

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ACHT UND NEUNZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND VIER UND SIEBZIGSTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1856.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XCVIII.

I. Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse; von W. Hittorf in Münster.Zweite Mittheilung ¹⁾.

§. 1. Der chemische Vorgang, durch welchen die Elektrolyte den elektrischen Strom fortpflanzen, wird der Beobachtung bloß in den beiden Schichten zugänglich, die unmittelbar an die Elektroden gränzen; alle anderen Querschnitte erscheinen durch die Elektrolyse nicht verändert. Es ist dies nicht nur dann der Fall, wenn die Elektrolyte durch die Wärme in den flüssigen Zustand versetzt sind; auch die Lösung derselben verhält sich in obiger Weise. Verhindern wir nämlich, daß die Gränzsichten sich mit den zwischenliegenden mischen, so behalten letztere ihre ursprüngliche Concentration, wie lange sie auch vom Strome durchflossen werden. In dem geschmolzenen Elektrolyten ist die Untersuchung auf die Zersetzungsproducte der Elektrolyse beschränkt: die Beziehungen, in welchen dieselben zur Stärke des Stromes sowie zur Natur des Elektrolyten stehen, sind durch die classischen Arbeiten von Faraday hauptsächlich enthüllt worden. In der Lösung eines Elektrolyten tritt uns noch eine andere That-sache entgegen, die bis jetzt sehr unvollständig erkannt ist. Es erfahren nämlich die Gränzsichten, in denen die Ionen frei werden, eine Aenderung ihrer Concentration.

§. 2. Die Erscheinung ist am besten bei den Salzen derjenigen elektropositiven Metalle wahrzunehmen, welche das Lösungsmittel nicht zersetzen. Bei diesen wollen wir daher zunächst verweilen. In einer solchen Salzlösung er-

1) Erste Mittheilung: Pogg. Ann. Bd. 89, S. 177.

Poggendorff's Annal. Bd. XCVIII.

leidet die Schicht, in welcher das Metall frei wird, eine Verdünnung, während eine Concentrirung die Ausscheidung des elektronegativen Bestandtheils begleitet, wenn wir Sorge tragen, daß die Anode mit ihm eine lösliche Verbindung eingeht. Letztere Bedingung wird am zweckmäßigsten erfüllt, indem wir zur Anode dasselbe Metall wählen, dessen Salz dem Strome unterliegt. Man übersieht den Vorgang am besten, wenn die Kathode in dem oberen Theile des Gefäßes, die Anode in dem untern aufgestellt ist, und erkennt alsdann deutlich, wie die Schichten der Flüssigkeit, die nicht in Berührung mit den Elektroden sich befinden, ihre anfängliche Dichtigkeit bewahren.

§. 3. Um nähere Einsicht in die Erscheinung zu gewinnen, müssen wir dieselbe quantitativ bestimmen, die Größe der Verdünnung oder Concentration ermitteln. Das Verfahren, welches hier einzuschlagen ist, ergiebt sich aus obiger Darstellung von selbst. Wir unterwerfen eine Lösung von bekanntem Gehalte in jener verticalen Lage dem Strome, spalten sie nach der Elektrolyse an einer beliebigen Stelle, die nur zwischen den Elektroden liegen, sowie unvermischt mit den Gränzsichten seyn muß, und ermitteln endlich die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die in einem der beiden Theile enthalten ist. Theoretisch bleibt es gleichgültig, welche Wahl hierbei getroffen wird, da ja die beiden Theile sich zur ursprünglichen Lösung ergänzen. Praktische Rücksichten geben jedoch bald dem einen, bald dem andern Pole den Vorzug.

§. 4. Die vollständige Untersuchung hat drei Punkte zu beachten. Zuerst ermitteln wir die Menge der freigeordneten Bestandtheile: wir wägen entweder das ausgeschiedene Metall oder suchen den Verlust, welchen die Anode erfahren hat. Beide Bestimmungen mangeln der Schärfe, wenn die Metalle unedle sind und deshalb einer theilweisen Oxydation durch den von der Lösung absorbirten Sauerstoff der Luft unterliegen. Wir begegnen diesem Uebelstande, indem wir in den Strom ein Voltameter einschalten, dessen Zersetzungsproducte genau ermittelt

werden können. Keins gestattet dieß so vollkommen, wie das von Poggendorff eingeführte Silbervoltameter, dessen Angaben für die schwächsten, wie die stärksten Ströme gleich genau und durch die Wägung des ausgeschiedenen Silbers so leicht zu erhalten sind. Ich bin überzeugt, daß es das Wasservoltameter, welches häufiger benutzt ist, verdrängen wird. Vorliegende Arbeit wäre wenigstens ohne dasselbe in vielen Fällen nicht durchführbar gewesen.

Der zweite Punkt betrifft die Bestimmung der in der Lösung enthaltenen beiden Ionen. Die Hilfsmittel der quantitativen Analyse kommen hier zur Anwendung. Ist das Lösungsmittel indifferent gegen Strom und Salz, wird es von ersterem nicht zersetzt und übt es keine chemische Einwirkung auf letzteres aus, so liegt nach der Elektrolyse das neutrale Salz noch vor, und es genügt eines der beiden Ionen zu ermitteln. An jedem Pole befindet sich von dem Bestandtheile, der dort frei geworden, genau eine mit dem erhaltenen Silbergewichte äquivalente Menge im Ueberschusse über den andern. Hierbei ist natürlich für die Anode von dem Gewichte abgesehen, welches sie an das austretende Anion verloren hat, und das dadurch in die Lösung gekommen ist. Ich hatte in meiner ersten Mittheilung obiges für die-dasselbst untersuchten Salze vorausgesetzt, was jedoch nicht ganz richtig ist. Von den drei Lösungsmitteln, deren ich mich bedient habe, Wasser, absoluten Alkohol und Aether, bietet bekanntlich das erstere dem Strome den geringsten Widerstand dar. Derselbe ist jedoch schon so beträchtlich, daß sehr starke Batterien nothwendig werden, um eine meßbare Zersetzung zu erhalten. Das Wasser wird ohne Zweifel stets neben dem aufgelösten Elektrolyten vom Strome zerlegt. Die Menge ist aber, wenn die Concentration bedeutend, gewöhnlich so gering, daß sie, wie wir sehen werden, in den Resultaten nicht zu bemerken ist und in den Fehlern der quantitativen Analyse sich versteckt. Erst bei gröfse-

rer Verdünnung wird sie bestimmbar. In der Flüssigkeit um die Kathode giebt sie sich dadurch zu erkennen, daß von dem Anion etwas mehr als das Neutralitätsverhältniß verlangt, gefunden wird. Der Ueberschuß ist nämlich entstanden, indem die kleine Menge Wasserstoff das Kation reducirte und jenen ungebunden liefs. In der Flüssigkeit um die Anode findet sich in analoger Weise ein Ueberschuß des Kation's als Oxyd, welcher der ausgeschiedene Sauerstoff des Wassers mit der Anode gebildet. Aus dem Ueberschusse läßt sich die Menge des zersetzten Wassers berechnen, das Aequivalent derselben ist von der Gesamtmenge des reducirten Metalles abzuziehen, um das zerlegte Salz richtig zu erhalten. Erleidet das Salz durch das Wasser eine chemische Einwirkung, so werden die Verhältnisse sehr verwickelt. Es treten alsdann zwei neue Elektrolyte hinzu, nämlich die Verbindung des Anions mit dem Wasserstoff des Wassers, eine freie Säure, sowie die des Kations mit dem Sauerstoff, eine freie Basis. Der Strom wird sich zwischen die vorhandenen Elektrolyte theilen; es ist aber nicht mehr möglich, den Vorgang im Einzelnen zu beurtheilen.

Es bleibt drittens das Gewicht des Lösungsmittels zu finden übrig. Wurde die Flüssigkeit, welche zur Analyse diente, gewogen, so ergiebt sich dasselbe nach Abzug der beiden in ihr befindlichen Ionen.

§. 5. Die Untersuchung liefert demnach als Resultat die Quantität eines jeden Ions, die in einem bestimmten Gewichte des Lösungsmittels enthalten ist, wenn eine bestimmte Menge des Salzes durch den Strom zersetzt worden. Da der Gehalt der unveränderten Lösung gegeben ist, so sind die Mengen der Ionen, welche vor der Elektrolyse in jenem Gewichte des Lösungsmittels sich fanden, bekannt, und in den Differenzen erscheinen die Gewichte der Ionen, welche durch den Strom nach dem betreffenden Pole geführt oder von demselben entfernt werden. Diese Differenzen sind aber proportional den Quantitäten, welche durch den Strom zersetzt worden. Indem sie auf letztere

bezogen werden, ist die Erscheinung unabhängig von jeder Hypothese dargelegt.

