

DER PHYSIK UND CHEMIE.  
BAND CIII.

---

I. *Rechtfertigung seiner Mittheilungen*<sup>1)</sup> „*Ueber die Wanderungen der Ionen*“. *Elektrolyse einer Lösung zweier Salze; von W. Hittorf.*

---

Seit der Absendung meiner zweiten Mittheilung unter obiger Aufschrift an den Hrn. Herausgeber dieser Annalen erschienen in denselben eine Reihe von Arbeiten über die Elektrolyse, welche entweder den nämlichen Gegenstand verfolgten, oder doch in der engsten Beziehung dazu standen, so dafs eine Berücksichtigung und Kritik meiner Untersuchung nicht umgangen werden konnte: Ich meine die Aufsätze der HH. Kohlrausch<sup>2)</sup>, Wiedemann<sup>3)</sup> und Clausius<sup>4)</sup>. Die Entgegnung auf die daselbst erhobenen Bedenken beabsichtigte ich meiner dritten Mittheilung, mit welcher ich abschliessen werde, voranzuschicken; allein die so eben erhaltenen »Elektrolytische Untersuchungen« von Hrn. Magnus<sup>5)</sup> zwingen mich, diesen Plan zu ändern und meine Rechtfertigung abgesondert in diesen Zeilen zu versuchen. Denn Hr. Magnus erklärt sich in Betreff des Vorganges der Elektrolyse für die Auffassung des Hrn. Bunsen, welche ich in meiner zweiten Mittheilung (§. 12)

1) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 177 und Bd. 98, S. 1.

2) Ueber die elektr. Vorgänge bei der Elektrolyse. Pogg. Ann. Bd. 97, S. 397.

3) Ueber die Bewegungen der Flüssigkeiten in Kreise der geschlossenen galvanischen Säule und ihre Beziehungen zur Elektrolyse. Pogg. Ann. Bd. 99, S. 177.

4) Ueber die Electricitätsleitung in Elektrolyten. Pogg. Ann. Bd. 101, S. 338.

5) Pogg. Ann. Bd. 102, S. 1.

auf das Entschiedenste bekämpfen mußte, indem dieselbe die Resultate meiner Bemühung in Frage stellt und jedenfalls werthlos macht.

### §. I.

Die Erscheinung, die ich einem genaueren Studium unterworfen habe, besteht in der Aenderung der Concentration, welche die Lösung eines Elektrolyten durch den Strom in ihren an die Pole gränzenden Schichten erfährt. Ich bemühte mich von dem Standpunkte des Beobachters sie zu verfolgen und ohne vorgefasste Theorie durch das Experiment ihre Gesetze zu erforschen. Das Phänomen, um welches es sich handelt, ist am besten zu erkennen und am leichtesten zu übersehen bei denjenigen neutralen Salzen, deren Metalle das Lösungsmittel nicht zersetzen. Wählt man für die Elektrolyse einer solchen Lösung die Anode aus dem nämlichen Metalle, welches das Salz enthält, so schlägt der Strom in jedem Augenblicke genau so viel von dem Metalle auf die Kathode nieder, als von der Anode sich löst. Die geringen Abweichungen, die man hiervon bei den unedlen Metallen findet, rühren nur von der oxydirenden Einwirkung der in der Flüssigkeit absorbirten Luft her; sie stellen sich nicht bei den Silberverbindungen ein, die sich deshalb so trefflich für das Voltameter eignen. Die Lösung erscheint nach dem Versuche in allen ihren Theilen ebenso neutral, wie vor demselben, da die beiden ausgeschiedenen Ionen des Salzes genau im Verhältniß ihrer Aequivalentgewichte stehen und sich daher zur angewandten Verbindung ergänzen <sup>1)</sup>. Während des Durchganges des Stromes erhebt sich nun fortwährend unmittelbar von dem negativen Pole eine verdünntere Schicht und es senkt sich vom positiven eine concentrirtere herab. Man beobachtet dieses am besten, wenn ersterer Pol in den oberen Schichten der Flüssigkeit, letzterer in den untern aufgestellt ist, und erkennt alsdann deutlich, wie die mittleren Schichten ihre anfängliche Concentration bewahren.

1) Ich komme auf diesen Punkt ausführlich in §. 4 zurück.

Die noch oberhalb der Kathode und unterhalb der Anode befindliche Flüssigkeit muß sich natürlich mit den veränderten auf- oder absteigenden Schichten mischen und dadurch Salztheilchen zu den Polen liefern. Legt man als Anode eine Platte unmittelbar auf den Boden des Gefäßes, so bedeckt sie sich bald, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt oder der Strom sehr schwach, mit Krystallen des Salzes, welches als Isolator den Durchgang der Electricität unterbricht. Berührt die Kathode in Form einer Scheibe bloß die Oberfläche der Flüssigkeit, und setzt sich das Metall ziemlich gleichmäßig an, so sind bald bei etwas starkem Strome die Salztheilchen aus ihrer Umgebung entfernt, eine reine Schicht des Lösungsmittels befindet sich daselbst und veranlaßt durch ihre Zersetzung die Entwicklung von Wasserstoff. Die Diffusion allein verbreitet bekanntlich das Salz sehr langsam und vermag die vom Strome bewirkten Veränderungen in der Concentration nicht zu ersetzen, es sey denn, daß derselbe ganz außerordentlich schwach gewählt ist. Immerhin werden die etwas unterhalb des negativen und oberhalb des positiven Poles befindlichen Schichten durch die Bewegung der veränderten Theile, sowie die Diffusion afficirt. Aber es ist stets leicht, sobald man die Pole hinreichend in verticaler Richtung von einander entfernt und den Strom nicht zu schwach wählt, eine zur Analyse genügende Menge des Salzes zu zersetzen, während eine beträchtliche Strecke der Flüssigkeit zwischen den Elektroden ihre anfängliche Concentration bewahrt hat. Das Gefäß muß natürlich um so größere Dimensionen haben, je verdünnter die angewandte Lösung ist.

Diese etwas weitläufige Erörterung schien mir nöthig im Hinblick auf die Paragraphen 82 bis 85 des Aufsatzes von Hrn. Magnus. Es wird nämlich daselbst unsere Erscheinung beschrieben, ohne daß des fundamentalen Umstandes gedacht ist, wie die Schichten, welche die Pole nicht berühren, durch die Elektrolyse selbst in ihrer Concentration ungeändert bleiben und nur durch die mechanische Mischung und die Diffusion mit den Gränzsichten

afficirt werden können. Ja im §. 85 scheint Hr. Magnus das Phänomen mit der Diffusion in Zusammenhang bringen zu wollen. Er nimmt an, daß das salpetersaure Silberoxyd leichter diffundire als das schwefelsaure Kupferoxyd, und glaubt, daß »deshalb bei der Elektrolyse des ersten Salzes keine so bedeutenden Veränderungen der die Elektroden berührenden Schichten vorkommen, wie bei dem letztgenannten.« Die Größe dieser Veränderungen habe ich aber aufgesucht und gefunden, wie aus der Flüssigkeit um die Kathode bei der Silberverbindung ungefähr 50 Atome, bei der Kupferverbindung 70 Atome Salz weggeführt werden, wenn 100 Atome zersetzt sind. Ich halte es für ganz unmöglich, daß diese Zahlen irgend von der Diffusibilität des Salzes bedingt sind. Wenn der Versuch nach der unten gegebenen Vorschrift angestellt wird, so ist die Gesamtveränderung, welche für die Concentration in der Nähe jedes Poles eintritt, eine ebenso primäre Wirkung des Stromes, wie die Ausscheidung der Ionen.

