

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.**

**HUNDERT UND SECHSTER BAND.**

**DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND ZWEI UND ACHTZIGSTER.**

---

NEBST VIER KUPFERTAFELN, DREI STEINDRUCKTAFELN UND  
EINER DRUCKPROBE.

---

**LEIPZIG, 1859.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

---

I. *Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse; von W. Hittorf.*

(Schluss.)

§. 44.

Von allen Doppelsalzen nähert sich bekanntlich ein Theil der Verbindungen, welche die Cyanmetalle unter einander eingehen, in dem chemischen Charakter am meisten den Sauerstoffsalzen. Porret und Gay-Lussac betrachteten zuerst die am längsten dargestellten Repräsentanten dieser Classe, die Doppelcyanüre des Eisens, als einfache Salze, in denen die Cyanverbindungen des Eisens nebst dem Cyan des anderen Metalles das elektronegative Radical constituiren. Ersterer hat auch bereits das gelbe Blutlaugensalz dem Strome unterworfen und die Ueberführung des Eisens zur Anode richtig beobachtet. Smee und Daniell constatirten ebenfalls die Bildung von rothem Blutlaugensalz an der Anode von Platin und letzterer <sup>1)</sup> deutet den Vorgang der Zersetzung im Allgemeinen ganz richtig. Werden nämlich die Pole von Platin genommen, so erscheinen an der Kathode Wasserstoff und freies Kali, an der Anode bildet sich, so lange genügender Vorrath an unzersetztem Salze sich daselbst findet, bloß rothes Blutlaugensalz. Tritt dagegen Mangel an dem gelben Salze ein, was durch stärkere Verdünnung oder Vermehrung der Stromdichtigkeit erfolgt, so entwickelt sich neben der Bildung des rothen Salzes Sauerstoff, die Lösung wird sauer, und etwas Berlinerblau setzt sich ab.

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 31.

Poggendorff's Annal. Bd. CVI.

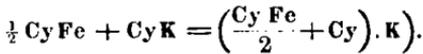
Quantitative Bestimmungen sind von meinen Vorgängern nicht versucht worden, da in ihren Apparaten dieselben unmöglich waren. Der Bildung des rothen Blutlaugensalzes geht stets eine Verringerung der Dichtigkeit für die Flüssigkeit an der Anode parallel, welche man deutlich an dem Aufsteigen der dunkler gefärbten Streifen von dem Platinbleche bemerkt. Daher benutzte ich diese Seite des Elek-

Kaliumeisencyanür (Cy Fe + 2 Cy K oder

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc Ag
wog	gab	enthält H auf 1 Th Salz	
13,7207	2,0505 $\ddot{S}\ddot{K}$ 0,4769 $\ddot{F}e$	5,30	0,5625

Die quantitative Analyse konnte nur zwei Bestandtheile K und Fe des Salzes berücksichtigen, da wir zur Bestimmung des Cyans aufser der Verbrennung mit Kupferoxyd keine Methode besitzen. Es wurde die Lösung in einer Platinschale eingedampft, und der trockene Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und zuletzt geglüht. Diese Operation läßt sich bei gehöriger Vorsicht trotz der Gasentwicklung ohne Verlust ausführen und macht unsere Analyse zu einer genauen und bequemen. Nachdem die erhaltenen schwefelsauren Salze mit Hülfe von etwas Salzsäure in Wasser wieder gelöst waren, wurde das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, das Filtrat eingedampft, und Kali als  $\ddot{S}\ddot{K}$  gewogen. Nach der Elektrolyse gab die Lösung an der Anode 3,2445 Gr.  $\ddot{S}\ddot{K}$  und 0,8586 Gr.  $\ddot{F}e$ , enthielt daher 1,4585 Gr. K und 0,60096 Gr. Fe. In dem gelben Blutlaugensalz ist aber diese Quantität K verbunden mit 0,5209 Gr. Fe und wenn die Zusammensetzung der Lösung vor der Elektrolyse zu Grunde gelegt wird, mit 0,5281 Gr. Fe. Es stellt sich daher ein Ueberschufs von Eisen an der Anode

trolyten zur Untersuchung und wählte für dieselbe den Apparat Fig. 3, Taf. VI. Das Platinkreuz (a) in der Glocke C bildete den positiven Pol und das Gefäß D, mit einer Platinplatte als Kathode, nahm eine spec. leichtere Lösung desselben Salzes auf. Der Strom wurde unterbrochen, als an der Anode die Gasentwicklung ihren Anfang nahm.



Lösung um die Anode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	K	$\frac{\text{Cy Fe}}{2} + \text{Cy}$
23,3087	3,2445 $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{K}}$ 0,8586 $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$	0,518	0,482

heraus im Betrage von  $0,60096 - 0,5281 = 0,07286$  Gr. Dem reducirten Silber  $0,5625$  Gr. sind aber aequivalent  $0,1457$  Gr.  $\text{Fe} = 2 \cdot 0,07285$  Gr. Der Ueberschufs ist daher ein halbes Aequivalent, mit anderen Worten, der Strom spaltete unser Salz in K und  $\text{Cy} + \frac{\text{Fe Cy}}{2}$ . Das Anion  $\text{Cy} + \frac{\text{Fe Cy}}{2}$  wurde an der Anode von Platin nicht frei, sondern verband sich mit 3 Aequivalenten des gelben Blutlaugensalzes:  $3 \cdot \left( \frac{\text{Fe Cy}}{2} + \text{Cy K} \right)$  und erzeugte 3 Aequivalente rothes:  $3 \left( \text{Cy} \frac{2}{3} \text{Fe} + \text{Cy K} \right)$ . Genügt der Vorrath an gelbem Salze hierzu nicht mehr, so zerlegt das Ferrocyan das Wasser, bildet Ferrocyanwasserstoffsäure und macht Sauerstoff frei. Letzterer zersetzt theilweise die Säure, und erzeugt das Berlinerblau.

Die Zusammensetzung unserer beiden Lösungen stellt sich aus obigen Zahlen folgendermaßen heraus. Vor der Elektrolyse enthielten

13,7207	Gr.:
1,5341	Gr. CyK
<hr/>	
12,1866	

0,6438 Gr. Fe Cy  
 11,5428 Gr. Wasser.

Nach der Elektrolyse waren in

23,3087 Gr.:  
 2,4282 Gr. Cy K oder 1,4585 Gr. K  
 20,8805  
 1,1591 Gr. Cy Fe  
 19,7214  
 0,1353 Gr. Cy  
 19,5861 Gr. Wasser.

Diese Wassermenge enthielt vor der Elektrolyse 1,5641 Gr. K. Daher beträgt die Wegführung des Kaliums: 1,5641 — 1,4585 = 0,1056 Gr., wenn 0,20398 Gr. K (aequivalent mit 0,5625 Gr. Ag) reducirt werden, oder  $\frac{10560}{20398} = 0,518$ .

Die Zuführung des Anions ( $\frac{\text{FeCy}}{2} + \text{Cy}$ ) ist 0,482.

Das gewonnene Resultat liefs für mich keinen Zweifel übrig in Betreff der Spaltungen der übrigen Doppelcyanüre, in welchen das schwere Metall die chemischen Reactionen, die es in den gewöhnlichen Verbindungen zeigt, einge-

#### Cyansilberkalium

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz	
15,6756	1,2976 Cl Ag 0,6730 Cl K	7,706	0,5462

Der Strom wurde unterbrochen, als Wasserstoff an der Kathode sich zu entwickeln begann. Das hier reducirt Silber wog defshalb etwas weniger, wie dasjenige des Voltameters, welches in die Tabelle aufgenommen ist, nämlich 0,5418 Gr.

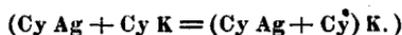
Mit der Quantität Kalium, welche in 1,1613 Gr. ClK enthalten ist, und welche in der Flüssigkeit um die Kathode

büßt hat. Ich bin überzeugt, daß das rothe Blutlaugensalz  $\text{Cy} \frac{2}{3} \text{Fe} + \text{CyK}$  oder  $\text{Cyfe} + \text{CyK}$  sich zersetzt in  $(\text{Cyfe} + \text{Cy})$  und K. Ganz analog werden sich die ähnlichen Doppelcyanüre des Platin, Kobalt, u. a. Metalle gegen den Strom verhalten.

## §. 45.

Ich wandte mich deshalb zu denjenigen Doppelcyanüren, in welchen die schweren Metalle das Verhalten gegen die Reagentien der analytischen Chemie mehr oder weniger beibehalten, und wählte als Beispiel das Kaliumsilbercyanid, ein Salz, welches bei der galvanischen Versilberung so häufig dem Strome unterworfen wird.

Der Ausscheidung des Silbers, welches sich dicht an die Kathode anlegt, geht eine starke Verdünnung der Flüssigkeit parallel und gestattete wieder die Benutzung des Apparats Fig. 3, Taf. VI. Die Glocke (C) gab jetzt die negative Seite bei der Elektrolyse ab, und das Gefäß D nahm eine specifisch leichtere Lösung von Cyankalium nebst der Anode von Silber auf. Die quantitative Analyse bestimmte das Silber als  $\text{ClAg}$ , das Kalium als  $\text{ClK}$ .



Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	K	$(\text{Cy Ag} + \text{Cy})$
21,0597	0,7964 Cl Ag 1,1613 Cl K	0,594	0,406

nach der Elektrolyse gefunden wurde, ist in unserem Salze ursprünglich ein Aequivalent Ag d. i. 1,6805 Gr. vereinigt, oder wenn wir die Zusammensetzung vor der Elektrolyse zu Grunde legen: 1,68554 Gr. Ag. Die Lösung enthält aber blofs noch 0,59953 Gr. Ag, welches mit dem an der Kathode reducirten Silber 1,14133 Gr. Ag ausmacht. Es fehlt daher  $1,68554 - 1,14133 = 0,54421$  Gr. Ag oder gerade so viel

Silber, als im Voltameter ausgeschieden wurde; mit anderen Worten, vom Kaliummetall erscheint nach der Elektrolyse an der Kathode gerade ein Aequivalent mehr, wie vom Silber; unser Salz hat also zu Ionen  $K$  und  $(CyAg + Cy)$ . Das Kation  $K$  zersetzt an der Kathode das dort befindliche Salz und scheidet  $Ag$  aus, während  $(CyAg + Cy)$  zur Anode wandert und dort in  $CyAg$  und freies Cyan zerfällt. Das Silber, welches bei der galvanischen Versilberung aus unserem Salze gewonnen wird, ist demnach ein secundäres Product. Ist die Flüssigkeit an der Kathode arm an Salz geworden, so zerlegt das Kalium das Wasser und giebt Wasserstoff und kaustisches Kali. In den Salzen, welche wir in der ersten Mittheilung untersuchten, wird das Silber direct vom Strome ausgeschieden und bildet krystallinische Dendriten, die von der Kathode rasch in die Lösung hinein wachsen. Hier, wo das Metall auf gewöhnlichem chemischen Wege durch Kalium reducirt wird, scheidet es sich cohärent und gleichförmig ab und bedingt dadurch die wichtige technische Anwendung unseres Salzes. Man hat längst bemerkt, dafs auf Platin, welches als Anode in der Lösung des Cyansilberkaliums dient, Cyansilber sich niederschlägt und den Strom bald unterbricht; diese Thatsache hätte auf die richtige Spaltung des Salzes leiten müssen, wären nicht die Chemiker durch die herrschende Verwandtschaftslehre von vorn herein gegen dieselbe eingenommen gewesen.

Für unsere Lösungen berechnen wir aus den Zahlen der Tabelle folgende Zusammensetzungen. Vor der Elektrolyse enthielten

15,6756 Gr.:
0,58742 Gr. $CyK$
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
15,0882
1,2118 Gr. $CyAg$
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
13,8764 Gr. Wasser.

Nach der Elektrolyse finden sich um die Kathode

$$\begin{array}{r}
 21,6015 \text{ Gr. mit:} \\
 0,60941 \text{ Gr. K } \left\{ \begin{array}{l} 0,19807 \text{ Gr. K (aequiv. mit } 0,5162 \text{ Gr. Ag)} \\ 21,4034 \\ 0,68417 \text{ Gr. CyK} \end{array} \right. \\
 \hline
 20,7193 \\
 1,41583 \text{ Gr. Cy Ag} \\
 \hline
 19,3034 \text{ Gr. Wasser}
 \end{array}$$

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse 0,49129 Gr. K. Daher beträgt die Zuführung des K: 0,60941 — 0,49129 = 0,11812 Gr. oder  $\frac{11812}{19807} = 0,596$ . Die Wegführung des Anions (Cy Ag + Cy) ist daher 0,404.

Obschon meine Untersuchung sich auf das Cyansilberkalium beschränkte, so halte ich mich doch berechtigt, dasselbe Verhalten bei sämmtlichen Verbindungen der Cyanalkalimetalle zu statuiren, dort die analoge Spaltung in K, Na, NH<sub>4</sub>, Ba, Sr etc. und in den übrig bleibenden Rest von Bestandtheilen anzunehmen. Der Beweis wird auf demselben Wege und meist in dem nämlichen Apparate sich führen lassen.

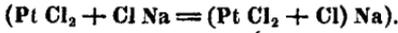
#### §. 46.

Die Doppelverbindungen der einfachen Salzbildner (Cl, Br, J) sind bekanntlich weit weniger stabil und zersetzen sich mit wenigen Ausnahmen in die einfachen Haloïdsalze, wenn sie mit Wasser zusammenkommen. Bei manchen läßt sich dieses schon unmittelbar erkennen, wie bei den Verbindungen, welche Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Chlormagnesium, Chlorsilber u. a. mit den Chloralkalimetallen eingehen; eine kleine Quantität Wasser zieht nämlich das leichtlösliche der beiden Salze aus und läßt das schwerlösliche zurück. Bei anderen, wo diess nicht beobachtet wird, ergiebt es die Elektrolyse, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Als Doppelsalz, welches unzersetzt in die Lösung übergeht, bewährte sich

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz	
I	10,915	{ 0,9804 Cl Na 1,6377 Pt	1,8753	0,6099
II	11,323	{ 0,2068 Cl Na 0,3466 Pt	13,106	0,4467

In der concentrirten Lösung scheidet sich wenig Platin auf der Kathode ab, weil Platinchlorür entsteht. Da die Flüssigkeit sich sehr stark daselbst verdünnt, so konnte wieder der Apparat Fig. 3, Taf. VI angewendet werden; die Glocke (C) nahm die negative Seite des Elektrolyten auf, und das Gefäß D erhielt eine specifisch leichtere Lösung von ClZn nebst einer Anode von amalgamirtem Zink. Die Analyse berücksichtigte nur Natrium und Platin und zwar in folgender Weise. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in einem Porcellantiegel bis zur beginnenden Glühhitze erwärmt, während Wasserstoffgas einströmte. Dadurch erhielt man ClNa und Pt, welche gewogen wurden. Dann wurde ClNa ausgezogen, die Lösung desselben wieder in einer Platinschale eingedampft, und so ClNa dem Gewichte nach bestimmt. Die Lösung um die Kathode enthielt nach der Elektrolyse 1,461 Gr. ClNa und 1,8746 Gr. Pt. Zu dieser Quantität Platin kommen noch hinzu 0,015 Gr., welche reducirt waren, und machen 1,8896 Gr. Pt, welche Zahl in die Tabelle aufgenommen ist. Das gegebene Salz enthält aber neben jener Menge von ClNa ein Aequivalent Platin, welches, wenn  $Pt = 98,7$  gesetzt wird, 2,46494 Gr. Pt ausmacht. Wird die Zusammensetzung vor der Elektrolyse, wie sie gefunden wurde, zu Grunde gelegt, so waren 2,4405 Gr. Pt mit 1,461 Gr. ClNa vereinigt. Es fehlen daher im ersten Falle  $2,46494 - 1,8896 = 0,5753$  und im zweiten  $2,4405 - 1,8896 = 0,5509$  Gr. Pt oder annähernd ein Aequivalent, indem dem reducirten Silber 0,6099



Bestand an der Kathode nach der Elektrolyse		Ueberföhrungen	
wog	gab	Na	(Pt Cl <sub>2</sub> + Cl)
14,0693	{ 1,461 Cl Na 1,8896 Pt	0,438	0,562
22,0635	{ 0,5263 Cl Na 0,481 Pt	0,481	0,519

Gr. des Voltameters 0,55686 Gr. Pt entspricht. Vom Natrium findet sich ein Aequivalent nach der Elektrolyse an der Kathode im Ueberschusse, welches das Platinchlorid auf Chlorür reducirte, und 0,015 Gr. Pt ausschied. (Pt Cl<sub>2</sub> + Cl) wandert daher zur Anode und zerfällt hier in PtCl<sub>2</sub> und Cl. Die Ueberföhrungen berechnen sich aus den Zusammensetzungen der beiden L6sungen. Vor der Elektrolyse fanden sich in

$$\begin{array}{r}
 10,9150 \text{ Gr.} \\
 0,9804 \text{ Gr. Cl Na} \\
 \hline
 9,9346 \\
 2,8157 \text{ Gr. Pt Cl}_2 \\
 \hline
 7,1189 \text{ Gr. Wasser.}
 \end{array}$$

Nach der Elektrolyse sind um die Kathode

$$\begin{array}{r}
 14,0693 \text{ Gr. mit:} \\
 \left. \begin{array}{l} 0,57441 \text{ Gr. Na} \\ 0,57441 \text{ Gr. Na} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,12977 \text{ Gr. Na (aequiv. mit 0,6099 Gr. Ag)} \\ \hline 13,9395 \\ 1,13095 \text{ Gr. Cl Na} \\ \hline 12,8086 \\ 3,2489 \text{ Gr. Pt Cl}_2 \\ \hline 9,5597 \text{ Gr. Wasser.} \end{array}
 \end{array}$$

Diese Quantität Wasser föhrte vor der Elektrolyse 0,5176 Gr. Na, so dafs die Zuföhrung des Natriums 0,57441 — 0,5176 = 0,05681 Gr. beträgt, oder  $\frac{5681}{12977} = 0,438$ . Die Wegföhrung des PtCl<sub>2</sub> + Cl ist daher 0,562.

Die Lösung II war sieben Mal verdünnter und setzte weit mehr Platin (0,1423 Gr.) auf die Kathode ab. Es fanden sich in derselben nach der Elektrolyse 0,5263 Gr. ClNa neben 0,3387 Gr. Pt, welches, zu dem reducirten addirt, 0,481 Gr. Pt macht. In dem Salze finden sich aber neben jenem Gewichte ClNa, wenn Pt = 98,7 genommen, 0,88796 Gr. Pt und wenn die gefundene Zusammensetzung berücksichtigt wird, 0,8821 Gr. Pt. Die Differenz beträgt daher 0,40696 Gr. Pt oder 0,4011 Gr. Pt, das ist ein Aequi-

## §. 47. Kaliumgoldchlorid

No.	Lösung vor der Elektrolyse		
	wog	gab	enthielt $\ddot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	8,9142	0,289 $\ddot{S}\ddot{K}$ 0,6568 Au	6,078
II	11,0212	0,0697 $\ddot{S}\ddot{K}$ 0,1545 Au	35,9

Zur Elektrolyse des Doppelsalzes diente wieder der Apparat Fig. 3 Taf. VI. Das reducirte Gold beträgt in beiden Fällen  $\frac{2}{3}$  Au vom Silber des Voltameters, nämlich 0,1976 statt 0,1975 und 0,1235 statt 0,12477, wenn Au = 98,5 ist. Bei der quantitativen Analyse wurde das Gold durch Schwefelwasserstoff gefällt und geglüht und das Kali der Lösung als  $\ddot{S}\ddot{K}$  gewogen. Die Lösung I gab an der Kathode nach der Elektrolyse 0,5651 Gr.  $\ddot{S}\ddot{K}$  und 0,544 Gr. Au. Hierzu ist das reducirte Au zu addiren und giebt 0,7416 Gr. Au. Vor der Elektrolyse würden neben jenem Gewichte  $\ddot{S}\ddot{K}$  sich 1,2843 Gr. Au gefunden haben. Die Differenz 0,5427 Gr. Au weicht hier schon nicht unbedeutend von 0,59246 Gr. Au ab, welches als Doppelatom Au dem reducirten Silber 0,3251 Gr. entspricht.

