuß am größten, und da es mir aufgefallen war, daß sich gerade in diesen beiden Reihen größere Mengen des schwarzen Ueberzuges losgestoßen hatten, und daß die Flüssigkeit im Eudiometerrohr besonders stark getrübt wurde, so glaubte ich in der Anwesenheit des schwarzen Niederschlages überhaupt den Grund der anomalen Wasserstoffentwicklung suchen zu müssen. Ich suchte ihn deshalb zu isoliren, und das gelang mir bis zu einem gewissen Grade sehr wohl. Zersetzt man nämlich durch einen Strom Kochsalzlösung zwischen Magnesiumelektroden (deren negative man auch durch eine Platinelektrode ersetzen kann), so stößt sich sofort eine beträchtliche Menge schwarzer Substanz vom positiven Poldraht ab. Dieselbe wird theils vom Gasstrom fortgerissen, theils fällt sie zu Boden. Aus ihr entwickelt sich fortdauernd ein Gas, auch wenn sie nicht mehr mit dem Poldraht in Berührung ist. Die eudiometrische Untersuchung zeigte, daß es Wasserstoffgas ist. Setzt man während der Elektrolyse das Eudiometer am positiven Pol fest auf die Kautschukplatte

auf, so daß Nichts von dem Niederschlage herausfallen kann, der Strom aber doch nicht unterbrochen wird, und wartet dann mit der Messung der Gasvolumina nach Unterbrechung des Stromes so lange, bis sich aus dem Niederschlage kein Gas mehr entwickelt, so ist wiederum die Summe des an beiden Polen abgeschiedenen Wasserstoffs der Menge des aufgelösten Magnesiums äquivalent; das Verhältniß der beiden Gasvolumina aber hängt von der Stromstärke ab.

In den folgenden beiden Versuchreihen wurde in der angegebenen Weise verdünnte Kochsalzlösung zersetzt, und zwar in Reihe 8 durch 6 Grove'sche Elemente in Reihe 9 dadurch, daß der Magnesiumdraht, der den positiven Pol bilden sollte, mit dem Platindraht als negativem Metall direct verbunden wurde.

No.	H ₋	H ₊	$\frac{1}{3}$ H ₋	Mg			
				aeq. H ₋	aeq. H ₊	Summe	Verlust
8	14,9	10,0	4,96	0,016	0,011	0,027	0,027
9	3,78	10,8	1,26	0,004	0,0116	0,0156	0,017

Ebenso war das Verhältniß H₋ : H₊ keineswegs mehr das von 3 : 1, wenn als Elektrolyt Salmiaklösung angewandt wurde.

10 | 14,4 | 9,77 | 4,8 | 0,0154 | 0,0104 | 0,0258 | 0,026

In diesem Falle trat der schwarze Niederschlag gar nicht auf.

Läßt man den bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung erhaltenen schwarzen Körper in derselben liegen, so bedeckt er sich schnell mit weißen Flocken, und geht endlich ganz in einen weißen Schlamm über. Dieser besteht aus Magnesiahydrat. Verdünnt man, ehe diese Verwandlung vollendet ist, die Lösung stark, so kann man die schwarze Substanz durch Abschlemmen der weißen Flocken fast vollständig säubern. Sie verändert sich im Wasser sehr wenig. Auf keine Weise aber ist es mir geglückt,

