

**VI. Die Ueberführung des Chlor bei der Elektrolyse seiner Verbindungen mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden; von Dr. A. Weiske,**

Docent an d. Universität zu Leipzig.

(Auszug aus einer am 27. Juni 1857 vertheidigten Habilitationsdissertation.)

Bei Veröffentlichung dieser Abhandlung lagen die neusten Arbeiten von Hittorf <sup>1)</sup> und Wiedemann <sup>2)</sup> bereits vor, obgleich der größte Theil der ihr zu Grunde liegenden Untersuchungen schon vorher vollendet war. So kommt es, daß in einigen Punkten derselbe Gegenstand wie in jenen behandelt worden ist. Es findet sich nämlich schon bei Hittorf die Elektrolyse des Chlorkalium und bei Wiedemann die des *Chlornatrium*. Da es aber nicht ohne Interesse ist, wenn über einen Punkt mehrfache Untersuchungen von verschiedenen Seiten her angestellt werden, so werde ich auch an diesem Orte bei Veröffentlichung der Resultate meiner Arbeiten über die Wanderung der Ionen diejenigen Punkte mit inbegreifen, welche schon vorher von Hittorf und Wiedemann behandelt wurden.

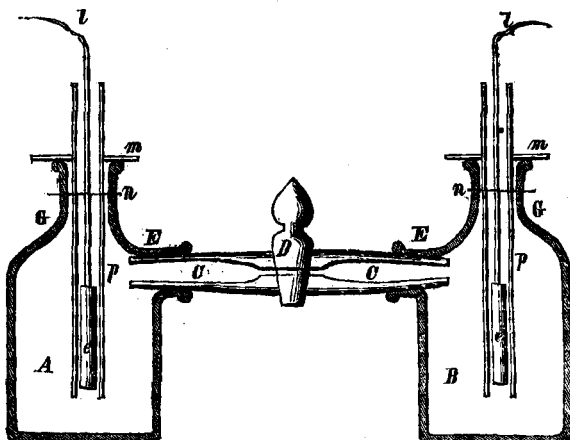
Dem Zersetzungsapparat, dessen ich mich zu meinen Untersuchungen bediente, gab ich nach mannichfachen Abänderungen die aus beistehender Figur ersichtliche Gestalt

Der ganze Apparat, die Elektroden ausgenommen, ist aus Glas gefertigt. Die Zeichnung ist in der halben Gröfse entworfen. *A* und *B* sind die Zersetzungszellen, in deren seitliche Oeffnungen *E* die Verbindungsröhre *C* eingeschlifsen ist. Nach der Mitte zu, in welcher der Hahn *D* befindlich ist, verengert sich dieselbe. Die Durchbohrung des Hahnes hat 1<sup>m</sup>,5 im Durchmesser. Die oben mit der hier im Durchschnitt gezeichneten Scheibe *m* versehenen Röhren *p* sind durch den Hals *G* in die Gefäße eingeführt und liegen mit der Scheibe *m* auf dem oberen Rande des

1) Diese Ann. Bd. 98, S. 1. (Die im Bd. 103, S. 1, war noch nicht erschienen, als der Hr. Verf. diesen Aufsatz schrieb. P.)

2) Diese Ann. Bd. 99, S. 177.

Halses *G* auf. Zu den oberen Oeffnungen der Röhren *p* werden die Platindrähte *l* eingeführt, und an diese sind die als Elektroden dienenden Platinblättchen *e* angenietet.



Die Hälse *E* und der Hahn *D* werden ein klein wenig mit Fett eingerieben, damit auch bei längerem Stehen keine Lösung durchdringe und efflorescire.

Die Gefäße wurden mit destillirtem Wasser so weit gefüllt, daß das Niveau die an den Halsen *G* angebrachten Marken *n* erreichte. Die Wägung dieser Wassermassen ergab das Volumen beider Zellen bis zu besagter Marke. Es faßte demnach das Gefäß *A* 43,213 Grm. destillirtes Wasser von 13° C., das Gefäß *B* aber 45,429 Grm. Setzt man die Summe der Volumina beider Gefäße gleich 1, so waren die Volumina von

$$\begin{aligned} A &= 0,4875 \text{ und von} \\ B &= 0,5125 \\ \hline A + B &= 1,0000. \end{aligned}$$

Das Verhältniß der Volumina blieb übrigens dasselbe, wenn die Niveaus in dem Halse *G* auch die Marke *n* nicht genau erreichten; wenigstens war die Aenderung von keinem merklichen Einfluß auf die vierte Decimale, und eine größere Genauigkeit konnte überhaupt nicht erreicht werden.

Der Versuch selbst wurde nun auf folgende Weise eingeleitet: Zunächst wurde der Apparat leer gewogen und dann gefüllt, um nachher aus der Summe der Gewichte der eingedampften oder gefällten Salzmengen und dem Gewichte der angewendeten Lösung den Concentrationsgrad der letzteren zu erfahren. Dann wurde der Apparat auf ein ebenes horizontales Brett gestellt, auf welchem sich die nöthigen Klemmschrauben befanden, um die Verbindung der Drähte *II* mit der Batterie und dem Poggendorff'schen Silbervoltmeter herzustellen. Die Einrichtung, welche ich diesem Letzteren gab, war folgende. Ein Silbertiegel diente als Kathode und enthielt eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Eine in ihrer Mitte durchbohrte Glasplatte bedeckte ihn. In der Durchbohrung dieser Glasplatte war mittelst eines Korkes eine als Anode dienende chemisch reine Silberplatte eingefügt, so daß sie bis in die Flüssigkeit hinabragte. Um alle Störungen zu vermeiden, mußten noch mehrere kleine Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden. Zunächst trägt es sich leicht zu, daß die sich im Tiegel niederschlagenden Silberkrystalle nadelförmig bis zur Anode emporwachsen, und so zwischen dieser und dem Tiegel einen metallischen Schluß vermitteln; um dies zu verhüten, war unter der Anode in der Flüssigkeit eine kleine Glasplatte angebracht. Ferner werden, wenn die Anode von der ausgeschiedenen Säure angefressen wird, oft kleine Silberstückchen losgelöst, und damit diese nicht herunterfallen und das Gewicht des niedergeschlagenen Silbers vergrößern konnten, wurde der in die Lösung tauchende Theil der Platte mit Leinwand umhüllt.

