

leicht liesse sich dieser Einfluss dadurch eliminiren, dass man sehr lange Röhren verwendete, bei denen beide Anoden von der Kathode gehörig weit entfernt angebracht werden könnten.

Berlin, den 11. August 1888.

**V. Ueber die electrolytische Leitung
des Bergkrystalls;
von E. Warburg und F. Tegetmeier.**

(Aus den Gött. Nachr. vom 30. Mai 1888; mitgetheilt von den Herren Verf.)

§ 1. Vor kurzem¹⁾ haben wir gezeigt, dass eine senkrecht zur Hauptaxe geschnittene Platte aus Bergkrystall, deren Endflächen durch Belegungen von Gold oder Graphit leitend gemacht sind, unter längerer Einwirkung einer nach der Hauptaxe gerichteten grossen electromotorischen Kraft bei etwa 230° eine permanente Veränderung erleidet: die Platte büsst dabei das electrische Leitungsvermögen, welches sie im frischen Zustande besitzt, bis auf einen sehr kleinen Theil ein. In Richtungen senkrecht zur Hauptaxe erweist sich der Bergkrystall auch bei höherer Temperatur als ausgezeichnete Isolator.²⁾

Durch Abschleifen einer 0,05 mm dicken Schicht von den Endflächen der permanent veränderten, senkrecht zur Hauptaxe geschnittenen Platte wurde der ursprüngliche Zustand nicht wieder hergestellt; die permanente Veränderung betraf also das Innere des Quarzes.

§ 2. Wir haben seitdem zunächst untersucht, ob zugleich mit dem Leitungswiderstand auch andere Eigenschaften des Quarzes (optische, pyroelectrische) eine permanente Veränderung erfahren, aber keine solche Veränderung nachweisen können.

1) E. Warburg u. F. Tegetmeier, Wied. Ann. **32.** p. 447. 1887.

2) Ein Unterschied zwischen dem parallel und senkrecht zur Hauptaxe bestehenden Leitungsvermögen wurde bei gewöhnlicher Temperatur schon von J. Curie bemerkt. Compt. rend. **130.** p. 930. 1886.

Darauf suchten wir zu ermitteln, ob die permanente Veränderung sich auf die ganze Masse der Quarzplatte erstrecke oder nicht. Es wurden dazu von einer permanent veränderten Quarzplatte Schichten durch Abschleifen abgetragen und der Leitungswiderstand stets bei derselben Temperatur untersucht. Dabei ergab sich, dass man von der Seite, an welcher der die permanente Veränderung erzeugende Strom ausgetreten war, und welche die Kathode heissen mag, Schichten bis zu 0,2 mm dick fortnehmen konnte, ohne von der permanenten Veränderung einen Theil rückgängig zu machen. Trug man aber von der Anodenseite dickere und dickere Schichten ab, so nahm das Leistungsvermögen mehr und mehr zu, ohne allerdings, trotz der dabei eingetretenen Verdünnung der Platte, den ursprünglichen Werth zu erreichen.

§ 3. Diese Versuche führten auf die Vermuthung, dass die permanente Veränderung durch eine electrolytische Leitung des Bergkrystalles in der Richtung seiner Hauptaxe und eine damit verbundene Bildung einer schlecht leitenden Schicht an der Anodenseite herbeigeführt sei. Um die Bildung jener vermutheten, schlecht leitenden Schicht zu verhüten, wandten wir als Belegung auf der Anodenseite Natriumamalgam an. Auf die an der Kathodenseite mit Gold belegte Platte wurde dazu ein abgeschliffener beschwerter Glascylinder gestellt und in diesen Natriumamalgam gefüllt, welches mit Paraffin bedeckt war. Als der Strom in der Richtung vom Natriumamalgam zum Goldblatt geleitet wurde, zeigte sich in der That, dass die Abnahme der Stromstärke, mithin die Bildung der schlecht leitenden Schicht fortfiel; es konnte so bei einer Potentialdifferenz von einigen hundert Volts per Millimeter beliebig lange ein Strom durch den Quarz in der Richtung der Hauptaxe geschickt werden, welcher 1 bis 2 mg Silber in der Stunde ausschied. Wurde anstatt des Natriumamalgams Quecksilber angewandt, so trat die permanente Veränderung wie früher ein. Auch bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode nahm die Stromstärke fortwährend, wenn auch langsamer, als beim Quecksilber ab, und es scheint, dass die Wirkung des benutzten Kaliumamalgams nur dem Natriumgehalt desselben zuzuschreiben ist. Auf