sie unverändert zu trocknen; sobald sie unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure der Trocknifs nahe kam, wurde sie grau, und unter der Loupe erkannte man dann deutlich ein Gemisch von schwarzen und weissen Theilchen. Wenn ich daher auf eine Analyse dieses Körpers verzichten mußte, so konnte doch aus anderen Umständen auf seine Natur schliessen. Wird der ausgewaschene Niederschlag in eine verdünnte Säure gebracht, so löst er sich unter Wasserstoffentwicklung auf. Die Lösung enthält kein Chlor, so dafs also nicht etwa gerade die Elektrolyse einer Chlorverbindung zur Erzeugung des schwarzen Körpers Veranlassung gegeben hatte: er ist vielmehr mit dem in Bittersalzlösung entstandenen Ueberzuge identisch. Ein Körper, welcher sich durch Zersetzung des Wassers unter Wasserstoffentwicklung zu Magnesia oxydirt, kann nur Magnesium, oder ein niederes Magnesiumoxyd *Magnesiumsuboxyd* seyn. Da das Verhältnifs zwischen der Menge aufgelöster Substanz und dem Volumen entwickelten Wasserstoffs nicht bestimmt werden konnte, so war die Entscheidung auf analytischem Wege nicht zu treffen. Aber abgesehen davon, dafs gar kein Grund zu finden ist, weshalb gerade nur am positiven Pole ein Abstoßsen von schwammigem Magnesium stattfinden sollte, zeigt sich der Niederschlag durch sein elektrisches Verhalten als ein Oxyd. Schliesst man nämlich den Strom einer Batterie durch stark verdünnte Schwefelsäure zwischen Magnesiumelektroden, so schwärzt sich sogleich der positive Draht. Verbindet man jetzt die Drähte durch eine Wippe mit einem Galvanometer, so zeigt sich der positive Poldraht zuerst positiv, wird aber sogleich stark negativ und bleibt das so lange, bis der schwarze Ueberzug verschwunden ist. Beispielsweise bewegte sich das Spiegelbild der Scale meines Spiegelgalvanometers um 10 Theilstriche im positiven Sinne, ging mit der nächsten Spiegelschwankung auf 50 Theilstriche im negativen Sinne, stellte sich in der Nähe von 50 ruhig ein, und ging dann sehr langsam auf 0, während der Draht erst weißfleckig und endlich weiß wurde. Als

ich diese Erscheinung zuerst beobachtete, glaubte ich es mit einem ähnlichen Vorgange zu thun zu haben, wie der ist, welchen ich früher beim Eisen aufgefunden hatte¹⁾, und den ich »anomale Polarisation« nannte, Wiedemann²⁾ »positive«. Ich sah aber bald, daß hier zwei verschiedene Dinge zu unterscheiden sind: eine Polarisation und das elektromotorische Verhalten der schwarzen Schicht. Der erste, positive, Ausschlag ist einer Polarisation zuzuschreiben. Dieselbe verschwindet schnell und entsteht durch Wasserstoffentwicklung, denn auch in verdünnten Säuren entwickelt sich an der Magnesiumanode, während der Elektrolyse, Wasserstoff. Daß dabei nicht die negative Platte stärker positiv polarisirt erscheint, sondern die positive, von einer negativen Oxydschicht bedeckte, ist nicht ohne Analogie, da oft der negative Körper mit Wasserstoff bedeckt, positiver wird, als der positive (z. B. Platin in der Gasbatterie mit Wasserstoff bekleidet, ist positiver als Kupfer³⁾). Jedenfalls aber zeigt der nun folgende Ausschlag, daß der schwarze Niederschlag negativ ist gegen Magnesium; die Negativität verschwindet mit dem Niederschlage. Der ganze Vorgang ist übrigens von der Schließung der secundären Batterie ganz unabhängig. Hat man den Batteriestrom geöffnet, und schlägt die Wippe erst nach einiger Zeit um, so ist der schwarze Draht sogleich negativ; wartet man mit dem Umschlagen der Wippe, bis der Ueberzug verschwunden ist, so findet man die beiden Drähte nahezu ohne elektrische Differenz. Man kann ähnliche Versuche auch mit anderen Leitungsflüssigkeiten anstellen; sie treten dann aber complicirter auf, und erlauben keine sicheren Schlüsse, weil sich an beiden Drähten Magnesiahydrat bilden kann, was in verdünnten Säuren nicht möglich ist.

Der nächstliegende Gedanke über die Betheiligung des Suboxyds an der Wasserstoffentwicklung war nun der,

1) Diese Annalen Bd. LXIII, S. 415 *.

2) Wiedemann, Lehre vom Galvanismus, Bd. 1, S. 508 *.

3) Nach meinen Versuchen in diesen Annalen Bd. LXXVII. S. 504 *.