Die zur Zersetzung nöthige Batterie mußte etwas kräftig seyn, denn der geringe Querschnitt der Hahndurchbohrung am Zersetzungsapparate brachte einen bedeutenden Widerstand in die Kette, und doch war er nöthig, um eine Mischung und Diffusion zwischen beiden Flüssigkeiten möglichst zu verhüten. Die angewendete Batterie bestand aus vierzehn kleineren Bunsen'schen Kohlenelementen.

Die Stromstärke änderte sich zwar mit der Leitungsfä-

higkeit der angewendeten Lösungen, doch wurde sie nie bedeutend, und der stärkste angewendete Strom schlug etwa 0,2 Grm. Silber in der Stunde nieder; eine bedeutende Temperaturerhöhung der Flüssigkeit fand daher nicht statt.

Nachdem der Strom eine Zeit lang auf die Flüssigkeit gewirkt hatte, und im Voltameter eine hinreichende Menge Silber ausgeschieden zu seyn schien, wurde der Strom unterbrochen und der Hahn *O* geschlossen; dann wurden die Zersetzungszellen durch Glasheber sorgfältig entleert und ausgespült. Der Inhalt der Hahndurchbohrung wurde immer zu dem der Zelle *A* hinzugefügt, wie es auch schon bei der Volumbestimmung des Apparates geschehen war. Die Flüssigkeiten wurden dann analysirt, nachdem zuvor die in *A* befindliche Lösung, in der sich die Basis ausgeschieden hatte, durch Salzsäure gesättigt worden war. Die bei den Chloriden der alkalischen Erden stattfindende Ausscheidung der Basis in fester Gestalt war durchaus kein Hinderniß für den Strom, denn durch die Gasentwicklung wurden die Erdtheilchen von der Kathode abgelöst und fielen langsam auf den Boden des Gefäßes. Der Baryt wurde übrigens nicht fest ausgeschieden, da das Barythydrat sehr löslich im Wasser ist. Nach der Sättigung der Lösung *A* mit Säure war dann die Summe der in den Lösungen *A* und *B* befindlichen Salzmengen genau so groß, wie vor der Zersetzung.

Das Chlorkalium und Chlornatrium wurden durch Eindampfen der Lösungen und Wägen des geglühten Rückstandes bestimmt, das Chlorcalcium, Chlorbaryum und Chlorstrontium mußten als schwefelsaure Salze bestimmt werden.

Die Größe der Ueberführung der Ionen wurde nun auf folgende Weise gefunden. Aus der Summe der nach dem Versuche in beiden Gefäßen vorgefundenen Salzmengen wurde mit Hülfe der für die Volumina beider Gefäße gefundenen Zahlen diejenige berechnet, welche vor dem Versuche in jedem derselben gewesen seyn mußte. Da die Batterie immer so mit den Zersetzungszellen verbunden wurde, daß das Kation nach *A* wanderte, das Chlor aber

nach *B*, um dort zu entweichen, so enthielt nach dem Versuche die in *A* befindliche und durch Salzsäure gesättigte Flüssigkeit immer eine bestimmte Quantität des Salzes mehr als vorher, die in *B* befindliche natürlich eben so viel weniger. Die in dieser Differenz enthaltenen Quantitäten der Ionen waren durch den Strom in die entsprechenden Zellen übergeführt worden, und das Verhältniß dieser Mengen zu den aus dem niedergeschlagenen Silber berechneten äquivalenten Mengen der Ionen giebt die Gröfse der Ueberführung in Procenten des Äquivalentes.

Die Richtigkeit des so erhaltenen Resultates wird aber noch durch einige störende Umstände beeinträchtigt, ohne dafs diese jedoch genau in Rechnung gezogen werden könnten. Sie sollen zunächst der Gegenstand der Besprechung seyn.

Eine von der Gasentwicklung herrührende Störung ist die, dafs die von der Lösung absorbirten Gase zum Theil wieder an den Wänden der Zellen, vorzüglich in den oberen Theilen in kleinen Bläschen ausgeschieden werden. Die dadurch verursachte Volumenänderung der Zellen läfst sich nicht berechnen, wohl aber kann sie nur unbedeutend seyn, weil die Ausscheidung dieser Bläschen in beiden Zellen gleich grofs erscheint und im Ganzen gering ist. Eine andere Fehlerquelle ist die Wanderung der Ionen selbst. Wenn in eine Zelle ein Quantum eines Ion hineinwandert, ein anderes Quantum des anderen aber hinaus, so wird, wenn beide Quantitäten gleiche Volumina haben, keine Störung dadurch verursacht; hat aber das eintretende Ion ein gröfseres Volumen als das austretende, so verdrängt es einen Theil der Lösung aus der Zelle; hat aber umgekehrt das austretende Volumen das Uebergewicht, so wird etwas Lösung in die Zelle hereintreten. Im ersteren Falle wird die Ueberführung des betreffenden Ion etwas zu gering, im andern etwas zu grofs erscheinen. Da die Dichtigkeit zweier Ionen in ihrer Verbindung sich nicht ermitteln läfst, so lassen sich auch die Volumendifferenzen der Ionenmengen nicht finden. Da aber die diese Volumendifferenz vertretende

Lösungsmenge nur zum geringen Theile aus Salz besteht und wiederum nur ein Theil dieses Salzes das betreffende Ion repräsentirt, so wird der Fehler, mit welchem die Ueberführung des letzteren behaftet ist, nur sehr klein seyn, und zwar natürlich um so kleiner, je verdünnter die angewendete Lösung ist. Ja, es kommt noch hinzu, dafs nur die Hälfte der in einem Gefäfse entstehenden Volumendifferenz durch Lösung ersetzt wird, da die beiden Zersetzungszellen communicirende Gefäfse bilden. Auch geht aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen hervor, dafs die eben besprochene Störung nur unbedeutend seyn kann, da die Mittelwerthe für die Gröfse der Ueberführung bei concentrirteren und verdünnteren Lösungen nicht sehr von einander abweichen.