Noch bedeutender ist diese Abweichung bei der verdünnteren Lösung II.

valent, da dem reducirten Silber 0,4467 Gr. des Voltameters 0,40786 Gr. Pt entspricht. Es findet sich daher auch hier ein Aequivalent von dem Natrium an der Kathode mehr wie von dem Platin. Das Salz wurde in der verdünnten Lösung ebenfalls in Na und  $(\text{Pt Cl}_2 + \text{Cl})$  zersetzt. Die Ueberführungen dieser Ionen sind in die Tabelle aufgenommen und wurden ganz wie im vorigen Falle berechnet.



Reduc Ag	Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		Reduc. Au
	wog	gab	
0,3251	12,3929	0,5651 $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{K}}$ 0,514 Au	0,1976
0,2054	20,6625	0,2174 $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{K}}$ 0,0746 Au	0,1235

Dort gab die Flüssigkeit um die Kathode nach der Elektrolyse 0,2174 Gr.  $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{K}}$  und 0,0746 Gr. Au, welches mit dem reducirten 0,1981 Gr. Au ausmacht. Neben jenem Kalisalz würden vor der Elektrolyse 0,4819 Gr. Au gefunden worden seyn, so dafs als Differenz 0,2838 Gr. Au bleiben, während dem reducirten Silber als Doppelatom Au 0,37432 Gr. entspricht.

Ich schliesse hieraus, dafs das Goldsalz nicht mehr unzersetzt in der Lösung sich findet, und dafs die Zersetzung um so bedeutender eingetreten ist, je gröfser die Wassermenge. Ohne Zweifel wird man in einer concentrirten Lösung das Salz noch unverändert antreffen und bei der Elektrolyse Zahlen gewinnen, welche genau die Spaltung in K und  $(\text{Au}_2 \text{Cl}_3 + \text{Cl})$  darlegen. Das ausgeschiedene Gold ist ein secundäres Product des Stromes und wurde durch das Kalium aus dem Goldchlorid ( $\frac{2}{3} \text{Au Cl}$ ) an der Kathode reducirt.

## §. 48.

Die Doppelsalze, welche Quecksilberchlorid mit Chlorkalium bilden, zeigten sich, wie das vorige Salz, in der Lösung theilweise zersetzt.

Während der Elektrolyse erscheint an der Kathode metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorür, und eine starke Verdünnung geht dieser Veränderung parallel. Wird die Lösung an Metall erschöpft, so zeigt sich auch Wasserstoff und Kali. Der Apparat Fig. 3 Taf. VI wurde daher wieder benutzt, indem das Platinkreuz in der Glocke (C) als Kathode diente.

Vor der Analyse wurde das Quecksilberchlorür, welches neben metall. Hg die Kathode bedeckte, durch Chlorwasser in Chlorid verwandelt, zur Lösung gegeben und das zurückbleibende Hg gewogen. Nachdem das Chlor durch längeres Stehen der mäßig erwärmten Flüssigkeit entfernt war, wurde das Hg durch Schwefelwasserstoff als HgS gefällt und gewogen. K erhielt ich beim Eindampfen des Filtrates als ClK.

Einfach Quecksilberchlorid - Chlorkalium  
(ClHg + ClK = (ClHg + Cl) K).

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag	Bestand an der Kathode nach d. Elektrolyse	
wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz		wog	gab
12,9587	$\left. \begin{array}{l} 0,5492 \text{ Cl K} \\ 0,8556 \text{ ClHg} \end{array} \right\}$	7,37	0,5230	23,7476	$\left. \begin{array}{l} 1,2026 \text{ Cl K} \\ 0,3901 \text{ Hg} \\ 0,9287 \text{ HgS} \end{array} \right\}$

An der Kathode fanden sich 1,2026 Gr. ClK und 1,1907 Gr. Hg. Jenes Gewicht ClK ist aber in der unveränderten Lösung begleitet von 1,6151 Gr. Hg. Es fehlen hieran 0,4244 Gr. Hg. Wäre das Salz unzersetzt, so würden 0,4838 Gr. Hg im Betrage von einem Aequivalente mit dem reducirten Silber die Differenz abgeben.

Zweifach Quecksilberchlorid-Chlorkalium  
 $(2\text{ClHg} + \text{ClK} = (2\text{ClHg} + \text{Cl})\text{K})$

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag	Bestand an d. Kathode nach d. Elektrolyse	
wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz		wog	gab
16,8807	0,3965 Cl K 1,232 Hg S	8,19	0,2550	22,798	0,6416 Cl K 1,5317 Hg S 0,0069 Hg

Neben 0,6416 Gr. ClK fanden sich an der Kathode nach der Elektrolyse 1,3273 Gr. Hg, während in der unveränderten Lösung 1,7186 Gr. Hg erhalten werden. Die Differenz 0,3913 Gr. ist beträchtlich kleiner als zwei Aequivalente des Metalles:  $2 \cdot 0,23599 = 0,47178$ .

Vierfach Quecksilberchlorid-Chlorkalium  
 $(4\text{ClHg} + \text{ClK} = (4\text{ClHg} + \text{Cl})\text{K})$

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag	Bestand an der Kathode nach d. Elektrolyse	
wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz		wog	gab
24,3199	0,2783 Cl K 1,7278 S Hg	9,59	0,1891	22,5097	0,3391 Cl K 1,4947 Hg S

Die 0,3391 Gr. ClK, welche nach der Elektrolyse um die Kathode sich finden, kommen in der unveränderten Lösung neben 1,8149 Gr. Hg vor, während sie hier bloß von 1,2885 Gr. Hg begleitet sind. Die Differenz beträgt 0,5264 Gr. Hg und würde vier Aequivalente von dem reducirten Silber oder 0,69972 Gr. ausmachen, läge unser Salz in der Lösung unzersetzt dem elektrischen Strom vor.

§. 49.

In dem Jodcadmium-Jodkalium ( $\text{JCd} + \text{JK}$ ) habe ich ein Doppelsalz gefunden, an welchem sich die immer mehr

fortschreitende Zersetzung in die beiden einfachen Salze wenn das Lösungswasser vermehrt wird, sehr schön durch den elektrischen Strom verfolgen läßt. Die Verbindung zerfließt bekanntlich an der Luft und bedarf nicht des vierten Theiles ihres Gewichtes an Wasser, um vollständig gelöst zu werden. Sie wurde durch Mischung der einfachen Salze in Gewichtsmengen, welche ihren Aequivalenten entsprechen, hergestellt.

Während der Elektrolyse wird an der Kathode ein

## Jodcadmium — Jodkalium

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
wog	gab	enthält H auf 1 Th. Salz	
15,8994	$\left. \begin{array}{l} 16,102 \text{ J Ag} \\ 3,4637 \text{ \ddot{N}\ddot{K}} \\ 2,223 \text{ Cd} \end{array} \right\}$	0,3266	0,9784

Das Cadmiummetall war in deutlichen Krystallen ausgeschieden, auf die ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde. Es wog nach dem Trocknen 0,5105 Gr., während dem reducirten Silber, wenn  $\text{Cd} = 56$  ist, 0,5069 Gr. aequivalent sind. Die kleine Differenz ist einer oberflächlichen Oxydation oder dem Einschluss von etwas Lösung zuzuschreiben.

Die quantitative Analyse berücksichtigte alle drei Elemente der Verbindung, obwohl die Bestimmung von zwei derselben genügt. Jod wurde als  $\text{J Ag}$  gefällt, das überschüssig zugesetzte Silber nebst dem Cadmium durch Schwefelwasserstoff zusammen abgeschieden, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, und K als  $\text{\ddot{N}\ddot{K}}$  gewogen. Das Gemenge von  $\text{AgS}$  und  $\text{CdS}$  behandelte ich mit concentrirter Salzsäure und zog Chlorcadmium aus. In dieser Lösung, welche der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt

Aequivalent Cadmium, an der Anode ein Aequivalent Jod in Freiheit gesetzt; an ersterem Pol tritt eine starke Verdünnung, an letzterem eine Concentrirung des Lösung ein.

Die concentrirte Lösung enthält unser Doppelsalz noch unzersetzt. Zur Elektrolyse derselben diente der Apparat Fig. 3 Taf. VI; das Platinkreuz (*a*) in der Glocke (*C*) war wieder Kathode, für das Gefäß *D* wurde die Lösung stark verdünnt und eine Anode von amalgamirtem Cadmium genommen.

( $\text{J Cd} + \text{J K} = (\text{J Cd} + \text{J}) \text{K}$ ) (conc. Lösung).

Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	K	( $\text{J Cd} + \text{J}$ )
24,6033	24,6147 J Ag 6,2027 N K 2,8352 Cd	0,57	0,43

war, wurde endlich das Cadmium durch kohlen-saures Natron gefällt und als  $\text{Cd O}$  bestimmt.

Die Lösung um die Kathode enthält nach der Elektrolyse 6,2027 Gr.  $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{K}}$  und 2,4808 Gr. Cd. In der unveränderten Flüssigkeit wurden neben dieser Quantität Kalium 3,4833 Gr. Cd gefunden, so dafs sich also eine Differenz von 1,0025 Gr. = 2 . 0,5013 Gr. Cd oder annähernd zwei Aequivalenten Cadmium herausstellt. Da blofs ein Aequivalent frei wurde, so bleibt als Unterschied das andere übrig. Der Ueberschufs von einem Aequivalent Kalium zeigt aber, dafs das Salz zerlegt wurde in K und  $\text{J Cd} + \text{J}$ . Ersteres reducirte das gefundene Cadmium, letzteres zerfiel an der Anode in  $\text{J Cd}$ , welches in der Lösung bleibt, und J, welches je nach der Beschaffenheit des Poles frei wird oder mit dem Metall desselben sich verbindet.

Natürlich stellt sich dasselbe Resultat heraus, wenn wir

die Bestimmungen von zwei anderen Bestandtheilen benutzen. So finden wir neben den 6,2027 Gr. NK nach der Elektrolyse 13,2969 Gr. J, während vor derselben 15,5764 Gr. J damit zugleich vorkommen. Die Differenz von 2,2795 Gr. = 2 · 1,1393 Gr. J stellt die zwei Aequivalente Jod dar, welche zur Anode wandern, da dem reducirten Silber 0,9784 Gr. entspricht 1,1494 Gr. J.

Aus den Zusammensetzungen der beiden Lösungen, ergeben sich die Ueberführungen.

Vor der Elektrolyse enthielt die Lösung in

15,8994 Gr.:
8,6982 Gr. J
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
7,2012
1,3417 Gr. K
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
5,8595
1,9451 Gr. Cd
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
3,9144 Gr. Wasser.

Nach der Elektrolyse fanden sich an der Kathode

25,1138 Gr. mit:
13,2969 Gr. J
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
11,8169
2,4027 Gr. K
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
9,4142

Jodcadmium - Jod-

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthält H auf I Th. Salz	
I	9,5825	3,9054 J Ag 0,722 S K 0,6055 S Cd	2,297	0,6530
II	86,7438	1,9536 J Ag 0,421 N K 0,2670 Cd	58,72	0,3200

2,4808 Gr. Cd

6,9334

0,5069 Gr. Cd reducirt

6,4265 Gr. Wasser.

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse:

14,2833 Gr. J, 2,2027 Gr. K, 3,1935 Gr. Cd.

Die Wegführung des Jods beträgt daher

$$14,2833 - 33,2969 = 0,9864 \text{ Gr. od. } \frac{9864}{11494} = 0,858 = 2.0,429.$$

Die Wegführung des Cadmiums ist

$$3,1935 - 2,9877 = 0,2058 \text{ Gr. oder } \frac{2058}{5069} = 0,406.$$

Die Zuführung des Kaliums endlich

$$2,4027 - 2,2027 = 0,2000 \text{ Gr. oder } \frac{2000}{3548} = 0,564.$$

Die Zahlen werden besser stimmen, wenn man bei der Wiederholung des Versuches die Glocke enger nimmt und den großen Ueberschuss von unverändertem Salz vermeidet.

### §. 50.

Die verdünnteren Lösungen unseres Doppelsalzes ließen sich in dem Apparate Fig. 2 Taf. VI untersuchen, da in denselben das Salz, welches an der Cadmium-Anode aufgehäuft wird, hinreichend Wasser, um gelöst zu bleiben, findet.

#### Kalium (verdünnte Lösungen).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Einschl. d. Cd von d. Anode		Ueberführungen		
		Zuführung		Wegführung
wog	gab	J	Cd	K
11,5465	5,4446 J Ag	0,79	0,376	0,56
	0,504 S K			
	1,2722 S Cd			
mit Ausschluss des Cd von der Anode				
87,099	2,3476 J Ag	0,560	0	0,459
	0,2843 N K			
	Analyse des Cd mifslang			

In der Lösung I ist das Doppelsalz noch fast unzer-  
setzt, wie die berechneten Ueberführungsverhältnisse der  
drei Bestandtheile zeigen, welche sich denjenigen des vori-  
gen Paragraphen sehr nähern.

Bei II ist das Salz so gut wie vollständig in J Cd und  
J K zerlegt. Der Strom wird hauptsächlich von JK, dem  
bessern Leiter, fortgepflanzt. Der Cadmiumgehalt ist an  
der Anode beinahe unverändert geblieben.

Für die genauere Beurtheilung der Zahlen wäre die Kennt-  
niss der Ueberführungsverhältnisse des J Cd, so wie der  
Leitungsfähigkeiten nöthig. Die Zahlen sollen hier in Verbin-  
dung mit denjenigen des vorigen Paragraphen nur darlegen, wie  
ein Doppelsalz in concentrirter Lösung noch unverändert  
bestehen kann, mit der Zunahme des Wassers sich aber im-  
mer mehr in die beiden einfachen Salze zerlegt.

#### §. 51.

Die Verbindungen, welche zwei Sauerstoffsalze der Me-  
talle mit einander eingehen, erscheinen sämmtlich, soweit  
ich sie untersucht, in der wässerigen Lösung zersetzt. So-  
wohl Alaun, wie das schwefelsaure Magnesia-Kali ( $\text{SO}_3 \text{MgO}$   
 $+$   $\text{SO}_3 \text{KO}$ ), wie das entsprechende Salz des Zinkoxyds  
( $\text{SO}_3 \text{ZnO}$   $+$   $\text{SO}_3 \text{KO}$ ) ergaben Zahlen, welche denen der  
verdünnten Lösung J Cd  $+$  J K gleichen und hier füglich  
übergangen werden können. Es war dieses Resultat vor-  
herzusehen; denn Hr. Graham hat in seinen Diffusions-  
versuchen gezeigt, dafs die beiden Salze, welche den Alaun  
constituiren, aus der Lösung desselben nicht in dem Ver-  
hältnisse diffundiren, in welchem sie darin vorhanden sind, und  
die HH. Favre und Silbermann <sup>1)</sup> fanden keine Entwick-

1) *Ann. de chim et de phys. Ser. III. Tom. 37, pag. 431.*

#### Aetherschwefelsaures Kali

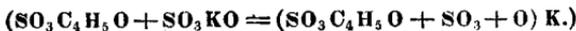
Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
wog	gab	enthielt H auf I Th. Salz	
4,9592	0,3487 S K 0,9468 S Ba	6,554	0,3150

lung von Wärme, als sie verdünnte Lösungen der einfachen Salze mischten.

Unzersetzt fand ich in der wässrigen Lösung die Verbindungen des schwefelsauren Aethyloxyds mit den schwefelsauren Metalloxyden, die sogenannten ätherschwefelsauren Salze. Herr Kolbe hat bereits durch Herrn Guthrie<sup>2)</sup> die Elektrolyse des ätherschwefelsauren Kalis in dem früher erwähnten Apparate mit der cylindrischen Thonzelle ausführen lassen. An der Kathode wurde blofs Wasserstoff frei und caustisches Kali trat daselbst auf. An der Anode von Platin zeigte sich eine stark saure Reaction, und Gas entwickelte sich, welches aus den Zersetzungsproducten des Aethyls und Sauerstoff bestand. Als eine amalgamirte Zinkplatte den positiven Pol abgab, wurde kein Gas frei, sondern »dieselbe überzog sich alsbald mit einem Häutchen von ätherschwefelsaurem Zinkoxyd, welches die Leitung des Stromes alhnählich hinderte«. Letztere Beobachtung ist dahin zu berichtigen, dafs sich ätherschwefelsaures Zinkoxyd, welches bekanntlich leichtlöslich in Wasser ist, erzeugte, bald aber durch das in der Thonzelle entstehende caustische Kali zersetzt wurde. Das unlösliche Häutchen, welches die Zinkplatte bedeckte und den Strom hemmte, war das gefällte Zinkoxydhydrat.

Zur Elektrolyse des ätherschwefelsauren Kali wurde von mir der Apparat §. 9 benutzt. Die Kathode von Platin war mit einer sehr verdünnten Lösung des Salzes umgeben. Die Cadmium-Anode verband sich mit dem austretenden Anion zu ätherschwefelsaures Cadmiumoxyd, ohne dafs die geringste Trübung erfolgte.

2) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 64.



Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	K	(SO <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O + SO <sub>3</sub> + O)
9,2353	0,4756 S K 1,9575 S Ba	0,698	0,302
			34 *

Die quantitative Analyse konnte blofs Schwefelsäure und Kali bestimmen. Die Lösung, welche die Anode umgeben hatte, wurde durch Schwefelwasserstoff vom Cadmium befreit und sodann in einer Platinschale eingedampft. Nachdem durch concentrirte Salpetersäure das Aethyloxyd zerstört war, wurde die Flüssigkeit in eine Flasche gebracht und gewogen. Ein bestimmter Theil diente dann zur Fällung der Schwefelsäure, und der Rest gab nach dem Abdampfen und Glühen das Kali als  $\ddot{S}\ddot{K}$ .

Nach den Zahlen der Tabelle enthält die Lösung um die Anode nach der Elektrolyse 0,25744 Gr. KO und 0,67211 Gr.  $SO_3$ . In der unveränderten Lösung sind neben jenem Gewichte KO blofs 0,44343 Gr.  $SO_3$ . Daher zeigt sich ein Ueberschufs an  $SO_3$  im Betrage von 0,22868 Gr. = 2 · 0,11434 Gr. oder zwei Aequivalenten. Denn dem reducirten Silber 0,3150 Gr. entspricht 0,11656 Gr.  $SO_3$ . Das eine der beiden Aequivalente  $SO_3$  war mit Aethyloxyd, das andere mit Cadmiumoxyd verbunden.

Die Ueberführungen der beiden Ionen K und  $(SO_4 C_4 H_5 + SO_4)$  sind aber folgende:

Vor der Elektrolyse führte die Lösung in

4,9592 Gr.:
0,32506 Gr. $SO_3$
4,6341
0,18872 Gr. KO
4,4454
0,14794 Gr. $C_4 H_5 O$ (berechnet)
4,2975 Gr. Wasser.