dafs der Strom nur zum Theil in der normalen Weise die Salze der Lösungen zerlege, zum Theil aber deren Wasser. Werden z. B. aus einer Kochsalzlösung an der Kathode mH entwickelt, an der Anode pH , so ist nach den mitgetheilten Versuchen die Menge des aufgelösten Magnesiums $= (m + p) \text{ Mg}$. Zertheilt sich der Strom so, dafs er x Aequivalente Wasser zersetzt, so werden xO und $(m - x) \text{ Cl}$ ausgeschieden. Die Letzteren verbinden sich mit $(m - x) \text{ Mg}$ und lassen $(p + x) \text{ Mg}$ übrig, welche mit xO ein Oxyd bilden. Nachdem diese Verbindung ganz zu Magnesia oxydirt ist, enthält sie $(p + x) \text{ MgO}$. Wenn man diese Menge experimentell bestimmen kann, so ist auch x , also der Bruchtheil des Stroms bestimmt, welcher Wasser zersetzt. Ich untersuchte deshalb zuerst, ob die Quantität Magnesia, welche sich im Entstehungsmomente in einer chlormagnesiumhaltigen Kochsalzlösung beträchtlich ist: 0,067 Grm. Magnesiumdraht, die aequivalent sind 62,6 Cubikcentim. Wasserstoff, wurden so lange unter einer graduirten Röhre in einer schon oft zur Elektrolyse zwischen Magnesiumdrähten gebrauchten Kochsalzlösung gelassen, bis der ganze Draht zu einem weissen Schlamm zerfallen war. Die Flüssigkeit wurde vom Niederschlag abfiltrirt, dieser auf dem Filtrum ausgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Eindampfen der Lösung blieben 0,328 Grm. schwefelsaure Magnesia zurück, welche aequivalent sind 0,0656 Grm. Magnesia und 61,1 Cubikcent. Wasserstoff. Es waren 62,5 Cubikcentim. Gas entwickelt worden. Demnach war keine beträchtliche Menge Magnesia gelöst.

Nun wurde Kochsalzlösung zwischen Magnesiumelektroden zersetzt, und gewartet, bis der schwarze Niederschlag ganz in weisses Pulver übergegangen war, das dann wie vorher behandelt wurde. In zwei Versuchen wurde erhalten:

Wasserstoff gefunden	Schwefels. Magnesia	Wasserstoff berechnet
39,9	0,209	39,06
25,9	0,132	24,7

Hiernach war die Menge der schwefelsauren Magnesia der des entwickelten Wasserstoffs aequivalent. d. h. $p+x=p$, also $x=0$. Es wird also der schwarze Niederschlag durch keinen Antheil des Stromes, sondern auf rein chemischem Wege erzeugt.

Trotzdem bedarf derselbe zu seiner Bildung der Beihülfe des Stromes. Ein reiner Magnesiumdraht in destillirtes Wasser gelegt, wird sehr schwach angegriffen, entwickelt aber etwas Wasserstoff und bedeckt sich mit einer sehr schwachen Haut von Magnesiahydrat, die dann den weiteren Angriff abhält. Es ist nicht zu bemerken, ob die Oxydation dabei durch die Stufe des Suboxyds hindurchgehe. Ebenso wird ein blanker Magnesiumdraht in verdünnten Säuren nicht geschwärzt, sondern bleibt, unter Wasserstoffentwicklung, blank. Berührt man ihn aber aufserhalb der Flüssigkeit mit einem Platindraht, der gleichfalls in dieselbe eintaucht, so schwärzt er sich; wird die Platinmagnesiumkette geöffnet, so löst sich der Ueberzug wieder. In einer Kochsalzlösung bleibt ein Magnesiumdraht lange blank; durch Berührung mit Platin wird er sogleich schwarz. Aber auch ohne dieselbe bedeckt er sich mit einigen schwarzen Flecken, von denen aus dann bald der ganze Draht seinen schwarzen Ueberzug annimmt. Von jetzt an entwickelt sich reichlich Wasserstoff an ihm. Die ersten schwarzen Flecke verdanken ihren Ursprung Localströmen, welche durch kleine Ungleichartigkeiten der Oberfläche entstehen; ist der erste schwarze Niederschlag eingetreten, so entstehen sofort Localströme gröfserer Intensität. Aber diese zersetzen natürlich ebensowenig, wie die Ströme der Batterie das Wasser, sondern nur das Salz der Lösung, so dafs die Rolle, welche der Strom überhaupt bei der Suboxydbildung spielt, keine andere seyn kann, als immer frische Metallflächen der Einwirkung des Wassers auszusetzen.