## §. 2.

Um diese Veränderung näher kennen zu lernen, haben wir die Lösung innerhalb der unveränderten Strecke zu spalten. Die hierzu benutzten Apparate, von welchen der eine die Flüssigkeit um den negativen Pol, der andere die um den positiven abzuheben gestattet, wurden ausführlich in meinen beiden Mittheilungen beschrieben und abgebildet<sup>1)</sup>, und sind so einfach, daß ich nicht weiter auf ihre Einrichtung zurückkomme.

---

Ich glaube nicht, daß diese Apparate durch bessere und genauere ersetzt werden können. Hr. Wiedemann benutzte (§. 2) im Wesentlichen die Vorrichtung von Faraday<sup>2)</sup>; er bringt die Lösung in zwei neben einander stehende Gefäße, in welchen die Pole sich befinden, vertauscht aber den Asbest mit einem Heberrohr. Schon in

1) Bd. 89, S. 187. Taf. II, Fig. 4 und Bd. 98, S. 5. Taf. I, Fig. 1.

2) Pogg. Ann. Bd. 32, S. 436.

meiner ersten Mittheilung <sup>1)</sup> habe ich angedeutet, daß diese Methode große Mängel besitzt. Zunächst muß sie als unpraktisch bezeichnet werden, indem das lange Rohr von verhältnißmäßig engem Querschnitt einen beträchtlichen Widerstand unnöthig erzeugt. Um Resultate zu gewinnen, wozu bei meinen Gefäßen wenige Elemente in 1 bis 2 Stunden hinreichen, mußte eine Daniell'sche Batterie von 12 bis 16 Bechern 10 bis 12 Stunden hindurch wirksam bleiben. Dieser Umstand ist in Anschlag zu bringen bei einer Untersuchung, die schon an und für sich so zeitraubend wird.

Die Zahlen des Hrn. Wiedemann müssen aber auch unrichtig seyn in allen denjenigen Fällen, wo an einem der Pole eine Verdünnung entsteht und zwar aus zweifachem Grunde. Es beschränkt sich nämlich alsdann die Veränderung, welche an diesem Pole vor sich geht, nicht mehr auf das Gefäß, in welchem derselbe liegt, sondern die specifisch leichter werdende Lösung steigt in dem eintauchenden Schenkel des Hebers auf und muß bis in den andern Schenkel gelangen. Hr. Wiedemann glaubt zwar dieses Uebertreten dadurch verhindert zu haben, daß er jedem Schenkel eine besondere Biegung nach oben ertheilt. Diefes wäre aber gegen die Theorie des Hebers, in welchem die Bewegung der Flüssigkeit von seiner Form ja unabhängig ist. Die in dem einen Schenkel verdünnter werdende Lösung erhält ein geringeres Gewicht und der Druck, mit welchem sie nach oben geprefst wird, übertrifft die Steigkraft im andern Schenkel, dessen Flüssigkeit schwerer ist. Es wird das Niveau im negativen Gefäße sinken, das im positiven steigen, indem die verdünntere Lösung in den oberen Theil des positiven Rohres so lange hinüber fließt, bis der Unterschied im Gewichte der beiden Flüssigkeitssäulen des Hebers ausgeglichen ist. Die vorläufigen Versuche, durch welche Hr. Wiedemann sich überzeugete, daß keine Mischung durch das Heberrohr stattfindet, sind hiermit nicht im Widerspruche. Er zersetzte in seinem Apparate einmal

1) Bd. 89, S. 183.

eine Lösung von schwefelsaurem Natron, die mit Lackmuspflanze versehen war, das andere Mal eine Lösung von Jodkalium, die Amylum enthielt, und beobachtete, wie die in beiden Gefäßen abgeschiedenen Substanzen in keiner Weise durch das verbindende Rohr sich vereinigen. In diesen beiden Fällen bilden sich aber um beide Pole specifisch schwerere Flüssigkeiten, auf welche ich noch später näher eingehen werde, und deshalb bleibt der Heber unverändert. Den Fehler, der durch die Bewegung im Heber entstehen mußte, werden wir leicht an den Zahlen, die Hr. Wiedemann mittheilt, erkennen, wenn wir sie im nächsten Paragraphen mit den von mir gefundenen vergleichen.

Die zweite Ursache, wodurch in den hervorgehobenen Fällen die Zahlen unrichtig werden, liegt in dem Umstande, daß gerade die Trennungsstelle, welche in die Mitte des Hebers fällt, die fortwährend sich verdünnende Lösung aufnimmt. Wir werden später sehen, daß die Gesamtveränderung, die der Strom auf jeder Seite der Trennungsstelle hervorbringt, bloß von der Beschaffenheit der an diesem Orte befindlichen Flüssigkeit abhängt. Nun sind aber die Zahlen, welche wir suchen, bei den meisten Salzen von der Concentration abhängig. Die mit dem Wiedemann'schen Apparate erhaltenen beziehen sich nicht auf die Lösung, welche ursprünglich eingefüllt wurde, sondern auf jene allmählich während des Versuches sich verdünnende. Gewöhnlich sind die Abweichungen, welche hieraus allein entspringen, von geringem Betrage; in der dritten Mittheilung werden aber Fälle vorkommen, bei welchen sie wahrnehmbar seyn würden.

### §. 3.

Da die beiden Theile, in welche die Lösung des Elektrolyten gespalten wird, sich zu der ursprünglich angewandten ergänzen, so brauchen wir, um die Veränderungen zu bestimmen, bloß einen derselben zu untersuchen, und es ist ganz gleichgültig, ob wir die Verdünnung an der Kathode, oder die Concentrirung an der Anode ermitteln. Drei Punkte müssen jedesmal festgestellt werden:

1) Das Gewicht des zersetzten Salzes, welches am genauesten aus den Angaben des Silbervoltameters berechnet wird.

2) Die Menge des Salzes, das in der Flüssigkeit, welche wir abgehoben, enthalten ist, und endlich:

3) Das Gewicht des Lösungsmittels, welches sich ergibt, wenn die abgehobene Flüssigkeit vor der Analyse gewogen, und von diesem Gewichte das des darin enthaltenen Salzes abgezogen wird.

Hieraus geht nun folgendes Resultat hervor.

Handelt es sich um die Lösung des negativen Poles, so kennen wir von dem Metalle sowohl die Menge ( $a$ ), welche auf die Elektrode abgesetzt, wie diejenige ( $b$ ), welche in dem gefundenen Gewichte des Lösungsmittels enthalten ist. Die Zusammensetzung der unveränderten Lösung muß bekannt seyn, so daß sich die Menge ( $c$ ) des Metalles, welches vor der Elektrolyse in jenem Gewichte des Lösungsmittels war, berechnen läßt. Es wird gewöhnlich  $c < a + b$  seyn; die Differenz ( $a + b - c$ ) drückt daher das Gewicht des Metalles aus, welches der Strom zur Kathode überführte, während er das Gewicht  $a$  abschied. Durch das Verhältniß  $\frac{a + b - c}{a} = 1 - \left(\frac{c - b}{a}\right)$  ist die Ueberführung des Kations unabhängig von jeder Hypothese quantitativ bestimmt. Die Wegführung des Anions von dem negativen oder seine Ueberführung zum positiven Pole ist durch  $\frac{c - b}{a}$  dargestellt. Denn obige Lösungen führen ja vor und nach der Elektrolyse mit  $c$  und  $b$  aequivalente Gewichte des Anions, und eben so ist die Menge, welche davon an der Anode frei wurde, mit  $a$  aequivalent.