Das beschriebene Verfahren weicht von dem früher von mir angewandten etwas ab. Ich bestimmte damals nicht das Gewicht des Lösungsmittels, sondern gleiche Volumina der Lösung wurden vor und nach der Elektrolyse auf ihren Gehalt untersucht. Der Fehler, der dabei begangen wird, war mir nicht unbekannt ¹⁾; er liegt in der Voraussetzung, daß die Menge des Lösungsmittels in dem constanten Volumen ebenfalls unverändert geblieben. Für die Salze, deren Verhalten in jener ersten Arbeit niedergelegt ist, übersteigt der Fehler, wie ich dort zeigte, selbst für die concentrirtesten Lösungen, die angewandt wurden, nicht die Fehler der Analyse ²⁾. In der Folge werden uns jedoch viele Beispiele begegnen, bei denen jene Annahme wahrnehmbare Fehler veranlaßt, so daß dieselbe fast immer vermieden ist.

§. 6. Der Apparat, den ich in meiner ersten Mittheilung benutzte, gestattete die Flüssigkeit um die Kathode zu untersuchen. Es ist leicht, einen solchen für die Lösung um die Anode zu construiren. Ich beschreibe denjenigen, mit welchem ich einen Theil der neuen Resultate gewonnen, und welchen die Fig. I Taf. I wiedergiebt. Er besteht mit Ausnahme der Elektroden ganz aus Glas; das Gefäß, welches die Anode einschließt, ist durch *A* bezeichnet und besitzt einen in dem Boden eingekitteten Conus (α) aus dem Metalle, dessen Salz zerlegt wird. Derselbe ruht auf einer Messingplatte (β), welche die Verbindung mit der Batterie vermittelt, und trägt die Anode (γ), die von einer runden durchlöcherten Platte gebildet wird. In die Oeffnung des Gläschens ist der Hals des Gefäßes (*B*), das die Kathode enthält, eingeschliffen; er kann durch den eingeriebenen Glasstöpsel (δ), der in den langen Stiel (ϵ) ausläuft, verschlossen werden. Um diesen Stiel schiebt sich die Glasröhre (ζ), auf deren unteres Ende eine durchbohrte runde

1) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 190.

2) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 196 u. S. 208.

Glasplatte (ϑ) aufgesteckt ist, während die silberne Kathode (ι) in Form eines Kegels sie umgiebt. Der Kegel steht durch den Silberdraht (κ) in Verbindung mit dem verschiebbaren Messingarme (λ), der zugleich die Glasröhre trägt, und durch welchen der Strom die Vorrichtung verläßt.

Die Fig. (1.) Taf. I giebt den Aufrifs der zusammengestellten Theile in der Lage, die sie während der Elektrolyse einnehmen. Der Glasstöpsel befindet sich alsdann etwas oberhalb des Halses in einer Schicht der Lösung, deren Concentration unverändert bleibt, und wird in dieser Stellung durch einen zweiten Arm (μ) gehalten. Ist die Elektrolyse beendet, so senkt man vorsichtig den Stöpsel, und schließt dadurch die Flüssigkeit um die Anode ab. Die Messingarme nebst der Kathode werden entfernt und das Gefäß (B) ausgehoben. Das Gläschen (A) wird nun durch eine aufgeschliffene Glasplatte bedeckt und, nachdem es auf die Temperatur der Umgebung erkaltet, gewogen. Der Inhalt dient endlich zur Analyse. Der ganze Apparat ruht auf einer matten Glasplatte und wird von einer aufgeschliffenen Glasglocke eingeschlossen.

§. 7. Zur Erläuterung und Bewährung der Methode theile ich einen Versuch mit, zu welchem die wässerige Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in derselben Concentration genommen wurde, wie sie in der ersten Abhandlung so oft benutzt und dort mit der Ziffer II bezeichnet ist. Die Analyse beschränkte sich ebenfalls auf die Bestimmung des Kupferoxyds.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Spec. Gewicht 1,1014 bei 8° C. (Wasser von derselben Temperatur diene als Einheit).

32,3609 Gr. der Lösung gaben 1,4942 Gr. Cu.

Der Strom zweier kleinen Grove'schen Becher reducirte in 1 Stunde 5 Min.: 0,7822 Gr. Silber, was 0,2294 Gr. Kupfer aequivalent ist.

Die Lösung um die Anode, welche aus Kupfer bestand,

das aus reinem Vitriol galvanoplastisch gewonnen war, enthielt nach der Elektrolyse

in 32,7809 Gr.: 1,7003 Gr. Cu.

Daraus berechnen sich in 29,3674 Gr. Wasser: 3,4135 Gr. SCu und 1,3577 Gr. Cu. Ziehen wir das Aequivalent Kupfer ab, das von der Anode sich löste, so bleiben 1,1283 Gr. Cu. Die 29,3674 Gr. Wasser führten vor der Elektrolyse 1,1933 Gr. Cu. Demnach wurden $1,1933 - 1,1283 = 0,065$ Gr. Kupfer zur Kathode geführt oder $\frac{650}{2294} = 0,284$ des reducirten Kupfers. Die Versuche, welche mit dieser Lösung in der ersten Mittheilung angestellt wurden, ergaben als Mittel 0,287. Die Uebereinstimmung der Zahlen, die an verschiedenen Polen mit verschiedenen Apparaten gewonnen wurden, ist der beste Beleg, daß unsere Auffassung der Erscheinung richtig ist.

§. 8. Das Resultat steht aber im Widerspruche mit demjenigen, welches Daniell und Miller ¹⁾ erhielten.

Ihr Zersetzungsapparat war durch ein Diaphragma, das bald aus einer Membrane, bald aus einer porösen Thonplatte bestand, in zwei horizontal neben einander liegende Zellen getheilt. Als sie denselben mit der Lösung unseres Salzes füllten, fanden sie nach der Elektrolyse sowohl um die Kathode wie um die Anode, die von Platin war, die Menge des Kupfers unverändert wieder, welche sie ursprünglich hineingebracht. Ihr Verfahren ist in mehrfacher Hinsicht zu verwerfen. Zuerst beachten die beiden Physiker nicht die Erscheinung, daß bei der Elektrolyse die gesammte Masse der Lösung eine Fortführung von der Anode zur Kathode erfährt, eine Erscheinung, deren Gesetze von Wiedemann ²⁾ so vortrefflich ermittelt sind. Da die Zellen ihres Apparates nicht geschlossen waren, so mußte hierdurch die Menge der Lösung um die Anode vermindert, um die Kathode vermehrt werden. Ein zweiter Fehler entsprang daraus, daß die Lösung in der positiven Zelle durch

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 40.

2) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 321.

die Elektrolyse gänzlich verändert wurde, indem sie sich mit der freiwerdenden Schwefelsäure, welche ein so guter Leiter des Stromes ist, vermischte. Letzterem Umstande schreibe ich hauptsächlich die Abweichung ihrer Resultate zu, da ersterer in entgegengesetzter Weise auf sie einwirken mußte.

§. 9. Die verticale Lage, welche ich den Elektroden über einander gebe, sowie die Ausschließung des Diaphragma verhindern in meinen Apparaten die Fortbewegung der gesammten Masse der Lösung vom positiven zum negativen Pole. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, daß dieser Vorgang auf die Ueberführung der Ionen keinen Einfluß ausübt, daß beide Wirkungen des Stromes unabhängig von einander auftreten. Hierzu benutzte ich den Apparat Fig. 2 Taf. I, welcher im Wesentlichen mit dem der HH. Daniell und Miller identisch und daher auch nur im Aufriß dargestellt ist.

Drei Glaszylinder mit dicken Wandungen, von denen die äußeren *A* und *C* einen Boden haben, wurden aufeinander geschliffen und können durch die Schrauben (*a* und *b*) zu einem Ganzen verbunden werden. In *B* und *C* sind Thonplatten (α , α') eingekittet, wodurch drei Zellen entstehen. Die kleinere Zelle (*A*) enthält die Kathode (β), eine runde Metallplatte, deren Stift (δ) in den hohlen Glasstöpsel (ϵ) eingekittet ist. Die größere *C* umschließt die Anode (γ), welche aus einer Kupferplatte besteht und in derselben Weise befestigt ist. Jede Zelle besitzt eine Oeffnung (ζ , ζ' , ζ''), durch welche die Füllung des Apparates vorgenommen wird, und welche bald durch eingeriebene Glasstöpsel geschlossen wurden, bald Glasröhren aufnahmen.