Die verschiedenen Erscheinungen, welche verschiedene Salzlösungen darbieten, sind nunmehr leicht verständlich. Das Suboxyd löst sich gleich bei seiner Entstehung unter

Wasserstoffentwicklung in Salmiaklösung, weil Magnesia in Ammoniaksalz überhaupt löslich ist. Es verwandelt sich in Kochsalzlösung, ohne sich zu lösen, in Magnesiahydrat, weil Chlormagnesium mit Magnesia kein basisches Salz bildet. Es löst sich dagegen bis zu einem gewissen Grade unter Wasserstoffentwicklung in Bittersalzlösung, weil sich hier ein basisches Salz bildet. Wie es scheint wird gerade auf dieses basisches Salz gebildet, wenn sich $H_- : H_+$ verhält wie 3:1, woraus man einen Schlufs auf die Zusammensetzung dieses Salzes würde ziehen können, wenn die des Suboxyds bekannt wäre.

Wöhler und Buff haben den Grund der Wasserstoffentwicklung am positiven Aluminiumdraht in der leichten Auflöslichkeit des basischen Chloraluminiums gefunden. Dieser Grund ist ganz gewifs ein richtiger, aber nicht der letzte. Von vorn herein ist zu vermuthen, dafs die Wasserstoffentwickelungen am Aluminium und am Magnesium dieselbe Ursache haben; dazu kommt noch, dafs der positive Aluminiumdraht sich während der Elektrolyse ebenfalls schwärzt, und nach Beendigung derselben fortfährt, Wasserstoff zu entwickeln, wie der geschwärzte Magnesiumdraht, nur nicht so lebhaft. Die von Wöhler und Buff betrachteten Fälle der Elektrolyse gaben alle eine Auflösung von basischem Chloraluminium, und es konnte den genannten Forschern auch nicht daran gelegen seyn, solche Fälle aufzusuchen, in denen es anders war, da für sie die Bildung des Siliciumwasserstoffs das Hauptinteresse hatte. Nimmt man aber statt einer concentrirten Kochsalzlösung eine verdünnte, so hört die vollkommene Löslichkeit der Thonerde auf, die Erscheinung bekommt mehr Aehnlichkeit mit der beim Magnesium beschriebenen. Der Draht schwärzt sich nicht nur, sondern die Flüssigkeit im ganzen Eudiometerrohr färbt sich grau; vom Drahte löst sich ein grauer Schlamm, und wenn die Elektrolyse unterbrochen wird steigen immer noch Blasen aus dem Schlamm auf. Ich habe denselben nie ganz weifs werden sehen. Wird er

auf dem Filtrum gewaschen und mit verdünnter Salzsäure übergossen, so löst er sich vollkommen; er hatte kein Silicium enthalten, oder doch nur sehr geringe Mengen, wie mein Aluminiumdraht selbst, der aus derselben Quelle stammte, wie der Magnesiumdraht. Die Lösung enthielt aber Eisen, das wohl die graue Farbe veranlaßt hatte. Die von Wöhler und Buff beobachtete Elektrolyse von concentrirter Kochsalzlösung zwischen Aluminiumdrähten entspricht also ganz der von mir beobachteten von Bittersalzlösung zwischen Magnesiumdrähten, daher auch dort das nahezu constante Verhältniß von $H_- : H_+$. Die Elektrolyse verdünnter Kochsalzlösung giebt auch dieses Verhältniß nicht mehr, dagegen fand ich immer das aufgelöste Aluminium aequivalent $\frac{2}{3}$ der Summe des an beiden Polen entwickelten Wasserstoffs. Ich glaube deshalb, daß auch beim Aluminium die Bildung eines Suboxyds der Wasserstoffentwicklung vorangeht. Der Abscheidung dieses Suboxyds stellte sich ein eigenthümlicher Umstand in den Weg. Wegen der Löslichkeit des basischen Chlorids konnte weder aus verdünnter Kochsalzlösung, noch aus verdünnter Salzsäure eine große Ausbeute erhalten werden. In anderen Salzlösungen und in verdünnter Schwefelsäure aber findet gar keine Wasserstoffentwicklung statt, vielmehr ist dort der Vorgang der schon früher von Buff¹⁾ beschriebene. Der positive Aluminiumdraht überzieht sich mit einem dunklen Ueberzuge, der sowohl sehr elektronegativ, als sehr schlecht leitend ist, und dabei entwickelt sich eine kleine Menge Sauerstoff, kein Wasserstoff; der Strom aber wird so geschwächt, daß er der Null nahe kommt. Diesen Ueberzug erklärt Buff für Silicium. Die Bildung einer Siliciumdecke ist ohne Zweifel sehr denkbar, da unser Aluminium immer noch Silicium enthält. Ich habe aber einen Grund diese Decke nicht für Silicium zu halten: Schüttet man Silicium in eine unten durch Pergamentpapier verschlossene Glasröhre, taucht diese mit dem unteren Ende in verdünnte Schwefelsäure, und führt dann einen

1) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CII, S. 269*.