Die von mir angestellten Versuche erstrecken sich über die Chloride des Kalium und Natrium, des Calcium, Strontium und Baryum. Das zunächst untersuchte Salz war das Chlorkalium. Ich bereitete mir von demselben drei Lösungen von sehr verschiedener Concentration, und mit jeder derselben wurden mehrere Versuche angestellt. Nur von dem ersten Versuche will ich die einzelnen Zahlenangaben ausführlich hersetzen.

#### Lösung I.

Sie hatte das specifische Gewicht 1,0702 bei 20°,5 C., und enthielt auf 100 Grm. Wasser 12,128 Grm. Chlorkalium.

#### I. Versuch

Das Gewicht der in beiden Zellen enthaltenen Lösung war gleich 95,0285 Grm., und der Versuch währte 2<sup>h</sup> 50'. Durch Eindampfen und Glühen der nach dem Versuche aus den Zellen entleerten Lösungen (nachdem die in A neutralisirt worden war) fanden sich

$$\begin{array}{rcl}
 \text{in A} & = & 5,1436 \text{ Grm. ClKa} \\
 \text{in B} & = & 5,1349 \text{ " ClKa} \\
 \hline
 \text{Sa.} & = & 10,2785 \text{ Grm.}
 \end{array}$$

Hieraus ergibt sich, daß sich vor dem Versuche in *A* befanden

$$= 5,0108 \text{ Grm. ClKa.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Also nachher in } A = 5,1436 \text{ Grm.} \\ \text{vorher } \text{ » } A = 5,0108 \text{ »} \\ \hline \text{Unterschied} = 0,1328 \text{ Grm.} \end{array} \right\} \text{ClKa.}$$

Dieser Unterschied entspricht 0,0694 Grm. Ka. Das niedergeschlagene Silber wog = 0,4026 Grm. Dieser Menge sind äquivalent 0,1461 Grm. Ka.

Das Verhältniß der übergeführten 0,0694 Grm. Ka zu den wirklich ausgeschiedenen 0,1461 Grm. Ka ist daher

$$= \frac{694}{1461} = 0,475.$$

Die GröÙe der Ueberführung des Kalium ist also gleich 0,475, und folglich die des Chlors gleich 0,525.

In folgender Tabelle sind die auf die eben angezeichnete Weise erhaltenen Resultate über das Chlorkalium zusammengestellt.

#### Chlorkalium.

Lösung	Spec. Gew.	Salz auf 100 Th. Wasser	Ag	Strom-dauer	Ueberführung des Kalium	Mittelwerthe	Ueberführung d. Chlor	Mittelwerthe
I.	1,0702	12,128	<sup>grm</sup> 0,4026	2 <sup>b</sup> 50'	0,475	0,483	0,525	0,517
			0,4137	2 56	0,481		0,519	
			0,4301	2 30	0,492		0,508	
			0,3919	2 45	0,485		0,515	
			0,3876	2 55	0,482		0,518	
II	1,0260	4,319	0,2971	4 10	0,489	0,486	0,511	0,514
			0,3310	4 15	0,481		0,519	
			0,3273	4 36	0,488		0,518	
			0,3410	9 10	0,479		0,521	
III.	1,0115	1,896	0,3102	9 35	0,484	0,482	0,516	0,518

Vergleicht man die für die Ueberführung des Chlors von mir erhaltenen Zahlen mit denen Hittorf's, so zeigt sich kein wesentlicher Unterschied, obgleich die von uns angewendeten Methoden zur Erzielung dieser Resultate sehr verschieden sind. Der Mittelwerth für die Wanderung des

Chlors beim Chlorkalium ist also gleich 0,516 des Aequivalentes.

Das zweite von mir untersuchte Salz war das Chlornatrium. Die Versuche damit wurden ganz auf dieselbe Weise angestellt, wie bei dem Chlorkalium. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

**Chlornatrium.**

Lösung	Spec. Gew.	Salz auf 100 Th. Wasser	Ag	Strom-dauer	Ueberführung d. Natrium	Mittelwerthe	Ueberführung d. Chlor	Mittelwerthe
			grm					
I.	1,0671	10,151	0,4157	2 <sup>h</sup> 20'	0,304	0,314	0,696	0,686
			0,3882	2 35	0,315		0,685	
			0,4017	2 35	0,321		0,679	
			0,4103	2 45	0,317		0,683	
II.	1,0198	2,938	0,3571	3 40	0,318	0,315	0,682	0,685
			0,3914	3 55	0,306		0,694	
			0,3618	3 50	0,312		0,688	
			0,3991	4 0	0,325		0,675	
III.	1,0055	0,8503	0,2310	12 5	0,320	0,320	0,680	0,680

Aus vorstehender Uebersicht folgt, daß die GröÙe der Ueberführung des Chlors bei der Elektrolyse des Chlornatriums gleich 0,684 des Aequivalentes ist.

Aus den eben veröffentlichten, schon oben erwähnten Untersuchungen Wiedemann's ergibt sich die Ueberführung des Chlors in diesem Falle etwas geringer, nämlich gleich 0,622 des Aequivalentes. Doch hat Wiedemann nur einen einzigen Versuch angestellt; der Mittelwerth aus mehreren würde sich wohl anders gestalten.

Es folgen nun die Versuche über die Chloride der alkalischen Erdmetalle, nämlich das Chlorcalcium, Chlorbaryum und Chlorstrontium. Das zuerst untersuchte ist das Chlorcalcium. Die Versuche ergaben folgende Resultate.