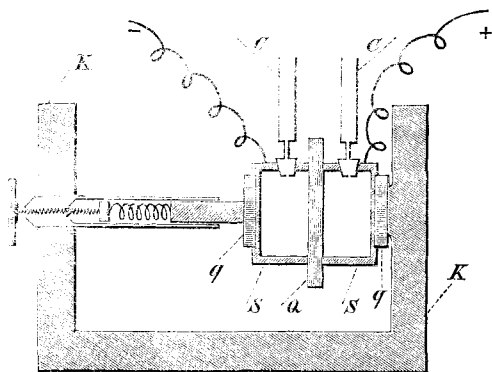
das Isolationsvermögen einer zur Axe parallelen Platte hat die Natur der Belegung selbstverständlich keinen Einfluss.

§ 4. Es wurde nun mit Natriumamalgam als Anode bei etwa 250° drei Tage lang ein Strom durch eine senkrecht zur Axe geschnittene Platte hindurchgeschickt. Nach Ablauf dieser Zeit fanden sich 88 mg Silber im eingeschalteten Silbervoltameter vor, und es wurde jetzt untersucht, was für ein Stoff an der Kathode ausgeschieden war. Es konnte dort nur Natrium nachgewiesen werden, sodass hiernach durch electrolytische Leitung Natrium durch den Quarz in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe hindurchgewandert war.

Bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode nahm der Strom in 40 Stunden auf den hundertsten Theil seines Anfangswerthes ab; es waren nur 2 mg Silber ausgeschieden, Kalium konnte an der Kathodenseite auch spectral-analytisch nicht nachgewiesen werden.

§ 5. Um die Menge des den Quarz in der Richtung der Hauptaxe durchwandernden Natriums zu bestimmen, gaben wir dem Apparat eine andere Form.

Die senkrecht zur Hauptaxe geschnittene verticale Quarzplatte *Q* wurde in einer stählernen Klemmschraube *K* zwischen zwei cylindrische Stahlgefäße *S* festgeklemmt, welche mit Paraffin gefüllte Cuvetten *C, C* trugen; das Paraffin hinderte die Verdampfung des Quecksilbers und hielt den Luftzutritt ab. Die Zuleitungsdrähte für den Strom waren



$\frac{1}{2}$ nat. Gr.

an die Stahlgefäße angelöthet. Um die letzteren von der Klemme *K* völlig zu isoliren, schalteten wir zwei parallel