Der Apparat zeigt sehr schön die Fortführung, welche die Lösung als Ganzes, Wasser wie Salztheilchen gleichmäÙig während der Elektrolyse erfahren. Sind nämlich die beiden Thonplatten von derselben Beschaffenheit und alle drei Zellen bis zur nämlichen Höhe in den eingesetzten gleichweiten Röhren gefüllt, so beginnt sogleich, sowie

der Strom geschlossen, das Niveau in der Röhre von *A* zu steigen und in demselben Grade in der von *C* zu fallen, während es in *B* unverändert bleibt. Es tritt in die Zelle *B* aus *C* soviel Lösung hinein, als nach *A* abgegeben wird. Vertauscht man die Röhre in *C* mit dem Glasstöpsel, so kann aus dieser Zelle die Fortführung nicht mehr stattfinden, indem der Druck der Luft denjenigen, welcher die Flüssigkeit in Bewegung setzt, weit übersteigt. Jetzt senkt sich daher das Niveau in *B* und hebt sich in derselben Weise in *A*. Vertauscht man ferner die Röhre in *A* mit dem Stöpsel, während in *C* wieder die Röhre eingesetzt ist, so vermehrt sich die Flüssigkeit in der Zelle *B*, und vermindert sich in gleichem Maasse in *C*. Sind zwei der Oeffnungen gleichzeitig verschlossen, so hört die Fortführung überall auf.

Durch diesen Apparat läßt sich nun leicht darthun, daß die Fortführung der gesammten Lösung und die Wanderungen der Ionen ganz unabhängig von einander vor sich gehen. Es werden nämlich für letztere dieselben Zahlen gewonnen, die wir mit den früheren Vorrichtungen erhielten. Gleichzeitig ergibt sich daraus, daß die Einschaltung eines Diaphragma's ebenfalls ohne Einfluß ist.

Ich habe die folgenden beiden Versuche mit der Lösung II des $\text{S}\ddot{\text{C}}\text{u}$ angestellt.

Versuch A.

Die Fortführung der Lösung war gehemmt, indem die Oeffnungen durch die Glasstöpsel verschlossen waren. Da die gefüllte Zelle *A* sich nicht gut wägen liefs, so wählte ich das frühere Verfahren und bestimmte den Gehalt an $\ddot{\text{C}}\text{u}$ in der Lösung, welche *A* füllte, vor und nach der Elektrolyse.

Der Strom reducirte im Voltameter 2,0189 Gr. Ag, welche 0,5918 Gr. Cu aequivalent sind.

Die Lösung in *A* gab vor der Elektrolyse 3,2662 Gr. $\ddot{\text{C}}\text{u}$
nach der Elektrolyse 2,7473 Gr. $\ddot{\text{C}}\text{u}$

demnach fehlen: 0,5189 Gr. $\ddot{\text{C}}\text{u}$,

welche 0,4142 Gr. Cu. enthalten. Da sich um die Kathode 0,5918 Gr. Cu. finden, so hat die Elektrolyse den Kupfergehalt dieser Zelle vermehrt um $0,5918 - 0,4142 = 0,1776$ Gr.

oder um $\frac{1776}{5918} = 0,300$ des reducirten Kupfers.

Die Abweichung dieser Zahl von der früheren 0,287 erklärt sich hinreichend aus der Ungenauigkeit, welche die poröse Thonwand beim Ausheben der Lösung aus der Zelle bewirkt.

Versuch B.

Der Stöpsel in *A* wurde durch die kleine eingeschliffene Glasröhre (ϑ), die in eine feine Oeffnung endigte, ersetzt, die Zelle *A* um 180° gegen die beiden anderen gedreht und sodann vollständig bis zur Spitze der Röhre (ϑ) mit der Lösung gefüllt. Der Apparat erhielt die Lage, welche Fig. 2. Taf. I darstellt, worin die Röhre nach unten gewendet ist. Es geschah dies, damit die verdünnte Lösung, welche sich an der Kathode bildet, möglichst gegen das Ausfließen geschützt ist. Nachdem *B* und *C*, deren Oeffnungen ungeschlossen blieben, ebenfalls gefüllt waren, ward der Strom hineingeleitet. Sogleich begannen Tropfen aus der Spitze der Röhre zu dringen, die aufgefangen wurden.

Der Strom dauerte 1 Stunde 23 Minuten und reducirte im Voltameter 2,0382 Gr. Ag, was 0,5974 Gr. Cu. entspricht. Die Lösung, welche ausgetropft war, wog 6,1815 Gr. Die Lösung, welche nach der Elektrolyse die Zelle *A* bis zur Spitze der Röhre füllte, gab 2,7444 Gr. Cu., während die unveränderte Lösung, welche denselben Raum der Zelle *A* ausfüllte, enthielt: 2,2735 Gr. Cu. Demnach beträgt die Verminderung 0,5291 Gr. Cu. oder 0,4223 Gr. Cu. Da 0,5974 Gr. Cu. in dieser Zelle ausgeschieden sind, so ergibt sich folgende Vermehrung des Kupfers:

$0,5974 - 0,4223 = 0,1751$ Gr. oder $\frac{1751}{5974} = 0,293$ des reducirten.

§. 10. Die bis jetzt beschriebenen Apparate reichen nicht aus, um die Lösungen aller Elektrolyte zu untersu-

chen. So eignet sich derjenige, welcher in der vorigen Mittheilung gebraucht wurde, nur für die Salze, bei deren Elektrolyse an der Kathode kein Wasserstoffgas sich entwickelt. Die im §. 6 dieses Aufsatzes beschriebene Vorrichtung gestattet eine etwas ausgedehntere Anwendung, indem sie noch für die Fälle paßt, wo neben dem Metalle gleichzeitig Wasserstoffgas frei wird, wenn nur an der Kathode eine Verdünnung der Lösung eintritt. Giebt man ihr nämlich eine hinreichende Höhe, so pflanzt sich die Bewegung, welche die Gasentwicklung verursacht, nicht bis zur Anode fort, und die Flüssigkeit um dieselbe kann zur Analyse benutzt werden. Sie wird demnach noch brauchbar seyn für die Salze des Zinks, des Eisens und ähnlicher Metalle.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden können jedoch nicht darin untersucht werden, denn es läßt sich einmal die Anode nicht aus den Metallen dieser Salze nehmen. Sodann zersetzen die Metalle, welche an dem negativen Pole ausgeschieden werden, sogleich das Lösungsmittel: es entstehen daselbst Oxyde, die sich entweder lösen und eine dichtere herabsinkende Flüssigkeit erzeugen, oder weil sie schwer- und unlöslich sind, sich ausscheiden und als Isolatoren den Strom unterbrechen.

Die folgenden Betrachtungen werden uns zur Construction eines Apparates führen, der diese Salze, welche ein sehr großes Interesse bieten, wenigstens in ihren wichtigsten Repräsentanten aufschliefst.

Wie ich in der ersten Mittheilung gezeigt, werden die Ueberführungen, welche wir suchen, dadurch bedingt, daß die Ionen eines jeden Querschnittes um eine bestimmte Strecke des Zwischenraumes, der ihn von dem nächsten trennt, den betreffenden Elektroden sich nähern. Ich habe daselbst durch die Fig. 2 und 3¹⁾ zu veranschaulichen gesucht, daß die Zahlen, welche wir finden, die relativen Wege ausdrücken, welche die beiden Ionen jedes Querschnittes bei jeder Zersetzung und Wiedervereinigung nach

1) Pogg. Ann. Bd. 89, Tafel II.

den Polen zurücklegen. Ohne Einfluß auf dieselben muß die Natur der Elektroden seyn, welche wir nach Faraday nur als die Begrenzungen des Elektrolyten, als die Thüren, durch welche der Strom aus- und eintritt, anzusehen haben. Unsere Zahlen werden nicht geändert, welche Metalle wir zu den Polen nehmen, wenn nur dadurch die Lösung in der Nähe der Trennungsstelle nicht verändert wird. Ich wählte bis jetzt die Anode stets aus dem Metalle, dessen Salz in der Lösung sich befand, weil dadurch ein dreifacher Zweck am einfachsten erreicht war. Einmal wurde die störende Gasentwicklung an diesem Pole vermieden; sodann entstand daselbst eine specifisch schwerere Flüssigkeit und endlich gelangte kein anderes Salz in die Lösung. Wir dürfen aber zur Anode jedes Metall benutzen, sobald es mit dem Anion eine lösliche Verbindung eingeht, wenn wir nur Sorge tragen, daß das entstehende Salz um die Anode bleibt, wenigstens nicht in die Nähe der Trennungsstelle gelangt. In analoger Weise verhält es sich mit der Kathode. Wird die Lösung um den positiven Pol zur Analyse benutzt, so dürfen wir den negativen mit einem andern Elektrolyten umgeben, wenn er nur nicht während der Elektrolyse bis zur Trennungsstelle vordringt.