## Chlorcalcium.

Lösung	Spec. Gew.	Salz auf 100 Th. VVasser	Ag	Strom-dauer	Ueber-führung d. Calcium	Mittel-werthe	Ueber-führung d. Chlor	Mittel-werthe
I.	1,0810	9,791	gram					
			0,2570	3 <sup>h</sup> 5'	0,306	0,311	0,694	0,689
			0,3112	3 55	0,315		0,685	
II.	1,0332	3,788	0,2879	3 45	0,312	0,312	0,688	0,688
			0,2563	5 40	0,305		0,695	
			0,3954	6 30	0,318		0,682	
			0,2711	6 0	0,315		0,685	
			0,3104	6 10	0,319		0,681	
III.	1,0118	1,237	0,2371	10 0	0,313	0,308	0,687	0,692
			0,2511	11 5	0,303		0,697	

Die Ueberführung des Chlors scheint auch bei diesem Salze unabhängig von der Concentration der Lösung zu seyn und ist im Mittel gleich 0,690 des Aequivalentes.

## Chlorbaryum.

Lösung	Spec. Gew.	Salz auf 100 Th. VVasser	Ag	Strom-dauer	Ueber-führung des Baryum	Mittel-werthe	Ueber-führung d. Chlor	Mittel-werthe
I.	1,0734	8,467	gram					
			0,3660	2 <sup>h</sup> 55'	0,476	0,469	0,524	0,531
			0,4211	3 10	0,461		0,539	
II.	1,0384	4,387	0,4017	3 5	0,470	0,472	0,530	0,528
			0,2547	4 20	0,465		0,534	
			0,2610	4 50	0,477		0,523	
			0,2309	4 35	0,473		0,527	
			0,1031	8 45	0,460		0,540	
III.	0,0042	0,5390	0,1102	9 10	0,475	0,467	0,525	0,533

Auch bei der Zersetzung des Chlorbaryums erscheint die Ueberführung des Chlors als eine constante Gröfse, und beträgt im Mittel gleich 0,531 des Aequivalentes.

## Chlorstrontium.

Lösung	Spec. Gew.	Salz auf 100 Th. VVasser	Ag	Strom-dauer	Ueber-führung d. Strontium	Mittel-werthe	Ueber-führung d. Chlor	Mittel-werthe
I.	1,1004	11,984	gram					
			0,2559	3 <sup>h</sup> 5'	0,343	0,352	0,657	0,648
			0,2785	3 35	0,360		0,640	
			0,2310	3 40	0,355		0,645	
			0,2417	3 50	0,350		0,650	
II.	1,0697	8,193	0,3442	4 55	0,347	0,350	0,653	0,650
			0,3101	5 10	0,342		0,658	
			0,2918	5 20	0,361		0,639	
			0,2251	11 5	0,345	0,345	0,655	0,655

Der aus diesen Versuchen folgende Mittelwerth für die Ueberführung des Chlors ist demnach gleich 0,651 des Aequivalentes.

Die gewöhnliche Ansicht vom inneren Vorgange bei der Elektrolyse ist die schon mehrmals erwähnte Grotthufsche Theorie. Nach dieser werden bekanntlich die Atome des Elektrolyten, sobald ein elektrischer Strom in ihm zu circuliren beginnt, alle so gerichtet und polarisirt, daß sie ihren elektro-positiven Bestandtheil (das Kation) nach dem negativen Pole (der Kathode), den elektro-negativen aber (das Anion) nach dem positiven Pole (der Anode) richten. Die an den Elektroden anliegenden Ionenmoleküle werden hierauf losgetrennt und ausgeschieden. Dieser Ausscheidung folgt eine wechselseitige Zersetzung durch die ganze Flüssigkeit und, damit die Ausscheidung wiederum stattfinden könne, eine neue Polarisation. So folgen sich nach Grotthufs's Ansicht diese Erscheinungen in unaufhörlichen Wechsel und vermitteln den Durchgang der Elektrizität durch den Elektrolyten.

Neben dieser, man möchte sagen abgerundeten Hypothese finden wir noch andere, zuerst von Pouillet und Schönbein ausgesprochene Ansichten, welche die ganze elektrolytische Wirkung des Stromes nur von einem Pole ausgehen lassen; doch sind die Pouillet'sche und Schönbein'sche Annahme darin wesentlich verschieden, das erstere die chemische Wirkung vom negativen, letztere vom positiven Pole ausgehen läßt.

Die Ansicht Pouillet's beruht auf gänzlicher Mißdeutung der Erscheinungen bei Zersetzung einer Goldchloridlösung in einer zweischenkligen Röhre, wie solches schon Hittorf genügend nachgewiesen hat, während die Schönbein'sche Annahme ihren Grund in der Absicht hatte, die elektrische Zersetzung durch die Ozonisirung des Sauerstoffs zu erklären,

Nach Schönbein wird also bei der Zersetzung eines Salzes durch Elektrizität der Sauerstoff der Basis ozonisirt

und von der Anode angezogen, während zugleich die Metallatome einen Anstoß nach der Kathode zu erhalten; die Säureatome werden vom Strome nicht afficirt und bleiben ruhig liegen, indem sie sich immer mit anderen an ihnen vorbeiwandernden Metall- und Ozonatomen verbinden. Wenn nun die Anode so beschaffen ist, daß sich von ihr stets so viel Metallatome loslösen können, als sich an der Kathode ablagern, so müßte nach dieser Ansicht die Concentration der Lösung während der ganzen Zersetzung überall dieselbe bleiben. Diefß widerspricht aber der Erfahrung und es vermag daher diese Theorie die ungleiche Ueberführung der Ionen nicht zu erklären.