Die Berechnung, welche sich auf die Flüssigkeit um den positiven Pol bezieht, ist der vorigen ganz analog. Haben wir von dem Gewichte des Metalles ( $d$ ), welches die Analyse in dieser Lösung nach dem Versuche ermittelte, das Gewicht ( $g$ ) abgezogen, welches die Anode verloren und in die Lösung abgegeben, und berechnen wir die Menge ( $e$ ),

die von dem Metalle in dem gefundenen Gewichte des Lösungsmittels vor der Elektrolyse enthalten war, so ist  $c - (d - g)$  das Gewicht, welches weggeführt wurde, demnach  $\frac{e - (d - g)}{g} = 1 - \left(\frac{d - e}{g}\right)$  die Ueberführung zur Kathode. Durch  $\left(\frac{d - e}{g}\right)$  wird dagegen die Ueberführung des Anions zur Anode ausgedrückt.

Offenbar muß  $\frac{d - e}{g} = \frac{c - b}{a}$  seyn. Dieses habe ich an derselben Lösung von  $(\text{SO}_4)_2\text{Cu}$  direct nachgewiesen, indem ich dazu die beiden ganz verschiedenen im vorigen Paragraphen erwähnten Apparate benutzte, und so den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Auffassung lieferte.

---

Die Gewinnung und Berechnung der numerischen Verhältnisse haben Hrn. Wiedemann mehr Mühe, als nöthig, gekostet und zugleich zu einem nicht ganz richtigen Resultate geführt. Die Schuld davon trägt ohne Zweifel meine erste Mittheilung. Bei dem Apparate, den ich daselbst benutzte, liefs sich nicht gut das abgehobene Gefäß, welches mit der Flüssigkeit des negativen Poles ganz gefüllt war, wägen; auch fehlte mir hierzu damals eine geeignete Wage. Deshalb bestimmte ich die Salzmenge sowohl in jener Lösung nach der Elektrolyse, wie in der unveränderten Flüssigkeit, welche dasselbe Gefäß ausfüllte und daher mit der Lösung vor der Elektrolyse identisch war. Die Differenzen, welche sich hier ergeben, stellen die Ueberführung dar, vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel in dem Gefäße bei der Elektrolyse unverändert blieb. Das kann aber nur der Fall seyn, wenn das Volumen des weggeführten Anion gerade gleich ist dem des zugeführten Kation, vermehrt um den Unterschied der Volumina, welche das ausgeschiedene Metall in der aufgelösten Verbindung und im freien Zustande einnimmt. Diese Gleichheit wird natürlich nie vorhanden seyn, sondern es wird stets etwas Lösung zu- oder abfließen, um den Unterschied auszugleichen, und der Fehler, der hieraus entspringt, muß daher bei demselben Salze



annähernd der Concentration proportional seyn. Derselbe liegt aber, wie ich damals zeigte, selbst für die dichtesten Lösungen der von mir benutzten Salze innerhalb der Grenzen, welche die Genauigkeit der Analyse hat und durfte vernachlässigt werden. Bei dem Apparate von Hrn. Wiedemann ist jedoch für ein solches Verfahren nicht nur kein Bedürfnis vorhanden, sondern es wird im Gegentheil noch eine Dichtigkeitsbestimmung erfordert, die ganz überflüssig ist. Er wägt und analysirt nämlich nicht nur die Lösung nach der Elektrolyse, sondern nimmt auch ihr mittleres specifisches Gewicht, berechnet daraus ihr Volumen und sucht die Gewichte der Ionen, die in einem gleichem Volumen der unveränderten Lösung enthalten sind, wozu wiederum aufser der Analyse eine Dichtigkeitsbestimmung nöthig ist. Der hier begangene Fehler ist etwas beträchtlicher, wie der obige, indem das ganze Volumen des ab- oder zugeführten Salzes vernachlässigt wird. Nichts desto weniger kommt er noch nicht in Betracht bei den Salzlösungen, die Hr. Wiedemann anwandte. Ich habe nämlich seine Zahlen für die concentrirtesten Lösungen von  $\text{SO}_4 \text{Cu}$  (No. I) <sup>1)</sup> und  $(\text{NO}_6) \text{Ag}$  (No. II) <sup>2)</sup>, welche mit Anoden von Kupfer und Silber bei der Elektrolyse versehen waren, nach dem richtigen Verfahren umgerechnet und für die Ueberführungen des Cu statt 0,182 Gr. und 0,161 Gr.: 0,1813 Gr. und 0,1617 Gr., für die Ueberführungen des Ag statt 0,856 Gr. und 0,838 Gr.: 0,852 Gr. und 0,834 Gr. gefunden. Als ich aber die Berechnung auf die Ergebnisse, welche für die Schwefelsäure <sup>3)</sup> angegeben sind, ausdehnte, stellten sich beträchtliche Differenzen ein. In meiner dritten Mittheilung werde ich zeigen, daß die Ueberführungen, welche die verdünnte Schwefelsäure liefert, fast identisch sind mit denjenigen, welche die wässerigen Lösungen von ClH, BrH und IH zeigen, wenn wir erstere nach der Davy'schen Theorie als  $(\text{SO}_4) \text{H}$  auffassen. In diesem Sinne sind in der folgenden Tabelle die Wiedemann'schen Versuche interpretirt.

1) Bd. 99, S. 190.

2) Bd. 99, S. 194.

3) Bd. 99, S. 184.

## Schwefelsäure.

Vor der Elektrolyse	I.	II.	III.
Gewicht der Lösung . . . . .	111,6 gr	107,2	101,8
Gehalt derselben an $\text{SO}^3$ . . . . .	14,72	8,943	2,215
» » an $(\text{SO}^4)\text{H}$ . . . . .	18,032	10,955	2,713
» » an Lösungswasser . . . . .	93,568	96,245	99,087

## Nach der Elektrolyse

Gewicht des im Voltameter ausgeschiedenen Cu . . . . .	2,444	1,9165	1,286
--	-------	--------	-------

## A) Lösung um den positiven Pol

Gewicht derselben . . . . .	89,17	99,56	97,28
Gehalt an $\text{SO}^3$ . . . . .	12,222	8,742	2,411
Davon sind reducirt . . . . .	3,084	2,418	1,623
Der Rest bleibt als $(\text{SO}^4)\text{H}$ . . . . .	11,194	7,747	0,966
Daher das Gewicht des Lösungswassers . . . . .	74,892	89,395	94,691
Letzteres enthielt vor der Elektrolyse von $\text{SO}^3$	11,782	8,3066	2,117
Darnach beträgt die Ueberführung von $\text{SO}^3$	0,440	0,435	0,294

## B) Lösung um den negativen Pol

Gewicht derselben . . . . .	102,16	95,46	93,69
Gehalt an $\text{SO}^3$ . . . . .	12,977	7,487	1,773
» » $(\text{SO}^4)\text{H}$ . . . . .	15,897	9,172	2,172
» » Lösungswasser . . . . .	82,263	86,288	91,518
Letzteres führte vor der Elektrolyse von $\text{SO}^3$	12,571	8,018	2,046
Darnach beträgt die Ueberführung von $\text{SO}^3$	0,594	0,531	0,273

Die Ueberführung der Schwefelsäure beträgt demnach für die concentrirteste Lösung No. I 0,440 Gr. und 0,594 Gr., während die Berechnung von Hrn. Wiedemann 0,522 Gr. und 0,567 Gr. liefert. Die Unterschiede werden mit der Verdünnung kleiner. Für No. II. : 0,435 Gr. und 0,531 Gr. statt 0,462 Gr. und 0,508 Gr. (Die Zahl 0,452, die Hr. Wiedemann angiebt, beruht auf einem Versehen in der Rechnung.) Für No. III endlich, 0,294 Gr. und 0,273 Gr. statt 0,299 Gr. und 0,270 Gr.

