**14. Bemerkungen zum Aufsätze der Herren
Nernst und Riesenfeld: „Ueber elektrolytische
Erscheinungen an der Grenzfläche zweier
Lösungsmittel; von W. Hittorf.**

In dem vor kurzem in diesen Annalen¹⁾ erschienenen Aufsätze wird den Erscheinungen, welche tierische Membranen (dünne Darmhäutchen) in Salzlösungen beim Durchgange des elektrischen Stromes zeigen, und welche ich in der Zeitschrift für physik. Chemie²⁾ beschrieben habe, eine Deutung gegeben, die ich nicht für richtig halten kann. Sie wurde auch in der diesjährigen Hauptversammlung der Elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg, nachdem ich einen Vortrag über das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse gehalten hatte, von einem Mitgliede meiner Auffassung entgegengestellt, und bereits dort habe ich die beiden Gründe, welche mich gegen dieselbe bestimmen, hervorgehoben.

Der erste besteht darin, dass in der gequollenen Membran das Lösungsmittel des Salzes (Wasser) dasselbe geblieben ist. Den zweiten bildet die Thatsache, dass auf der Seite der Membran, welche nach der Anode gewendet ist, und an welcher der Salzgehalt der Lösung sich vermehrt, eine gleichzeitige Zunahme des Wassers nachgewiesen werden kann. Es tritt concentrirtere Lösung hier aus der Membran. An der anderen Seite derselben, die nach der Kathode gerichtet ist, erfolgt gleichzeitig der Austritt einer verdünnten Lösung. Dieses Verhalten der Membran ist in quantitativer Hinsicht in den wässerigen Lösungen der verschiedenen Salze sehr verschieden. Bei mehreren, wie bei vielen Salzen der Alkalien tritt keine Scheidung der Lösung in einen concentrirteren und verdünnten Teil ein, sondern die Flüssigkeit bewegt sich hier, wie es alle Salzlösungen in den nichtquellenden Diaphragmen (z. B. von Thon) thun, mit constant bleibender Concentration nur

1) W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, Ann. d. Phys. 8. p. 600. 1902.

2) W. Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chem. 39. p. 613. 1901.

in der Richtung der positiven Elektrizität. Deshalb habe ich den Vorgang als eine neue Seite der unter dem Namen „elektrische Endosmose oder Kataphorese“ bekannten Erscheinung dargestellt und ihn so beschrieben:

In der quellenden Membran tritt eine Scheidung der Lösung in eine verdünntere und eine concentrirtere ein. Erstere, die wahrscheinlich unmittelbar an der inneren Oberfläche des tierischen Gewebes anliegt, wird vom Strome in der Richtung der positiven Elektrizität bewegt. Letztere geht dagegen mit der negativen Elektrizität und zwar, vielleicht weil die Reibung kleiner ist, in derselben Zeit in grösserer Menge, wie erstere.

Diese Darstellung will nur den thatsächlichen Verhältnissen Ausdruck geben und soll keineswegs eine Erklärung sein. Im Gegenteil ist der ganze Vorgang der Kataphorese für mich noch rätselhaft und bedarf der weiteren Untersuchung, welcher ich noch obliege.

Nach meiner Rückkehr von Würzburg bin ich bemüht gewesen, bezüglich des ersten Grundes, auf welchen meine Auffassung sich stützt, den experimentellen Nachweis zu bringen, *dass die Ueberführungszahlen in der gequollenen Masse unverändert bleiben*. Ich habe nämlich die verdünnte Lösung von CdCl_2 in der Wärme mit so viel Gelatine versetzt, dass sie beim Erkalten auf die Zimmertemperatur erstarrte, und diese in dem einfachen Gefässe ohne Diaphragma, welches in Fig. 1 und 1a jenes Aufsatzes p. 616 und p. 619 abgebildet ist, der Elektrolyse unterworfen. Die gelatinirte Masse leitet bekanntlich den Strom ebensogut, wie die gewöhnliche Lösung. Sie wurde warm in das Gefäss gebracht und füllte nach dem Erstarren den grösseren Teil desselben aus. Oben um die Kathode, welche aus Quecksilber bestand, befand sich dieselbe Lösung ohne den Zusatz von Gelatine. Dies war nötig, weil in der gelatinirten Masse Strömungen sich schwierig bilden, und daher in derselben an der Kathode die Zufuhr von Salz aus der weiteren Umgebung durch dieselben fast wegfällt. Die Lösung wird dann hier bei der Elektrolyse bald so verdünnt, dass ein grosser Widerstand entsteht und eine starke Abnahme der Stromintensität sich einstellt.

Die Analyse der mit Gelatine versetzten Lösung lässt sich auch in der Wärme nicht in der gewöhnlichen Weise durch

Fällung des Chlors als ClAg ausführen, da letzteres nicht gesammelt und ausgewaschen werden kann. Ich habe die zu analysierende abgewogene Masse in einer Platinschale, um die Verflüchtigung des Chlors zu verhindern, mit einer überschüssigen Menge von reinem Co_3Na_2 versetzt, zum Trocknen abgedampft und geglüht. Nachdem so die Gelatine zerstört war, wurde bei aufgelegtem Deckel vorsichtig Salpetersäure so lange zugesetzt, als Aufbrausen erfolgte und die Lösung dann von den Kohlenteilchen abfiltrirt. Als letztere so ausgewaschen waren, dass NO_3Ag keine Trübung im Filtrat mehr bewirkte, fällte man endlich das Chlor als ClAg . Die Ergebnisse der Analyse lasse ich hier folgen.

Gelatinirte Lösung von CdCl .

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag	Lösung nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Verlustes der Anode		Ueberführung	
wog	gab	Gehalt		wog	gab	Cl	Cd
23,7028	0,7381 ClAg	1 Teil CdCl_2 in 49,24 Teile Lösungsmasse	0,4617	42,3985	1,6598 ClAg	0,551	0,449

Als Ueberführung des Chlors wurde hier 0,551 gefunden, während sie früher in der reinen wässrigen Lösung 0,564 bis 0,568 betrug. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenze obiger Bestimmung. Denn einmal enthält die käufliche Gelatineplatte, welche benutzt wurde, stets Salzspuren, die kaum entfernt werden können; dann kann durch das Spritzen bei der Entwicklung der Kohlensäure sehr leicht ein kleiner Verlust entstehen.

Münster i. W., den 28. Juni 1902.

(Eingegangen 30. Juni 1902.)