#### Neutrales c phosphorsaures Natron

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von ClNa		
	wog	gab	enth. H auf I Th. Salz	wog	gab	Gewicht in A
I	10,3775	$0,254 \overset{\cdot\cdot}{P}2 \overset{\cdot\cdot}{Mg}$ $0,32405 \overset{\cdot\cdot\cdot}{S}Na$	30,98	7,750	0,6923 ClNa	10,454
II	6,6636	$0,2533 \overset{\cdot\cdot}{P}2 \overset{\cdot\cdot}{Mg}$ $0,3157 \overset{\cdot\cdot\cdot}{S}Na$	19,8	9,5782	0,9303 »	10,5071

Nach der Elektrolyse enthält dieselbe in

9,2353 Gr.:
0,67211 Gr. SO <sub>3</sub>
8,5632
0,25744 Gr. KO
8,3058
0,30962 Gr. (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O) (berechnet)
7,9962
0,02331 Gr. O (aequivalent mit Ag)
7,9728 Gr. Wasser.

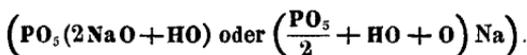
Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse 0,60305 Gr. SO<sub>3</sub>.

Demnach beträgt die Ueberführung der SO<sub>3</sub> : 0,67211 — 0,60305 = 0,06906, während 0,22868 ausgeschieden würden.

Die Zuführung des (SO<sub>3</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O + SO<sub>3</sub> + O) beträgt daher  $\frac{6906}{22868} = 0,302$  und die Wegführung des K: 0,698.

### §. 52.

Die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, in welchen nach der Graham'schen Theorie das Wasser ein oder zwei Atome Basis der dreibasischen Phosphorsäure bildet, verhalten sich bei der Elektrolyse wie die Doppelsalze, und finden daher hier eine passende Stelle.



Reduc. Ag	Lösungen in A u. B n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	Na	$\left(\frac{\text{PO}_5}{2} + \text{HO} + \text{O}\right)$
0,6398	21,9448	$\left. \begin{array}{l} 0,4557 \ddot{\text{P}} 2 \ddot{\text{Mg}} \\ 1,2858 \ddot{\text{S}} \text{Na} \end{array} \right\}$	0,475	0,525
0,4932	22,9391	$\left. \begin{array}{l} 0,5981 \ddot{\text{P}} 2 \ddot{\text{Mg}} \\ 1,6758 \ddot{\text{S}} \text{Na} \end{array} \right\}$	0,483	0,517

Zur Elektrolyse diente der Apparat Fig. I Taf. VI. Im Gläschen *A* mit der Anode von amalgamirtem Cadmium befand sich eine gewogene, specifisch schwerere Lösung von  $\text{ClNa}$  von bekannter Zusammensetzung, und für das Gefäß *E* mit der Kathode von Platin wurde die benutzte Lösung des phosphorsauren Natrons stark verdünnt.

Nach der Unterbrechung des Stromes und der Wägung der Gefäße *A* und *B* sammt Inhalt, entfernte ich das Cadmium aus der Flüssigkeit und bestimmte Phosphorsäure und Natron, wie in §. 41 angegeben.

In dem Versuche No. I wogen, nach den Zahlen der Tabelle, die Flüssigkeiten in *A* und *B* ohne das Cadmium, welches die Anode abgegeben, 21,9448 Gr. Ziehen wir hiervon das Gewicht der Kochsalzlösung in *A* ab und berücksichtigen ihren Natrongehalt, so bleiben 11,4908 Gr. Lösung mit 0,29149 Gr.  $\text{PO}_5$  und 0,06654 Gr.  $\text{Na}$ . Letzteres ist aber in der unveränderten Lösung verbunden mit 0,07641 Gr.  $\text{PO}_5$ . Daher bildet der Ueberschufs die ausgeschiedene Phosphorsäure: 0,215 Gr. Für das reducirte Silber 0,6398 Gr. beträgt aber das Aequivalent an Phosphorsäure: 0,42021 Gr. = 2 . 0,2101 Gr.

Ein halbes Aequivalent Phosphorsäure wurde daher neben einem Aequivalent Sauerstoff an der Anode, und ein ganzes Aequivalent Natrium an der Kathode ausgeschieden. Letzteres zerlegt hier das Wasser und erzeugt Wasserstoff und freies Natron.

Dasselbe Resultat liefert der Versuch II. Die Flüssigkeiten in *A* und *B* lassen nach Abzug der Kochsalzlösung und ihres Natrongehaltes 12,4320 Gr. mit 0,38257 Gr.  $\text{PO}_5$  und 0,19091 Gr.  $\text{Na}$ . Dieser Natronmenge entsprechen im benutzten Salze nach den Aequivalenten 0,21863 Gr.  $\text{PO}_5$  und nach der Analyse 0,2244 Gr.  $\text{PO}_5$ . Der Ueberschufs der Phosphorsäure beträgt im ersten Falle 0,16394 Gr., im zweiten 0,15817 Gr., während das Gewicht der Säure, welches dem reducirten Silber 0,4932 Gr. aequivalent ist, 0,32393 = 2 . 0,16196 Gr. ausmacht.

*Während der Elektrolyse spaltet sich daher nicht das Aequivalent basisches Wasser, welches die Graham'sche Theorie in dem Salze annimmt, sondern das Natriumoxyd unterliegt allein diesem Prozesse.*

Dieses interessante Resultat könnte leicht verführen, den Vorgang wie beim pyrophosphorsauren Natron zu deuten und die einfache Zersetzung des Salzes in Na und  $\left(\frac{PO_5}{2} + O\right)$  aufzustellen. Berzelius, welcher bekanntlich der Graham'schen Theorie nicht beitrug, sondern sämtliches Wasser des Salzes als Krystallwasser interpretirte, würde dadurch gerechtfertigt werden.

Allein der Vorgang gestattet noch eine andere Auffassung, welche ich für die richtigere halte. Hr. Guthrie<sup>1)</sup> hat in dem Laboratorium des Hrn. Kolbe das amyloxydphosphorsaure Kali dem Strome unterworfen und gefunden, dafs an der Kathode neben freiem Kali blofs Wasserstoff, an der Anode von Platin dagegen die Oxydationsproducte des Amyloxydes auftreten. Mit der Phosphorsäure wandert daher hier das Amyloxyd. In analoger Weise wird in unserem Falle das basische Wasseratom übergeführt. Das Salz läfst sich als Doppelsalz deuten  $\frac{PO_5}{3} HO + 2 \cdot \frac{PO_5}{3} Na O$  oder  $\frac{1}{2} \left(\frac{PO_5}{3} HO\right) + \frac{PO_5}{3} Na O$ , welches analog dem gelben Blutlaugensalze  $(Fe Cy + 2 Cy K$  oder  $\frac{Cy Fe}{2} + Cy K = \left(\frac{Cy Fe}{2} + Cy\right) K$ ) sich spaltet in  $\left(\frac{x}{2} \left(\frac{PO_5}{3} HO\right) + \frac{PO_5}{3} + O\right)$  und Na oder  $\left(\frac{PO_5}{2} + HO + O\right)$  und Na. Der Beweis für die Ueberführung des Wasseratoms läfst sich hier nicht direct, wie beim Amyloxyd, durch die Analyse führen, da Wasser auch das Lösungsmittel bildet. Indirect geht er aber aus dem Umstande hervor, dafs an der Berührungsfläche mit dem ClNa kein pyrophosphorsaures Natron entsteht, was man bei der ersten Deutung erwarten müßte.

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd 99, S. 66.

Die Berechnung der Ueberführungen, welche die Tabelle enthält, wurde in bekannter Weise unter der Annahme

§. 53. Saures phosphorsaures Kali

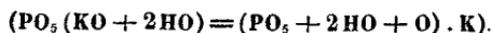
No.	Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von ClK		
	wog	gab	enth. H auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in A
I	11,2885	$\left. \begin{array}{l} 1,0864 \ddot{\text{P}} 2 \ddot{\text{Mg}} \\ 0,8177 \ddot{\text{S}} \ddot{\text{K}} \end{array} \right\}$	7,59	7,6615	1,2247 ClK	10,797
II	10,4752	$\left. \begin{array}{l} 0,7667 \ddot{\text{P}} 2 \ddot{\text{Mg}} \\ 0,576 \ddot{\text{S}} \ddot{\text{K}} \end{array} \right\}$	10,306	11,1743	1,3106 „	10,7167

Die Elektrolyse wurde in demselben Apparate Fig. 1 Taf. VI und nach demselben Verfahren, wie im vorigen Paragraphen, ausgeführt, nur war das Kochsalz im Gläschen A durch Chlorkalium ersetzt. Die Analyse war ebenfalls die nämliche. Da ich alle Regeln, welche in unseren Handbüchern der analytischen Chemie für die Bestimmung der Phosphorsäure als  $\text{PO}_5$ ,  $2\text{MgO}$  angegeben sind, sorgfältig beachtet und das Salz mehrmals umkrystallisirt hatte, so muß ich die nicht unbeträchtliche Abweichung meiner Zahlen von denjenigen, welche die Formel verlangt, auf Rechnung der analytischen Methode setzen, und glaube, daß der Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak hier viel Kali enthält. Vor der Elektrolyse gab nämlich die Lösung I 0,69492 Gr.  $\text{PO}_5$  statt 0,6658 Gr., wenn für das gefundene Kali der Betrag eines Aequivalentes  $\text{PO}_5$  berechnet wird; und ähnlich wurden in der Lösung II 0,49042 Gr.  $\text{PO}_5$  statt 0,469 Gr. erhalten.

In dem ersten Versuche fanden sich nach der Elektrolyse in A und B, wenn von dem Cadmium, welches die Anode verloren, abgesehen wird, 25,0911 Gr. Flüssigkeiten, welche nach Abzug der Lösung von ClK und ihres Kaligehaltes ergeben:

14,2941 Gr. mit 1,06385 Gr.  $\text{PO}_5$  und 0,25494 Gr. KO.

ausgeführt, daß ein Atom HO mit dem halben Atom  $\text{PO}_5$  zur Anode wanderte.



Reduc. Ag	Lösungen in A u. B n. d. El. mit Ausschluß des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	K	$(\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O})$
0,995	25,0911	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6632 \ddot{\text{P}} \ 2 \ddot{\text{M}}\text{g} \\ 2,4857 \ddot{\text{S}} \ \text{K} \end{array} \right.$	0,723	0,277
0,6594	24,4785	$\left\{ \begin{array}{l} 1,1871 \ddot{\text{P}} \ 2 \ddot{\text{M}}\text{g} \\ 1,8533 \ddot{\text{S}} \ \text{K} \end{array} \right.$	0,734	0,266

In der unveränderten Lösung ist diese Quantität KO verbunden mit 0,40032 Gr.  $\text{PO}_5$ , so daß ein Ueberschuß an  $\text{PO}_5$  im Betrage von 0,66353 Gr. sich herausstellt. Dem reducirten Silber ist aber aequivalent 0,6535 Gr.  $\text{PO}_5$ . Ein volles Aequivalent  $\text{PO}_5$  wird daher neben O in unserem Salze an der Anode frei, und ein ganzes Aequivalent K erscheint an der Kathode und erzeugt daselbst durch Wasserzersetzung H und KO. *Das basische Wasser erleidet keine Spaltung.*

Das nämliche Resultat liefert der Versuch II. Nach der Elektrolyse finden sich auf Seite der Anode 0,75933 Gr.  $\text{PO}_5$  neben 0,20896 Gr. KO. Letztern entsprechen in der unveränderten Lösung 0,32868 Gr.  $\text{PO}_5$ . Der Ueberschuß an  $\text{PO}_5$  beträgt daher 0,43065 Gr., während dem reducirten Silber aequivalent ist 0,43309 Gr.

Wie im vorigen Paragraphen könnte man nach diesen Ergebnissen sich veranlaßt sehen, das sämtliche Wasser des Salzes als Krystallwasser zu deuten und die einfache Spaltung in K und  $(\text{PO}_5 + \text{O})$  anzunehmen. Die Gründe, welche mich vorher gegen diese Auffassung bestimmten, gelten auch hier und machen es wahrscheinlich, daß die beiden Atome basisches Wasser an der Bewegung des  $(\text{PO}_5 + \text{O})$  zur Anode theilnehmen. Unsere Verbindung läßt

sich wieder als Doppelsalz interpretiren, von der Formel  $2 \left( \frac{\text{PO}_5}{3} \text{HO} \right) + \frac{\text{PO}_5}{3} \text{KO}$ , welches sich bei der Elektrolyse zerlegt in: K und  $\left\{ 2 \left( \frac{\text{PO}_5}{3} \text{HO} \right) + \frac{\text{PO}_5}{3} + \text{O} \right\}$  oder K und

§. 54. Saures phosphorsaures Natron

Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von ClNa		
wog	gab	enthielt H auf 1 Th Salz	wog	gab	Gewicht in A
9,2732	$\left. \begin{array}{l} 1,2845 \text{ P } 2\text{Mg} \\ 0,8078 \text{ S } \text{Na} \end{array} \right\}$	5,707	9,7177	1,9385 Cl Na	11,3286

Apparat und Verfahren stimmen vollständig mit denen, welche in den beiden vorhergehenden Paragraphen beschrieben sind, überein. Die Flüssigkeiten in A und B ergeben, nachdem die Gewichte der Kochsalzlösung und ihres Natrongehaltes abgezogen sind, 14,8091 Gr. Lösung mit 1,5018 Gr.  $\text{PO}_5$  und 0,41435 Gr.  $\text{NaO}$ . Mit dieser Natronmenge ist in der unveränderten Lösung blofs ein Aequivalent  $\text{PO}_5$  oder 0,9190 Gr., und wenn die für ihre Zusammensetzung gefundenen Zahlen zu Grunde gelegt werden, 0,9652 Gr.  $\text{PO}_5$  vereinigt. Der Ueberschufs, welcher die ausgeschiedene Phosphorsäure darstellt, beträgt im ersten Falle 0,5528 Gr., im zweiten 0,5366 Gr. Dem reducirten Silber 0,867 Gr. des Voltameters ist aequivalent 0,5694 Gr.  $\text{PO}_5$ . Die Differenz zwischen den beiden letzten Zahlen ist nicht durch die Analyse bedingt, welche, wie oben bemerkt, die Phosphorsäure nicht zu niedrig, sondern zu hoch findet. Ich suche die Ursache in der Beschaffenheit des Salzes. Es war auf gewöhnliche Weise dargestellt, indem man freie Phosphorsäure zur Lösung von neutralem phosphorsauerm Natron so lange zusetzte, als noch eine Lösung von Chlorbarium getrübt wurde. Diese Flüssigkeit wurde stark eingedampft und unter eine Glocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht. Nach längerer Zeit schied sich unser

( $\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}$ ). In diesem Sinne sind die Ueberführungen der Tabelle berechnet und die niedrige Zahl für das so complicirte Anion ist ganz in Einklang mit den Ergebnissen ähnlicher Verbindungen.

( $\text{PO}_5(\text{NaO} + 2\text{HO})$  oder ( $\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}$ ) Na).

Reduc. Ag	Lösungen in A u. B n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	Na	( $\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}$ )
0,8670	26,1377	$\left. \begin{array}{l} 2,3478 \text{ P } 2 \text{ Mg} \\ 3,6917 \text{ S Na} \end{array} \right\}$	0,617	0,383

Salz aus, das nochmals umkrystallisirt wurde. Da dasselbe jedoch so außerordentlich leicht löslich ist, so gelingt durch diese Operation hier die Reinigung weit weniger, als es sonst der Fall ist.

Das Resultat unserer Elektrolyse ist identisch mit demjenigen, welches das entsprechende Kalisalz ergeben hat. Die elektrische Spaltung trifft nicht die beiden basischen Wasseratome, sondern blofs das Natron. Ich betrachte aus denselben Gründen, die dort entwickelt sind, die Verbindung als Doppelsalz von  $2\left(\frac{\text{PO}_5}{3}\text{HO}\right) + \frac{\text{PO}_5}{3}\text{NaO}$ , welches vom Strome in Na und  $2\frac{\text{PO}_5}{3}\text{HO} + \frac{\text{PO}_5}{3} + \text{O}$  oder in Na und ( $\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}$ ) gespalten wird, und zweifle keinen Augenblick, dafs die biätherphosphorsauren Salze, in welchen die beiden basischen Atome Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten sind, dieselbe Zersetzung erleiden, und dafs die beiden Atome Aethyloxyd mit dem Äquivalente  $\text{PO}_5$  und O zur Anode wandern.

Die Doppelverbindungen der anderen Sauerstoffsalze mit den Hydraten ihrer Säure, welche gewöhnlich sehr unrichtig als saure Salze bezeichnet werden, zeigten sich in der Lösung sämmtlich, soweit ich sie untersucht, zerzetzt. Nach den HH. Favre und Silbermann<sup>1)</sup> findet auch keine

1) *Ann de chim. et de phys. Ser. III, T. 37, pag. 426.*

Entwicklung von Wärme statt, wenn verdünnte Lösungen der neutralen Salze und der Säurehydrate mit einander gemengt werden.

§. 55.

Die Spaltung, welche die Doppelsalze durch den Strom erleiden, ist in mehrfacher Hinsicht merkwürdig. Einmal sehen wir hier zuerst die eigentlichen Metalle, welche bis jetzt immer zum negativen Pole wanderten und daher in der herrschenden Elektrizitätslehre als die elektropositiven Elemente gelten, zum positiven Pole sich bewegen. Sodann verdient der Umstand Beachtung, daß gerade diejenigen Bestandtheile durch die Elektrolyse getrennt werden, welche, wie die Alkalimetalle, nach der heutigen Verwandtschaftslehre durch die stärkste Kraft gebunden sind, während die schwächsten Verbindungen, die der edlen Metalle, daneben unzersetzt bleiben. Selbst dann, wenn Salze, wie Jodcadmium, im freien Zustande entschieden als Elektrolyte auftreten, also vom Strome zersetzt werden können, bleiben sie hier in Verbindung mit dem Alkalisalz unverändert.

Das Verhalten der Doppelsalze liefert auch unmittelbar die Erklärung, weshalb bei der Elektrolyse der Alkalisalze das schwere Metall, welches von mir stets als positiver Pol benutzt und vom ausscheidenden Anion gelöst wurde, in den concentrirten Lösungen um die Anode bleibt und nicht in die Schichten gelangt, welche in geringer Höhe über derselben sich befinden. Der Strom führt nämlich dasselbe nicht zur Kathode, sondern treibt es der Anode wieder zu, wenn die Diffusion dasselbe davon entfernt. Bei keinem anderen Verfahren können wir daher die Trennungsstelle so nahe der Anode legen, ohne eine Veränderung ihrer Zusammensetzung zu befürchten, und deshalb auf keinem anderen Wege so genaue Bestimmungen der Ueberführungen erhalten.

Es wird von Interesse seyn, die elektrische Spaltung der Doppelsalze bei einer größeren Zahl, als die vorhergehenden Paragraphen enthalten, zu constatiren. Für manche Verbindungen, welche durch das Wasser zersetzt werden,

lassen sich ohne Zweifel andere Lösungsmittel, wie die verschiedenen Alkohole und Aether finden, welche dieselben unverändert aufnehmen. Auch können einzelne in den flüssigen Zustand versetzt und dadurch dem elektrischen Strome zugänglich gemacht werden.