Leicht läßt sich diese Erklärung geben, wenn man an der Grotthufs'schen Hypothese folgende Verallgemeinerung anbringt. Hittorf hat in seiner ersten Arbeit über die Wanderung der Ionen gezeigt, daß es gar nicht nothwendig ist, wie früher anzunehmen, daß bei der Wechselzersetzung im Elektrolyten zwei ungleichnamige Ionenmoleculé benachbarter Atome sich gerade auf dem halben Wege begegnen und verbinden, daß diefß vielmehr nur ein specieller Fall seyn kann. Auch wenn ein Atom des Elektrolyten (es sey dieser z. B.  $\text{HO}$ ) sich herumwendet, um von Neuem in die polare Lage zu kommen, so braucht diese Drehung nicht um die Mitte des Abstandes der beiden das Wasseratom constituirenden Atome  $\text{H}$  und  $\text{O}$  vor sich zu gehen, sondern um irgend einen anderen bestimmten, zwischen denselben befindlichen Punkt. Durch diese natürliche und einfache Annahme der ungleich schnellen Wanderung der Ionen ist die Grotthufs'sche Theorie vollkommen in den Stand gesetzt, die beobachtete ungleich große Ueberführung der Ionen zu erklären.

Beide Hypothesen, die Grotthufs'sche sowohl als die Schönbein'sche, verlangen jedoch eine etwas andere als die gewöhnliche Auffassung der chemischen Constitution der Salze. Die Grotthufs'sche Theorie muß, um dem Gesetze der constanten chemischen Action im ganzen Kreislaufe des Stromes zu genügen, annehmen, daß die sogenann-

ten Sauerstoffsalze nicht aus Basis und Säure zusammengesetzt sind, sondern aus dem Metalle der Basis, verbunden mit einem zusammengesetzten Körper (der Säure und dem Sauerstoffe der Basis). Dadurch wird die Constitution derselben ganz analog der der Haloidsalze. Die Schönbein'sche Theorie verlangt eine ganz andere Annahme, denn da nach ihr die ganze Elektrolyse nur auf der Ozonisirung des Sauerstoffs beruht, so muß auch in jeder elektrolysirbaren Verbindung ein Oxyd enthalten seyn, und man ist in diesem Falle genöthigt, die Chloridsalze wieder nach der alten Weise als Sauerstoffsalze anzusehen, also z. B. das Natriumchlorid als salzsaures Natriumoxyd zu betrachten. Diefs hat aber zur Folge, daß man die Elemente Chlor, Iod, Brom, Fluor und Schwefel nicht mehr als solche gelten lassen kann.

Man müßte ferner auch der Consequenz wegen die Verbindungen der Metalle mit dem Cyan als Sauerstoffsalze ansehen, und da in dem Cyan kein Sauerstoff, sondern nur Stickstoff und Kohlenstoff enthalten ist, so müßte man eines von den beiden letztgenannten Elementen oder auch beide zugleich ebenfalls als zusammengesetzte Körper betrachten. Nach dem Stande unseres Wissens sind aber derartige Annahmen jedenfalls weit gewagter, als die Annahme der Daniell'schen zusammengesetzten Anionen (Oxysulphion =  $\text{SO}_4$ , Oxynitron =  $\text{NO}_6$ , Oxycarbion =  $\text{CO}_3$  u. s. w.); denn der Umstand, daß diese Verbindungen noch nicht isolirt dargestellt worden sind, ist kein genügender Grund gegen ihre Annahme. Ich erinnere nur an das Eisencyanid, welches noch nie isolirt dargestellt werden konnte; doch finden wir es in einer Menge Verbindungen mit anderen Cyanmetallen und kein Chemiker wird Anstand nehmen, die Formeln dieser Verbindungen so zu schreiben, daß er das Eisencyanid als einen näheren Bestandtheil derselben anerkennt.

Wie man sich auch drehen und wenden mag, man kommt doch, wenn man bei der Erklärung der Elektrolyse der Sauerstoffsalze nicht auf große Widersprüche stoßen will, immer wieder darauf zurück, daß sich diese Salze in das

Metall einerseits und in Sauerstoff und Säure andererseits spalten. Dafs sie sich nun gerade so und nicht anders spalten, dafür sucht man natürlich einen Grund anzugeben, und es liegt dann nichts näher als die Annahme, dafs zwischen der Säure und dem Sauerstoff eine gewisse Solidarität bestehe, dafs sie eine Verbindung bilden, also die Daniell'sche Annahme. Der Grund, welchen Magnus für diese Art und Weise der Spaltung angiebt, will mir nicht einleuchten, wenn ich auch dadurch in die Lage komme, dem Meister zu widersprechen; wenigstens ist der Grund nicht durchgreifend. Wenn sich die Salzatome wie Magnus meint <sup>1)</sup>, nur darum in Metall einerseits und Sauerstoff und Säure andererseits spalten, weil nur diese Spaltungsproducte sich mit dem Sauerstoff und Wasserstoff, den Spaltungsproducten der zwischenliegenden Wasseratome verbinden können, so entsteht die Frage, warum die Spaltung ganz ebenso vor sich geht, wenn das Salz nicht in Wasser, sondern in wasserfreiem Weingeist gelöst ist.

Wiedemann hat in seiner schon öfter erwähnten Arbeit versucht, die Schönbein'sche Ansicht von der Elektrolyse durch geeignete Modificationen dem Gegenstande adäquater zu machen, und sie so umzugestalten, dafs dadurch die von ihm mehrfach untersuchte elektrische Endosmose in nähere Beziehung zur Elektrolyse gebracht wird. Zunächst nimmt er mit Schönbein an, dafs die ganze zersetzende Wirkung vom positiven Pole ausgeht; er läfst aber nicht nur den Sauerstoff nach der Anode wandern, sondern auch die Säure; also wenn man in der Sprache der gewöhnlichen Ansicht reden will, das ganze Daniell'sche Anion. Die einfachste Folge dieser Annahme wäre nun wohl die, dafs, während das Anion als elektro-negativer Bestandtheil vom positiven Pole angezogen wird, das Metall als elektro-positiver Bestandtheil von demselben Pole eine Abstofsung erleidet. Wiedemann zieht aber vor, die Metallatome in der ganzen Lösung als ruhend zu betrachten, und bringt, um die wirklich statthabende Ueber-

1) Ann. Bd. CII, S. 1.

führung des Metalles zu erklären, die Erscheinung des mechanischen Transportes der ganzen Lösung mit der elektrolytischen Wirkung in Verbindung und zwar so, daß er die angenommene, mechanisch fortschiebende Kraft des positiven Stromes gesondert auf das Salz und gesondert auf das Lösungswasser wirken läßt. Indem nun nach Wiedemann's Meinung der Strom das Salz in einem andern Verhältnisse fortschiebt als das Wasser, so wird auch bei Nichtanwendung eines porösen Diaphragma, trotzdem, daß ein Theil der Lösung durch den hydrostatischen Druck wieder zurückfließt, doch eine Aenderung des relativen Salzgehaltes in den Zersetzungszellen stattfinden.