§. 11. Indem ich diese Gesichtspunkte festhielt, entstand folgender Apparat, welcher sich für jedes Salz eignet, dessen Anion mit einem, das Lösungsmittel nicht zersetzenden Metalle eine lösliche Verbindung eingeht. Er wird, wie Fig. 3 Taf. I zeigt, aus vier übereinander stehenden Glasgefäßen gebildet. Das unterste A trägt etwas über dem metallischen Boden, der in Verbindung mit der Batterie steht, die Anode (α), welche in den meisten Fällen aus amalgamirtem Cadmium besteht. Dieses Metall verdient deshalb den Vorzug, weil es so viele lösliche Salze bildet und wenig vom freien Sauerstoff afficirt wird. Seine Legirung mit Quecksilber ist nicht brüchig, sondern eben so dehnbar, wie das Metall selbst, und hält sich auf der Oberfläche während der Elektrolyse glänzend und rein.

Die drei anderen Gefäße *B*, *C*, *D* sind aus Präparatengläsern gewonnen, deren Boden abgesprengt wurde, und deren Hals die Diaphragma (β , γ , δ) schliessen. Es waren dieß gewöhnlich ganz feine Membranen, wie sie sich durch Spalten eines Rinderdarmes in zwei Häute gewinnen lassen, oder in einzelnen Fällen dünne Thonplatten. Das oberste Glas *D* enthält die Anode (ϵ), ein nach unten gewölbtes Platinblech. *A*, *B*, *C* werden mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; *D* dagegen enthält gewöhnlich eine specifisch leichtere Lösung der Säure im freien Zustande, welche in dem Salze gebunden ist.

Während der Elektrolyse bildet die Anode von Cadmium mit dem dort austretenden Bestandtheile ein Salz, das durch sein hohes spec. Gewicht sich um dieselbe hält und nur langsam vom Strome in die Höhe geführt wird. Damit dasselbe nicht durch eine Erschütterung, durch ein aufsteigendes Luftbläschen oder die schwache Strömung, welche mit der Aenderung der Temperatur verbunden ist, in die obersten Schichten der Gläschen *A*, welche die Trennungsfläche bilden, gelangt, befindet sich noch ein viertes Diaphragma (ζ) ungefähr in der Mitte von *A*. Dasselbe ist über einen Glasring (ϑ) gespannt, der bis zu jener Stelle des nach oben sich etwas erweiternden Gefäßes eingepaßt ist.

Die Untersuchung wird nun in folgender Weise geführt. Sind die reinen Membranen aufgespannt und getrocknet, so wird das Gläschen *A*, die Anode und das Diaphragma einschließend, und von einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt, gewogen. Darauf erfolgt sogleich die Füllung des ganzen Apparates, und der Strom beginnt. Derselbe dauert so lange, bis eine zur Analyse hinreichende Salzmenge, die aus dem niedergeschlagenen Silber des Voltameters beurtheilt werden kann, ausgeschieden ist, während das Cadmiumsalz in den unteren, die freie Säure in den oberen Schichten geblieben ist. Daß dieß der Fall gewesen, lehrt die Lösung in *B*, welche unverändert geblieben seyn muß, weder freie Säure noch Cad-

mium enthalten darf. Das Gläschen (*A*), durch die Deckplatte geschlossen, erkaltet auf die Temperatur der Umgebung, wird alsdann gewogen und zur Analyse entleert. Die Differenz der beiden Gewichte ist die Menge der Lösung, deren Ionen zu bestimmen sind, wenn von dem aufgenommenen Cadmium abstrahirt wird. Man erkennt unmittelbar, wie bei diesem Verfahren der Umstand, daß die Membrane eine hygroskopische Substanz ist, keine Ungenauigkeit in den Wägungen herbeiführt. Um den Ring herauszunehmen, dient ein gebogener Metalldraht von beistehender Gestalt (*i*). Die Membrane läßt sich ihrer Feinheit wegen, sehr leicht auswaschen.

Je verdünnter die Lösung ist, die wir untersuchen, desto eher wird das Cadmium in die Höhe geführt, desto größere Dimensionen müssen wir dem Apparate geben, wenn eine zur Analyse genügende Salzmenge zersetzt werden soll, bevor eine Aenderung an der Trennungsstelle eingetreten ist. Ich habe die Vorrichtung in vier verschiedenen Größen benutzt; das kleinste Gläschen *A*, bestimmt für die Elektrolyse der concentrirtesten Lösungen, war 53^{mm} hoch und nahm 12 Gr. Wasser auf. Das größte Glas hatte die Höhe von 140^{mm} und enthielt 238 Gr. Wasser. Es wurde zu den schwächsten Lösungen, die ich untersucht, und welche bis zur 400fachen Verdünnung gingen, benutzt. Die Dimensionen der beiden anderen lagen zwischen den genannten und die Gefäße *B*, *C*, *D* entsprachen dem unteren *A*. Um die quantitative Analyse mit hinreichender Genauigkeit ausführen zu können, wurde gewöhnlich nicht unter 0,4 Gr. Silber im Voltameter abgeschieden.

Es wurden in der Regel keine starken Ströme zur Elektrolyse benutzt, und dadurch ein beträchtliches Steigen der Temperatur vermieden. Der Verlust an Wasser, den das Gläschen *A* an der nicht absolut geschlossenen Trennungsfläche durch Verdunstung erleidet, war deshalb unmerklich, zumal da eine Glocke die Vorrichtung einhüllte. Befürchtete man in einzelnen Fällen durch diesen Umstand

einen Fehler, so wurde um jene Stelle eine Röhre aus vulkanisirtem Gummi gelegt.

§. 12. In der ersten Mittheilung zeigte ich an der Lösung des $\ddot{\text{S}}\text{Cu}$, daß die Zahlen für die Ueberführungen unabhängig von der Stärke des Stromes sind. Wird nämlich in derselben Lösung dieselbe Salzmenge zersetzt, so findet sich dieselbe Vermehrung und Verminderung der betreffenden Ionen an den Polen, in welcher Zeit auch die Elektrolyse vollzogen wurde. Ich habe im Laufe meiner Untersuchungen vielfach Gelegenheit gehabt, mich von der Richtigkeit dieses Gesetzes zu überzeugen, ohne welches meine Arbeit werthlos wäre. Ich halte das Gesetz für wichtig, und, was die Elektrolyse der Lösungen betrifft, für fundamental. Es steht im Widerspruche mit einer sehr verbreiteten Auffassung des Vorganges bei der Elektrolyse, welche Prof. Bunsen am bestimmtesten ausgesprochen hat ¹⁾).

»Darnach übt die Dichtigkeit des Stromes, d. h. die Stromstärke dividirt durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt, den wichtigsten Einfluß auf die chemischen Wirkungen aus. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden.«

Nach dieser Auffassung müßte sich der Strom, je nach seiner Intensität, in verschiedener Weise in derselben Lösung eines Elektrolyten vertheilen; er würde bei hinreichender Schwäche ein Salz, dessen Ionen durch eine nach chemischen Begriffen starke Verwandtschaft gebunden sind, umgehen und erst bei größerer Intensität dasselbe zersetzen können. Verhielte sich die Sache in dieser Weise, so müßten die Zahlen für die Ueberführung von der Stromstärke abhängig seyn. Da man gegen das Kupfersalz den Einwand, daß es eine schwache Verbindung sey, erheben kann, so verweise ich beispielsweise auf die unten folgenden Elektrolysen der Kalisalze, welche so constante Resultate ergeben.