Dafs in letzterem Falle die Zersetzung in analoger Weise, wie oben in der wässerigen Lösung eintritt, läfst sich aus einer Arbeit von Deville nachweisen. Bekanntlich hat dieser Chemiker zu gleicher Zeit wie Hr. Bunsen aus dem schon bei  $185^{\circ}$  C. flüssigen Doppelsalze ( $\text{Cl}_3 \text{Al}_2 + \text{ClNa}$ ) durch die Elektrolyse Aluminiummetall gewonnen. Das Salz wurde in einem Tiegel, welcher einen porösen Thoncylinder enthielt, geschmolzen. Innerhalb des letzteren befand sich die Anode von Kohle, aufserhalb war ein Platinblech als Kathode aufgestellt. Deville <sup>1)</sup> beschreibt den Vorgang, der sich hier bei dem Durchleiten des Stromes einstellt, also:

*»L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine; le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux: des fumées se produisent, et on les détruit en introduisant de temps en temps du sel marin sec et pulvérisé dans le vase poreux. Ce sel se transporte pendant l'opération au pôle négative en même temps que l'aluminium.«*

Offenbar zerfällt das Doppelsalz in Natrium, welches am negativen Pole Aluminium reducirt und Kochsalz auf dem Bleche erzeugt, und in Aluminiumchlorid und Chlor, welche am positiven Pole frei werden. Das Aluminiummetall ist daher ein secundäres Product und in derselben Weise, wie beim Wöhler'schen Verfahren, dargestellt.

Die Zahl der Doppelsalze, welche wir dem Strome unterwerfen können, wird stets eine verhältnismäfsig kleine bleiben, da die meisten ohne Zersetzung sich weder lösen, noch schmelzen lassen. Um den Uebergang zu den Ergebnissen und Schlüssen der nächsten Paragraphen noch mehr zu vermitteln, hätte ich gerne solche Doppelsalze für die

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. 43, p. 29.*

Elektrolyse benutzt, deren beide Metalle in dem chemischen Charakter sich möglichst nahe stehen, und richtete deshalb meine Aufmerksamkeit auf diejenigen, welche zwischen den Verbindungen des Kaliums und Natriums bekannt sind. Allein die Diffusionsverhältnisse, welche Hr. Graham für dieselben ermittelte, die Erfahrungen, welche die HH. Favre und Silbermann in ihren Arbeiten über die Wärmeentwicklung machten, so wie die Resultate, welche die Lösung von weinsaurem Kalinatron Hrn. Pasteur ergab, zeigen, wie sie in der wässerigen Lösung nicht fortbestehen, und ließen daher kein lohnendes Ergebnifs erwarten. Da Silber von vielen Chemikern den Alkalimetallen, insbesondere dem Natrium nahe gestellt wird, so kann Cyansilber-Cyannatrium, welches sich ohne Zweifel wie das unter-

J o d c a d -

No.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz
I			7,4795	3,3935 JAg	1,8313
II	1,2551	11° C.	12,1063	3,8372 JAg 1,0492 CdO	3,04
III	1,1854	11,8	10,6284	2,5873 JAg	4,277
IV	1,0456	11,2	11,2268	0,754 »	18,12
V			112,461	2,0462 »	69,60
VI	1,005	10	117,6955	0,9013 »	166,74

Sämmtliche Elektrolysen, welche von jetzt an vorkommen, wurden in dem Apparat Fig. 2, Taf. VI, vorgenommen; die Lösung um die Anode diente stets zur Analyse.

Bei den Versuchen mit Jodcadmium brauchte blofs der Jodgehalt als JAg ermittelt zu werden, da die Lösung immer neutral nach der Elektrolyse ist. Die Anode von amalgamirtem Cadmium erfährt einen Verlust, die Kathode einen Gewinn an Cd, welche stets dem im Voltameter reducirten Silber aequivalent sind.

suchte Kalisalz bei der Elektrolyse spaltet, als eine solche Verbindung angesehen werden. Ich habe sehr bedauert, daß für die Cyanverbindungen der schweren Metalle ein nichtleitendes Lösungsmittel fehlt, und dieselben deshalb dem Strome nicht zugänglich gemacht werden können.

## §. 56.

Durch das Studium der Doppelsalze sind wir vorbereitet, um die auffallenden Ergebnisse, welche die Haloidsalze des Cadmiums und Zinks bei der Elektrolyse liefern, richtig zu deuten.

Sehr früh lag mir ein Theil der unten folgenden Ueberführungsverhältnisse vor und zwang mich, diesen Arbeiten die Ausdehnung zu geben, welche sie gegenwärtig angenommen haben.

m i u m (J Cd).

Reduc. Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschl. d. Cd v. d. Anode		Ueberführungen	
	wog	gab	Cd	J
0,3464	18,3848	9,036 J Ag	-0,258	1,258
0,6712	16,7452	6,722 »	-0,192	1,192
		1,4421 Cd O		
0,6694	16,0397	5,3443 J Ag	-0,148	1,14
0,3868	13,8024	1,6833 »	0,069	0,931
0,2235	222,0708	4,3502 »	0,358	0,642
0,3281	220,3695	2,1236 »	0,387	0,613

Nur bei der Lösung II machte ich eine Ausnahme und bestimmte auch den Gehalt an Cadmium, um jedem Zweifel zuvorzukommen. Nachdem der Ueberschuß des zur Fällung zugesetzten Silbers durch Jodwasserstoff entfernt war, wurde das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht und das bleibende Cd gewogen.

Ich will, um jedes Mißverständniß der Zahlen in der Tabelle zu verhindern, die Berechnung der Ueberführung für diese Lösung durchführen.

Vor der Elektrolyse fanden sich in

$$\begin{array}{r}
 12,1063 \text{ Gr. :} \\
 \underline{2,0736 \text{ Gr. J}} \\
 10,0327 \\
 0,9180 \text{ Gr. Cd.} \\
 \underline{9,1147 \text{ Gr. Wasser.}}
 \end{array}$$

Dem erhaltenen JAg entspricht als ein Aequivalent Cadmium, wenn  $\text{Cd} = 56$  ist, 0,9135 Gr. Cd.

Der Strom reducirte 0,6712 Gr. Ag, welches mit 0,78917 Gr. J und 0,34771 Gr. Cd aequivalent ist. Auf dem Silberkegel, der als Kathode diente, fand sich 0,3498 Gr. Cd niedergeschlagen und die Anode von amalgamirtem Cadmium hatte eingebüßt 0,3486 Gr.

Der Strom mußte unterbrochen werden, weil die Lösung an der Anode so concentrirt worden war, daß auf letzterer das Salz sich absetzte.

Die Lösung um die Anode enthielt nach der Elektrolyse in:

$$\begin{array}{r}
 17,0938 \text{ Gr.} \\
 \underline{3,6325 \text{ Gr. J}} \\
 13,4613 \\
 1,6104 \text{ Gr. Cd.} \\
 \underline{11,8509 \text{ Gr. Wasser.}}
 \end{array}$$

Dem Jod entspricht 1,6005 Gr. Cd nach den Aequivalenten. In den 1,6104 Gr. Cd sind die 0,3486 Gr. Cd einbegriffen, welche die Anode verlor und welche abzuziehen sind. Es bleiben 1,2618 Gr. Cd.

Die 11,8509 Gr. Wasser führten vor der Elektrolyse 2,69606 Gr. J und 1,19364 Gr. Cd.

*Es stellt sich daher für beide Bestandtheile eine Vermehrung heraus.*

Die Zuführung des Jods beträgt 0,93644 Gr. oder

$$\frac{93644}{78917} = 1,187$$

und die Zuführung des Cd ist 0,06816 Gr. oder

$$\frac{6816}{34771} = 0,196.$$

Die beiden Ueberführungszahlen haben zur Differenz die Einheit, wenn die Analyse ohne Fehler ausgeführt wird.

Die Zahlen, welche die concentrirteren Lösungen des Jodcadmiums Nr. I, II, III liefern, weichen von den bisjetzt erhaltenen wesentlich ab. Wir finden hier *von beiden Bestandtheilen* an der Anode nach der Elektrolyse eine Vermehrung, welche, da die mittlern Schichten ihre Zusammensetzung bewahrten, an der Kathode eine gleich große Verminderung bedingt.

Wollten wir dieses Ergebniss, wie früher deuten, so hätten sich beide Ionen, Jod wie Cadmium, zur Anode in der Weise bewegt, daß ersteres eine größere Strecke, als den Abstand zweier Salzmoleküle, jedesmal zurücklegt und erst dann das Metall einholt, das in der nämlichen Richtung nur weit langsamer wandert. In der Lösung I z. B. würde sich Jod bei der jedesmaligen Trennung und Wiedervereinigung ungefähr um  $1\frac{1}{4}$ , Cadmium um  $\frac{1}{4}$  des Abstandes zweier Salzmoleküle der Anode nähern.

Offenbar ist diese Deutung zurückzuweisen und eine andere aufzusuchen.

In dem Doppelsalze (JCd + JK) bewegte sich das Cadmium mit dem gesammten Jod zur Anode; in den verdünnten Lösungen des Jodcadmium zeigt das Cadmium das gewöhnliche Verhalten der Metalle und wandert zur Kathode, indem es etwa  $\frac{2}{3}$ , und Jod  $\frac{1}{3}$  des Abstandes zweier Salzmoleküle zurücklegt.

Ein großer Theil der Chemiker nimmt gegenwärtig in vielen elementaren und zusammengesetzten Gasen die Atome zu zwei und zwei vereinigt an, mit anderen Worten: er statuirt, was der älteren Schule als eine Absurdität erscheint, chemische Verbindungen zwischen gleichartigen Stoffen. Jedem, der sich genauer mit den Verhältnissen der Lösungen beschäftigt, drängen sich die Analogien, welche zwischen den aufgelösten und gasförmigen Körpern bestehen, unwillkürlich auf.

Obige Resultate zwingen mich, in den concentrirten Lösungen Doppelsalze anzunehmen, welche aus zwei Aequi-

valenten  $\text{J Cd}$  bestehen und sich gegen den Strom wie die aus zwei verschiedenen Metallen constituirten verhalten. Sie spalten sich während der Elektrolyse in  $(\text{J Cd} + \text{J})$  und  $\text{Cd}$ . Zur Hälfte wandert das Cadmium zur Kathode und ist im Sinne der herrschenden Elektrizitäts-Theorie elektropositiv, zur anderen Hälfte geht es mit dem gesammten Jod zur Anode. Stehen hierbei die zurückgelegten Wege z. B. in dem Verhältniß von 2 zu 3, so ergeben sich annähernd die Ueberführungen der Lösung II: Auf ein Aequivalent Jod, welches an der Anode frei wird, beträgt die Zuführung desselben 2.  $\frac{2}{3}$  oder 1, 2, und an demselben Pole findet sich eine Vermehrung des Cadmiums im Betrage von  $\frac{2}{3} - \frac{2}{3}$  oder 0,2 derjenigen Quantität, welche, mit J aequivalent, an der Kathode frei wird.

Die bedeutende Abhängigkeit der Ueberführungszahlen von der Concentration der Lösung erklärt sich in derselben Weise, wie bei dem Doppelsalze  $(\text{J Cd} + \text{JK})$ . Mit der Zunahme des Wassers zerfallen die Doppelatome in immer wachsender Zahl in die einfachen, der Strom wird daher immer mehr von den einfachen geleitet, welche bei starken Verdünnungen allein vorhanden sind.

Nur durch diese Deutung vermag ich den Thatsachen gerecht zu werden, und stehe nicht an, dieselbe auf das Verhalten sämmtlicher Salze, welche zur Magnesiagruppe gehö-

## §. 57. Chlorcad-

No.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz
I	1,5704	10,6°	15,8744	10,9635 Cl Ag	1,2724
II	1,5681	9,8	10,0081	6,9217 "	1,2692
III	1,5657	6,8	12,9366	8,8857 "	1,2848
IV	1,3899	7	12,0854	6,3578 "	1,9832
V	1,2891	9,6	8,4623	3,5322 "	2,7588
VI	1,2415	9,5	11,0054	3,9658 "	3,3553
VII			10,598	2,460 "	5,7611
VIII	1,009	7,8	117,1072	1,8432 "	98,708
IX	1,0045	10,5	117,6805	0,9578 "	191,82

ren, zu übertragen. Die schon früher für einen Theil derselben angegebenen Ueberführungen sind ebenfalls in hohem Grade von der Concentration abhängig und würden, wenn noch concentrirtere Lösungen in hinreichender Ausdehnung untersucht werden könnten, für das Anion ebenfalls die Einheit übersteigen. Auch die Lösungen von  $\text{ClFe}$ ,  $\text{ClAl}$  und  $\text{Cl}(\ddot{\text{U}})$  dürften Doppelatome enthalten. Die Kalium- und Ammoniumsalze lieferten Ueberführungszahlen, welche fast unabhängig von der Wassermenge bleiben, so daß diese Salze selbst in den concentrirtesten Lösungen nicht zu Doppelverbindungen zusammentreten. Für die Natrium- und Baryumverbindungen werden die gefundenen Zahlen bereits denjenigen der Magnesiagruppe ähnlicher. Ich bin jedoch weit entfernt, mit dieser Auffassung die kleinen Unterschiede in den Ueberführungen erklären zu wollen, da sehr verschiedene andere Ursachen die Abänderungen, die mit der Zunahme des Lösungsmittels eintreten, bedingen können.

Ich hoffe durch die Widerstandsbestimmungen weitere Aufschlüsse über unsere Verhältnisse zu gewinnen. Durch diese zweite Art, wie sich die Ueberführungszahlen deuten lassen, bleibt es zunächst in vielen Fällen unentschieden, welcher Antheil auf Rechnung der verschiedenen Geschwindigkeit kommt, und wie weit sie von der Gruppierung zu complexen Atomen abhängen.

m i u m ( $\text{ClCa}$ ).

Reduc. Ag	Lösung um die Anode n. d. El mit Ausschluß d. Cd v. d. Anode		Ueberführungen	
	wog	gab	Cd	Cl
0,7978	20,0109	14,7076 $\text{ClAg}$	—0,015	1,015
0,7688	15,4307	11,5273 »	—0,016	1,016
0,9608	15,6969	11,851 »	—0,014	1,014
1,7345	14,311	9,3383 »	0,127	0,873
1,1206	16,5406	7,9993 »	0,221	0,779
0,5492	12,5705	5,0661 »	0,228	0,772
1,0176	11,6584	3,6852 »	0,256	0,744
0,5856	219,6395	4,020 »	0,275	0,725
0,5338	221,8707	2,3078 »	0,292	0,708

Die Lösung III ward in dem Apparat §. 9 dem Strome unterworfen, während die Kathode von Salzsäure umgeben war. Für die übrigen Lösungen diente die Vorrichtung Fig. 2, Taf. VI.

Erst bei sehr hohen Concentrationen werden bei unserem Salze die Ueberführungen für Chlor gröfser als die Einheit; sie vermindern sich aufserordentlich rasch mit der Zunahme des Wassers. Ich würde diese concentrirten Flüssigkeiten

§. 58. J o d -

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz	
I	11,4604	10,1418 J Ag	0,6643	2,0251
II	11,205	4,7736 »	2,457	2,1254
III	115,896	1,4988 »	112,866	0,4152

Bei der Lösung I fanden sich um den Silberkegel 0,6172 Gr. Zn; keine Spur Wasserstoff tritt in den neutralen Zinksalzen auf. Die Anode von amalg. Zn verlor 0,6194 Gr., während dem reducirten Silber 0,6107 Gr. Zn aequivalent sind. Dafs die gefundenen Gewichte Zn etwas gröfser sind, rührt von der oberflächlichen Oxydation des unedelen Metalles her.

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz	
I	9,9944	5,5847 Cl Ag	2,7736	1,7966
II	118,652	1,0698 »	332,87	0,4322

In Nr. I wog das Zink, welches am Silberkegel reducirt war, 0,5443 Gr. und der Verlust der Anode von amalg-

nie benutzt haben, wenn ich nicht, durch Jodcadmium aufmerksam gemacht, unsere Verhältnisse hier absichtlich aufgesucht hätte. Es fällt mir nicht ein, eine Erklärung der Zahlen im Einzelnen zu wagen, und ich begnüge mich hervorzuheben, daß J Cd wasserfrei aus der Lösung krystallisiert, Cl Cd dagegen zwei Atome Krystallwasser bindet.

Ich zweifle nicht, daß die wässrige Lösung von Bromcadmium ähnliche Zahlen ergeben wird.

## z i n k (J Zn).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluß des Zn von d. Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	J
23,1263	23,0408 J Ag	- 0,157	1,157
15,898	9,4364 »	0,273	0,727
220,8485	3,4625 »	0,325	0,675

Bei II betrug der Gewinn der Kathode 0,6597 Gr. Zn, der Verlust der Anode aber 0,638 Gr. Zn, während dem reducirten Ag entsprechen 0,610 Gr. Zn. Bei der sehr verdünnten Lösung III entwickelte sich ebenfalls keine Spur Wasserstoff, doch war das reducirte Zink nicht mehr wägbare, weil es nicht mehr cohärent sich ausschied, sondern eine große Oberfläche annimmt und stark oxydirt wird.

## z i n k (Cl Zn).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluß des Zn von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	Cl
15,9344	11,1014 Cl Ag	- 0,08	1,08
218,975	2,3756	0,300	0,700

mirtem Zink betrug 0,5435 Gr., während dem im Voltameter reducirten Silber entsprechen 0,5418 Gr. Zn.

Die Zinksalze, welche den Verbindungen des Cadmiums im chemischen Charakter so nahe stehen, zeigen daher in der wässrigen Lösung ähnliche Ueberführungen, obgleich ihr Verhalten zum Wasser selbst wesentlich abweicht. Jodzink und Chlorzink sind ja bekanntlich äußerst zerfließliche Salze.

## J o d c a d m i u m

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enth. Alkohol auf 1 Theil Salz	
I	5,8019	3,5367 J Ag	1,107	0,2252
II	11,0712	5,9394 »	1,394	0,3328
III	4,880	2,3257 »	1,695	0,3959
IV	16,609	6,6888 »	2,190	0,3682
V	22,3308	8,2752 »	2,466	0,3233
Va	14,1599	5,2481 »	2,466	0,3247
VI	10,5435	1,4446 »	8,375	0,3083
VII	22,6506	0,7611 »	37,229	0,1389

Die Ueberführungen sind in allen untersuchten Lösungen für beide Bestandtheile zur Anode gerichtet und sehr beträchtlich. Die Cadmium-Anode belegte sich daher in den concentrirtesten Lösungen bald mit festem Salz. Ich mußte den Strom alsdann unterbrechen und mich hier mit verhältnismäßig kleinen Quantitäten von zersetztem Salze begnügen. Ich brauche wohl kaum zu bemerken, daß die Lösung neutral bei der Elektrolyse bleibt, und der Verlust, den die Anode von amalgamirten Cadmium erleidet, dem reducirten Silber aequivalent ist.

Die alkoholischen Lösungen leiten den Strom bedeutend schlechter, wie die wässrigen. Für die benutzten verdünnten Lösungen mußte die Kette von 10 kleinen Grove'schen Bechern 1 bis 2 Tage wirksam bleiben, um die obigen Zersetzungen zu liefern.

## §. 60.

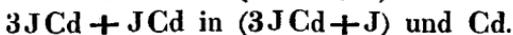
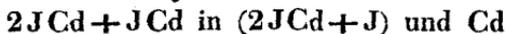
Die Haloïdsalze unserer beiden Metalle sind mit Ausnahme des Chlorcadmiuns in *Alcohol absolutus* leichtlöslich.