Diese gewifs geistreiche Hypothese scheint auf den ersten Blick die ganze Sache bedeutend zu vereinfachen, allein sie ruht offenbar auf einer willkürlichen und nicht stichhaltigen Grundlage; denn zunächst ist es unmöglich, einzusehen, wie eine Kraft die Trennung einer Verbindung bewirken soll, ohne auf beide Bestandtheile der Verbindung zugleich zu wirken, und doch soll der elektrische Strom nur auf das Anion eine Anziehung, auf das Kation aber keine Abstofung äußern. Sodann hat das, was Wiedemann für die, so zu sagen unipolare mechanische Wirkung des elektrischen Stromes anführt, wie den Transport der Kohlentheilchen im Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen, nichts weniger als eine durchgreifende Gültigkeit; denn um nur eine abweichende Thatsache zu erwähnen, will ich an den bekannten Versuch der Durchbohrung einer Pappscheibe mit Hülfe des Batteriefunkens erinnern. Bekanntlich sind die Ränder des so in der Pappe entstandenen Loches nicht blofs nach der Seite der positiven oder der negativen Elektrizität hin, sondern nach beiden Seiten zugleich aufgeworfen.

Zu diesen gegen die Annahme Wiedemann's erhobenen Bedenken kommt noch hinzu, daß der endosmotische Transport der Flüssigkeit im Kreisläufe des Stromes gewifs ganz ohne Grund als eine sogenannte rein mechanische Wirkung des elektrischen Stromes angesehen wird.

Ich halte diese Endosmose vielmehr für einen Effect der Spannungselektricität, für eine rein elektrostatische Anziehung und Abstofsung, die aber nicht unipolar wirkt, sondern von beiden Polen in gleicher Weise ausgeübt wird, jedoch eines eigenthümlichen, gleich zu erörternden Umstandes wegen jenen einseitigen, von der Anode zur Kathode hin erfolgenden Transport des Elektrolyten als Endresultat darbietet.

Da, wo die metallische Leitung in der Flüssigkeit endigt, als an den Elektroden, wird sich etwas freie Spannungselektricität vorfinden müssen, und zwar um so mehr, je schlechter die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten ist. Diese Elektricität wird sich, wenn wir jetzt einmal ganz von der chemischen Wirkung des Stromes abstrahiren, den den Elektroden zunächst befindlichen Atomen des Elektrolyten mittheilen, welche wir uns überdies in der bekannten polarisirten Lage denken müssen. Nun sind aber alle Kationen Metalle oder Wasserstoff, und diesen letzteren müssen wir jedenfalls seines ganzen chemischen Verhaltens wegen auch als Metall auffassen; wenn er uns im festen Zustande bekannt wäre, würde er vielleicht alle Eigenschaften der Metalle, also auch das elektrische Leitungsvermögen besitzen. Die Anionen hingegen sind Nichtmetalle, also Stoffe, denen das elektrische Leitungsvermögen abgeht, Isolatoren. Es wird nun sicher nicht zu viel gewagt seyn, wenn wir annehmen, dafs sich das Leitungs- respective Isolationsvermögen auch noch in den kleinsten Theilen, in den Atomen der Leiter oder Isolatoren wiederfinde. Hätten wir daher, um ein einfaches Beispiel zu wählen, als Elektrolyten geschmolzenes Chlorzinn, so würde jedes Chlorzinnatom aus einer isolirenden Hälfte, dem Chloratome, und aus einer leitenden Hälfte, dem Zinnatome bestehen. Die an der Anode liegenden Chlorzinnatome wenden dieser natürlich das Chlor zu, also die isolirende Seite, und es wird das Chlor an der Berührungsstelle mit der Anode freie positive Spannungselektricität aufnehmen. Hierdurch wird natürlich eine Abstofsung bewirkt, und das Chlorzinnatom erhält ein Bestre-

ben, in der Richtung von der Anode zur Kathode zu gehen. Anders gestaltet sich dieser Vorgang an der Kathode. Ihr wenden nämlich die dort befindlichen Chlorzinnatome ihre Zinnseite zu. Das Zinnatom nimmt zwar auch freie Spannungselektricität von der Kathode auf, nämlich negative, aber diese verbreitet sich alsbald über die ganze Oberfläche desselben und bleibt nicht an der Berührungsstelle haften, ja, diese wird sogar, nach den bekannten Gesetzen der Elektricitätsvertheilung auf den Oberflächen von Leitern, gar keine Elektricität zeigen; daher können auch die an der Kathode anliegenden Chlorzinnatome keine solche Abstoßung erleiden, wie die an der Anode befindlichen. Auf diese Weise geht nur von letzterer der Anstoß zur Bewegung des Elektrolyten aus und es bewegen sich die an der Anode positiv elektrisirten Molecüle nach der Kathode, um ihre freie Elektricität mit der der dort befindlichen negativ elektrisirten zu neutralisiren. Dieß ist meiner Ansicht nach der Grund des endosmotischen Transportes des Elektrolyten während der Elektrolyse.