zur Axe geschnittene, 5 mm dicke Quarzplatten q, q ein; dieselben isolirten in der Hitze (250°) so gut, dass der Apparat eine electrostatische Ladung, welche den Blättern eines unempfindlichen Goldblattelektroskops eine Divergenz von 100° ertheilte, ausgezeichnet gut hielt. Das der Anodenseite anliegende Stahlgefäss wurde mit $\frac{1}{3}$ procentigem Natriumamalgam, das andere mit reinem Quecksilber gefüllt und der Apparat in einem Luftbade auf der gewünschten Temperatur (etwa 230°) gehalten. Den Strom lieferte ein 400—1000 gliedriger Accumulator, in dessen Kreis ein electrolytischer Leitungswiderstand von etwa 1 Million S.-E. aufgenommen war. Die auf den Quarz wirkende electromotorische Kraft betrug dabei einige Hundert Volts per Millimeter. In den Stromkreis waren zwei Silbervoltmeter, das eine vor, das andere hinter dem Quarze, eingeschaltet; um ein Ueberwachsen des Silbers von der Kathode zur Anode zu verhüten, erwies es sich bei der langen Dauer der Versuche als nothwendig, die Anode aus Silber in ein besonderes Glasgefäss zu stellen, und dieses durch ein Heberrohr mit dem als Kathode dienenden Platintiegel zu verbinden, die beiden Silbervoltmeter differirten in der Regel um nicht mehr, als 1 dmG. Um die durch den Apparat hindurchgegangene Electricitätsmenge in jedem Augenblicke beurtheilen zu können, schalteten wir ausserdem ein Wasserstoffvoltmeter ein. Nachdem eine genügende Silbermenge abgeschieden war, wurde der Natriumgehalt des kathodischen Quecksilbers bestimmt. Dazu wurde dasselbe mit heissem Wasser ausgezogen, diesem das Waschwasser, mit welchem die Kathodenseite der Platte gespült war, beigegeben, mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne eingedampft und das Natrium als NaCl bestimmt. Um die Reinheit des letzteren zu prüfen, wurden 0,1774 g der Substanz in schwefelsaures Salz übergeführt und dessen Menge zu 0,2130 g gefunden, welche von der unter Voraussetzung reinen Chlornatriums berechneten (0,2153 g) nur um 0,0023 g oder 1 Proc. abweicht.

§ 6. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger derartiger Versuche.

Nr. d. Vers.	Dauer d. Vers. in Stund.	Dicke d. Platte in mm	Ge- wicht d. Platte	Gewichts- abnahme d. Platte durch d. Vers.	Ag in g	Na gefun- den	Na berech- net	Dif- ferenz	Diff. in Proc.
			g	g	g	g		g	
1	64	2,00	4,7497	0,0023	0,0777	0,0174	0,0166	+0,0008	+4,6
2	48	1,90	4,9705	0,0009	0,0807	0,0177	0,0172	+0,0005	+2,8
3	65	1,55	3,6448	0,0012	0,1103	0,0257	0,0235	+0,0022	+8,5
4	85	1,50	2,8193	0,0003	0,0856	0,0172	0,0183	-0,0011	-6,4
5	229	1,52	4,0542	0,0008	0,2375	0,0517	0,0507	+0,0010	+1,9

Die Gewichtsabnahme des Quarzes ist sehr klein, ohne Beziehung zur abgeschiedenen Silbermenge, und rührt wohl davon her, dass das Natriumamalgam nicht frei von NaOH in den Apparat gebracht wurde. In der That erleidet der Quarz eine sehr bedeutende Gewichtsabnahme, wenn er unter Luftzutritt in der Hitze der Wirkung des Natriumamalgams ausgesetzt wird. Man kann daher behaupten, dass der electrolytische Vorgang das Gewicht des Quarzes ungeändert lässt. Weiter ist das in dem kathodischen Quecksilber gefundene Natrium äquivalent dem ausgeschiedenen Silber. Die gefundenen Abweichungen vom Aequivalentverhältniss entsprechen in den Versuchen Nr. 1 bis 4 zwar nur 0,035 bis 0,0022 g, diese machen aber hier bis zu 8 Proc. des berechneten Werthes aus. Wir haben daher zu grösserer Sicherheit noch den Versuch Nr. 5 angeschlossen, in welchem zehn Tage hindurch eine Quarzplatte der Electrolyse unterworfen, und so eine grössere Natriummenge erhalten wurde. Die gefundene Abweichung vom Aequivalentverhältniss entspricht 0,0010 g, d. i. hier nur 2 Proc. des berechneten Werthes, und es ist damit die oben ausgesprochene Behauptung bewiesen.