Aluminiumdraht in die Säure, einen anderen in das Silicium, so verhält sich dieses jedesmal *positiv* gegen das Aluminium. Es kommt hierbei nicht darauf an, welcher von den Drähten früher eingetaucht wird, immer ist der in die Säure tauchende Aluminiumdraht der negative. Sollte der Strom wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Siliciums sehr schwach erscheinen, so braucht man den Aluminiumdraht nur stark in das Silicium einzudrücken, um dessen Theile einander mehr zu nähern: ein Verfahren das ich schon früher bei pulverartigen Körpern benutzt habe¹⁾. Das Silicium, das ich anwandte, war krystallinisches. Amorphes stand mir gerade nicht zu Gebote, wohl aber das, sich ganz analog verhaltende, amorphe Bor. Es zeigte sich beim Eindrücken des Aluminiumdrahtes ebenfalls deutlich positiv. Der schlechtleitende Ueberzug kann demnach nicht wohl Silicium seyn, ich halte ihn vielmehr für Aluminiumsuboxyd. Dieses Suboxyd ist dann jedenfalls ein sehr schlechter Leiter, es giebt deshalb auch nicht zum Entstehen von Localströmen Veranlassung, und löst sich nicht in verdünnten Säuren. Wenn es dagegen durch die Möglichkeit der Bildung basischer Salze zur weiteren Oxydation praedisponirt wird, so giebt es zu ganz denselben Erscheinungen Veranlassung, wie das Magnesiumsuboxyd, und darum war die, für den hier allein in Betracht kommenden Fall die von Wöhler und Buff gegebene Erklärung der anomalen Wasserstoffbildung die richtige.

Buff²⁾ hat von der Passivität der Metalle dieselbe Ansicht, die ich vertheidigt habe³⁾. Er sieht als Grund der Passivität eine schwerlösliche Oxydecke oder eine vor weiterem Angriff schützende Sauerstoffschicht an. Die Bildung eines Suboxyds auf der Oberfläche eines Metalles, das bekanntlich die Eigenschaft der Passivität in hohem Grade besitzt, scheint mir einen neuen Beweis für die Haltbarkeit jener Ansicht zu liefern.

1) Diese Annalen Bd. CXI, S. 619.

2) Annalen d. Chemie und Pharmacie Bd. CII, S. 265 *.

3) Diese Annalen Bd. LXVII, S. 186 *.

Henrici hat bei seinen Versuchen über die Wirkung der Bewegung von Metalldrähten in Flüssigkeiten gefunden, daß sich das Aluminium ganz anders verhält, wie die übrigen Metalle. Um dieses anomale Verhalten zu erklären, sagt er ¹⁾: »Dürfte man annehmen, daß das Aluminium mit einem leichten, ungelöst bleibenden Oxydanfluge sich bekleidet, daneben aber von dem dabei frei gewordenen Wasserstoff eine negative Erregung erlitten habe, während der Oxydanflug auf die von ihm bedeckte metallische Oberfläche überwiegend positiv erregend wirkte, so müßte allerdings der beobachtete Erfolg eingetreten seyn«. Ich glaube, daß nach meinen Versuchen diese Annahme in der That gestattet ist.

Erlangen, im November 1865.

VI. *Experimental-Untersuchungen über die volta-elektrische Induction; von Dr. H. Buff.*

I. **O**bgleich die Theorie der Induction längst und mit großer Vollständigkeit entwickelt und auf die Grundgesetze der Elektrodynamik zurückgeführt worden ist, so fehlt doch noch immer eine umfassende Vergleichung der Folgerungen aus dieser Theorie mit den Ergebnissen der Erfahrung. So sind meines Wissens die theoretisch abgeleiteten Inductions-Gesetze nur sehr unvollständig in dem Falle experimentell geprüft worden, wenn ein geschlossener Leiter einem elektrischen Strome von veränderlicher Stärke gegenübersteht.

In der That stößt eine derartige Untersuchung, wenn sie einigermaßen umfassend werden soll, sogleich auf sehr große, mit den üblichen Hilfsmitteln schwer zu lö-

1) Ann. Bd. 121, S. 496.