Wenn auch nun die Ueberführungen aus den Bestimmungen des Hrn. Wiedemann richtig berechnet werden, so müssen sie doch sämmtlich mit dem Fehler behaftet seyn, welcher aus der im vorigen Paragraphen erörterten Beschaffenheit des Apparates hervorgeht, indem das negative

Gefäß verdünnte Lösung an das positive abgibt. Bezeichnen wir für diese überfließende Quantität die Metallmenge mit  $\beta$ , während diejenige, welche vor der Elektrolyse in ihrem Wasser enthalten war,  $\gamma$  heißt, wo  $\gamma > \beta$  ist, so beträgt die richtige Ueberführung, wenn wir die früher benutzten Buchstaben beibehalten:  $(a + b + \beta - c - \gamma)$ ; die gefundene:  $(a + b - c)$  ist daher in diesem Apparate um  $(\gamma - \beta)$  zu groß.

In diesem Sinne weichen nun auch die sämtlichen Zahlen, welche Hr. Wiedemann für die Lösungen von  $(\text{SO}_4)\text{Cu}$  und  $(\text{NO}_3)\text{Ag}$  angiebt, von den von mir gefundenen ab. Sehr auffallen muß es unter diesen Verhältnissen, wenn in der Einleitung seines Aufsatzes <sup>1)</sup> mir andere Zahlen, als ich mitgetheilt, zuerkannt werden, nämlich für die Ueberführung des Kupfers: 30 bis 36 Proc. statt 27,6 bis 36 Proc. und für die Ueberführung des Silbers: 50 bis 55 Proc. statt 53 bis 47,3 Proc.

In gleichem Sinne weichen seine Zahlen von den eigenen ab, welche er später nach der Einschaltung einer Thonplatte in den Heber, wodurch das Fließen verhindert wird, erhält. Wir werden in §. 5 darauf zurückkommen.

Die beiden Zahlen, welche Hr. Wiedemann für dieselbe Ueberführung findet, indem er nach jeder Elektrolyse sowohl die Lösung um den positiven, wie um den negativen Pol untersucht, müßten identisch seyn, gehen aber beträchtlich aus einander. Die Sorgfalt, welche auf die Analyse verwendet wurde, ist daher in ihnen niedergelegt. Am besten stimmen die beiden Zahlen bei  $(\text{NO}_3)\text{Ag}$ , wo das Silber als  $\text{ClAg}$  gewogen wurde. Bei der Lösung von  $(\text{SO}_4)\text{Cu}$  findet sich angegeben, daß der Kupfergehalt theils direct durch Fällen mit Kali, theils nach Entwerfen einer Tabelle aus dem specifischen Gewichte berechnet wurde.

Die Concentration der angewandten Lösungen variiert sehr unbedeutend. Fast überall hält sie sich ängstlich innerhalb der Gränzen 1 und 2 und nur einmal, bei der Schwefelsäure, liegt sie zwischen 1 und 6. Hr. Wiede-

1) Bd. 99, S. 180.

mann zieht das Mittel aus den Zahlen, welche er für die Ueberführung bei demselben Salze aus jenen Lösungen gewinnt. Das kann jedoch nicht gestattet seyn, indem in allen seinen Beispielen eine Abhängigkeit der Zahl von der Concentration vorhanden ist.

Der Umstand, das in meinen Versuchen die Ueberführung sich abhängig von der Concentration erwiesen hat, während dieses bei Hrn. Wiedemann nicht hervortritt, giebt dem Referenten des Jahresberichtes von Liebig und Kopp <sup>1)</sup> Veranlassung, an der Richtigkeit meines Verfahrens zu zweifeln und in Folge davon die Arbeit nicht weiter zu beachten. Er macht die merkwürdige Entdeckung, das ich auf das Auftreten von freier Säure am positiven Pole nicht Rücksicht genommen und das meine Zahlen für die Ueberführung von Cu und Ag innerhalb der Gränzen 18 bis 36 Proc. und 23,5 bis 52,5 Proc. lägen. Die unteren Gränzen fand nämlich Hr. Wiedemann, in zwei Versuchen, wo zur Anode ein Platinblech diente. Wie tief der Referent in das Verständniß der Ueberführung gedrungen, zeigt er durch die Bemerkung: »Man erkennt aus den mitgetheilten Zahlen, das, ganz entgegen der früheren, von Daniell und Miller verbreiteten Ansicht, gerade die schweren Metalle das stärkste Wanderungsvermögen zu besitzen scheinen.« Ich darf daher gegen eine solche Berichterstattung meine Arbeit nicht weiter vertheidigen.

#### §. 4.

Es wird nun nöthig, auf die Bedeutung der Zahlen, welche wir suchen, etwas näher einzugehen. Zu dem Ende erinnern wir uns, das das Lösungsmittel, welches hauptsächlich zur Anwendung kommt, das reine Wasser ein Electrolyt ist, der dem Strome einen ganz außerordentlich grossen Leitungswiderstand bietet <sup>2)</sup>. Die Wissenschaft besitzt

1) Für 1856 S. 235.

2) Noch viel schlechter leiten die anderen Lösungsmittel, die verschiedenen Alkohole und Aether, welche in der dritten Mittheilung benutzt werden, und auf welche daher alles, was hier über das Wasser gesagt wird, um so mehr Anwendung findet.

leider noch keine Bestimmung desselben, was bei der Wichtigkeit des Wassers sehr auffallen muß. In der Literatur ist mir nur ein einziger Versuch bekannt geworden, ihn zu ermitteln. Ich fand ihn in E. du Bois-Reymond, Thier. Elektr. Bd. II, S. 235 erwähnt, und er wurde von Hrn. E. Weber <sup>1)</sup> angestellt. Als Resultat ergab sich, daß das Wasser über tausend Millionen Mal schlechter als das Kupfer leitet. Der Versuch fällt in eine Zeit, wo die Verhältnisse der Ladung noch sehr unvollständig erkannt waren. Als ich selbst die Bestimmung versuchen wollte, scheiterte meine Absicht an dem Mangel genügender Widerstandsrollen und ich sah mich gezwungen, die Ausführung zu verschieben. Jedenfalls ist der Widerstand des Wassers mehr als hunderttausend Mal größer als derjenige, welchen die meisten Salze in geschmolzenem Zustande besitzen. Ueber die Ursache dieser Verschiedenheit vermögen wir auf dem heutigen Standpunkte der Chemie auch nicht einmal eine Vermuthung aufzustellen. Die Thatsache selbst läßt es aber nicht auffallend erscheinen, daß wir in den wässrigen Lösungen nur die Zersetzung der Salze wahrnehmen, daß die Lösung neutral für unsere chemischen Prüfungsmittel bleibt, wenn die Elektrolyse in der §. 1 geschilderten Weise vorgenommen wird. Nach den Versuchen, die ich §. 7 erst mittheilen kann, darf nämlich nicht länger bezweifelt werden, daß der Strom sich jedesmal zwischen zwei oder mehreren Elektrolyten, die in derselben Lösung enthalten sind, theilt und zwar, was mehr als wahrscheinlich, im Verhältniß ihrer Leitungsfähigkeiten. Dieselbe Bewandniß muß es daher mit dem Salze und dem Wasser haben; stets wird ein Theil des Stromes durch letzteres geleitet, der aber so klein ist, daß er in seiner Wirkung nicht wahrnehmbar wird, wegen der verhältnißmäßig geringen Genauigkeit unserer chemischen Mittel verschwindet. Wäre dieser Theil beträchtlicher, so müßte er sich dadurch kund thun, daß am negativen

1) Die Original-Abhandlung *Quaestiones physiologicae de phaenomenis galvano-magneticis in corpore humano observatis Lipsiae 1836* vermochte ich mir nicht zu verschaffen.