§ 7. Dass Natrium auf electrolytischem Wege den Quarz in der Richtung der Hauptaxe durchdringt, erscheint auf den ersten Blick sehr auffällig, und man könnte geneigt sein, eine Beförderung des Natriums durch Sprünge im Quarz anzunehmen. In der That bilden sich zuweilen sichtbare Sprünge theils durch unvorsichtiges Erwärmen, theils durch electriche Durchschlagung bei Anwendung zu hoher Potentialdifferenzen. Durch die Sprünge hindurch kann entweder,

indem Quecksilber in dieselben eindringt, metallische Leitung stattfindet; dies erkennt man sofort daran, dass das Electroskop keinen Potentialunterschied zu beiden Seiten des Quarzes anzeigt. Oder es kann durch das Gas in den Sprüngen leuchtende Entladung hindurchgehen, was man sieht und an dem Geräusch im eingeschalteten Telephon hört. Keines von beiden fand bei den oben verzeichneten Versuchen statt. Obgleich nun durch den Nachweis des Aequivalentverhältnisses zwischen den gleichzeitig ausgeschiedenen Natrium- und Silbermengen eine andere, als die electrolytische Leitung ausgeschlossen zu sein scheint, so hielten wir es doch nicht für überflüssig, über die Wirkung eines Sprunges ein besonderes Experiment zu machen. Dazu wurde eine Platte benutzt, welche behufs Anstellung eines Aequivalentversuchs an einem Abend in den Stromkreis eingeschaltet worden war. Am anderen Morgen ergab sich, dass der Quarz gesprungen war, und metallische Leitung durch ihn hindurch stattfand; es waren 4 ccm Wasserstoff entwickelt. Der Strom blieb nun weitere 24 Stunden geschlossen, nach Ablauf deren 12 ccm Wasserstoff im Voltameter vorhanden waren. Das Silvervoltameter ergab 0,1063 g Ag, denen 0,0227 g Na äquivalent sind. Es fanden sich aber nur 0,0047 g Na in dem kathodischen Quecksilber, also nur ungefähr $\frac{1}{5}$ des Aequivalentwerthes.

Ein weiterer Controlversuch wurde in folgender Weise gemacht. Die Platte, mit welcher der Versuch Nr. 2 ange stellt worden war, wurde aufs neue in den Apparat eingesetzt und zunächst der Strom in der Richtung vom Natriumamalgam zum Quecksilber durch die Platte geleitet. Die Stromstärke betrug in willkürlichen Einheiten 195 (Temp. 235°). Nun wurde der Strom umgekehrt, sodass er vom Quecksilber zum Natriumamalgam floss. Nach 4' hatte die Stromstärke von 195 auf 16 abgenommen. Würde die Leitung durch Sprünge vermittelt, so wäre dieses Resultat unverständlich, während es sich bei electrolytischer Leitung sofort ergibt (s. § 14).

§ 8. Dass der Quarz in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe sich wie ein Electrolyt verhält, geht

endlich daraus hervor, dass die Combination $\text{Hg}|\text{Quarz}$ senkrecht zur $\text{Axe}|\text{Na-Amalgam}$, ehe jemals ein electricischer Strom hindurchgeschickt ist, ein galvanisches Element repräsentirt, dessen electromotorische Kraft wir in neun Fällen für verschiedene Quarzplatten am Electrometer gemessen und zu 1,3 bis 2 Volt gefunden haben (Temp. 225°). Schliesst man dieses Element in sich, so erhält man einen dauernden electricischen Strom, welcher vom Natriumamalgam durch den Quarz zum Quecksilber fliesst.