1) Ueber die Darstellung des Chroms auf galv. Wege, Pogg. Ann. Bd. 91, S. 619.

Die Elektrolyte verhalten sich, sie mögen geschmolzen oder gelöst seyn, wie die metallischen Leiter. Tritt der Strom in denselben Punkten ein und aus, so schlägt er stets denselben Weg ein, vertheilt sich in der Masse des Leiters auf gleiche Weise, welches auch seine Intensität sey. Ich zweifle nicht, dafs diese Beziehung auch für die Lösung zweier oder mehrerer Elektrolyte gültig bleibt, wie verschieden auch die Verwandtschaft ist, mit der ihre Ionen gebunden sind. Den Nachweis mufs ich mir für eine spätere Zeit vorbehalten; durch die Beachtung der Ueberführungen läfst sich nämlich die Theilung des Stromes zwischen zwei Elektrolyte, die in derselben Lösung enthalten sind, ermitteln.

Man würde mich mißverstehen, wenn man aus diesem Widerspruche gegen den berühmten Chemiker schliesen wollte, dafs ich die Thatsachen, aus denen er seine Auffassung abstrahirt, nicht anerkenne. Dieselben sind mir lange und wohl bekannt und ich habe sie bereits in meiner ersten Mittheilung ¹⁾ berührt. Von dem Standpunkte des Chemikers, der die Metalle, welche unsere Lösungsmittel zu zersetzen vermögen, durch die Elektrolyse ihrer Salzlösungen zu gewinnen sucht, wird die Dichtigkeit des Stromes an dem negativen Pole von der gröfsten Bedeutung, und die Erscheinungen, die sich in dieser Beziehung bei den Verbindungen des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels zeigen, können nicht besser von der empirischen Seite dargestellt werden, als es von Bunsen geschehen ist. Je nach der Stromdichtigkeit in den einzelnen Punkten der Kathode erscheinen bei diesen Elektrolyten bald die Metalle, bald die Sauerstoffverbindungen der Metalle nebst Wasserstoff. Je gröfser die Dichtigkeit, desto reichlicher tritt das Metall auf, und umgekehrt.

Mein Protest ist blofs gegen die Deutung gerichtet. Wir dürfen nicht die Ausscheidung der Sauerstoffverbindung als eine primäre Wirkung des Stromes betrachten. Es liegt kein Beispiel vor, dafs der Strom ein geschmolze-

1) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 208.

nes Salz, dessen Constitution die Möglichkeit eines secundären Processes ausschließt, in die Säure und Basis-spaltet; immer tritt die Zerlegung so ein, daß Metall an der Kathode, Säure und Sauerstoff an der Anode erscheinen. So lange ein solches Beispiel nicht nachgewiesen, sind wir nicht berechtigt, die Entstehung der Oxyde, die wir in Lösungen beobachten, in jener Weise zu interpretiren, sondern müssen sie als secundäre Producte, wie Faraday in vielen analogen Fällen zuerst gezeigt, ansehen. Das Metall nämlich, welches der Strom frei macht, oxydirt sich auf Kosten des Wassers und daher stammt das Oxyd nebst dem Wasserstoffe. Da diese Oxydation Zeit erfordert, so wird ein um so größerer Theil des vom Strome ausgeschiedenen Metalles geschützt, je rascher die Ausscheidung an der betreffenden Stelle der Kathode erfolgt, und hieraus erklärt sich die Bedeutung der Dichtigkeit, wenn man die Metalle zu gewinnen beabsichtigt. In den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden erscheinen gewöhnlich nur das Oxyd und der Wasserstoff. Es ist Bunsen jedoch gelungen, indem er einen amalgamirten Platindraht als negativen Pol benutzte und die Stromdichtigkeit auf den Werth seiner Einheit steigerte, sogar Baryum und Calcium aus den mit Salzsäure angesäuerten kochend heißen Lösungen ihrer Chlorverbindungen in geringer Menge zu conserviren.

Daniell ¹⁾ hat zuerst den Wasserstoff, welcher sich bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden entwickelt, als secundär dargethan, indem er zeigte, wie die Menge des Oxydes, welches gleichzeitig frei wird, demselben aequivalent ist, und wie jede andere Deutung die willkürlichsten Annahmen zu Hülfe nehmen muß. In analoger Weise wies ich ²⁾ den secundären Ursprung des Wasserstoffs in meiner ersten Mittheilung für einen der Fälle nach, wo neben demselben gewöhnlich auch das Metall erscheint. Der Elektrolyt war SFe . Ich machte nämlich aufmerksam, wie die Lö-

1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. I. S. 565.

2) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 209.

sung um die Kathode neutral bleibt, und wie dem reducirten Eisen, wenn Wasserstoff erscheint, Sauerstoff beigemischt ist. Verwandelt man den Absatz in Oxyd, so enthält dasselbe gerade so viel Eisen, als dem gleichzeitig im Voltameter reducirten Silber äquivalent ist. Diese Beziehung scheint mir wichtiger, als diejenige zu seyn, welche Hr. Buff ¹⁾ vor Kurzem für die Lösung des Eisenchlorürs dargethan. Er löste nämlich den Absatz an der Kathode in Salzsäure auf und maafs den Wasserstoff, der dabei frei wurde. Derselbe ergänzte denjenigen, welcher neben dem Eisen bei der Elektrolyse erschienen war, zu dem Volumen, welches an der Kathode des Wasservoltameters gleichzeitig erhalten worden. Man erkennt unmittelbar, wie dieses Resultat in dem meinigen inbegriffen ist und keines besonderen Nachweises bedurfte.

§. 13. Die beiden Elektrolyte $\overset{\cdot\cdot}{\text{SCu}}$ und $\overset{\cdot\cdot}{\text{NAg}}$ ergaben in ihren Lösungen von verschiedener Concentration, welche in der ersten Mittheilung untersucht wurden, keine constanten Zahlen für die Ueberführungen. Die Unterschiede waren jedoch für das Salz des Kupfers beträchtlicher, wie für das des Silbers. Die Fortsetzung der Arbeit hat mich Elektrolyte kennen gelehrt, bei welchen die Ionen in ganz constanter Menge übergeführt werden, wie verschieden auch die Menge des Wassers ist. Es verhalten sich in dieser Weise die Verbindungen des Kaliums und Ammoniums mit den nach chemischer Auffassung stärksten Anionen (Cl , $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$), und mit diesen interessanten Salzen werden wir beginnen.

§. 14. Chlorkalium.

Zur Elektrolyse diente der Apparat III, welcher in den oben angegebenen vier Dimensionen für die Lösungen sehr verschiedener Concentration benutzt wurde. Die Anode

1) Ueber den Vorgang der elektrisch-chemischen Zersetzung und über die Elektrolyse des Eisenchlorids. *Annal. der Chemie und Pharm.* Bd. 94, S. 21.

bestand aus amalgamirtem Cadmium; die Kathode umgab eine Lösung von Salzsäure, deren spec. Gewicht ungefähr halb so groß, wie das der Salzlösung war. Um die später folgenden Zahlenangaben verständlich zu machen, theile ich den Gang der Untersuchung für eine Lösung vollständig mit.

Lösung I.

Spec. Gewicht der Lösung bei $4,5^{\circ}\text{C.}$: 1,1034. Wasser von derselben Temperatur ist stets als Einheit genommen. 10,1255 Gr. dieser Lösung hinterließen nach dem Eindampfen in einer Platinschale: 1,5319 Gr. ClK, welche 0,72801 Gr. Cl enthalten. Es kommen demnach auf 1 Th. Salz 6,6097 Th. Wasser. In der Lösung um die Anode war nach der Elektrolyse das Chlor und Kalium quantitativ zu bestimmen. Um dies mit der größten Genauigkeit auszuführen, benutzte ich nicht dieselbe Lösung zu beiden Bestimmungen, sondern zersetzte die Flüssigkeit zwei Mal und wählte die eine Elektrolyse für die Analyse des Chlors, die andere für die des Kaliums.

A.

Der Strom von 6 kleinen Grove'schen Bechern, die mit oft gebrauchter Salpetersäure versehen waren, reducirte in 1 Stunde 40 Minuten: 0,7315 gr. Ag, was 0,24022 Gr. Cl entspricht.

Das Gläschen, welches die Anode enthielt, wog vor der Elektrolyse mit dem Glasringe, der Membrane und der Glasplatte 30,878 Gr. Nach derselben hatte es mit der Lösung das Gewicht 41,347 Gr. Die Differenz von 10,469 Gr. ist demnach das Gewicht jener Lösung mit Ausschluss des Cadmiums, welches die Anode verlor.