Pole jedesmal Wasserstoff entweder erschiene oder ein aequivalentes Gewicht des Metalles reducirte und dadurch eine entsprechende Menge freier Säure erzeugte; am positiven Pole würde das ausgeschiedene Anion des Salzes nicht genau ein Aequivalent von dem im Voltameter erhaltenen Silber betragen, und das Fehlende durch eine aequivalente Menge Sauerstoff ersetzt seyn, so dafs wenn eine Verbindung mit der Anode erfolgt, ein Ueberschufs von Basis sich hier findet. Je verdünnter die Lösung ist, desto eher wird ein solcher Zustand erkennbar werden müssen. In meiner ersten Mittheilung glaubte ich, dafs selbst in den sehr verdünnten Lösungen, die ich benutzte, noch genaue Neutralität nach der Elektrolyse für die analytischen Mittel bestehe, dafs also von der gleichzeitigen Zersetzung des Wassers vollständig abgesehen werden könne. Diese Auffassung änderte ich in der zweiten Mittheilung, als die Analyse bei den verdünnteren Lösungen von ClK, wo sie für beide Ionen mit gröfser Schärfe sich ausführen läfst, kleine Unterschiede in den Zahlen für die Ueberführung ergab, je nachdem die Bestimmung für das eine oder das andere Ion gemacht war. Diese Unterschiede fielen nämlich in obigem Sinne aus und gestatteten daher eine Berechnung der Wassermenge, die neben ClK vom Strome zerlegt war<sup>1)</sup>. Als Resultat dieser Rechnung fanden sich für die beiden Lösungen von 1 Gewichtstheil ClK in 39,4 und 253,7 Theilen H, auf 1000 Aequivalente ClK: 6,8 und 11,5 Aequivalente H zerlegt. Das Verhältnifs dieser Zahlen entfernt sich zu sehr von dem der Concentrationen, um nur annähernd als richtig gelten zu können. Ich hob dies hervor, machte auf die für unsere Zwecke geringe Genauigkeit der analytischen Mittel aufmerksam und zeigte, dafs nur durch eine gröfsere Reihe solcher Versuche die Frage erledigt werden könne. Seitdem habe ich mich dieser zeitraubenden Arbeit unterzogen<sup>2)</sup> und überzeugt, dafs die kleinen

1) Bd. 98, S. 22.

2) Sie kann erst in §. 6 mitgetheilt werden.

Unterschiede, die wir für die Ueberführung finden, je nachdem die Menge des Anions oder Kations bestimmt wird, innerhalb der Fehlergränzen der Analyse liegen. Für unseren Zweck dürfen wir daher die gleichzeitige Zersetzung des Wassers vernachlässigen und das Lösungsmittel als indifferent gegen den Strom betrachten.

Die ältere Ansicht, welche noch Anhänger zählt, dafs das Wasser durch den Zusatz der Salze und Säuren auf eine ganz räthselhafte Weise an Leitungsvermögen gewinne, dafs stets das Wasser allein zerlegt werde und die Zersetzungsprodukte der Salze nur durch secundäre Vorgänge entstanden seyen, hoffe ich damit für immer zu Grabe getragen zu haben.

Bei dem Elektrolyten, der in Wasser gelöst, finden wir an den Polen genau dieselben Bestandtheile ausgeschieden, wie wenn er im geschmolzenen Zustande dem Strome unterliegt, vorausgesetzt, dafs wir bei der Beurtheilung den Verhältnissen Rechnung tragen, welche durch die Verschiedenheit der Temperatur und durch die chemische Reaction des austretenden Ions auf die umgebenden Verbindungen bedingt sind. Bei den Haloïdsalzen wird in beiden Fällen an der Anode der Salzbildner, an der Kathode das Metall und bei den Sauerstoffsalzen wird an ersterer die Säure und der Sauerstoff, an letzterer das Metall ausgeschieden. Die sogenannten Wasserstoffsäuren und die Hydrate der Sauerstoffsäuren verhalten sich wie Haloïd- und Sauerstoffsalze, in denen Wasserstoff das Metall abgiebt. Mir ist kein Beispiel bekannt geworden, welches sich nicht ungewungen in diesem Sinne deuten läfst.

Wir werden daher auch zunächst voraussetzen dürfen, dafs der Elektrolyt in der Lösung demselben Prozesse beim Durchgange des Stromes unterliegt, den er im geschmolzenen Zustande erfährt. Seine Ionen werden getrennt und wieder verbunden, ohne dafs das Lösungsmittel sich dabei betheiligt. Eine Zersetzung der Wassermolecüle, welche zwischen je zwei Molecülen des Elektrolyten liegen, halte ich in keinem Falle für wahrscheinlich. Durch die Elektrizität direct kann

dieselbe, wie oben gezeigt, nicht eintreten. Es ist ferner keine Veranlassung dazu, wenn die Ionen des Elektrolyten von so schwacher Verwandtschaft sind, daß sie im freien Zustande, ausgeschieden an den Polen, das Wasser nicht zerlegen. Nur wenn letzteres geschieht, wäre es denkbar, daß die Ionen auch, während sie einen Theil des Elektrolyten bilden und von einander sich entfernen, die zunächst liegenden Wassermoleküle zersetzen. Diefß braucht aber bei der Elektrolyse eben so wenig einzutreten, wie unter gewöhnlichen Verhältnissen. Denn das Ion steht alsdann ebenfalls nicht mit den Wasseratomen allein in Wechselwirkung, sondern ist nach anderer Richtung sowohl von den Anziehungskräften der entgegengesetzten Ionen afficirt, als auch in einer schnellen Bewegung begriffen. In den Resultaten der zweiten Mittheilung sehe ich die Belege dafür, daß die Zersetzung des Wassers niemals stattfindet. Ginge sie nämlich vor sich in den letztgenannten Fällen, so wäre der Proceß ein wesentlich verschiedener, als bei den Elektrolyten, deren Ionen eine schwache Verwandtschaft besitzen, und man müßte demgemäß andere Ueberführungsverhältnisse erwarten. Aber  $\text{ClK}$ ,  $\text{BrK}$ ,  $\text{JK}$ ,  $\text{ClNH}_4$  und wie ich nicht zweifle,  $\text{JNH}_4$  ergeben dieselben Zahlen.

Das Lösungsmittel wird eine andere und für die Verhältnisse, welche wir suchen, sehr störende Rolle dadurch bei der Elektrolyse spielen, daß es auf den Elektrolyten chemisch einwirkt. Wir haben uns offenbar hier mit der Frage zu beschäftigen, wie die Salze in der Lösung enthalten sind. Bekanntlich wurde dieselbe in Betreff der Chlorometalle lebhaft in einer früheren Periode, als die Theorie der Salzbildner sich Bahn brechen mußte, erörtert und ist seitdem unerledigt in den Hintergrund getreten. Unter den lebenden Chemikern hat sich am meisten mit diesem Gegenstande Hr. H. Rose beschäftigt, dessen Arbeiten für unsere Zwecke in erster Linie zu beachten sind.