§ 9. Wir haben noch versucht, den electricischen Leitungswiderstand des Quarzes in der Richtung der Hauptaxe zu bestimmen. Dazu wurden beide Stahlgefässe mit demselben Natriumamalgam gefüllt, hinter den Quarz ein Widerstandssatz von 10000 S.-E. geschaltet und die Potentialdifferenzen an den Enden des Quarzes und des Widerstandssatzes durch Condensator und Galvanometer bestimmt. Der Widerstand einer Glasplatte, in dieser Weise untersucht, ergab sich unabhängig von der Potentialdifferenz ihrer Endflächen, wenn diese Differenz zwischen 46 und 400 Volts variirte. Beim Bergkrystall hingegen fand sich der Widerstand bei höheren Potentialdifferenzen stets, wenn auch in wechselndem Verhältniss kleiner, als bei niederen; dabei wuchs oder sank der Widerstand mit der Zeit, je nachdem man von grösseren zu kleineren oder von kleineren zu grösseren Potentialdifferenzen überging, und näherte sich jedesmal einem gewissen von der Potentialdifferenz abhängigen Werth. Dies fand auch statt, wenn die der Platte anhaftenden Luftblasen nach Möglichkeit dadurch entfernt wurden, dass man den heissen Apparat unter die Glocke der Luftpumpe brachte. Es scheint, dass einer anderen Stromstärke ein anderer Zustand des Materials entspricht, welcher jedesmal erreicht wird, wenn die betreffende Stromstärke eine gewisse Zeit gewirkt hat. Ein bestimmter Leitungswiderstand kann daher vorläufig dem Quarz nicht beigelegt werden. Dasselbe Verhalten zeigt nach früheren Versuchen auch eine auf Glas electrolytisch gebildete, natriumarme Schicht.¹⁾ Eine genauere Untersuchung

1) Warburg, Wied. Ann. **21**. p. 646. 1884.

dieser eigenthümlichen Erscheinung einer späteren Gelegenheit vorbehaltend, setzen wir einige der erhaltenen Resultate zur vorläufigen Orientirung hierher.

§ 10. Wir fanden den specifischen Leitungswiderstand bezüglich des Quecksilbers von 0° für verschiedene Schweizer und Brasilianische, im natürlichen Zustande wasserhelle Quarze in der Richtung der Hauptaxe zwischen 2 und 7×10^{11} bei 224° und Potentialdifferenzen von 2 bis 300 Volts per Millimeter. Ob ein Krystall pyroelectricisch nach Kundt untersucht sich homogen erweist oder nicht, hat auf den Leitungswiderstand, wie es scheint, keinen Einfluss. Wurde ein starker Strom sehr lange durch den Quarz geleitet, so nahm der Widerstand in der Regel etwas ab.

Zur Vergleichung sei bemerkt, dass der specifische Widerstand der oben erwähnten Glasplatte sich zu $1,7 \times 10^{11}$ bei 224° ergab, und dass Beetz¹⁾ diese Grösse für Spiegelglas mit 9,5 Proc. Natrongehalt bei 223° zu $3,6 \times 10^{11}$, für bouteillengrünes Glas mit 8,7 Proc. Natron bei 222,5° zu $1,04 \times 10^{11}$ fand. Der Widerstand des Quarzes in der Richtung seiner Axe ist also von diesen Werthen nicht sehr verschieden.²⁾

Ein sehr dunkler Rauchquarz, unter ähnlichen Bedingungen wie die anderen Quarze untersucht, zeigte einen ungleich höheren Widerstand, als jene, nämlich 1200×10^{11} . Eine Platte aus diesem Rauchquarz wurde 24 Stunden lang einer Temperatur von 300° ausgesetzt und dadurch vollständig entfärbt. Aufs neue untersucht, zeigte die Platte zuerst denselben hohen Widerstand wie zuvor, allein derselbe nahm ziemlich schnell unter der Wirkung des Stromes ab und war in 38 Stunden auf 80×10^{11} gesunken.

§ 11. Als Resultat dieser Untersuchung können wir hiernach hinstellen:

1) Beetz, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 28. 1874.

2) Achat, frisch untersucht, zeigte bei 224° einen specifischen Widerstand $0,01 \times 10^{11}$, durch Erhitzen entwässerter Achat (sog. Chalcodon) 5×10^{11} .