Schon eine einfache Ueberlegung ergibt, daß die an den Elektroden frei werdende Spannungselektricität gegen die in der Kette circulirende Elektricität nur verschwindend klein zu seyn braucht, um den erwähnten Transport zu bewirken, denn während dieser von der Anode ausgehende Druck nach den Versuchen Wiedemanns <sup>1)</sup> bei schon ziemlich starken Strömen durch den Gegendruck einer nicht sehr hohen Quecksilbersäule compensirt werden kann, treten bei der elektrochemischen Zersetzung ungeheure, fast an das Unglaubliche gränzende Kräfte auf, wie aus den von Weber <sup>2)</sup> neuerdings ausgeführten Bestimmungen hervorgeht. So hat Weber gefunden, daß, wenn alle Theilchen Wasserstoff in 1 Milligramm Wasser einer 1 Millimeter langen Säule an einen Faden geknüpft wären, und an einen anderen Faden alle Theilchen Sauerstoff, beide Faden in entgegengesetzter Richtung, jeder mit dem Gewichte

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

2) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 24.

Poggendorff's Annal. Bd. CIII.



von 2956 Centnern gespannt werden müßten, um eine Zersetzung des Wassers mit einer solchen Geschwindigkeit hervorzubringen, nach welcher ein Milligramm Wasser in der Sekunde zerlegt werden würde. Man sieht, wie gering hiergegen die Kraft ist, welche für den endosmotischen Transport aufgewendet wird.

Da die von mir oben angedeuteten Mängel in Wiedemanns Erklärung der Ueberführung der Ionen gerade den Grundpfeilern seiner Erklärungsweise anhaften, so ist zur Zeit die Grotthufs-Hittorf'sche Theorie dieses Phänomens noch immer allen anderen vorzuziehen. Doch gelingt es auch dieser ebenso wenig wie den anderen, alle Punkte der Elektrolyse genügend aufzuhellen. Ich rechne zu diesen dunklen Punkten vorzüglich den Einfluß, welchen das Lösungsmittel auf die Elektrolyse des gelösten Salzes ausübt. Die Ansicht, welche wir uns nach dieser Theorie von der Zerlegung eines einfachen Elektrolyten, wie des Wassers, oder eines geschmolzenen Salzes, wie des Chlorzinn bilden, ist einfach und klar; lösen wir aber das Chlorzinn in Wasser auf und unterwerfen diese Lösung der Elektrolyse, so vermögen wir uns nicht ein bestimmtes Bild von dem inneren Vorgange bei der nun stattfindenden Zersetzung zu machen. Einfach anzunehmen, daß der Strom sich in das Wasser und das Salz nach dem Verhältnisse der Leitungsfähigkeiten beider theile, halte ich für unstatthaft; denn erstens ist das Salz als solches ein Nichtleiter, das reine Wasser ein sehr schlechter Leiter, die Salzlösung aber leitet bedeutend besser als Wasser. Zweitens wissen wir nichts von dem Verhältnisse der Salzmoecüle zu den auflösenden Wassermoecülen. Ist die Auflösung eine rein mechanische Juxtaposition ersterer neben letztere, oder kann man sie beide als gewissermaßen chemisch verbunden ansehen? Es giebt viele Salze, die wir sowohl wasserfrei, als auch mit einem oder mehreren Atomen Krystallwasser im festen Zustande kennen. Lösen wir das wasserfreie oder wasserhaltige Salz im Wasser auf, so entsteht die Frage: liegen die Salzatome gleichsam (*sit venia*) wasserfrei neben den Wasseratomen, oder sind ein oder mehrere Wasser-

atome nach der Art des Krystallwassers näher mit den Salz-  
atomen verbunden, oder auf welche andere Weise hat man  
sich dießs Verhältniß zu denken?

Besonders augenfällig wird der Einfluß der Lösungsmittel, sobald man andere als Wasser, z. B. Alkohol anwendet, und ich erinnere hierbei an die von Hittorf ausgeführte Elektrolyse einer alkoholischen Lösung des salpetersauren Silberoxyds; während nämlich in der wässerigen Lösung dieses Salzes das Verhältniß der Geschwindigkeiten des Kation und Anion wie 100:110,9 war, ergab sie sich in der alkoholischen wie 100:134,2.

Auf ganz ähnliche Schwierigkeiten stößt man bei Erörterung des Einflusses anderer Beimengungen, z. B. der an den Elektroden ausgeschiedenen Ionen, sobald sie in Lösung bleiben, und es wird diese Frage ganz besonders wichtig, weil es oft bei Untersuchungen dieser Art unmöglich ist, diese störenden Einflüsse zu vermeiden. Schon Almeida hat in einem kurzen Aufsatz<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, ohne jedoch etwas Wesentliches zur Lösung der Frage beigetragen zu haben. Erst Wiedemann hat durch seine von mir oben angeführten Versuche über Kupfer- und Silbersalze nachgewiesen, wie bei Anwendung einer Platinanode und in Folge davon stattfindender Ausscheidung freier Säure die Ueberführung des Kation bedeutend geringer ausfällt, als bei fortdauernder Neutralität der Lösung. Bei den Alkalisalzen ist eine solche Controle nicht möglich, aber es läßt sich doch aus gewissen Verhältnissen auch bei diesen auf die Größe des Einflusses der ausgeschiedenen Ionen schließen. Bei Vergleichung nämlich meiner Versuche über das Chlorkalium mit denen Hittorfs über dasselbe Salz zeigt sich, daß die Resultate beider gut übereinstimmen, trotz der vollständig abweichenden Methoden, welche zur Erlangung derselben gedient hatten. Während in den Versuchen Hittorfs an der Kathode sich freie Salzsäure befand, der Lösung um die Anode aber Chlorcadmium beigemischt war, so war bei meinen Versuchen die Lösung

1) *Biblioth. universelle*, 1855 *Mai*.

um die Anode neutral und enthielt aufer dem Salze nur etwas freies Chlor aufgelöst, an der Kathode hingegen schied sich Kali aus. Wenn nun unter so verschiedenen Verhältnissen dennoch eine Uebereinstimmung stattfindet, so ist es, glaube ich, erlaubt, den Schlufs zu ziehen, dafs unter den erwähnten Umständen bei der Elektrolyse der Salze der leichten Metalle der Einfluss der ausgeschiedenen Ionen auf die Ueberführung nur ganz gering, ja verschwindend ist.