Bei einer großen Classe von Salzen nimmt man unzweideutig wahr, daß sie vom Wasser zersetzt werden und daß alsdann unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zwei



andere Verbindungen entstehen. So verhalten sich die Salze der elektronegativen Elemente (B, Si, P, As, Sb, Bi etc.), deren Oxyde mehr oder weniger als Säuren auftreten. Dagegen finden sich gar keine Anzeigen eines solchen Vorganges bei den Salzen der elektropositivsten Metalle, wie der Alkalien, des Baryums, bei denen wohl allgemein von einer chemischen Einwirkung des Wassers abstrahirt wird. Aber schon bei den zahlreichen Gliedern der Magnesia-gruppe macht dieselbe sich wieder geltend. Die Lösungen ihrer Haloïdsalze lassen sich nicht abdampfen, ohne dafs in den Wasserdämpfen die flüchtige Wasserstoffsäure erscheint und dem Rückstande Oxyd beigemengt ist. Ueber die Beschaffenheit der wässerigen Lösungen vermag die Chemie nichts Bestimmtes anzugeben. Sie besitzt kein Mittel, um zu entscheiden, wie weit ein Salz zersetzt sey; ob z. B. in den Lösungen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{Au}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  u. a.  $\text{ClH}$  schon enthalten sey, kann nicht endgültig festgestellt werden.

Es leuchtet aber auf der Stelle ein, dafs die Elektrolyse in ganz verschiedener Weise verlaufen mufs, je nachdem der unveränderte Elektrolyt oder statt dessen jene neuen Verbindungen vorliegen. In dem Maafse, als der Vorgang derselben sich uns enthüllt, werden wir in dem elektrischen Strome nothwendig das jetzt fehlende Mittel gewinnen, den Zustand der Lösungen näher zu erforschen. In der Ueberführung der Ionen ist eine neue Seite des Stromes zugänglich, bei welcher von vorn herein eine Abhängigkeit von jener Beschaffenheit des Elektrolyten erwartet werden mufs. Die Schwankungen, welche die Ueberführungszahlen für dasselbe Salz in verschieden concentrirten Lösungen zeigen, denke ich mir hauptsächlich durch die erwähnten Verhältnisse bedingt und werde in der dritten Mittheilung die Belege für diese Annahme beibringen. Die Zahlen sind nämlich um so abhängiger von der Concentration, je mehr die chemische Einwirkung des Wassers auf den Elektrolyten aus chemischen Gründen vermuthet wer-

den darf. So bleiben dieselben bei vielen Salzen des Kalium und Ammonium, wenn der Gehalt der Lösungen wie 1:100 variirt, fast constant, so dafs die Unterschiede gewöhnlich innerhalb der Fehlergränzen der Analyse liegen. Bei Na und Ba sind die Differenzen bereits leichter aufzufinden und werden bei Ca und den Gliedern der Magnesiagruppe so beträchtlich, dafs sie auch ungenaueren Bestimmungen nicht mehr entgehen können. Die Veränderung, welche gleiche Gewichtsmengen Wassers in den Zahlen bewirken, ist stets, wenn die Lösung noch concentrirt, am grössten und vermindert sich asymptotisch immer mehr, so dafs von einem gewissen Gehalte ab die Ueberführung annähernd constant bei weiterer Verdünnung bleibt.

Sehr gut läfst sich unsere Erscheinung in einzelnen Fällen benutzen, um zu entscheiden, ob die Zersetzung eines Salzes durch das Wasser eingetreten sey. So werde ich in der dritten Mittheilung zeigen, dafs Zinnchlorid, welches im wasserfreien Zustande, wie Faraday nachgewiesen, die Elektrizität nicht leitet, auch in der Lösung nicht zersetzt wird; dafs die Elektrolyse die Salzsäure angeht und dafs daher das halbe Aequivalent Zinn, welches innerhalb gewisser Concentrationsgränzen an der Kathode erscheint, ein secundäres Product, durch den vom Strome ausgeschiedenen Wasserstoff aus dem umgebenden Zinnoxid reducirt ist. Es ergibt sich nämlich für die Ueberführung des Chlors dieselbe Zahl, welche eine Lösung von ClH liefert, während die Menge des Zinns unverändert bleibt, weil Zinnoxid vom Strome nicht afficirt wird.

Wie ich nicht zweifle, wird mir auch durch Hülfe der Ueberführung der Beweis gelingen, dafs die Ausscheidung des Jods bei der Elektrolyse der wässerigen Jodsäure nicht als eine primäre Wirkung des Stromes, wie Hr. Magnus (§. 73) glaubt, angesehen werden darf, sondern dafs es durch den Wasserstoff des Jodsäurehydrats, welches den Elektrolyt bildete, reducirt ist. Die wasserfreie Jodsäure wird, wenn sie geschmolzen werden kann, sich als Isolator zeigen.

Diese Erörterung möge zunächst genügen, um den Stand-

punkt zu bezeichnen, den ich in Betreff der hier sich aufdrängenden Fragen einnehme und in der zweiten Mittheilung <sup>1)</sup> nur andeuten konnte. Wir kehren zum Gegenstande unseres Paragraphen zurück und wollen ermitteln, was wir unter den Ueberführungszahlen uns vorstellen können.

An den Elektroden werden fortwährend Bestandtheile entfernt und zugeführt, ohne dafs wir in den zwischenliegenden Schichten eine Veränderung wahrnehmen. Diese Thatsache ist, wollen wir keine Umwandlung der Elemente statuiren, nur zu begreifen, indem wir jenen Zustand der Unveränderlichkeit für einen scheinbaren erklären. Alle Querschnitte des Elektrolyten müssen nach der Grotthufs'schen Theorie denselben Vorgang erfahren; die Ionen jedes Molecüls, welches dem Strome unterliegt, bewegen sich nach entgegengesetzter Richtung, trennen sich von einander und stoßen mit den ebenfalls wandernden Ionen des benachbarten Molecüls zusammen. Jede zwischen den Elektroden liegende Schicht der Lösung erscheint deshalb unverändert, weil sie in jedem Augenblicke so viel Ionen gewinnt, wie sie verliert. Erst in den letzten, an die Pole gränzenden Schichten wird, da die Ausgleichung nicht mehr stattfindet, die Veränderung sichtbar.

*Diese Veränderung ist demnach bedingt durch die Bewegungen, welche die Ionen in den unveränderten Schichten vollbringen.*

Denken wir uns dort einen Querschnitt, welcher nach der Elektrolyse als Spaltungsfläche dient, so werden durch denselben fortwährend die beiden Arten der Ionen nach entgegengesetzter Richtung getrieben. Bewegen sie sich mit gleicher Geschwindigkeit, stoßen sie in der Mitte des die Molecüle trennenden Abstandes zusammen, so gehen in derselben Zeit gleichviel Kationen wie Anionen durch den Querschnitt, und zwar halb so viel als an den Polen frei werden. Die Zuführung der einen Art von Ionen wird der Wegführung der andern Art an jeder Elektrode gleich und beträgt die Hälfte der von jeder Art ausgeschiedenen

1) S. 4.

Menge. Legen die Ionen verschiedene Strecken jenes Abstandes zurück, ist ihre mittlere Geschwindigkeit verschieden, so werden die Mengen der in derselben Zeit den Querschnitt durchheilenden Ionen sich verhalten wie jene Wege oder Geschwindigkeiten.