1. dass der Bergkrystall in der Richtung seiner Hauptaxe bei höherer Temperatur electrolytisch leitet, ungefähr so gut wie gewöhnliche Gläser; und dass bei der Electrolyse einer senkrecht zur Axe geschnittenen Platte, wenn Natriumamalgam die Anode bildet, Natrium nach Maassgabe des Faraday'schen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert, während ihr Gewicht ungeändert bleibt;

2. dass der Bergkrystall gegenüber electromotorischen Kräften, welche in Richtungen senkrecht zur Hauptaxe wirken, sich auch bei höherer Temperatur als ausgezeichneter Isolator verhält.

§ 12. Das erste Resultat erfordert mit Nothwendigkeit die Annahme, dass der Bergkrystall Natrium oder ein durch Natrium ersetzbares Metall enthält. Wir wollen der Einfachheit halber die Vorstellung festhalten, dass jenes Metall Natrium ist, eine Vorstellung, die, wenn Natriumamalgam die Anode bildet, jedenfalls nach kurzer Dauer eines mässigen Stromes zutrifft. Wahrscheinlich ist Natrium als Na_2SiO_3 und dieses im Bergkrystall ähnlich verbreitet wie ein Salz in seinem Lösungsmittel. Es wird dann die electrolytische Leitung im Bergkrystall in der Richtung seiner Hauptaxe ebenso vor sich gehen, wie die electrolytische Leitung im festen Glase, bei welcher SiO_3 stehen zu bleiben und Na_2 in der Richtung des positiven Stromes zu wandern scheint.¹⁾ Dabei scheint es nach § 4 unmöglich zu sein, dem Natrium im Bergkrystall Kalium zu substituiren.

§ 13. Um ein Urtheil über den möglichen Na_2SiO_3 -Gehalt des Bergkrystalles zu gewinnen, hatte Hr. Prof. Baumann die Güte, 2,794 g Substanz von dem Krystall, der die Platten zu den Versuchen Nr. 1 bis 4 des § 6 geliefert hatte, in chemisch reiner, mit etwas Schwefelsäure versetzter Flusssäure zu lösen. Es ergaben sich 0,004 g Rückstand, wovon 0,0014 g in Wasser lösliches, schwefelsaures Salz waren. Hiernach enthält der benutzte Bergkrystall höchstens $\frac{1}{2300}$ seines Gewichtes Na_2SiO_3 , würde also einer sehr verdünnten Lösung entsprechen. Dass dabei der Krystall nicht schlechter

1) Warburg, Wied. Ann. 21. p. 644. 1884.

leitet, als Gläser, welche 9 Proc. Natron enthalten (§ 10), scheint sehr auffällig und der näheren Untersuchung werth.

§ 14. Die Auffassung des Quarzes als einer sehr verdünnten Lösung von Na_2SiO_3 erklärt nicht nur das Hindurchwandern des Natriums durch den Krystall, sondern ausserdem die Thatsachen, welche wir in unserer ersten Mittheilung beschrieben haben. Denn bildet bei einer senkrecht zur Axe geschnittenen Platte reines Quecksilber, Gold oder Graphit die Anode, so wird Natrium in der Richtung des positiven Stromes aus dem Quarz ausgetrieben, ohne dass es durch neues ersetzt wird. Es entsteht so an der Anodenseite eine natriumarme Schicht, je länger der Strom wirkt, desto dicker wird diese Schicht und desto schlechter die Leitung durch sie. Wegen des geringen Natriumgehaltes des nicht schlechter als Glas leitenden Bergkrystalles bildet sich dabei jene Schicht viel schneller, als beim Glase, und erreicht in mässiger Zeit eine viel bedeutendere Dicke, was mit den Versuchen übereinstimmt. Weiter wird jene Schicht wie das Dielectricum eines Condensators wirken, dessen eine Belegung durch die unveränderte Quarzmasse an der Kathode, dessen andere Belegung durch die metallische Anode gegeben ist. So erklärt sich die besondere Polarisation, welche wir beobachtet haben; je dicker die schlecht leitende Schicht wird, desto mehr sinkt die Capacität jenes Condensators, ganz wie es aus den a. a. O. beschriebenen und anderen Versuchen hervorgeht.