Ich habe daher nicht unterlassen, diese Lösungen dem elektrischen Strome zu unterwerfen, und den Apparat Fig. 2, Taf. VI benutzt, nachdem er mit einem luftdicht schließenden Messingdeckel, dessen Einrichtung unmittelbar aus der Zeichnung hervorgeht, versehen worden war.

(in Alkohol absolutus gelöst).

Lösung um die Anode n d. El. mit Ausschluss des Cd von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Cd	J
15,6432	10,1469 J Ag	— 1,102	2,102
14,9238	8,9425 »	— 1,001	2,001
14,2713	7,9334 »	— 0,909	1,909
25,0165	11,168 »	— 0,848	1,848
32,4419	12,9992 »	— 0,827	1,827
32,9608	13,1932 »	— 0,819	1,819
10,8099	2,4332 »	— 0,552	1,552
29,2835	1,3744 »	— 0,318	1,318

Um die Zahlenverhältnisse der Tabelle zu begreifen, haben wir in den concentrirten alkoholischen Lösungen *Complexe von mehr als zwei Atomen J Cd* zu statuiren, *wenigstens drei derselben zu einem Molecüle vereinigt* uns vorzustellen. Dieselben werden gespalten analog dem doppelt chromsauren Kali oder den Doppelsalzen, welche mehre Atome Quecksilberchlorid mit einem Atome Chlorkalium bilden. Wie  $2\text{CrO}_3 + \text{KO}$  sich zerlegt in  $(2\text{CrO}_3 + \text{O})$  und K, wie  $2\text{HgCl} + \text{ClK}$  und  $4\text{HgCl} + \text{ClK}$  sich spalten in  $(2\text{HgCl} + \text{Cl})$  und K sowie  $(4\text{HgCl} + \text{Cl})$  und K, so zersetzt oben die Elektrolyse:



Mit der Zunahme des Alkohols zerfallen diese Complexe immer mehr und gehen in einfachere über.

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthielt Alkohol auf 1 Th. Salz	
I	11,2583	10,9106 J Ag	0,5197	0,7200
II	8,3643	7,2159 »	0,7072	0,9092
III	9,7693	5,6792 »	1,5335	0,7692
IIIa	9,8044	5,6982 »	1,5341	0,6159
IV	7,7953	1,9350 »	4,9334	0,1550
V	16,686	1,4334 »	16,144	0,1801

Die Lösung I war so concentrirt, dafs am Schlusse der Elektrolyse die Anode mit festem Salz sich bedeckt hatte, und etwas Jod unverbunden blieb. Der Verlust der Anode

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthielt Alkohol auf 1 Th. Salz	
I	7,7548	5,9776 Cl Ag	1,7355	0,9382
II	5,7719	1,5628 »	6,788	0,5425

Die Anode von amalgamirtem Zink verlor bei I 0,2886 Gr., und bei II 0,1708 Gr., während dem reducirten Silber als Aequivalente Zn bezüglich entsprachen 0,28294 Gr. und 0,1636 Gr. Jodzink und Chlorzink sind für die Versuche, welche uns beschäftigen, sehr unangenehme Stoffe, da ihre Entwässerung so große Schwierigkeiten bietet. Ich erhitzte die Salze in einer Retorte, aus welcher Luft und Wasserdampf durch die Luftpumpe fortwährend entfernt wurden. Erst beim Schmelzen, was oberhalb 350° C. erfolgt, wurden sie wasserfrei und begannen unter diesen Umständen sich zu verflüchtigen. Es ist unmöglich, die Zersetzung eines kleinen Theiles und die Bildung von Zinkoxyd zu ver-

(in Alcohol absolutus gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluß des Zn von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	J
21,4978	22,2021 J Ag	— 1,161	2,161
18,6954	18,0105 »	— 1,008	2,008
14,582	10,345 »	— 0,711	1,711
14,6582	10,0106 »	— 0,705	1,705
10,5782	2,989 »	— 0,254	1,254
30,1499	2,8703 »	0,253	0,747

betrug 0,2168 Gr., während dem reducirten Silber 0,2171 Gr. Zn aequivalent sind.

Bei II verlor die Anode von amalg. Zn 0,2786 Gr., während dem Silber entsprachen 0,2742 Gr. Zn.

(in Alcohol absolutus gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluß des Zn von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	Cl
12,9579	11,7862 Cl Ag	— 0,998	1,998
9,9179	3,6954 »	— 0,538	1,538

hindern. Beim Lösen in *Alcohol absolutus* tritt eine beträchtliche Erwärmung ein, da sich, wie Graham gezeigt, Alkoholate bilden. Jodcadmium scheidet sich dagegen auch aus dem Alkohol aus, ohne von dem Lösungsmittel einen Theil zu binden.

Die alkoholischen Lösungen der Zinksalze sind trotz der starken Concentration sehr schlechte Leiter. Die Kette von 10 kleinen Grove'schen Bechern mußte 2 bis 3 Tage geschlossen bleiben, um obige Zersetzungen hervorzubringen.

## §. 63.

Jodcadmium habe ich noch in einer dritten Flüssigkeit gelöst und untersucht. Unser Salz wird nämlich von Amyl-

alkohol aufgenommen. Die Flüssigkeit leitet aber noch schlechter, wie die früheren, so dafs in 45 Stunden von

## J o d c a d m i u m

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
wog	gab	enthält Alkohol auf 1 Th J Cd	
5,1517	1,5836 J Ag	3,179	0,097

Die Anode von amalgamirtem Cadmium verlor 0,0539 Gr., während dem reducirten Silber aequivalent ist 0,0503 Gr.

Ich lege hier die höchste Ueberführung vor, welche meine Versuche ergeben haben. Trotz des äußerst schwachen Stromes konnte man deutlich die verdünnte Lösung am negativen Pol aufsteigen, die concentrirtere am positiven niedersinken sehen. An der Anode erschien bald festes Salz, welches sich jedoch nicht dicht anlegte. Der Zutritt der Lösung zur Oberfläche des Metalles wurde daher nicht verhindert, und der Strom konnte fort dauern.

## §. 64.

Bei den Bestimmungen, welche dem Leser jetzt vorliegen, bemühte ich mich, so viel als möglich, alle Arten von Verbindungen, die mir als Elektrolyte bekannt geworden sind, und von welchen ich mir Material verschaffen konnte, zu berücksichtigen.

Es sey gestattet, die erhaltenen Resultate zusammenzustellen und mit den schon von anderen Forschern, insbesondere von Faraday, ermittelten zu vereinigen, damit wir an dieser Stelle einen Ueberblick gewinnen.

Als Typen der Elektrolyte, um diesen beliebigen Ausdruck zu gebrauchen, können die sogenannten *basischen Oxyde* dienen, denen wir die Formel MO geben. Sind nämlich neben einem Aequivalente Sauerstoff nicht 1 Aequivalent Metall, sondern 2 oder  $\frac{2}{3}$  vorhanden, so betrachten wir dieses Multiplum mit Gerhardt als ein zweites Aequivalent des-

10 Grove'schen Elementen blofs 0,097 Gr. Ag reducirt wurden.

(in Amylalkohol gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El.  
mit Ausschluss des Cd von der Anode

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Cd	J
11,498	3,9189 J Ag	-1,3	2,3

selben Metalles und unterscheiden es durch kleine Buchstaben von dem gewöhnlichen, z. B.  $2\text{CuO} = \text{cuO}$ ,  $\frac{2}{3}\text{FeO} = \text{feO}$ .

Die *nichtbasischen* Oxyde sind keine Elektrolyte. Diese Bemerkung muß vorläufig genügen, in dem eine genauere Definition der beiden Classen erst durch die Zusammenstellung selbst gewonnen werden wird.

Die Ionen unserer Typen sind unmittelbar in der Formel gegeben und können durch andere Stoffe von elementarer, wie zusammengesetzter Natur ersetzt werden, ohne daß der elektrolytische Charakter verloren geht.

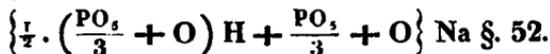
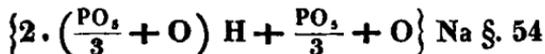
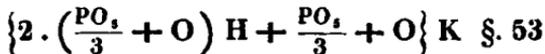
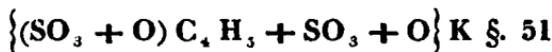
Ich betrachte zuerst die Vertretung des Anions.

Der Sauerstoff kann sich mit anderen Oxyden insbesondere mit sämtlichen Säuren paaren und es entstehen so sehr mannichfaltige zusammengesetzte Ionen.

Diese Paarung erfolgt in den meisten Fällen nach gleichen Aequiv.:  $(\text{SO}_3 + \text{O})\text{K}$ ,  $(\text{NO}_3 + \text{O})\text{Na}$   $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 + \text{O})\text{Ag}$ .  $(\text{SO}_3 + \text{O})\text{fe}$ ,  $(\text{PO}_3 + \text{O})\text{Na}$  (§. 42)  $(\text{CrO}_3 + \text{O})\text{K}$  (§. 8) etc. Es können aber auch mehrere Aequiv. Säure neben einem Aequiv. Sauerstoff vorhanden seyn, wie  $(2\text{CrO}_3 + \text{O})\text{K}$  (§. 9). Ja es kommen halbe und drittel Aequiv. vor  $(\frac{\text{PO}_3}{2} + \text{O})\text{Na}$  §. 40,  $(\frac{\text{PO}_3}{3} + \text{O})\text{Na}$  §. 41.

Die wichtige und große Classe der Sauerstoffsalze ist hiermit unserem Gebiete einverleibt.

Die Paarungen des Sauerstoffs mit den sauren Oxyden können wieder weiter mit Sauerstoffsalzen zusammentreten und zusammengesetzte Anionen einer höheren Ordnung erzeugen. Die Doppelsalze im eigentlichen Sinne des Wortes, die Verbindungen nämlich zwischen zwei Sauerstoffsalzen, liefern uns diese Anionen. Die Flüssigkeiten, welche diese Doppelsalze lösen, zersetzen die meisten gleichzeitig. Wegen dieses Umstandes vermochte ich kein Beispiel zu liefern, in welchem das gepaarte Sauerstoffsalz ein eigentliches Metall enthält. Ich mußte mich mit den Fällen begnügen, bei welchen in dem gepaarten Salze ein Alkoholradical oder Wasserstoff vorkommt. Diese Paarung erfolgt wieder bald mit einem, bald mit mehreren Aequivalenten, bald mit einfachen Bruchtheilen eines solchen:



Der Sauerstoff unserer Typen paart sich aber nicht nur mit anderen Oxyden, damit neue Anionen entstehen, sondern kann auch vollständig durch andere Stoffe vertreten werden.

Die einfachen Salzbildner (Cl, Br, J, F), wie die zusammengesetzten ( $\text{C}_2\text{N}=\text{Cy}$ ,  $\text{C}_2\text{NS}$ ) übernehmen seine Rolle als Anion, wenn sie mit den basischen Metallen sich verbinden:



Auch der Schwefel <sup>1)</sup> erscheint als Anion in denjenigen Verbindungen, welche keine metallischen Leiter sind:  $\text{AgS}$ ,  $\text{cuS}$ ,  $\text{KS}$ .

Ersetzen dagegen die Salzbildner oder der Schwefel in den nichtbasischen Oxyden den Sauerstoff, sey es vollständig oder zum Theil, so entstehen wieder Isolatoren.

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 1.

Wie die Oxyde, so vereinigen sich die Schwefel- Fluor- Cyan- Chlor- Brom- Jod- Verbindungen unter einander.

Von dem Schwefel kennen wir Doppelverbindungen, welche vollständig unseren gewöhnlichen Sauerstoffsalzen entsprechen und anstatt des sauren und basischen Oxydes die aequivalenten Schwefelungsstufen enthalten. Berzelius, der eine große Zahl derselben darstellte und untersuchte, bringt sie allein in Parallele mit den Sauerstoffsalzen und bezeichnet ihre Bestandtheile als Sulfurete und Sulfide. Bei dem Fluor liegen ebenso unzweideutig eine Anzahl solcher Verbindungen vor. Ich zweifle keinen Augenblick, daß dieselben während der Elektrolyse wie die Sauerstoffsalze sich spalten, daß das basische Metall am negativen, der Schwefel oder das Fluor nebst der zweiten Verbindung an dem positiven Pole frei werden. Die analytischen Schwierigkeiten machen den experimentellen Beweis mühsam und hielten mich ab, ein Beispiel aus dieser Classe zu wählen. Bei Chlor, Brom, Jod, Cyan sind jene Verbindungen so gut wie unbekannt. Berzelius<sup>1)</sup> ist geneigt, die Möglichkeit ihrer Existenz in Frage zu stellen, und benutzt dies als ein wichtiges Argument gegen die Theorie von Bonsdorff, welcher bekanntlich die Verbindungen der Jodide, Chloride, Bromide wie der Cyanide den Sauerstoffsalzen gleichstellte. Beachten wir aber, daß die sauren Chloride etc. von unserem gewöhnlichen Lösungsmittel, dem Wasser zersetzt werden, und daß uns indifferente Flüssigkeiten fehlen, welche sowohl basische wie saure Chloride lösen, so können obige Lücken der heutigen Chemie ganz gut in diesem Umstande bedingt seyn.

Doch wie dem auch seyn mag, die Resultate meiner Elektrolysen entfernen die Scheidewand zwischen den Verbindungen der Oxyde und Chloride etc. Wie in den Sauerstoffsalzen tritt der Salzbildner gepaart mit einem der Haloïdsalze als Anion auf, und das am meisten basische Metall giebt das Kation ab. Die Paarung erfolgt ebenfalls bald nach einfachen Aequivalenten:

1) Lehrb. 5. Aufl. Bd. III, S. 8.

(CyAg + Cy) K §. 45, (PtCl<sub>2</sub> + Cl) Na §. 46,

(Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> + Cl) K §. 47, (ClHg + Cl) K §. 48.

Bald kommen auf ein Aequivalent des Salzbildners mehrere Aequivalente des Haloïdsalzes:

(2HgCl + Cl) K, (4HgCl + Cl) K §. 48.

Endlich finden sich wieder einfache Bruchtheile:

$\left(\frac{\text{FeCy}}{2} + \text{Cy}\right)$  K §. 44.

Das gepaarte Haloïdsalz kann in freiem Zustande ein Elektrolyt seyn und wird dennoch unter diesen Verhältnissen nicht zersetzt:

(JCd + J) K §. 49.

Als Paarling tritt bei den Jodiden, Chloriden, Bromiden gewisser Metalle die Verbindung selbst auf. Die *nämliche* Verbindung übernimmt hier die Rolle des Paarlings und wird daneben zersetzt: mit einem Aequivalent des Salzbildners wandert zugleich die unzersetzte Verbindung zur Anode, während ein Aequivalent Metall an der Kathode erscheint. (JCd + J) Cd §. 56, (ClZn + Cl) Zn §. 59, (JZn + J) Zn §. 58.

Diese Verbindungen zwischen zwei oder mehreren Atomen desselben Körpers bestehen nur, so lange die wässrige Lösung concentrirt ist und zerfallen, wie die meisten Doppelsalze, mit der Verdünnung. Andere Lösungsmittel, wie die Alkohole, sind ihrem Bestehen weniger feindlich, und wir treffen hier Complexe von wenigstens drei oder vier Atomen der Verbindung an, aus welchen blofs ein Aequivalent Metall abgeschieden wird, während der Salzbildner mit den 2 oder 3 unzersetzten Atomen zur Anode wandert. (2JCd + J) Cd, (3JCd + J) Cd §. 60, (3ClZn + Cl) Zn §. 62.

Immerhin stellt sich auch hier mit der Vermehrung des Alkohols ein fortschreitendes Zerfallen in die einfachere Verbindungen ein.

Wir wenden uns nun zu den Vertretungen des Kations.

Statt der eigentlichen Metalle finden wir den Wasserstoff, der deshalb von der Mehrzahl der Chemiker mit Recht als ein gasförmiges Metall betrachtet wird. Das Wasser steht zwar bald an der Gränze der Elektrolyte und ver-

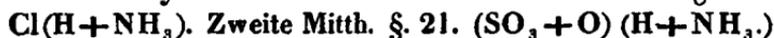
mittelt den Uebergang zu den isolirenden Oxyden. Aber viele Verbindungen des Wasserstoffs mit den vorher charakterisirten Anionen geben die besten Leiter des Stromes ab:



Daneben besteht freilich eine große Zahl, welche in ihren Leitungsfähigkeiten dem reinen Wasser gleichen: die Hydrate von vielen organischen Säuren gehören hierhin.

Tritt in die Verbindung mit den Anionen, welche wir aufgezählt, ein Alkoholradical Methyl, Aethyl, Amyl etc. so entstehen, so viel mir bekannt, überall Isolatoren. Es ist dies eine interessante Thatsache, welche weiter unten näher berücksichtigt werden soll.

Vom Wasserstoff kannte man am längsten Paarungen mit anderen Körpern, wodurch zusammengesetzte Kationen entstehen. Die für die Chemie so wichtigen Ammoniaksalze liefern das älteste Beispiel eines solchen:  $\text{H} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4$ . Indem das Ammoniak als Paarling zum Wasserstoff sich stellt, entsteht ein Körper, das Ammonium, welcher höchst merkwürdiger Weise in seinen Verbindungen das chemische wie elektrolytische Verhalten des Kaliummetalles zeigt.



In den Alkaloïden und ihren Salzen treten als Paarlinge äußerst zusammengesetzte Stoffe auf, welche aus vielen Atomen sehr verschiedenartiger Elemente bestehen.



Wir finden bei ihnen, was hervorzuheben ist, den Sauerstoff als Bestandtheil des Kations.

Die Fortschritte der organischen Chemie haben in dem letzten Decennium die Kenntnisse über die organischen Basen außerordentlich erweitert. Es ist gelungen, bei denjenigen, welche viele Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, Cl, Br, J, Cy,  $\text{NO}_4$  an die Stelle des Wasserstoffs zu bringen, ohne den basischen Charakter aufzuheben. Ich habe nicht die Muße gefunden, solche Substitutionsproducte darzustellen, und es ist mir nicht bekannt, daß sie dem Strome unterworfen worden sind. Ich trage jedoch kein Bedenken, denjenigen, welche den basischen Charakter

noch besitzen, die elektrolytische Natur zu vindiciren und analoge Spaltungen derselben, wie bei den Salzen der Alkalöide, anzunehmen. Chlor, Brom, Jod, Cyan, Sauerstoff werden hier zur Kathode wandern.

Die Hrn. Wurtz und Hofmann haben gelehrt, in dem Ammonium den Wasserstoff Atom für Atom durch ein Alkoholradical zu ersetzen. Nach den Resultaten, welche von verschiedenen Chemikern erzielt sind, können Phosphor, Arsen, Antimon die Rolle des Stickstoff in diesen Verbindungen übernehmen. Hr. Hofmann <sup>1)</sup> hat blofs die wäfsrige Lösung des Tetraäthylammoniumoxydes der Elektrolyse unterworfen und erwähnt als Resultat des Versuches, dafs eine vermehrte Wasserzersetzung sich einstellte. Darnach wird es wahrscheinlich, dafs der Strom das Tetraäthylammoniumoxyd in Sauerstoff und Tetraäthylammonium spaltete. Ersteres wurde am positiven Pole frei, letzteres zersetzte am negativen das Wasser, schied ein Aequivalent Wasserstoff aus und wurde wieder Tetraäthylammoniumoxyd. Die Verhältnisse scheinen dieselben, wie bei der wässerigen Lösung von kaustischem Kali, zu seyn.