Diese Flüssigkeit lieferte 3,5474 Gr. ClAg oder 0,8770 Gr. Cl. Wurde nur das ClK zersetzt, bloß Chlor und kein Sauerstoff an der Anode ausgeschieden, so waren 0,24022 Gr. Cl mit Cd verbunden und der Rest mit K. Alsdann enthielten jene:

$$\begin{array}{r}
 10,469 \text{ Gr.} \\
 1,340 \text{ Gr. ClK} \\
 \hline
 9,129
 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{r}
 0,2402 \text{ Gr. Cl} \\
 \hline
 8,8888 \text{ Gr. Wasser.}
 \end{array}$$

Diese 8,8888 Gr. Wasser führten vor der Elektrolyse: 0,75302 Gr. Cl. Demnach beträgt die Ueberführung des Chlors:

$$\begin{array}{r}
 0,8770 \\
 - 0,75302 \\
 \hline
 0,12398 \text{ Gr.}
 \end{array}$$

oder $\frac{12398}{24022} = 0,516$ der reducirten Chlormenge.

B.

Der Strom von 6 Elementen zersetzte 0,7672 Gr. Ag 0,25195 Gr. Cl. Die Lösung um die Anode, welche nach der Elektrolyse zur Analyse benutzt wurde, wog mit Ausschluss des gelösten Cadmiums 10,617 Gr. und lieferte, nachdem letzteres durch Schwefelwasserstoff entfernt war, beim Eindampfen in einer Platinschale: 1,3507 Gr. ClK. Unter derselben Voraussetzung, wie im vorigen Versuche, enthalten daher:

$$\begin{array}{r}
 10,6170 \text{ Gr.} \\
 1,3507 \text{ Gr. ClK oder } 0,6419 \text{ Gr. Cl.} \\
 \hline
 9,2663
 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{r}
 0,2519 \text{ Gr. Cl} \\
 \hline
 9,0144 \text{ Gr. Wasser.}
 \end{array}$$

Diese 9,0144 Gr. Wasser enthielten vor der Elektrolyse 0,76366 Gr. Cl. Die Ueberführung des Chlors beträgt sonach:

$$\begin{array}{r}
 0,89385 \\
 - 0,76366 \\
 \hline
 0,13019 \text{ Gr.}
 \end{array}$$

oder $\frac{13019}{25195} = 0,516$.

Die Uebereinstimmung der Zahlen begründet die Annahme, dass bloß ClK wahrnehmbar zersetzt wurde. Die gleichzeitige Elektrolyse des Wassers neben der des Salzes wird

erst bei größerer Verdünnung für die quantitative Analyse erkennbar.

Lösung II.

Spec. Gewicht bei 8,8° C.: 1,0162.

A.

38,907 Gr. der Lösung gaben 1,8504 Gr. Cl Ag. Daraus berechnet sich als Gehalt: 1 Th. Cl K auf 39,42 Th. Wasser. und 0,45745 Gr. Cl auf 37,9444 Gr. Wasser. Der Strom von 6 kleinen Elem. reducirte in 1^b 52': 0,6622 Gr. Ag oder 0,21746 Gr. Cl.

Die Lösung um die Anode wog mit Ausschluss des Cadmiums nach der Elektrolyse: 56,9436 Gr. und gab 3,1585 Gr. Cl Ag. Unter der Annahme, dass bloß Cl K zersetzt wurde, ergibt sich daraus auf:

56,9436 Gr.

1,1855 Gr. Cl K

55,7581 Gr.

0,2175 Gr. Cl

55,5406 Gr. Wasser.

} 0,78083 Gr. Cl.

Diese 55,5406 Gr. Wasser führten vor der Elektrolyse 0,66959 Gr. Cl und so beträgt die Ueberführung des Chlors:

0,78083

— 0,66959

0,11124 Gr.

oder $\frac{11124}{21746} = 0,512$ des Aequivalentes.

B.

41,4622 Gr. derselben Lösung hinterließen nach dem Eindampfen in der Platinschale 1,0252 Gr. Cl K, so dass hiernach auf 1 Th. Cl K: 39,44 Th. Wasser oder 0,48721 Gr. Cl auf 40,437 Gr. Wasser kommen. Der Strom von 6 kleinen Elem. reducirte in 2^b 20' 0,6908 Gr. Ag oder 0,22686 Gr. Cl.

56,613 Gr. der Lösung um die Anode lieferten nach der Elektrolyse und nachdem das Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt war, beim Eindampfen 1,1700 Gr. Cl K. Unter der bekannten Annahme ergibt sich daraus auf

56,613 Gr.

1,1700 Gr. Cl K oder 0,55604 Gr. Cl

55,4430

0,2269 Gr. Cl

55,2161 Gr. Wasser.

Da diese 55,2161 Gr. Wasser vor der Elektrolyse 0,66527 Gr. Cl enthalten, so folgt für die Ueberführung des Chlors

0,7829

— 0,66529

0,11761 Gr.

oder $\frac{11761}{22686} = 0,518$ des Aequivalentes.

Die Zahlen aus den Versuchen *A* und *B* sind verschieden. Das Mittel aus beiden ist beinahe die in der Lösung I gefundene Ueberführung. Wir schliessen hieraus, daß die Annahme, unter welcher die Berechnung der Resultate erfolgte, daß nämlich bloß ClK zersetzt wurde, nicht mehr richtig ist. Das Wasser hat einen Theil des Stromes geleitet, den wir nebst der wirklichen Ueberführung leicht aus unseren beiden Versuchen berechnen.

Wir bezeichnen zu dem Ende mit x das Verhältniß zwischen den zersetzten Aequivalenten von HO und ClK, und mit y das Verhältniß der übergeführten zur ausgeschiedenen Menge des Chlors; alsdann liefert uns jeder Versuch eine Gleichung zwischen x und y .

Nennen wir nämlich im Versuche *A* das Gewicht des frei gewordenen Chlors α , so ist das Gewicht des gleichzeitig ausgeschiedenen Sauerstoffs $\frac{\alpha \cdot x \cdot O}{Cl}$. Im Voltameter entspricht der Chlormenge α die Silbermenge $\frac{\alpha \cdot Ag}{Cl}$ und der Sauerstoffmenge $\frac{\alpha \cdot x \cdot O}{Cl}$ das Silbergewicht: $\frac{\alpha \cdot Ag}{Cl} \cdot x$. Der Werth von α folgt daher aus der Gleichung:

$$\frac{\alpha \cdot Ag}{Cl} + \frac{\alpha \cdot Ag}{Cl} \cdot x = 0,6622$$

und beträgt $\alpha = \frac{0,6622 \cdot Cl}{Ag(1+x)}$.

Die 56,9436 Gr. Lösung, welche die Anode umgeben hatte, enthielten 0,78083 Gr. Cl. Gebunden an K waren daher $0,78083 - \alpha$ Gr., welche das Gewicht $\text{ClK} = \frac{\text{Cl} + \text{K}}{\text{Cl}} (0,78083 - \alpha)$ bildeten. Die Menge des Wassers betrug daher in dieser Lösung:

$$\left(56,9436 - \frac{\text{Cl} + \text{K}}{\text{Cl}} (0,78083 - \alpha) - \alpha - \frac{\alpha x \text{O}}{\text{Cl}}\right) \text{Gr.},$$

und enthielt vor der Elektrolyse folgendes Gewicht Chlor:

$$\frac{0,45745}{37,9444} \cdot \left(56,9436 - \frac{\text{Cl} + \text{K}}{\text{Cl}} (0,78083 - \alpha) - \alpha - \frac{\alpha x \text{O}}{\text{Cl}}\right) \text{Gr.}$$