Einige Schwierigkeit scheint dem Verständniss die Thatsache zu bieten, dass bei Umkehr des Stromes im permanent veränderten Quarz die permanente Veränderung ganz oder zum Theil rückgängig wird. Auch wenn bei Umkehr des Stromes Natriumamalgam die Anode bildet, ist nicht ersichtlich, wie durch Electrolyse der Natriumgehalt des Quarzes gesteigert werden kann; es müsste denn das Natrium ein anderes, schlechter leitendes Metall ersetzen.

§ 15. Die electrolytische Leitung des Bergkrystalles in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe gewinnt ein bedeutend erhöhtes Interesse, wenn man das Verhalten in Richtungen senkrecht zur Hauptaxe hinzunimmt.

Man kennt jetzt in dem erhitzten Bergkrystall einen Körper, welcher in einer Richtung ein verhältnissmässig guter electrolytischer Leiter, in Richtungen senkrecht zu jener ein ausgezeichneter Isolator ist.

Weiter hat Clausius¹⁾ aus der Thatsache, dass die kleinste electromotorische Kraft einen ihr proportionalen Strom in einem Electrolyten hervorbringt, geschlossen, dass im Electrolyten, auch wenn keine electromotorische Kraft wirkt, eine Wanderung der Ionen oder ein Austausch der positiven und negativen Bestandtheile von Molecül zu Molecül stattfindet, und dass die electromotorische Kraft nur dieser Wanderung eine bestimmte Richtung ertheilt. Nach § 8 scheint es unbedenklich, diese Betrachtung auf den Bergkrystall anzuwenden. Man kommt so zu dem für die Theorie der Krystallstructur beachtenswerthen Schluss, dass *in dem von keinem Strom durchflossenen Bergkrystall ein Austausch der electrolytischen Bestandtheile von Molecül zu Molecül nur in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe stattfindet, nicht — oder nur in verschwindendem Maasse — in Richtungen senkrecht zu ihr.*

§ 16. Als bekannte Thatsache wird angegeben²⁾, dass beim Quarz eine zur Axe senkrechte Fläche stärker durch Flusssäure angegriffen wird, als eine zur Axe parallele. Um uns durch eigene Versuche über dieses Verhalten zu belehren, liessen wir parallelepipedische, nahe würfelförmige Stücke aus Bergkrystall so schneiden, dass zwei gegenüberliegende Flächen senkrecht zur Hauptaxe waren. Die polirten Stücke wurden in Flusssäure so eingelegt, dass zwei zur Hauptaxe senkrechte Flächen und zwei ihr parallele vertical standen, und wir massen nun von Zeit zu Zeit die Dicke in der Richtung der Axe und in der horizontalen Richtung senkrecht zur Axe. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche für zwei aus verschiedenen Krystallen stammende Stücke.

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 101. p. 338. 1857. S. auch Cl. Maxwell, Treatise on electr. and magn. 1. p. 309. 1873.

2) Fürst Salm Horstmar, Pogg. Ann. 120. p. 334. 1863.

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

I.

Verflossene Zeit in Stund.	Dicke z. Hauptaxe	Abnahme	Dicke ⊥ z. Hauptaxe	Abnahme
	mm		mm	
0	12,49	—	12,53	—
2	12,45	0,04	12,53	0
16	12,25	0,24	12,53	0
42	11,91	0,58	12,53	0
66	11,65	0,84	12,52	0,01
90	11,40	1,09	12,52	0,01

II.