Den Hrn. Frankland und Löwig ist es gelungen, auch entschieden basische Metalle mit Alkoholradicalen zu paaren. Die Verbindungen derselben, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Elektrolyte seyn. So viel ich weifs, ist jedoch nichts über ihre Elektrolyse veröffentlicht worden.

Das auffallendste und den herrschenden Ansichten am meisten widersprechende Kation bleibt immerhin das Uranyl von Hrn. Peligot, das Doppelatom Uranoxydul, welches wir §. 32 zur Kathode wandern sahen.

Ich beendige mit demselben die Zusammenstellung der verschiedenen chemischen Verbindungen, welche mir als Elektrolyte bekannt geworden sind. Nur wenige der zusammengesetzten Ionen können im freiem Zustande bestehen. Die meisten zerfallen, sowie sie vom Strome ausgeschieden sind, indem ihre Elemente in anderer Weise sich verbinden.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 265.

In den Stoffen, welche das Kation constituiren, finden wir fast alle unsere chemischen Elemente. Denn selbst Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, welche in den einfachen Elektrolyten stets die Anionen sind, bewegen sich in den complicirten sehr häufig in Verbindung mit anderen Elementen zur Kathode.

Ebenso werden alle Elemente zum positiven Pole wandern können. Meine Arbeiten haben dies in den Doppelsalzen für die schweren Metalle nachgewiesen. Besitzt die Chemie gegenwärtig auch noch keine Verbindung, bei welcher Kalium in dem Anion zu erwarten ist, wir werden die Möglichkeit von complicirten Anionen, in denen auch dieses Metall vorkommt, nicht in Abrede stellen dürfen, da auf Seite der Kationen die analogen Fälle vorliegen. Die elektrochemische Theorie von Berzelius, welche vor noch nicht langer Zeit die Chemie beherrschte, vermag den Thatsachen der Elektrochemie ebenso wenig gerecht zu werden, wie denjenigen der Chemie.

#### §. 65.

Wir wollen das chemische Verhalten der verschiedenen Classen von Elektrolyten, welche vorliegen, näher betrachten und Beziehungen aufsuchen, welche diesen zahllosen, so mannichfaltig zusammengesetzten Körpern gemeinschaftlich sind und den isolirenden Verbindungen fehlen.

Jedes der aufgezählten Anionen vereinigt sich mit jedem der Kationen zu zusammengesetzten Körpern, welche fast sämmtlich bekannt und untersucht sind. Nur in einigen Fällen, wo die gepaarten Körper lose verbunden sind, zerfällt die Verbindung in zwei andere. Ueberall, wo zwei Elektrolyte an einander stoßen, sey es im geschmolzenen oder gelösten Zustande, erzeugt daher der Austausch, welchen der Strom zwischen den Ionen derselben herbeiführt, neue elektrolytische Verbindungen und läßt niemals Isolatoren entstehen. Ich habe bei meinen Bestimmungen diesen Umstand in sehr ausgedehnter Weise zur Anwendung gebracht. Er gestattet für die meisten Verbindungen die elektrolytische Natur und die Spaltung vorauszusagen, wie dies

in meiner Rechtfertigung (S. 18) in Bezug auf die Lösung der Jodsäure geschehen ist. Zerfiele nämlich die Jodsäure in O und  $\frac{1}{5}$  J, wäre  $\frac{J}{5}$  ein Kation, so würden wir entweder Verbindungen wie  $SO_4 + \frac{J}{5}$ ,  $Cl \frac{J}{5}$ ,  $J \frac{J}{5}$  erhalten, da wo Jodsäure und ein Elektrolyt, welcher jene Anionen enthält, sich berühren, oder jene Ionen würden an den Gränzflächen frei werden und ganz neue Polarisationsverhältnisse hervorrufen.

Die Verbindungen, welche durch den Austausch zwischen den Ionen zweier verschiedenen, sich berührenden Elektrolyte während des Stromes entstehen, bilden sich auch *ohne Strom* und veranlassen die gewöhnlichsten Erscheinungen der Chemie. Dieselben werden der Beobachtung nur dann zugänglich, wenn eine der neuen Verbindungen in dem Lösungsmittel unlöslich ist und als Niederschlag erscheint, oder gasförmig ist und entweicht.

Viele Chemiker glauben zwar noch immer, daß die doppelte Zersetzung bei zwei Sauerstoffsalzen zwischen den basischen und sauren Oxyden vor sich gehe, während sie beim Zusammenkommen zweier Haloïdsalze oder eines Haloïd- und Sauerstoffsalzes den Austausch zwischen den Metallen und den Anionen annehmen müssen. Die scharfsinnigen Forscher H. Davy und Dulong haben jedoch, lange bevor die elektrischen Vorgänge entziffert waren, die Inconsequenz dieser Auffassung hervorgehoben und für die Constitution der Sauerstoffsalze und Haloïdsalze diejenige Analogie hergestellt, welche uns in der Elektrolyse entgegentritt. Hr. Liebig hat diese Theorie, welche wenig berücksichtigt war, der Vergessenheit entzogen und gegen Berzelius, den heftigsten Gegner derselben, in Schutz genommen. Ich kann nicht unterlassen, eine Stelle aus dem Lehrbuche des letzteren, welche sich auf diesen Streit bezieht, hier anzuführen, weil sie den Haupteinwand gegen die Davy-Dulong'sche Theorie enthält.

„Verfolgt man, so heißt es Bd. III, S. 14, die Anwendung dieser neuen Ansicht auf die Doppelsalze, so dürfen,

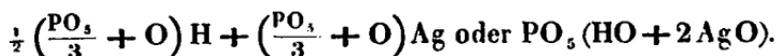
wenn die Ansicht consequent seyn soll, solche nicht existiren, sondern sie müssen einfache Salze seyn, in welchen das Radical der stärkeren Basis mit den übrigen Bestandtheilen des Doppelsalzes verbunden ist, gleich wie mit einem sehr zusammengesetzten Salzbildner. Soweit ist gewifs noch kein Vertheidiger der neuen Ansicht in ihrer Anwendung gegangen, und einer der ausgezeichneteren derselben hat zu seiner Entschuldigung geäußert: „Jede Ansicht über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere.“ Aber gerade solche Ansichten müssen wir aus der Wissenschaft zu verbannen suchen, denn gerade dadurch tragen sie den Stempel der Unrichtigkeit an sich. Die richtigen Ansichten sind daran zu erkennen, daß sie *alle* in ihren Bereich gehörende Fälle befriedigen.“

Die Elektrolyse hat aber nun jene Folgerung der Davy-Dulong'schen Theorie vollständig bestätigt und läßt daher, wie mir scheint, dieselbe endgültig als Siegerinn aus dem Kampfe hervorgehen. Ich identificire sämmtliche Vorgänge, welche während der Elektrolyse zwischen irgend zwei sich berührenden Elektrolyten statthaben, mit denjenigen, welche gewöhnlich zwischen ihnen eintreten.

Man wird vielleicht an der Formel, welche ich einigen Elektrolyten geben mußte, und die stets den Austausch der Bestandtheile darstellt, Anstofs nehmen, und ich will daher durch eine Erörterung demselben vorbeugen.

Eine Schwierigkeit könnte bei den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen, welche nach der Graham'schen Theorie drei Aequivalente Basis enthalten, gefunden werden, wenn unter diesen Basen das Wasser ist. Wird gewöhnliches phosphorsaures Natron  $\text{PO}_5 (2\text{NaO} + \text{HO})$  mit den Erd- und Metallsalzen zusammengebracht, so entstehen Niederschläge, welche entweder neben einem Aequivalente Wasser zwei Aequivalente des anderen Oxydes oder blofs drei Aequivalente Metalloxyd enthalten. Die ersteren erklären sich aus der elektrolytischen Formel, welche das Natronsalz als Doppelsalz auffast, eben so gut, wie aus der gewöhnlichen.

Der zweite Fall, welcher bei den Silbersalzen eintritt, scheint jedoch gegen jene Formel zu sprechen, da wir für den Silberniederschlag die Zusammensetzung erwarten:



So besteht er aber nur im ersten Augenblicke der Bildung. Dieses Doppelsalz wird sogleich vom Wasser zersetzt und zerfällt in das gelbe Silbersalz  $\left( \frac{\text{PO}_3}{3} + \text{O} \right) \text{Ag}$  und Phosphorsäurehydrat. Berzelius <sup>1)</sup> giebt nämlich an, wie sich die gelbe dreibasische Silberverbindung in concentrirter warmer Phosphorsäure löst, und wie große blättrige farblose Krystalle entstehen, welche Silberoxyd und Phosphorsäure in dem Verhältnisse, welches jenes Doppelsalz verlangt, enthalten. Diese Krystalle werden vom Wasser sogleich zersetzt und lassen das gelbe unlösliche Silbersalz zurück.

In gleicher Weise erklärt sich, warum die Niederschläge, welche die Doppelsalze beim Zusammenkommen mit anderen Salzen erzeugen, häufig nicht nach unserer Formel zusammengesetzt sind. Das Lösungsmittel bewirkt alsdann eine Zersetzung der lose gepaarten Salze, welche den Niederschlag im ersten Momente der Entstehung bilden. Der lösliche Theil bleibt in der Flüssigkeit, und nur der unlösliche wird der Beobachtung zugänglich. Bringen wir in die concentrirtesten Lösungen von Jodcadmium ein Silbersalz, so ist der Niederschlag stets Jodsilber und nicht Jodcadmium-Jodsilber. In anderen Fällen bleibt ein Theil des zweiten Salzes, welcher mit der Concentration der Lösung variirt, dem Niederschlage beigemeugt, und macht ihn für die quantitative Analyse unbrauchbar.

Die Thatsachen, welche uns in der Elektrolyse entgegnen, zwingen zur Annahme von einfachen Bruchtheilen der Aequivalente zusammengesetzter Körper. Damit wird aber auch die Theorie der mehrbasischen Säuren überflüssig, und die complicirtesten Salze lassen sich als Doppel-

1) Lehrbuch Bd. III, S. 933.

salze interpretiren. Das gewöhnliche cphosphorsaure Natron, das saure phosphorsaure Kali u. a. unterscheiden sich von dem sauren, oxalsauren, essigsaurer, weinsauren Kali nur dadurch, daß das Phosphorsäurehydrat inniger gepaart ist und in den verdünntesten Lösungen noch verbunden bleibt, während die andern Säurehydrate durch das Wasser getrennt werden. Es ist derselbe Unterschied, der zwischen Aetherschwefelsaurem Kali und schwefelsaurem - Magnesia - Kali, oder Kaliuneisencyanür und Jodcadmium-Jodkalium besteht.

Der Austausch zwischen den Bestandtheilen zweier Salze, welche im flüssigen Zustande zusammenkommen, kann sich nicht auf die Fälle beschränken, in denen er der Beobachtung durch die entstehenden Niederschläge oder Gase unmittelbar zugänglich wird. Denn die Bergmann'sche Erklärung derselben, wonach hier jedesmal die Summe der Verwandtschaften in den entstehenden Verbindungen die Summe der vorhanden gewesenen übertreffe, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich und eigentlich nur eine Umschreibung der Thatsache. Wir können auch nicht der Cohäsion der festwerdenden oder der Expansion der gasig werdenden Theilchen einen Einfluß auf ihre Entstehung einräumen, da ja letztere der ersteren vorangeht.

In den *Considerations sur les forces chimiques* <sup>1)</sup>, welche sehr feine Bemerkungen über Molecularvorgänge enthalten und leider ein Fragment geblieben sind, kommt deshalb Gay-Lussac zur Annahme, daß dieser Austausch der Bestandtheile zwischen den Moleculen aller Salze, auch wenn sie in der Lösung bleiben, vor sich gehen.

*Ce principe d'indifférence de permutation (d'équipollence) établi*, heißt es daselbst S. 431, *les décompositions produites par double affinité s'expliquent avec une très heureuse simplicité. Au moment du mélange de deux sels neutres, il s'en forme deux nouveaux dans des rapports quelconques avec les deux premiers; et maintenant, suivant que l'une de ces propriétés, l'insolubilité, la densité, la fusibilité, la volatilité etc. sera plus prononcée pour les nouveaux sels,*

1) *Ann. d. chim. et d. phys. Ser. II, Tom 70, p. 407.*

*que pour les sels donnés, il y aura trouble d'équilibre et séparation d'un sel, quelquefois même de plusieurs.*

*Alle zusammengesetzten Körper, welche als gute Leiter des Stromes auftreten, tauschen stets ihre Ionen gegenseitig aus, wenn sie im flüssigen Zustande einander berühren.*

In den Erscheinungen der Chemie wird uns der Austausch blofs zwischen verschiedenartigen Molekülen zugänglich. Die Elektrolyse bietet den grossen Vortheil, ihn zwischen gleichartigen Molekülen verfolgen zu können.

### §. 66.

*Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektrizität diesen Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich constituirte Körper zeigen.* Wir vermissen nämlich diesen Austausch bei denjenigen zusammengesetzten Stoffen, welche den Strom isoliren, entweder vollständig, oder sehen ihn nur unter besonderen Bedingungen sich einstellen.

Die nichtbasischen Oxyde, sowie die aequivalenten Verbindungsstufen ihrer Radicale mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel sind vortreffliche Belege für unsere Behauptung.

Faraday hat zuerst auf die ihnen gemeinsame Isolation des galvanischen Stromes aufmerksam gemacht, welche vor ihm blofs bei einzelnen derselben von H. Davy und De la Rive bemerkt worden war. Er fand die flüssige wasserfreie Schwefelsäure, die geschmolzene Borsäure, den Jodschwefel, Realgar, Auripigment,  $\text{As Cl}_3$ ,  $\text{Sn Cl}_2$ ,  $\text{Sn J}_2$  und die Chloride von Schwefel, Phosphor, Kohle nicht leitend. Schwefelkohlestoff, condensirte Kohlensäure und schweflige Säure können hinzugefügt werden. Ohne Zweifel verhalten sich flüssige wasserfreie Salpetersäure, Untersalpetersäure, Stickoxydul in gleicher Weise.

Ich kann nicht mit Faraday annehmen, dafs diese Verbindungen deshalb isoliren, weil ihre Bestandtheile nicht nach gleichen Aequivalenten verbunden sind. Denn einmal sind manche Aequivalentzahlen der Chemiker mehr oder we-

niger willkürlich; sodann trifft jener Umstand bei einigen ein, ohne dafs sie deshalb als Leiter erscheinen, und endlich besitzen mehre basische Verbindungen von entschieden elektrolytischem Charakter ihre Elemente ebenfalls nicht in jenem Verhältnisse. Dafs wir mit Gerhardt ihre Formeln in dieser Weise umschrieben, ändert ja die Sache selbst nicht ab.

Ich suche den inneren Grund darin, dafs sie nicht mit den basischen Verbindungen und unter einander den Austausch der Bestandtheile zeigen, *dafs ihre Molecüle dieses Austausches unfähig sind*. Einige Beispiele werden diesen Gesichtspunkt klarer hervortreten lassen.

Ich habe mich überzeugt, dafs die wasserfreie geschmolzene Chromsäure  $\text{CrO}_3$  den Strom von fünf Grove'schen Elementen für ein empfindliches Galvanometer mit astatischer Nadel vollständig isolirt, wenn die geringste Schicht die Platindrähte trennt. Eben so isolirend verhält sich Chromoxychlorid  $\text{CrO}_2\text{Cl}$ .

Unsere früheren Elektrolysen lehren, dafs Chromsäure in den Verbindungen mit basischen Oxyden vom Strome nicht zersetzt wird. Verbindungen der Chromsäure mit Säuren sind unbekannt. Bei dem Zusammenkommen der chromsauren Salze mit anderen Salzen tritt nie eine Spaltung der Chromsäure ein.

Vergleichen wir damit das Verhalten des Uranoxyds  $\text{UO}_3$  und des Uranoxychlorides  $\text{UO}_2\text{Cl}$ , Verbindungen, deren Formeln ganz analoge sind. Das Uranoxychlorid leitet im geschmolzenen Zustande und wird, wie in der wässrigen Lösung, in  $\text{Cl}$  und  $\text{UO}_2$  zersetzt. Dieselbe Spaltung erleidet es gegen salpetersaures Silberoxyd. Das schwefelsaure Uranoxyd giebt mit Chlorbarium schwefelsauren Baryt und Chloruranyl. Es zeigt hier den Austausch von  $(\text{SO}_3 + \text{O})$  und  $\text{UO}_2$ , den auch der Strom veranlafst. Könnten wir  $\text{UO}_3$  schmelzen, so würde es als Leiter sich zeigen und in  $\text{O}$  und  $\text{UO}_2$  zerfallen.

Die Molybdänsäure  $\text{MoO}_3$  wird in der Glühhitze flüsig. Um ihrer Reinheit und der Abwesenheit von basischen

Oxyden sicher zu seyn, wurde dieselbe in Platingefäßen vorher sublimirt und dann erst in einem kleinen Platintiegel geschmolzen. Sie leitet den Strom und liefert am positiven Platindrahte Sauerstoff, während die Umgebung des negativen sich dunkler färbt. Es liefs sich nicht ermitteln, ob sie in O und  $\frac{Mo}{3}$ , oder in O und  $MoO_2$  zerfällt. Von der Molybdänsäure kennen wir Verbindungen mit Säuren, z. B. mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, in denen sie als Basis auftritt. Hr. Rose hat ein Molybdänoxychlorid  $MoO_2 Cl$  nachgewiesen, welches leider nicht schmelzbar ist, sondern schon vor dem Flüssigwerden sich verflüchtigt. Das Salz wird vom Wasser zersetzt und die Flüssigkeit von Molybdänsäure milchig. Ohne Zweifel erfährt schwefelsaure Molybdänsäure dasselbe Loos und ich mußte deshalb von einer Elektrolyse Abstand nehmen. In den Verbindungen, welche die Molybdänsäure mit den Alkalien eingeht, wird die Spaltung das Alkali treffen.

Die Vanadinsäure  $VO_3$  schmilzt auch in der Glühhitze und wird sich wahrscheinlich wie die Molybdänsäure zeigen. Ich konnte nicht die Zeit für die Darstellung reiner Präparate gewinnen.

Antimonoxyd  $SbO_3$  und Wismuthoxyd  $BiO_3$  leiten im geschmolzenen Zustande und werden zersetzt. Bei ersterem unterbricht sich der Strom bald, indem festes antimonsaures Antimonoxyd an der Anode entsteht. Letzteres ist im Platintiegel sehr schwer zu behandeln, weil derselbe durch die geringste Quantität metallischen Wismuths zerstört wird. In Glas und Porcellan wirkt das Oxyd zu sehr als Fußmittel. Das wasserfreie flüssige Antimonchlorid lieferte mir kein bestimmtes elektrolytisches Resultat, indem es außerordentlich schlecht leitet. Vielleicht wird geschmolzenes Wismuthchlorid oder Jodid eine Wägung der Ionen gestatten, als welche ich Cl und  $\frac{Bi}{3}$  erwarte. Die Elektrolyse der Lösungen der Antimon- und Wismuthsalze kann keinen Aufschluß geben, weil sie bekanntlich vom Wasser

zersetzt werden. Die HH. Matteucci und E. Becquerel haben freilich keinen Anstand genommen, die Lösung des Antimonoxydes in Salzsäure dem Strome zu unterwerfen und das reducirte Metall ( $\frac{Sb}{3}$ ) als eine primäre Wirkung desselben zu betrachten.