Wenn ich nun zu den von mir angestellten Versuchen übergehe, so zeigen diese zunächst, dafs das, was aus den Versuchen Hittorfs über die Kalisalze hervorgeht, von den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erdmetalle überhaupt gilt, dafs nämlich die übergeführten Mengen der Ionen in einem constanten Verhältnisse zu den an den Elektroden freigewordenen Mengen stehen, während bei den von Hittorf untersuchten Kupfer- und Silbersalzen sich eine Abhängigkeit der Ueberführung von der Concentration der Lösung herausstellte. Dann zeigen meine Versuche auch, dafs das Chlor in seinen Verbindungen mit den leichten Metallen in sehr verschiedenen Verhältnissen übergeführt wird. Es ist nämlich die Ueberführung des Chlors:

Beim Chlorkalium	= 0,516	} der Aequivalente.
» Chlornatrium	= 0,684	
» Chlorcalcium	= 0,690	
» Chlorbaryum	= 0,531	
» Chlorstrontium	= 0,651	

Auf den ersten Anblick scheint es schwer, irgend eine Gesetzmässigkeit oder einen inneren Zusammenhang zwischen diesen Zahlen zu erkennen; auch ist es immerhin mißlich, bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse dieser Erscheinungen mit zu grosser Eile Gesetze aufstellen oder nachweisen zu wollen. Ich kann aber nicht unterlassen, auf eine Relation hinzuweisen, welche zwischen den eben angeführten Zahlen und den Atomgewichten der mit dem Chlor verbundenen Metalle stattzufinden scheint. Ordnet man nämlich die un-

tersuchten Salze nach der Gröfse der Atomgewichte der darin enthaltenen Metalle, und erlaubt man sich dabei, die Chloride der Alkalimetalle von denen der Erdmetalle abzutrennen, so zeigt sich, dafs die Metalle in um so gröfserem Verhältnisse, und folglich das Chlor in um so kleinerem übergeführt werden, je gröfser das Atomgewicht der Metalle ist, mit denen letzteres in Verbindung steht. Folgende Uebersicht mag dies zeigen.

Salze.	Atomgewicht ihrer Metalle.	Wanderung des Metalles	Wanderung des Chlor
Chlorkalium	39,2	0,484	0,516
Chlornatrium	23,2	0,316	0,684
Chlorbaryum	68,5	0,469	0,531
Chlorstrontium	43,7	0,349	0,651
Chlorcalcium	20,0	0,310	0,690

Der angedeutete Zusammenhang ist in den vorliegenden Zahlen wenigstens augenscheinlich, und es dürfte diese Uebereinstimmung doch kaum einem Zufalle zu danken seyn. Von großem Interesse freilich wäre es, zu wissen, wie sich in diesem Bezuge die Chloride der sogenannten schweren Metalle verhalten, und diesem Theile der so mühevollen Untersuchungen werde ich zunächst meine Zeit widmen. Wir sind jedoch auch jetzt schon in Bezug auf das Verhalten der schweren Metalle in diesem Falle nicht ganz ohne Anhalt; nämlich für das Kupfer und Silber, zwar nicht in ihren Chloriden, aber in ihren Verbindungen mit der Schwefelsäure und Salpetersäure (oder vielmehr mit den Ionen  $\text{SO}_4$  und  $\text{NO}_6$ ) liegen Versuche von Hittorf und Wiedemann vor, und es ergibt sich auch aus diesen, dafs dasjenige von den beiden Metallen bei der Zersetzung ihrer schwefel- und salpetersauren Salze am schnellsten wandert, welches das grösste Atomgewicht hat, und dafs folglich die Anionen  $\text{SO}_4$  und  $\text{NO}_6$  schneller wandern mit dem Metalle vom kleineren Atomgewicht. Die Versuche der beiden eben erwähnten Physiker liefern nämlich folgende Data:

Salze	Atom- gewicht ihrer Metalle	VVande- rung d. Metalle	VVande- rung d. Schwe- felsäure	Salze	Atom- gewicht ihrer Metalle	VVande- rung d. Metalle	VVande- rung der Salpeter- säure
SO <sub>4</sub> Cu	31,7	0,350	0,650	NO <sub>3</sub> Cu	31,7	0,368	0,632
SO <sub>4</sub> Ag	108,0	0,446	0,554	NO <sub>3</sub> Ag	108,0	0,530	0,465

Die Anzahl der Thatsachen ist freilich noch so beschränkt, daß es nicht erlaubt ist, allgemeine Gesetze daraus zu abstrahiren, aber auf diese Verhältnisse hinzuweisen, erscheint mir dennoch nützlich und nothwendig.

## VII. Ueber die Molecular-Eigenschaften des Antimons.

**H**r. G. Gore, dessen merkwürdige Entdeckung am galvanisch gefällten Antimon bereits in d. Ann. Bd. 95, S. 173 mitgetheilt wurde, giebt unter vorstehendem Titel in d. *Proceed. of the Roy. Soc. Vol. IX, p. 70* einen Nachtrag dazu, aus dem hervorgeht, daß die Natur der Lösung dabei sehr wesentlich ist. Gefällt aus einer Lösung von 5 Brechweinstein und 5 Weinsäure in 2 Salzsäure und 30 Wasser ist das Metall silbergrau und krystallinisch, und von 6,55 spec. Gew. Gefällt dagegen aus einer Lösung von 3 oder 4 Brechweinstein in 1 gewöhnl. Antimonchlorür ist es amorph und von 5,78 spec. Gew. Das letztere, welches die merkwürdige Eigenschaft besitzt, beim Ritzen oder Erwärmen, sich von 60° bis 450° F. zu erhitzen, ist, sowohl in Säuren als Alkalien, elektro-positiv gegen das erstere, auch thermo-elektropositiv gegen dasselbe. Jene Eigenschaft besitzt es noch, nachdem es unter kaltem Wasser vorsichtig zu feinem Pulver zerrieben worden ist.