0	8,42	—	8,49	—
24	8,24	0,18	8,49	0
90	7,45	0,95	8,42	0,07

Der kleine Dickenverlust für die zur Axe senkrechten Richtungen scheint daher zu rühren, dass die Flusssäure in der Richtung der Axe eingefressen und abgeblättert hatte; die Politur war nämlich auf den der Axe parallelen Flächen nach 90stündigem Verweilen in der Flusssäure noch stellenweise erhalten; es ist daher möglicherweise der Angriff der Flusssäure, welcher senkrecht zur Hauptaxe stattfindet, verschwindend klein gegen den parallel zu ihr erfolgenden.

Diese Thatsachen scheinen mit den über die electrolytische Leitung gefundenen zusammenzuhängen. Man kann sich einen solchen Zusammenhang denken, wenn man annimmt, dass ein Reagens auf einen Körper in einer Richtung chemisch nicht einwirken kann, wenn nicht schon vor Wirkung des Reagens ein Austausch der chemisch wirkungsfähigen Bestandtheile der Körpermoleculé in jener Richtung stattfand.

Dass, wie angegeben wird ¹⁾, Platten senkrecht zur Hauptaxe sich leichter, als ihr parallele aus dem Bergkrystall schneiden lassen, scheint jedenfalls eine Erwähnung in diesem Zusammenhange zu verdienen.

§ 17. Wenn der Bergkrystall in der Richtung der Hauptaxe leitet, nicht aber in Richtungen senkrecht zu ihr, und wenn weiter die Leitung nicht durch die SiO_2 , sondern die im Krystall enthaltenen Na_2SiO_3 -Moleculé vermittelt wird, so folgt hieraus, dass das im Krystall enthaltene Na_2SiO_3

1) Fürst Salm Horstmar, l. c.

an der Krystallstructur theilnimmt. Die Möglichkeit dieses Verhaltens, für das uns eine Analogie nicht bekannt ist¹⁾, haben wir in unserer ersten Mittheilung übersehen; dass der Quarz nur in der Richtung seiner Hauptaxe Leitung zeigt, schien uns zu beweisen, dass eine fremde Beimengung die Leitung nicht verursache. Wir sind dadurch in eine fehlerhafte Deutung der Thatsachen verfallen, und die von uns angeführten Analogien (§ 16 der ersten Mittheilung) treffen nicht zu.

Eine Verallgemeinerung der in diesem Aufsatz enthaltenen Schlüsse wird erst möglich sein, wenn noch andere Körper, die sich ähnlich wie der Bergkrystall verhalten, aufgefunden sind.

Freiburg i. Br., im April 1888.

VI. Ueber scheinbar feste Electrolyte; von B. v. Tietzen-Hennig.

Mischt man Gyps oder Gelatine mit Salzlösungen und lässt das Gemenge erstarren, so erhält man electrolytische Leiter der Electricität, welche in den von W. v. Beetz²⁾ und anderen construirten Trockenelementen praktisch verwerthet sind, und in welchen der electrolytische Process jedenfalls ganz ähnlich wie bei einer wässerigen Lösung desselben Salzes verläuft.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob man es hier mit festen Electrolyten zu thun hätte.

Es bietet sich indessen von vornherein auch eine andere Auffassung der Sache als möglich dar: die angewandte Salzlösung könnte in tropfbarflüssigem Zustande oder als solche in diesen Präparaten enthalten sein.

Für die Richtigkeit der letzteren Auffassung sprechen

1) Anmerk. b. d. Corr. Gleichwohl kann, wie uns kürzlich mitgetheilt wurde, eine Analogie in der von de Sénarmont entdeckten Thatsache gefunden werden, dass gewisse Krystalle durch Beimengung gewisser Farbstoffe dichroitisch werden.

2) W. v. Beetz, Wied. Ann. 22. p. 402. 1884. Paul Guérin, Cosmos N. S. 1. p. 470. 1885.