Der elektrolytische Charakter von Wismuthoxyd, Antimonoxyd, Molybdänsäure, Uranoxyd, Eisenchlorid, Kupferoxydul ist mit der Annahme von Faraday nicht in Einklang zu bringen, während diese Verbindungen schöne Belege meiner Auffassung abgeben.

Eben so lehrreich sind die Verbindungen, welche die Alkoholradicale Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. mit den früher aufgezählten Anionen bilden. Die Chemiker haben bekanntlich geschwankt, ob diese Körper zu den Salzen zu zählen sind, da bei denselben, sie mögen in Wasser oder Alkohol gelöst seyn, die doppelten Zersetzungen gegen andere Salze gewöhnlich ausbleiben. Der Austausch tritt meistens erst bei höherer Temperatur ein. Alle diese Verbindungen sind aber Isolatoren für unsere Galvanometer, die stärkste galvanische Batterie bewirkt keine wahrnehmbare Zersetzung.

Das Verhalten, welches Quecksilber-Chlorid, -Bromid, -Jodid und -Cyanid gegen den Strom beobachten, wird von der herrschenden Theorie über die Elektrolyse nicht erwartet. Die drei ersten Verbindungen schmelzen bekanntlich leicht im wasserfreien Zustande, leiten aber alsdann, wie Faraday zuerst fand, die Elektrizität so schlecht, daß die Zersetzungsproducte kaum qualitativ erkannt werden können. In den Versuchen, welche Hr. Beetz <sup>1)</sup> mit geschmolzenem Jodid anstellte, schied der Strom einer sechspaariigen Zinkeisensäule in 14 Stunden im gleichzeitig eingeschalteten Voltmeter blofs 0,162 Gr. Silber ab. Unsere Salze lösen sich, mit Ausnahme des Jodid, noch gut in Wasser, vermindern aber den Widerstand desselben so wenig, daß

1) Pogg. Ann Bd. 92, S. 459

an eine quantitative Bestimmung der elektrolytischen Verhältnisse nicht gedacht werden kann.

Es liegen uns hier zusammengesetzte Körper vor, welche ihre beiden Elemente nach einfachen Aequivalenten enthalten, welche von den meisten Metallen zersetzt werden, und in denen daher die heutige Chemie eine relativ schwache Verwandtschaft voraussetzt. Dennoch trotzen sie in obiger Weise dem Strome, dem Bezwinger der Kaliumsalze, dem keine Verwandtschaftskraft nach der gewöhnlichen Auffassung widerstehen soll.

Das Räthsel löst sich sogleich, so wie wir die Zersetzungen der doppelten Wahlverwandtschaft mit ihnen hervorbringen wollen. Da finden wir, wie die Sauerstoffsäuren, welche als die stärksten betrachtet werden, weder in verdünntem, noch in concentrirtem Zustande, weder in der Kälte, noch in der Wärme dieselben zerlegen und keinen Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff, ja nicht einmal Blausäure austreiben. Die Sauerstoffsalze des Quecksilberoxydes werden im neutralen Zustande sämmtlich vom Wasser zersetzt und liefern die bekannten schwerlöslichen basischen Verbindungen. Wir können aber die wässrigen Lösungen unserer Haloïdsalze mit beliebigen Sauerstoffsalzen versetzen und erhitzen, ohne eine Veränderung wahrzunehmen. Der Austausch der Bestandtheile der Molecüle stellt sich nicht ein. Phosphorsaures Natron, Oxalsäure und lösliche oxalsäure Salze geben in den sauren Lösungen des Quecksilberoxydes sogleich Niederschläge. Bei den Haloïdsalzen bleiben sie aus. Die Lösung von Quecksilbercyanid giebt mit salpetersaurem Silberoxyd kein Cyansilber, sondern es krystallisirt das von Hrn. Wöhler entdeckte Doppelsalz  $2\text{CyHg} + \text{NO}_3, \text{AgO}$  heraus. Eine analoge Verbindung liefert chromsaures Kali  $2\text{CyHg} + \text{CrO}_3, \text{KO}$ , ohne dafs ein Austausch der Ionen sich einstellt.

In anderen Fällen tritt freilich die doppelte Zersetzung ein. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit der Lösung des  $\text{HgCl}$  und  $\text{HgBr}$  Chlor- und Bromsilber. Eben so zersetzt

Kalihydrat die letztgenannten Haloïdsalze und giebt den Niederschlag von Quecksilberoxyd. Das  $\text{HgCl}$  und  $\text{HgBr}$  zeigen gegen die Jodmetalle den Austausch der Bestandtheile, und Quecksilbercyanid, welches den Sauerstoffsäuren trotz, wird von  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$ , ja von  $\text{SH}$  leicht zersetzt und liefert die dort vermifste Blausäure. Die Chemie vermag uns nicht zu erklären, warum der Austausch in dem einen Falle erfolgt, in dem anderen ausbleibt. Da jene Salze den Austausch unter einander zeigen, so wird die Ursache zuletzt in der Beschaffenheit der Quecksilberverbindungen zu suchen seyn. In einzelnen Fällen werden die Hindernisse, welche hier bestehen, durch die Beschaffenheit der anderen Molecüle noch überwunden, in den meisten geschieht es nicht.

Dieser Schwierigkeit geht aber der grofse Leitungswiderstand des Chlorides, Bromides u. s. w. parallel, während das Chlorür und Bromür des Quecksilbers, als basische Verbindungen, leicht vom Strome zersetzt werden.

Bei den Versuchen, welche ich mit Platinchlorid und Goldchlorid angestellt, zeigte sich in der Lösung derselben stets freie Salzsäure. Es war dies für meine Zwecke zu bedauern, da diese Verbindungen sich sonst wie das Chlorid des Quecksilbers verhalten hätten. Ihre Lösungen würden einen ähnlichen grofsen Widerstand gezeigt und das interessante Schauspiel geboten haben, wie der Strom gerade die schwächsten Verwandtschaftskräfte, welche bei den Metallen vorkommen, nicht zu überwinden vermag. Hr. H. Rose <sup>1)</sup> hat für ihre Lösungen ähnliche Anomalien aufgeführt, wie sie vorher mitgetheilt wurden.

Die Spaltung, welche die Doppelsalze vom Strome erfahren, zeigt vielleicht am deutlichsten, von welchem Momente die elektrolytische Natur bedingt wird. Wir sahen bei denselben die Ionen der Alkalisalze, welche die stärkste Verwandtschaftskraft nach der heutigen Chemie fesselt, sich trennen, und die schwächsten Verbindungen, wie  $\text{Cy Ag}$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{HgCl}$ ,  $\text{AuCl}_3$  daneben unzerlegt bleiben. Dieselbe

1) Ausführl. Handbuch der analytischen Chemie Bd. I, S. 197 u. 233.

Spaltung ist dem Chemiker aus jeder Zersetzung der doppelten Wahlverwandtschaft, welche die Doppelsalze veranlassen, geläufig. Bei der Elektrolyse erwartete man sie aber so wenig, daß selbst da, wo ihre Folgen vollständig beobachtet waren und nicht anders erklärt werden können, Niemand auch nur die Möglichkeit ausgesprochen hat. Die Verbindung, welche mit dem Alkalisalz vereinigt ist, mag, wie Jodcadmium, im freien Zustande ein Elektrolyt seyn; hier bietet sie dem stärksten Strome Trotz.

### §. 67.

Nachdem die erörterten Thatsachen vorliegen, halte ich mich berechtigt, das Wesen der Elektrolyse in den Molecularvorgang zu verlegen, welcher nach Bergmann von der doppelten Wahlverwandtschaft bewirkt wird.

*Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie. Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandtheilen ihrer Molecüle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft. Derselbe vermittelt die Fortpflanzung der Molecularbewegung, welche wir elektrischen Strom nennen.* Je nachdem dieser Austausch in den verschiedenen Elektrolyten bei derselben veranlassenden Ursache schneller oder langsamer vor sich geht, werden, wie ich glaube, die verschiedenen Leitungswiderstände hervorgerufen. Ich hoffe, in dem Nachtrag zu meinen elektrochemischen Arbeiten diesen Zusammenhang durch eine Anzahl Widerstandsmessungen bestimmter darlegen zu können, als es mir jetzt möglich ist. Die hier bestehenden Unterschiede machen sich in den chemischen Erscheinungen erst geltend, wenn sie außerordentlich groß sind. Für alle Elektrolyte, bei welchen wir in der Chemie den Austausch theilweise oder vollständig vermissen, stellt sich ein solches Verhältniß heraus.

Der große Leitungswiderstand des reinen Wassers rührt ebenfalls daher, daß der Austausch von Wasserstoff und Sauerstoff sehr schwierig unter den Moleculen vor sich geht; denn die Resultate, welche die wässerigen Lösungen der untersuchten Elektrolyte ergaben, sind, wie bereits hervor-

gehoben, nur möglich, wenn die Salze unzerlegt in der Lösung enthalten sind, mit anderen Worten, wenn der Austausch zwischen den Ionen des Salzes und des Wassers so gut wie fehlt. Wäre er vorhanden, so lägen ja sehr verschiedenartige Molecüle, Säurehydrate, basische Oxyde, Salze und Wasser dem Strome vor und würden sehr verwickelte Theilungen desselben veranlassen. Da die Salze den Austausch unter einander zeigen, so haben wir den Grund, wie bei dem Chloride, Cyanide des Quecksilbers, in der Beschaffenheit der Wassermolecüle zu suchen.

Aus den Erscheinungen der Chemie läßt sich das Fortbestehen der gewöhnlichen Salze in der Lösung blofs vermuthen, nicht beweisen. Man ist bekanntlich auch nicht einig, bei welchen Verbindungen die Zersetzung eintritt, sobald sie sich nicht durch einen Niederschlag oder eine Gasentwicklung geltend macht. Die Elektrolyse läßt hierüber keinen Zweifel, wie ich bei Zinnchlorid §. 35 nachgewiesen habe.

Es scheint mir sehr beachtenswerth, dafs die Molecüle des Wassers mit den meisten isolirenden Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen unter bedeutender Wärmeentwicklung sich zersetzen, Wasserstoffsäuren und die Hydrate von Sauerstoffsäuren bilden.

Kommt dagegen eine Wasserstoffsäure und die Sauerstoffverbindung eines basischen Radicals zusammen, so geht gerade der entgegengesetzte Vorgang, die Bildung des Haloidsalzes und des Wassers, und zwar ebenfalls unter Wärmeentwicklung vor sich. Bei der Mischung zweier neutralen Salzlösungen wird eine Erwärmung nicht beobachtet, so lange kein Niederschlag entsteht.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff ist nicht die einzige, welche einen so grofsen Widerstand besitzt und, gepaart mit sauren Oxyden, so leicht vom Strom zersetzt wird. Es wiederholt sich diese Erscheinung bei der Blausäure. Sie wird eben so schwer, wie das Wasser, zerlegt; gepaart dagegen mit Eisencyanür und anderen Cyanmetallen, wird sie leicht vom Strome gespaltet. Die Blau-

säure vermag nicht die Sauerstoffsalze zu zerlegen, Kohlensäure auszutreiben. Die Eisenblausäure theilt dagegen das Verhalten der gewöhnlichen Säurehydrate.

Die Leitungswiderstände der Elektrolyte werden in entgegengesetzter Weise, wie diejenigen der Metalle, von der Wärme verändert. Sie erscheinen sämmtlich kleiner in höherer Temperatur und weisen dadurch auf eine Erleichterung des Austausches hin.

Der Widerstand der Lösungen muß nicht allein von der Natur des Salzes, sondern auch von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, sowie von der Concentration abhängen. Diese Verhältnisse lassen sich erst mit Erfolg näher erörtern, wenn eine Anzahl passend gewählter Widerstandsbestimmungen vorliegt.

#### §. 68.

In meinen elektrochemischen Arbeiten wollte ich mir den unbefangenen Standpunkt des Beobachters wahren und benutzte deshalb mit Vorliebe die Faraday'sche Nomenclatur, welche nur thatsächliche Verhältnisse ausdrückt und nichts Hypothetisches über unbekannte Kräfte und Fluida einschließt. Ich versuche nicht den Molecularvorgang, welcher in der Elektrolyse und doppelten Wahlverwandschaft sich geltend macht, tiefer zu ergründen, und bin weit entfernt, mich an eine Theorie desselben, die mehr oder weniger eine Theorie der chemischen Processe überhaupt seyn würde, zu wagen. Ich halte jedoch, und dieser Ueberzeugung möchte ich Ausdruck geben, ich halte das Studium der Elektrolyse sehr geeignet, eine bestimmtere und richtigere Auffassung der chemischen Erscheinungen anzubahnen. Der Molecularvorgang bietet sich hier in der einfachsten und deshalb günstigsten Weise der Forschung dar, weil er, wie schon bemerkt, zwischen gleichartigen Massentheilchen vor sich geht.

In der That lassen die quantitativen Bestimmungen der chemischen Verhältnisse bei der Elektrolyse, wie ich sie in meinen Mittheilungen versucht, bereits eine Seite desselben hervortreten, welche in den gewöhnlichen chemischen Er-

scheinungen der Beobachtung nicht zugänglich wird, und über einen Cardinalpunkt der Chemie, wie ich glaube, entscheidet.

Ich nehme hier die im §. 6 angeregte Frage auf, welche nicht länger umgangen werden kann.

Wenn in der Elektrolyse keine Umwandlung der Stoffe eintritt, so läßt sich die Thatsache, daß die Ionen des Salzes an den Elektroden vermehrt und vermindert werden, ohne daß die mittleren Schichten der Lösung eine Aenderung in der quantitativen Zusammensetzung erfahren, nur begreifen, wenn erstere an den Theilchen des Lösungsmittels sich vorbeibewegen, ohne sie zu zersetzen. Die Verhältnisse der Ueberführung treten bei keinen Verbindungen so unzweideutig hervor, wie gerade bei den Kaliumsalzen, wo sie fast unabhängig von der Concentration der wässrigen Lösung bleiben.

Bewegen sich aber Kaliumtheilchen in Entfernungen von ihren Anionen, welche sehr groß sind gegen ihre Abstände von dem nächsten Wasseratome, und lassen letzteres unzersetzt, nimmt ferner die Intensität der chemischen Kraft nach höheren Potenzen der Entfernung, wie der zweiten, ab, so können hier nicht mehr die Verwandtschaftsverhältnisse bestehen, welche wir im freien Zustande der Körper finden.

Die Chemiker gehen in ihren Grundanschauungen gegenwärtig sehr auseinander. Berzelius <sup>1)</sup> denkt sich den stärksten elektropositiven Körper, das Kalium, vereinigt mit dem stärksten elektronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer größeren Kraft, als wodurch irgend eine andere Verbindung zusammengehalten wird, und diese Vereinigungskraft wird direct von keiner anderen Kraft, als der des elektrischen Stromes überwunden. Das Vereinigungsstreben ist eine Folge der elektrischen Relationen der Atome, wobei sie sich mit entgegengesetzten vorherrschenden Polen einander anziehen und sich, wenn sie sich in frei beweglichem Zustande befinden, zusammenlegen und einander mit

1) Lehrbuch I, S. 106.

derselben Art von Kraft festhalten, wie die ist, womit zwei Magnete mit entgegengesetzten Polen zusammenhaften, von welcher großen Kraft uns die sogenannten Elektromagnete so staunenerregende Beweise gegeben haben.«

»Die Verwandtschaft,« so beginnt Hr. Bunsen die dritte Abhandlung der photochemischen Untersuchungen <sup>1)</sup>, »oder die Kraft, welche die Theile substantiell verschiedener Körper zu einer Verbindung zusammenführt, ist etwas dem Wesen und der Größe nach unabänderlich Gegebenes, das, wie alle Kräfte und wie die Materie selbst, weder zerstört noch erzeugt werden kann. Es ist daher nur ein übelgewählter Sprachgebrauch, wenn man von Verwandtschaftskräften redet, die ein Körper unter Umständen erlangt und die er unter anderen Umständen wieder verliert.«

Darnach ist die chemische Vereinigung zweier Körper nur ein einfaches Phänomen der Anziehung zwischen je zwei ihrer Theilchen. Die denselben innewohnenden Kräfte bewegen sie in größere Nähe zu einander und halten sie daselbst zusammen.

»Nach dieser Vorstellungsweise wird die bei chemischen Processen entstehende Wärme die Quantität der lebendigen Kraft seyn, welche durch die bestimmte Quantität der chemischen Anziehungskräfte hervorgebracht werden kann.« Helmholtz, Erhaltung der Kraft S. 32.

Diese Auffassung wird aber entschieden von anderen Forschern zurückgewiesen. Dieselben erklären sich zwar nicht weiter über das Wesen des chemischen Processes, stellen aber bestimmt in Abrede, daß die sogenannten Verwandtschaftsverhältnisse, wie sie die freien Körper zu einander zeigen, für die Erscheinungen, welche dieselben Stoffe in ihren Verbindungen veranlassen, maßgebend sind. Davy und Dulong, so wie alle Anhänger der Binartheorie der Salze nehmen diesen Standpunkt ein. Gerhardt hielt ihn ebenfalls in seinen Speculationen fest, wie seine eigenen Worte darthun mögen <sup>2)</sup>:

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 481.

2) Lehrbuch d. organ. Chem. Bd. IV, S. 606.

» Es versteht sich von selbst, dafs ich, wenn ich von einem Radical spreche, damit keinen Körper bezeichnen will von der Form und den Eigenschaften, die er im isolirten Zustande hätte, sondern ich unterscheide einfach die Beziehung, nach welcher gewisse Elemente oder Gruppen von Elementen sich substituiren, oder aus einem Körper in den anderen übergehen. Uebrigens zeigt die oberflächlichste Beobachtung, wie grofs der Unterschied ist zwischen einem Element wie es sich in freiem Zustande zeigt, und demselben Element, wenn es eine Verbindung eingegangen; es wird Niemanden einfallen, die chemischen Eigenschaften der schwarzen Kohle oder des Diamanten mit denen des Kohlenstoffes identificiren zu wollen, wie er in jenen Tausenden der sogenannten organischen Verbindungen vorkommt; die gewöhnlichste Logik zwingt zu derselben Unterscheidung bezüglich des Chlors und des Wasserstoffs, und im Allgemeinen rücksichtlich aller einfachen und zusammengesetzten Körper.«

In den Isomerien finden wir nicht nur die physikalischen Eigenschaften desselben chemischen Stoffes, sondern auch die Verwandtschaftsäußerungen geändert. Der gewöhnliche Phosphor reducirt die Salze des Kupfers, des Silbers und anderer Metalle; der rothe ist indifferent. Das Ozon scheidet Jod, Brom aus den Salzen; der gewöhnliche Sauerstoff vermag es nicht. Diese Unterschiede in dem Verhalten sind von verschiedenen Wärmeverhältnissen bedingt, die sich stets, wo die Umwandlung eines isomerischen Zustandes in einen anderen vor sich geht, geltend machen. In einer Notiz über die Allotropie des Selens <sup>1)</sup> zeigte ich, dafs der gewöhnliche farblose Phosphor eine gröfsere Wärmemenge enthalten müsse, wie der rothe, und dieselbe beim Uebergang in letzteren verliere. Die HH. Silbermann und Favre fanden wirklich einige Zeit nachher die Verbrennungswärme des farblosen Phosphors beträchtlich über  $\frac{1}{4}$  höher, wie diejenige des rothen, nämlich 5953 Wärmeeinheiten für ersteren und blofs 5070 für letz-

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 219.