Wir bekommen demnach folgende Gleichung zwischen x und y :

$$\text{I. } 0,78083 = \frac{0,45745}{37,9444} \left[56,9436 - \frac{\text{Cl} + \text{K}}{\text{Cl}} (0,78083 - \alpha) - \alpha - \frac{\alpha x \text{O}}{\text{Cl}} \right] + y \cdot \alpha$$

$$\text{oder } 150,3 = 293,85 \cdot y - 153,4 \cdot x.$$

Die zweite Gleichung zwischen x und y liefert uns der Versuch B. Sey β die Menge des ausgeschiedenen Chlors, so ist wie oben:

$$\frac{\beta \cdot \text{Ag}}{\text{Cl}} + \frac{\beta \text{Ag}}{\text{Cl}} \cdot x = 0,6908$$

und

$$\beta = \frac{0,6908 \cdot \text{Cl}}{\text{Ag}(1+x)}.$$

Die 56,613 Gr. Lösung um die Anode gaben 1,17 Gr. ClK und enthielten daher das Gewicht Wasser:

$$\left(56,613 - 1,17 - \beta - \frac{\beta x \text{O}}{\text{Cl}}\right) \text{Gr.},$$

welches vor der Elektrolyse folgende Menge Chlor führte:

$$\frac{0,48721}{40,437} \left[56,613 - 1,17 - \beta - \frac{\beta x \text{O}}{\text{Cl}} \right] \text{Gr.}$$

Demnach ist die zweite Gleichung:

$$\text{II. } \frac{0,48721}{40,437} \left[56,613 - 1,17 - \beta - \frac{\beta x \text{O}}{\text{Cl}} \right] + y \beta = 0,55604 + \beta$$

$$\text{oder } 150,47 x + 306,54 y = 158,93.$$

Aus den Gleichungen I und II folgt endlich:

$$x = 0,0068$$

$$y = 0,515.$$

Demnach war die Ueberführung des Chlors 0,515 und in der Lösung, welche auf 39,43 Th. Wasser 1 Th. ClK enthielt, wurden auf 1000 Aequ. ClK 6,8 Aequ. H zersetzt.

Lösung III.

Spec. Gewicht bei 5° C.: 1,0025.

105,6035 Gr. der Lösung hinterliessen beim Eindampfen 0,4162 Gr. ClK. Demnach kamen auf 1 Th. ClK: 253,7 Th. Wasser.

A.

Der Strom von 10 kl. Elementen reducirte in 4^b 30': 0,5465 Gr. Ag. Die Lösung um die Anode wog nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd: 212,8715 Gr. und gab 1,9824 Gr. ClAg. Unter der Annahme, dass bloß ClK zerlegt wurde, berechnet sich daraus die Ueberführung des Chlors: 0,509.

B.

Der Strom von 10 kl. Elementen reducirte in 4^b 37': 0,629 Gr. Ag. Die Lösung um die Anode wog nach der Elektrolyse, wenn vom Cd abstrahirt wird: 209,983 Gr. und gab beim Eindampfen 0,6191 Gr. ClK. Daraus ergibt sich unter der bekannten Annahme als Ueberführung des Chlors: 0,520.

Berechnen wir die Versuche A und B wie bei der Lösung II, so finden wir die beiden Gleichungen:

$$\text{I. } 242,5 y - 124 x = 123,4$$

$$\text{II. } 279,1 y - 134,3 x = 145,2,$$

aus denen $y = 0,515$ und $x = 0,0115$ folgt.

Auf 1000 Aequ. ClK wurden demnach in der Lösung, die auf 1 Th. ClK 253,7 Th. Wasser führte, 11,5 Aequ. Wasser zerlegt. Auf die Zahlen, welche die Theilung des Stromes zwischen dem Salze ClK und dem Wasser lehren, lege ich nur in sofern Werth, als sie im Allgemeinen zeigen, wie gering selbst in den sehr verdünnten Lösungen die Menge des gleichzeitig zersetzten Wassers ist. Die unmittelbare Beobachtung der Elektrolyse weist schon hier-

auf hin. Die Lösung um die Anode mit dem Cadmiumsalze ist nämlich sehr wenig getrübt, hält nur eine kleine Menge des Cadmiumoxydhydrat suspendirt. In den concentrirten Lösungen ist eine Trübung nicht wahrzunehmen. War das Cadmium gut amalgamirt, so ist es auch nach der Elektrolyse noch blank und der Verlust stets dem Silbergewichte fast äquivalent. Die Zahlen dürfen nicht als der genaue Ausdruck jener Menge für unsere beiden Lösungen angesehen werden. Denn da sie aus den Differenzen, die sich in den dritten Decimalen der Zahlen für die Ueberführung finden, berechnet werden, so muß ihnen die ganze Unsicherheit dieser Ziffern ankleben. Bei der größten Sorgfalt in der Ausführung der Analyse ist es nicht möglich, jene dritte Decimale zu garantiren. Denn jede Zahl für die Ueberführung ist das Resultat aus zwei Analysen; der Fehler, der in der Analyse der Lösung nach der Elektrolyse gemacht wird, vertheilt sich nicht auf das ganze Gewicht des darin enthaltenen Salzes, sondern fällt auf den Bruchtheil, der die Ueberführung darstellt. Eine Differenz von 1 Milligrm. in der Gewichtsbestimmung des ClK bewirkt in den obigen Fällen einen Unterschied von 0,0015 für die Ueberführung. Sollen jene Zahlen festgestellt werden, so wird eine Reihe von Versuchen mit derselben Lösung nöthig, aus deren Ergebnissen das Mittel zu nehmen ist. Die Zahlen für die Ueberführungen bleiben für die Lösungen des ClK, deren Concentration fast wie 1 : 40 variirt, constant, wenigsten liegen die Unterschiede innerhalb der Fehler der Analyse. Ich betrachte deshalb meine Auffassung des Vorganges bei der Elektrolyse als bewiesen. Das Chlorkalium bildet, in dem Wasser gelöst, die Masse, welche den Strom hauptsächlich und selbstständig fortpflanzt. Die Wege, welche die Ionen hierbei beschreiben, bleiben in ihren relativen Werthen ungeändert, welches auch die Entfernung der Salzatome ist, wie viel Wasseratome dazwischen liegen. Dieses Verhalten ist nicht ohne jede Analogie in der Physik. Die Erscheinungen, welche sich bei der Mengung der Gase oder der Gase und Dämpfe

zeigen und zuerst von Dalton festgestellt wurden, schwebten mir bei meinen Studien vor und ermutigten mich zur Fortsetzung dieser zeitraubenden Arbeit.

Lägen Wasser und Salz in den Zuständen, in welchen sie in der Lösung enthalten sind, getrennt und neben einander in den Strom eingeschaltet, so würde die Theilung desselben, wie das Gesetz von Ohm vorschreibt, in dem umgekehrten Verhältnisse der Widerstände zwischen den

C h l o r -

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gew. des H auf 1 Th. Cl K
			wog	gab	
I _a	1,1155	12,4 ° C.	14,0226	4,6115 Cl Ag	4,845
I	1,1034	4,5	10,1255	1,5319 Cl K	6,610
„	„	„	„	„	„
II _a	1,0342	7,2	26,3624	2,6107 Cl Ag	18,41
II	1,0162	8,8	38,907	1,8504 Cl Ag	39,42
„	„	„	41,4622	1,0252 Cl K	39,44
III	1,0025	5	105,6035	0,4162 Cl K	253,7
„	„	„	„	„	„
III _a	1,0014	9,3	119,4207	0,5100 Cl Ag	449,1

§. 15. B r o m -

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gew. des H auf 1 Th. Br K
			wog	gab	
I	1,2609	12,1 ° C.	17,106	8,0356 Br Ag	2,359
I _a	1,2610	12,2	13,3418	3,9682 Br K	2,362
II	1,0063	7	107,496	1,4441 Br Ag	116,5
„	„	„	119,5471	1,0175 Br K	116,5

Das Salz war aus reinem Bromwasserstoff und kohlensaurem Kali dargestellt und vollkommen neutral. Die Lösung I_a ist nicht genau dieselbe wie I, indem die Elektro-

beiden Medien erfolgen. Ich halte es für wahrscheinlich, daß dieser Fall auch in der Lösung eintritt. Der Widerstand des Salzes braucht nicht proportional der Verdünnung zu seyn, sondern scheint langsamer zu wachsen: viele andere Momente werden auf denselben von Einfluß seyn.