*Die Zahlen für die Ueberführung drücken daher die relativen Wege aus, welche an der Trennungsstelle die Ionen in dem die Salz-Molecüle trennenden Abstände zurücklegen oder die relativen mittleren Geschwindigkeiten, welche sie daselbst besitzen.*

Diese Deutung der Erscheinung wird nur demjenigen zugänglich, der sich gewöhnt, die Pole in dem Sinne aufzufassen, worauf zuerst Faraday gedrungen, in ihnen nämlich nur die Begrenzungsflächen des Elektrolyten, welcher einen Theil der Kette bildet, zu sehen. Ich habe deshalb meiner ersten Mittheilung die hierhin gehörigen Hauptstellen aus den Aufsätzen des großen Naturforschers vorangeschickt und bin bei jeder Gelegenheit darauf zurückgekommen<sup>1)</sup>. Die Pole, sowie die Schichten des Elektrolyten, welche dieselben berühren, haben gar nichts vor irgend einem Querschnitt der Kette voraus. Es ist ganz falsch, den Polen besondere Anziehungs- oder Abstofsungskräfte zu ertheilen; es ist durch nichts gerechtfertigt, dem einen Pole vor dem andern in Bezug auf die Elektrolyse einen Vorzug einzuräumen; ja es ist sogar unzweckmäsig, sich den Vorgang der Elektrolyse als an den Polen beginnend zu denken. Ich wiederhole daher nochmals den für die Elektrolyse fundamentalen Satz in etwas anderer Fassung:

*Die Erscheinungen, welche an den Polen sich zeigen, nämlich das Freiwerden von Bestandtheilen und die Aenderung in der Concentration oder, worin diese beiden Momente zusammengefaßt sind, die Weg- und Zuführung der betreffenden Bestandtheile sind durch die Bewegungen hervorge-*

1) Es ist mir wohl bekannt, daß Faraday später seine Auffassung der Pole, durch die Vertheidigung der chemischen Theorie der Kette verleitet, modificirt wissen wollte, aber, wie diese Arbeit zeigt, mit Unrecht.

*rufen, welche die Ionen an der Trennungsstelle vollführen.*

Aus diesem Satze habe ich in der zweiten Mittheilung (§. 10) den einfachen Schlufs gezogen:

*Das Loos, welches die Ionen an den Polen erfahren, braucht bei der Bestimmung der Ueberführung nicht beachtet zu werden, und hat keinen Einfluss auf die Zahlen, vorausgesetzt, dass dadurch keine Unterbrechung des Stromes herbeigeführt, und die Lösung an der Trennungsstelle nicht geändert wird.*

Diese nothwendige Folgerung wird den besten Prüfstein für die Richtigkeit der Auffassung abgeben.

Die Elektrolyse, welche ich im §. I beschrieben und mit welcher, als der einfachsten, meine Untersuchung begonnen hat, wird in der mannichfaltigsten Weise sich variiren lassen und dennoch dieselben Zahlen für die Ueberführung geben, wenn dabei die Schichten in der Nähe der Trennungsstelle ihre ursprüngliche Zusammensetzung bewahren. So braucht die Anode nicht aus dem Metalle zu bestehen, welches der Elektrolyt enthält; wenn dasselbe sich nur mit dem Anion zu einer löslichen Verbindung vereinigt und wenn das neue Salz nicht bis zur Trennungsstelle gelangt, müssen dieselben Zahlen resultiren. Wir dürfen auch das Anion frei auftreten lassen, sobald für unsere Apparate eine solche Einrichtung getroffen ist, dass von der Flüssigkeit, welche an der Anode entsteht, keine Spur an die Trennungsstelle gelangt. Ja es wird gestattet seyn, von vorn herein die Anode mit einer bekannten Quantität von einer der Zusammensetzung nach gegebenen Lösung eines beliebigen Elektrolyten zu umgeben und auf sie die zu untersuchende Lösung zu lagern. Werden die Schichten der letzteren an der Trennungsstelle dadurch nicht afficirt, so gewinnt man richtige Zahlen. In analoger Weise ist es erlaubt, mit der Umgebung der Kathode zu verfahren, oder gleichzeitig die Flüssigkeiten an beiden Polen abzuändern.

Denn in allen diesen Fällen sind die Pole von vollständig bekannten Salzlösungen umgeben, welche die flüssi-

gen Elektroden für den mittleren Elektrolyten, dessen Ueberführungsverhältnisse wir suchen, bilden. Die Bewegungen seiner Ionen an der unveränderten Trennungsstelle können durch diese Verhältnisse nicht berührt werden.

Im Laufe der Untersuchung kommen alle diese Freiheiten zur Anwendung und machen es möglich, die Ueberführung für jeden löslichen Elektrolyten zu ermitteln. Vollgültige Belege, dafs die Zahlen wirklich dabei constant bleiben, wird der §. 6 bringen und ich nehme deshalb vorläufig den obigen Satz als bewiesen.

---

Wir haben in demselben den Faden gefunden, der uns bei der Anstellung elektrolytischer Versuche sicher leitet, und sogleich zu den Fehlern führt, welche dabei begangen wurden. Hrn. Daniell gebührt das Verdienst, darauf aufmerksam gemacht zu haben, dafs die Elektrolyse der Sauerstoffsalze der Davy'schen Theorie gemäfs erfolgt. Der experimentelle Beweis, den er für die Salze der Alkalien geführt hat, ist jedoch mangelhaft, weil er sich eines Apparates bediente, in dem eine Mischung der Flüssigkeiten welche die Elektroden umgeben, mit den mittleren Schichten eintreten mufs. Derselbe war nämlich durch eine Scheidewand aus Thon in zwei Zellen getheilt, in denen die Elektroden aus Platin horizontal neben einander sich befanden. Die Säure und die Basis können unter diesen Verhältnissen nicht in der Nähe der Pole bleiben, sondern werden bald in der ganzen Flüssigkeit ihrer Zelle sich verbreiten. Da sie vortreffliche Elektrolyte sind, eine viel gröfsere Leitungsfähigkeit als alle Salze besitzen, so wird ein grofser Theil des Stromes durch dieselben geleitet; wir können nicht auf je ein Aequivalent Sauerstoff und Wasserstoff ein Aequivalent freier Säure und Basis erwarten. Die Zahlen, welche sich in meiner zweiten Mittheilung (§. 17) finden, enthalten aber den Beweis, dafs auf ein Aequivalent Ag im Voltameter ein Aequivalent ( $\text{SO}_4$ ) in der Lösung des schwefelsauren Kali an der Anode frei wird, so vollständig, als es die Genauigkeit der quantitativen Ana-

lyse gestattet. Ja wenn die Elektrolyse in der daselbst angewandten Weise vorgenommen wird, so genügt die bloße Beobachtung, um zu erkennen, daß die Zersetzung der Davy'schen Theorie gemäß erfolgt. Denn die Anode von amalgamirtem Cadmium ist nach der Elektrolyse noch blank, und die Lösung um dieselbe ungetrübt. Diefes wäre nicht möglich, wenn beträchtlich weniger, als ein Aequivalent,  $\text{SO}_3$  neben dem Aequivalent O von dem Strome ausgeschieden würde, da alsdann ein Theil des Cadmiumoxydes unverbunden bliebe und, als sehr schwerlöslich in der umgebenden Flüssigkeit, sichtbar würde.

Hr. Magnus hat (§. 12) die Versuche in dem Daniell'schen Apparate wiederholt und bei der Lösung von  $(\text{SO}_3)$  Na 60 bis 80 Proc. des Aequiv. freie Schwefelsäure gefunden. Er übersieht (§. 9) den Beweis, der in meinen Zahlen für die Daniell'sche Behauptung enthalten ist, bestreitet daher ihre Richtigkeit und entwickelt (§. 91 und 92) die Ursache, weshalb auf 1 Aequiv. O nicht ein Aequiv. Säure an der Anode frei wird. Ich folge dieser Theorie der Elektrolyse, mit welcher das Ohm'sche Gesetz im Widerspruche steht, nicht, da ich die thatsächliche Prämisse, auf welche dieselbe gegründet ist, hinwegräume.