Poggendorff's Annal. Bd. CVI.

teren. Könnten wir Ozon in gröfserer Menge darstellen, so würden wir eine Wärmeentwicklung bei seiner Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff und eine gröfsere Verbindungswärme wie bei letzterem beobachten.

Unsere Kenntnisse über die Isomerien der Körper sind noch ganz und gar fragmentarisch, und ohne prophetische Gaben in Anspruch zu nehmen, darf man der Chemie nach dieser Seite grofse Entdeckungen vorhersagen. Wie dürftig aber auch die jetzt zu Gebote stehenden Thatsachen sind, sie genügen, um zu zeigen, dafs der chemische Process noch etwas Anderes, als ein blofses Anziehungsphänomen im Sinne Newton's seyn mufs. Da nämlich die Phosphorsäure, welche aus dem rothen Phosphor entsteht, absolut identisch ist mit derjenigen, welche der gewöhnliche liefert, so können doch nicht beide Verwandtschaftskräfte den Phosphor in dieselbe begleiten. Berzelius <sup>1)</sup> wollte wirklich die allotropischen Zustände der Elemente in die Verbindungen übergehen lassen und bemühte sich die Isomerien der letzteren auf diesen Umstand zurückzuführen. Ich glaube nicht, dafs diesen Speculationen die thatsächlichen Verhältnisse entsprechen.

Wir dürfen nicht übersehen, dafs chemische Verbindungen vorliegen, welche bei der *Zersetzung* eine bedeutende Wärmeentwicklung zeigen, trotz der Vergasung, welche gleichzeitig die Bestandtheile erleiden; letztere müssen daher sehr beträchtliche Wärmemengen binden, wenn sie mit einander sich vereinigen.

Erwägen wir diese Verhältnisse, so werden wir unser Urtheil über das Wesen des chemischen Processes suspendiren und Faraday beipflichten, dafs nach unserem heutigen Wissen blofs das Gewicht der Stoffe in den Verbindungen als unverändert zu erkennen ist.

Sobald wir die Zustände, welche die Stoffe isolirt und in den Verbindungen besitzen, unterscheiden, verlieren die Resultate meiner Arbeiten das Widerstrebende, welches manche Forscher darin gefunden. Sie zeigen sich in voll-

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

kommener Uebereinstimmung mit den Erfahrungen der Chemie und lassen wenigstens die Möglichkeit, eine wirkliche Theorie derselben vorzubereiten, durchblicken. Wir wundern uns nicht mehr, dafs die Kalisalze millionenmal leichter vom Strome zersetzt werden, als das Wasser, dafs sie leichter spalten, als die meisten anderen Salze. Denn diese Verhältnisse beutet der Chemiker fast in jedem seiner Versuche aus. Er war so gewöhnt, an den Processen in der wässerigen Lösung nur die Salze sich betheiligen zu sehen, dafs er nicht wenig staunte, wie zuerst eine Einwirkung des Wassers auf die Resultate der doppelten Wahlverwandtschaft bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron beobachtet wurde. Dieselben Vorgänge machen bei der Elektrolyse gerade den entgegengesetzten Eindruck: man sucht nach der Zersetzung des Wassers, während blofs Salze derselben unterliegen.

Das Studium der Leitungswiderstände halte ich für ein groses Bedürfnis der Chemie; wir gewinnen dadurch ein Maafs für die Spaltbarkeit der verschiedenen Salze, für ihre basischen und sauren Eigenschaften, welche wesentlich von derselben abhängen. Die herrschende Verwandtschaftslehre kann keine Erklärung der doppelten Zersetzung geben und hat überhaupt, wenn wir aufrichtig seyn wollen, nur dadurch Dienste geleistet, dafs sie die Wissenschaft gegen die Uebereilungen der Alchemisten schützte. Eine neue Thatsache ist aus derselben nicht hervorgegangen.

Man hält sie gewöhnlich für unentbehrlich, um von den Fällen der einfachen Wahlverwandtschaft, in welchen ein freier Körper einen verbundenen ausscheidet und substituirt, Rechenschaft zu geben. Diesen Thatsachen verdankt sie ihren Ursprung, ist aber nur eine sehr mangelhafte und unbestimmte Umschreibung derselben.

Der Apparat, welcher in Pogg. Ann. Bd. 98, Fig. 3, Taf. I abgebildet und mir so nützlich gewesen ist, eignet sich sehr gut, um diesen Vorwurf zu begründen und zu veranschaulichen. Wir nehmen zur Anode im Gläschen A eine amalgamirte Zink- oder Cadmiumplatte, füllen dasselbe

nebst dem Gefäße *B* mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium, während *C* eine verdünntere Lösung eines Kupfer- oder Silbersalzes und die Kathode aus einem dieser Metalle erhält. Es entsteht dadurch ein Daniell'sches Element von anderer, als der gewöhnlichen Form, in dem sich die Flüssigkeiten sehr langsam mischen. Der Strom desselben, welcher nach der Verbindung der beiden Pole entsteht, ist zwar durch die Länge der flüssigen Leiter sehr geschwächt, aber sehr constant, und wird für wissenschaftliche Arbeiten manchmal gute Dienste leisten.

Für das Kupfer oder Silber, welches auf der Kathode sich ansetzt, wird genau ein Aequivalent Zink oder Cadmium gelöst. Da die Flüssigkeit am positiven Pol ungetrübt bleibt, so treten diese Metalle mit einem Aequivalent Chlor in Verbindung. Es wird nicht das Wasser, wie man vielleicht allgemein annimmt, zersetzt, sondern die Verhältnisse sind genau dieselben, wie in meinen früheren Versuchen, wo blofs ein stärkerer Strom die Vorrichtung durchflofs. Durch die quantitative Analyse kann man sich überzeugen, dafs 0,485 des Aequivalentes Kalium aus dem Gefäße *A* wandert und 0,515 des Aequivalentes Chlor hintritt.

Alle Metalle, welche in der elektrischen Spannungsreihe elektropositiver als Kupfer oder Silber sind, *substituiren hier das Kalium*. Letzteres wird nämlich nicht frei, sondern verdrängt an der Gränzfläche mit der zweiten Lösung das Kupfer und Silber aus der Verbindung. Wir können das Wasser ganz ausschliessen, das Zink oder Cadmium mit feuerflüssigem Chlorkalium, das Silber mit geschmolzenem Chlorsilber umgeben und erhalten dasselbe Resultat. Wenn die gewöhnliche chemische Theorie des Galvanismus noch durch Beispiele widerlegt werden müfste, so könnte die Contacttheorie jene Combination als treffliches *experimentum crucis* benutzen.

Taucht die Elektrode von Kupfer oder Silber in das Chlorkalium, in welchem Zink oder Cadmium sich befindet, so stellt sich sogleich der Gegenstrom ein, und der primäre

sinkt fast auf Null. Die letztgenannten Metalle bleiben so gut wie unverändert und verhalten sich, wie wenn sie allein in der Flüssigkeit wären.

In unserem Daniell'schen Elemente ist die Gesamtwärme, welche der Strom erregt, gleich der Wärmemenge, die bei der Bildung des Chlorzinks oder Chlorcadmiums frei wird, vermindert um diejenige, welche zur Reduction des Chlorsilbers nöthig war. Darin bestehen ja die einzigen Veränderungen, welche derselbe hervorbringt. Der Erfolg der chemischen Prozesse, welche der einfachen Wahlverwandtschaft zugeschrieben werden, ist daher bedingt von der Wärmemenge, welche die Aequivalentgewichte der Körper im isolirten Zustande mehr enthalten, wie im verbundenen. Soll ein gegebener Stoff einen anderen in einer Verbindung substituiren und letzteren in den isolirten Zustand versetzen, so darf das Wärmeäquivalent des ersteren nicht kleiner seyn, wie das des letzteren. Es bedingt die sogenannte Verwandtschaft, und von ihm wird die elektromotorische Kraft des galvanischen Stromes abhängen.

Diese Verbindungswärme kann aber nur zum kleinsten Theil als chemische Spannkraft gedacht werden; denn tritt die Zersetzung der flüssigen Verbindungen unter solchen Verhältnissen ein, wo die Bestandtheile nicht die Eigenschaften des isolirten Zustandes annehmen, *so ist die Zersetzbarkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit proportional und steht in gar keiner Beziehung zur Verbindungswärme.*

Die Arbeit, welche der Strom bei der Elektrolyse verrichtet, wenn die Ionen an den Elektroden frei werden, und welche durch die Polarisirung angezeigt ist, wird nur zum allerkleinsten Theil auf die Trennung verwendet. Dieselbe dürfte vielleicht fast ganz darin bestehen, daß den Ionen der Zustand der Bewegung zurückgegeben, ihre Moleculë mit der lebendigen Kraft wieder versehen werden, welche sie im isolirten Zustande besitzen, und von welcher ihre Eigenschaften abhängen. Die meisten zusammengesetzten Ionen, welche wir in unseren Versuchen gefunden, bestehen im isolirten Zustande nicht fort. Die Isomeren, an deren

Studium wir große Erwartungen knüpfen dürfen, stellen die außerordentlich wichtige Thatsache fest, daß dieselbe chemische Materie verschiedene Wärmemengen binden kann und in diesen Zuständen eine verschiedene Verwandtschaft äußert und mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften versehen ist.

Die erörterten Verhältnisse scheinen mir vielfach und sogar von wissenschaftlichen Autoritäten nicht unterschieden und in ihren Untersuchungen außer Acht gelassen zu seyn. Die **HH. Weber** und **Kohlrausch** hatten sich die wichtige Aufgabe gestellt, die Elektrizitätsmenge, welche den Querschnitt des Leiters bei der Einheit des Stromes in der Einheit der Zeit durchfließt, nach mechanischem Maasse zu messen. Sie entluden zu dem Ende eine leydener Flasche, welche eine in diesem Maasse gemessene Elektrizitätsmenge enthielt, durch ein System von Leitern, zu welchen der Draht der Tangentenbussole, die Erde und zwei lange mit Wasser gefüllte Uförmige Röhren gehörten. Die Erde sowie die Wassersäulen leiten aber die Elektrizität nur elektrolytisch; Wasserstoff und Sauerstoff werden frei und bedingen Polarisationsverhältnisse, deren störende Einwirkung auf den Versuch unberücksichtigt blieb. Mir scheint, daß unsere heutigen Kenntnisse nicht hinreichen, letztere zu ermitteln, und daß die Ablenkung der Tangentenbussole verschieden ausfallen muß, wenn die gleichstark geladene leydener Flasche durch Systeme von Leitern, in denen die Anzahl der Wassersäulen variirt, entladen wird. Denn findet letzteres nicht statt, so werden wir mit der kleinsten Elektrizitätsmenge unendlich große Quantitäten Wasser zersetzen können, indem wir in die Bahn derselben unendlich viele Röhren einschalten.

Bei der Anwendung des Resultates, welches jene Forscher gefunden, auf die Elektrolyse wurde eine Widerstandsbestimmung der verdünnten Schwefelsäure, welche auf 1 Theil Schwefelsäure ungefähr 9 Theile Wasser enthielt, von ihnen zu Grunde gelegt und vorausgesetzt, daß die Leitung des Stromes von den Wassertheilchen und nicht von den Theilchen des Schwefelsäurehydrates vollzogen

wurde. Diese Annahme ist mit den quantitativen Ergebnissen meiner elektrolytischen Bestimmungen nicht zu vereinigen.

Das Räthsel, welches in chemischen Prozesse der Forschung vorliegt, wird noch große Mühen und Arbeiten in Anspruch nehmen. In den elektrolytischen Vorgängen sind die Schlingen des geschürzten Knotens deutlicher zu erkennen. Hr. Clausius glaubt denselben durch seine Theorie zu lösen, während er ihn, wie mir scheint, nur zerhaut. Die Einwände, welche ich dagegen erheben mußte, sehe ich durch die Erwiderung <sup>1)</sup> nicht entkräftet.

Bei der Elektrolyse erkennen wir auf das Bestimmteste, wie der elektrische Strom von den ponderablen Theilchen gebildet wird, da die Anzahl der jeden Querschnitt in der Zeiteinheit durchlaufenden Ionen proportional mit seiner Intensität ist. Die herrschende Elektrizitätstheorie knüpft daher die elektrischen Fluida auf das innigste an die Ionen des Elektrolyten, läßt jedes Anion und Kation mit derselben Menge negativer und positiver Elektrizität verbunden seyn. Eine Bewegung der Elektrizitäten wird so ohne Bewegung der Ionen unmöglich. Diese ponderablen Theilchen mit ihren elektrischen Atmosphären vertreten hier die elektrischen Theilchen selbst, welche im metallischen Leiter vorausgesetzt sind.

Um den stationären Strom, bei welchem jeder Querschnitt von derselben Elektrizitätsmenge durchflossen wird, in Einklang mit der Theorie der elektrischen Fluida, deren Theilchen sich nach dem Newton'schen Gesetze unter einander abstossen und anziehen, zu bringen, muß freie Elektrizität auf der Oberfläche der Leiter in bestimmter Weise angenommen werden, welche die verbundenen Elektrizitäten im Innern, in entgegengesetzter Richtung zu einander, in Bewegung setzt. Die freie Elektrizität an der Oberfläche ist bei dieser Theorie den elektrolytischen Leitern nicht weniger nothwendig als den metallischen. Für letztere allein war sie zunächst von Hrn. Kirchhoff vorausgesetzt. Hr. Clausius statuirt sie,

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 525.

als sich von selbst verstehend, für erstere. Allein es ist zu beachten, daß die Theorie, um den Thatsachen gerecht zu werden, für die elektrischen Theilchen im Elektrolyten die hier mit denselben untrennbar verbundenen Ionen substituirt hat. Letztere müßten daher auch an der Oberfläche erscheinen und die Wirkung auf das Innere ausüben. Ich vermag nicht zu begreifen, wie man für diesen Zweck die metallische Leitung dem Elektrolyten zuschreiben und nichtsdestoweniger die Kraft, welche die freie Elektrizität an der Oberfläche auf das Innere des Querschnitts ausübt, auf die an die Ionen gebundenen Elektrizitäten beschränken kann. Ich vermag mir aber auch kein Verhältniß zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung zu denken, bei welchem das Faraday'sche Gesetz aus unserer Elektrizitätstheorie folgt.

Der Schluß, zu dem Hr. Clausius aus seinen Prämissen gelangt, steht meinen Erfahrungen nach mit der Wirklichkeit im Widerspruche. Es sollen nämlich die Bewegungen der Ionen nicht ein Resultat des elektrischen Stromes seyn, sondern bereits bestehen und von der Elektrizität an der Oberfläche bloß in der Richtung geändert werden. Die Molecüle sollen bei ihren stets vorhandenen Bewegungen nicht nur sehr oft in solche Lagen zu einander kommen, wo sie ihre beiden Ionen gegenseitig austauschen, sondern auch nicht selten so an einander prallen, daß bloß das Kation des einen mit dem Anion des anderen sich verbindet, während das Kation des letzteren und das Anion des ersteren frei werden. Es sind bloß die letztgenannten Zersetzungen, welche die Theorie der Elektrolyse von Hrn. Clausius brauchen kann. Bis jetzt ist kein Chemiker so kühn gewesen, sie anzunehmen; die Vorstellung von Hrn. Williamson scheint mir im Wesentlichen auf diejenige hinauszukommen, welche Gay-Lussac in der früher erwähnten Abhandlung erörtert.

Für Chlorkalium habe ich die Untersuchung (zweite Mittheilung §. 14) auf sehr verdünnte wässrige Lösungen (etwa 1 Theil Salz in 500 Theile Wasser) ausgedehnt und ge-

funden, wie immer noch für die Analyse die Zersetzung das Salz allein trifft. Die Ueberführungen von Chlor und Kalium sind fast dieselben, wie bei der stärksten Concentration. Wir haben in diesem Falle auf 1 Molekül ClK etwa 4000 Molecüle HO. Wie oft muß das erstere, ehe es einmal einem gleichartigen Molecüle begegnet, mit Wassertheilchen zusammenstoßen! Die eigenthümlichen Lagen, in denen zwei Ionen ausscheiden, und welche für die Elektrolyse allein in Betracht kommen, können unmöglich die am häufigsten eintretenden seyn. Diese Molecularbewegungen müssen daher äußerst lebhaft seyn, wenn sie den Bedürfnissen von nur mäßigen Strömen genügen sollen. Die Wände der Gefäße, welche leitende Flüssigkeiten enthalten, erleiden aber keinen anderen Druck, wie denjenigen, welchen die Schwere erzeugt. In den Diffusionserscheinungen sehen wir, wie äußerst langsam die Salztheilchen ihren Platz verlassen und im Wasser sich bewegen. Ob man für die Stromintensität eine Gränze sich denken darf, will ich gar nicht erörtern.

Es scheint mir eine sehr merkwürdige Thatsache, daß Verbindungen, wie ClH, welche flüssig zu den bestleitenden Elektrolyten gehören, im gasförmigen Zustande den Strom vollständig für unsere sehr empfindlichen Galvanometer isoliren. Es läßt sich dieselbe nicht, wie Hr. Clausius glaubt, aus der geringen Dichtigkeit des letztgenannten Zustandes, wie er gewöhnlich vorliegt, erklären. Denn bei den sehr verdünnten Lösungen der Salzsäure, welche ich benutzt, enthalten gleiche Volumina weniger Molecüle von ClH, als sich in dem Gase bei dem gewöhnlichen Drucke der Luft finden. Dennoch trifft die Spaltung im ersten Falle die Theilchen von ClH so gut wie allein. Ich beabsichtige diese Thatsache experimentell etwas näher zu untersuchen, wenn ich mir die nöthigen Apparate verschaffen kann.

In meinen elektrolytischen Mittheilungen habe ich mir die Freiheit genommen, die Theorien von Forschern zu erörtern und theilweise zu bekämpfen, deren hohe Verdienste um die Wissenschaft ich nicht weniger als die eifrigsten

Anhänger derselben, bewundere. Ich würde mir diese Opposition nicht erlaubt und meine individuelle Auffassung der ihrigen untergeordnet haben, wenn nicht nackte Thatsachen damit in Widerspruch geriethen, welche nach einem sehr einfachen Verfahren, in möglichst einfachen Apparaten, durch analytische Bestimmungen gewonnen wurden, die häufig auf ein bloßes Abdampfen und Wägen hinauslaufen. Das Bedenken, dafs dennoch diese Thatsachen unrichtig seyn können, suche ich durch die Erwägung zurückzudrängen, dafs der Fehler alsdann bald und leicht von dem unbefangenen Prüfenden gefunden werden wird, und nur mir, nicht der Wissenschaft, Nachtheil bringen kann. Anders verhält es sich mit den Theorien ihrer Autoritäten. So segensreich sie wirken, wenn sie begründet, so verderblich hemmen sie den Fortschritt oft Jahrhunderte lang, wenn sie unrichtig waren.

Münster, den 16. Januar 1859.

## II. *Ein Vergleich zwischen der Modification des mittleren Volums und der des mittleren Brechungsvermögens; von P. Kremers.*

Die Salzatome, deren wässrige Lösungen im Folgenden hinsichtlich der Modification zweier mittleren Eigenschaften mit einander verglichen werden, sind die siebenundzwanzig, welche entstehen, wenn von den conjugirten Triaden

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

jedes Glied sich nach und nach mit jedem Gliede der Triade

Cl, Br, J

verbindet. Die Modification des mittleren Volums dieser