Zur Uebersicht stelle ich die Resultate, welche die drei Lösungen gaben, nebst einigen anderen, die ich erhalten, tabellarisch zusammen.

k a l i u m.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode.		Ueberführung des Cl
	Die Lösung mit Ausschluss des Cd		
	wog	gab	
1,0912	10,070	4,0619 Cl Ag	0,516
0,7315	10,469	3,5474 Cl Ag	0,516
0,7672	10,617	1,3507 Cl K	0,516
0,792	32,3706	3,7469 Cl Ag	0,514
0,6622	56,9436	3,1585 Cl Ag	0,512
0,6908	56,613	1,17 Cl K	0,518
0,5465	212,8715	1,9824 Cl Ag	0,509
0,629	209,983	0,6191 Cl K	0,520
0,4402	216,7475	1,2196 Cl Ag	0,503

k a l i u m.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse.		Ueberführung des Br
	Die analys. Lös. mit Ausschluss des Cd		
	wog	gab	
0,6244	12,1605	6,2088 Br Ag	0,511
0,7245	12,3037	3,2459 Br K	0,546
0,6749	207,9513	3,3715 Br Ag	0,493
0,7761	208,0815	1,3707 Br K	0,534

lyse, welche zur Bestimmung des Kaliums dienen sollte, zuerst mißlang und die Bereitung einer neuen Lösung nöthig machte. Die gefundenen Zahlen lassen keine Be-

rechnung zu. Ich bin zur Annahme geneigt, daß das BrK eine chemische Zersetzung vielleicht durch den vom Wasser absorbierten Sauerstoff der Luft in geringem Grade erfährt und nicht unverändert in der Lösung sich befindet. Diesem Umstände schreibe ich die Irregularität in den Zahlen zu

§. 16. J o d -

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gew. des H auf 1 Th. JK
			wog	gab	
I	1,2414	11 °C.	31,6424	12,022 J Ag	2,7227
II	1,1719	1,4	15,6682	4,4194 „	4,014
III	1,1081	12	28,2435	5,3482 „	8,464
IV	1,0043	3	118,7977	0,9808 „	170,3

Das Jodkalium war aus reinem JH und CK bereitet und neutral. Als Jod benutzte ich zur Darstellung des JH das schön krystallisirte Material, welches unter dem Namen »französisches Jod« in den Handel kommt.

Die Zahlen sind identisch mit denen des BrK; die

§. 17. S c h w e f e l -

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gew. des H auf 1 Th. SK
			wog	gab	
I	1,0639	12 °C.	43,3986	4,4491 S Ba	12,032
I _a	1,0659	4	26,3268	2,045 S K	11,873
II	1,002	6,6	101,586	0,2455 S K	412,8
„	„	„	„	„	„

Ich zweifle nicht, daß die Zahlen bei dem SK ebenso constant wie beim ClK sind. Die Bestimmung der Schwe-

und halte es wahrscheinlich, daß dieselben denen des ClK, nahe kommen, mit welchen sie identisch seyn würden, wenn das Lösungsmittel indifferent wäre. Bei dem Chlorammonium werden wir nämlich genau gleiche Zahlen wie beim Chlorkalium antreffen.

k a l i u m.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse.		Ueberführung des Jods
	Die Lösung mit Ausschluss des Cd wog	gab	
1,3735	40,5904	16,7289 J Ag	0,512
0,5486	11,1771	3,6966 »	0,511
0,8404	36,1936	7,7211 »	0,511
0,4079	208,985	2,1609 »	0,492

dortigen Bemerkungen gelten daher auch für sie. Es schien mir überflüssig eine Bestimmung des K zu machen und ich habe es um so mehr unterlassen, als ich fand, daß das Cadmium aus den Jodverbindungen sehr schlecht und unvollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt wird.

s a u r e s K a l i.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse.		Ueberführung des SO ₄
	Die Lösung mit Ausschluss des Cd wog	gab	
1,1592	33,7835	4,0819 S Ba	0,499
0,7744	29,1237	1,9475 S K	0,502
0,258	205,1665	0,7984 S Ba	0,490
0,3953	209,6	0,3489 S K	0,506

felsäure als S Ba ist eine für unsere Versuche nicht hinreichend genaue Methode, indem bekanntlich dieser Nieder-

schlag stets kleine Mengen der sonst in der Lösung befindlichen Salze mit sich reißt und letztere nicht vollständig auszuwaschen sind. Dieser Uebelstand hat mich abgehal-

§. 18. Salpeter -

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gew. des H auf 1 Th. N K
			wog	gab	
I	1,099	8,8 °C.	21,1294	3,1065 N K	5,802
II			41,7638	6,228 N K	5,706

Als Anode diente bei diesem Salze eine Silberplatte, und die Membranen des Ringes (\varnothing), sowie des Glases B waren durch dünne Thonplatten ersetzt. Die Trübung an der Anode war sehr schwach, betrug kein Milligrm. Sie wurde nicht berücksichtigt, sondern die ganze Lösung um

§. 19. Essig -

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gew. des H auf 1 Th. K Ac
			wog	gab	
I	1,2291	14° C.	16,7247	7,1484 N K	1,411
II	1,0102	14	40,8943	0,8612 N K	47,93

Da die freie Essigsäure den Strom sehr schlecht leitet, so wurde der Lösung derselben um die Kathode etwas essigsaurer Kali zugesetzt.

Die quantitative Analyse vermag bei dem vorliegenden Salze nur das Kalium zu bestimmen. Der Rückstand wurde in gewöhnlicher Weise in einer Platinschale verkohlt, ausgelaugt und das erhaltene CK in NK übergeführt und

ten, eine grössere Zahl von Versuchen mit dem Salze anzustellen.

saures Kali.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse.		Ueberführung des NO_3
	Die Lösung mit wog	Einschluss des Ag gab	
0,3988	32,415	5,1247	0,451
0,4833	32,7158	5,314	0,450

den positiven Pol eingedampft. Das Gewicht des Rückstandes, der dabei erhalten wurde, ist in der Tabelle aufgenommen. Ich gedenke noch einige Elektrolysen mit verdünnten Lösungen in der Folge anzustellen.

saures Kali.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse.		Ueberführung des $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)$
	Die Lösung mit wog	Ausschluss des Cd gab	
0,6947	11,3895	4,4532	0,336
0,4041	29,0281	0,3602	0,335

gewogen. Die Methode ist keiner grossen Genauigkeit fähig, und daher betrachte ich die nahe Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mehr als zufällig.

§. 20. Die Ergebnisse, welche die untersuchten Verbindungen des Kaliums lieferten, stelle ich der leichten Uebersicht wegen in der Tabelle S. 32 (betitelt: Ueberführungen der Kalisalze) zusammen.

Ueberführungen der Kalisalze.

Salze.	Gefundene Ueberführung		Relative Wege	
	des Kaliums	des Anions	des Kaliums	des Anions
K. Cl (Br. J.?)	0,485	0,515	100	: 106,2
K. SO ₄	0,500	0,500	100	: 100
K. NO ₃	0,550	0,450	100	: 81,8
K. (C ₄ H ₂ O ₄)	0,664	0,336	100	: 50,6

C h l o r -

Nr.	Spec. Gewicht	Bei Temperatur	Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse.		
			Die analysirte Lösung		Gew. des H auf 1 Th. Cl N H ₄
			wog	gab	
I	1,0483	11,8° C.	42,7627	18,2917 Cl Ag	5,275
II	1,0241	9,8	41,7817	8,508 Cl Ag	12,181
III	1,0113	9,8	41,2567	3,8127 »	28,04
IV	0,0019	7	117,7578	1,7929 »	175,28

Die Analyse ermittelte nur den Chlorgehalt der Lösungen. Bei der Uebereinstimmung, welche zwischen den obigen Zahlen und denen des Chlorkaliums besteht, glaubte ich die Bestimmung des Ammoniums um so eher mir sparen zu dürfen, als dieselbe nicht so scharf ist, wie zu unseren

(Schluss)

§. 21. Die Salze des Ammoniums, welche nach ihrer Krystallform und ihrem chemischen Charakter so sehr den Kaliumverbindungen gleichen, zeigen genau dasselbe Verhalten gegen den elektrischen Strom. Diefs geht aus der Elektrolyse des Chlorammoniums hervor, des Salzes, auf welches ich die Untersuchung beschränkte.

a m m o n i u m.

Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Elektrolyse.		Ueberführung des Chlors
	Die Lösung mit wog	Ausschluss des Cd gab	
1,0771	34,5216	15,4645 Cl Ag	0,517
1,5202	33,2614	7,783 Cl Ag	0,514
0,9382	32,6549	3,6511 „	0,514
0,6800	209,5035	3,6478 „	0,508

Versuchen zu wünschen. Denn nach den Ergebnissen, die Fresenius in seinem Lehrbuche der quantitativen Analyse mittheilt, erleidet das Chlorammonium, wenn es der Siedhitze des Wassers unterworfen wird, einen kleinen aber merklichen Verlust.

(olgt.)