Will man nämlich nachweisen, daß die Säure und Basis, die man im freien Zustande auftreten läßt, genau 1 Aequiv. von dem Sauerstoff oder Wasserstoff, der daneben sich entwickelt, betragen, so muß der Apparat nach dem obigen Principe eingerichtet seyn; es müssen die mittleren Schichten der Salzlösung unverändert in ihrer Zusammensetzung erhalten und für die Trennungsstelle gewählt werden. Die Vorrichtung, welche ich im §. 6 beschreiben werde und mit der ich daselbst das Auftreten eines Aequivalentes Kali bei der Elektrolyse von ClK darlegen werde, wird sich gut dazu eignen. Sie ist jedoch durch das Einschleifen des ringförmigen Diaphragma etwas schwierig herzustellen. Deshalb wird Derjenige, welcher über eine große Batterie verfügt, in diesem Falle den von Hrn. Wiedemann benutzten Apparat vorziehen, der hier fehlerfrei ist, weil in den Lö-

sungen von  $(\text{SO}_4)\text{K}$  und  $(\text{SO}_4)\text{Na}$  an beiden Polen dichtere Flüssigkeiten entstehen. Um die Mischung, welche die Gasentwicklung an den Polen herbeiführt, möglichst zu verringern, wird man auch, wie Hr. Wiedemann in einzelnen Fällen verfahren, jedes Glas durch eine senkrechte Glasplatte, die nicht ganz bis zum Boden geht, in zwei Abtheilungen theilen, in deren eine das Platinblech, in deren andere der Schenkel des Rohres eintaucht. Die freie Säure und Basis wird nur allmählich in dem Heberrohr hinaufrücken, da nur der Strom und die Diffusion in diesem Sinne wirken. Es wird leicht gelingen, eine genügende Menge des Salzes zu zersetzen, bevor die Mitte des Heberrohrs, welche hier die Trennungsstelle bildet, in ihrer Zusammensetzung verändert ist. Färbt man die Flüssigkeit im Heber mit Lackmus, so kann man das Hinaufrücken der freien Schwefelsäure verfolgen und zur richtigen Zeit den Strom unterbrechen. Man wird genau das Resultat finden, welches die Davy'sche Theorie verlangt. Bestimmt man die Gesamtmenge der Säure oder des Kali in einem der Gefäße und berechnet daraus die Ueberführung, so wird man für  $(\text{SO}_4)\text{K}$  meine in der vorigen Mittheilung angegebenen Zahlen erhalten.

Analoge Bemerkungen gelten für die Elektrolyse von  $(\text{SO}_4)\text{Cu}$ , welche Hr. Magnus (§. 16) mit einer Platinanode in dem Daniell'schen Apparate vorgenommen hat. Wie von vornherein zu erwarten, fand sich nach dem Versuche ein beträchtlicher Theil (40 bis 30 Proc.) freie Schwefelsäure in der negativen Zelle. Wegen der verhältnißmäßig geringen Leitungsfähigkeit des Kupfervitriols wurde nämlich in der positiven Zelle bald ein großer Theil des Stromes von dem neu entstandenen Elektrolyten  $(\text{SO}_4)\text{H}$  geleitet. Das Anion  $(\text{SO}_4)$ , welches in der Scheidewand aus der Verbindung mit Cu trat, wurde daher bald theils mit H, theils mit Cu vereinigt. Derselbe Vorgang wiederholt sich immerfort innerhalb der Scheidewand nach der Kathode hin und führt bald  $(\text{SO}_4)\text{H}$  in die negative Zelle.



Die bildliche Darstellung <sup>1)</sup>, durch welche ich den Vorgang der Elektrolyse zu veranschaulichen gesucht, ist von Hrn. Kohlrausch mißverstanden worden. Derselbe hat eine andere gegeben <sup>2)</sup>, welche jedoch die Sache, worauf es ankommt, nicht ausdrückt. Hr. Kohlrausch hält nämlich die ältere Ansicht fest, daß in den Lösungen das Wasser vom Strome zersetzt werde, indem der Zusatz der Salze auf eine unbekannte Weise die Leitungsfähigkeit desselben erhöhe. Da die frei werdenden Ionen, Wasserstoff und Sauerstoff, als Gase entweichen, so werden die Polplatten fortwährend außer Berührung mit den Moleculen des Wassers kommen, und die Lücke, welche die betreffenden in Zersetzung begriffenen Wasserfäden erhalten, dadurch ausgefüllt, daß für jedes zersetzte Atom ein anderes an irgend einer Stelle sich einschiebt und so den Fortgang des Stromes möglich macht. Das versteht sich aber ganz von selbst, und eben deshalb lassen sich unter solchen Verhältnissen, welche ähnlich bei jedem geschmolzenen Elektrolyten sich einstellen, die Wanderungen der Ionen nicht wahrnehmen; sie können nur sichtbar werden, wenn das Lösungsmittel die Moleculé in ihrer Lage erhält, so daß durch Zu- oder Abfließen von Salzatomen an den Polen keine Aenderung für die mittleren Schichten entsteht.

Wie wenig den HH. Daniell und Miller, deren Arbeiten der Ausgangspunkt meiner Untersuchung bilden, die Verhältnisse der Ueberführung klar geworden, geht am deutlichsten daraus hervor, daß sie diese unumgängliche Bedingung, damit die Wanderungen zugänglich werden, nicht erkennen. Der Paragraph (*ah*) <sup>3)</sup> ihres Aufsatzes lautet nämlich wörtlich also:

»Wir bestreben uns angelegentlichst, einen Weg zur Erforschung der Phänomene der Ueberführung bei den einfachen Elektrolyten aufzufinden, waren aber nach mannichfachen Versuchen genöthigt, davon abzustehen, wegen der

1) Bd. 89, Fig. 2 und 3, Taf. II.

2) Bd. 97, S. 562.

3) Pogg. Annual. Bd. 64, S. 44.

Schwierigkeit, uns eine Substanz zu verschaffen, welche als permeable Scheidewand dienen könnte und zugleich der Hitze widerstände, die zum Schmelzen von Chloriden und ähnlichen binären Verbindungen erforderlich ist.

### §. 5.

Für die Ausdehnung der Untersuchung war es wichtig, zu wissen, ob ein Diaphragma, welches in die Lösung eingeschaltet wird, auf die Wanderungen einen Einfluss ausübe. War nämlich dasselbe auch bei den §. 3 erwähnten Apparaten vermieden, so ist es doch bei den meisten Elektrolyten nicht gut zu umgehen, besonders wenn wir die im vorigen Paragraphen gewonnenen Freiheiten benutzen müssen. Bekanntlich tritt bei der Anwendung eines Diaphragma die elektrische Endosmose ein, deren Gesetzmäßigkeiten Hr. Wiedemann näher ermittelte. Da das eigentliche Wesen dieser Erscheinung noch so räthselhaft ist, so mußte durch das Experiment festgestellt werden, wie die Wanderungen der Ionen sich während jenes Vorganges verhalten. Ich wählte die Lösung des Kupfervitriols an, bei welcher die Ueberführungszahlen vorlagen und die Endosmose stark auftritt. Zur Analyse wurde die Flüssigkeit um die Kathode gewählt und der Apparat so eingerichtet, daß für die Lösung, welche durch das Diaphragma hindurchdrang, von der unveränderten ein gleiches Volumen abfloß, während die verdünnte im Gefäße blieb. Die Untersuchung der letzten ergab dann einen Gehalt, woraus die nämlichen Zahlen für die Ueberführung hervorgingen. Die durch das Diaphragma getriebene Lösung besitzt daher die unveränderte Zusammensetzung; Wasser wie Salztheilchen bewegen sich gleichmäßig. Die Wanderungen der Ionen erklärte ich von dem Vorgange der Endosmose unabhängig, so daß die Benutzung des Diaphragma ohne Weiteres gestattet ist.

---

Von Hrn. Wiedemann wurde derselbe Versuch mit einer größeren Zahl von Lösungen in seinem Apparate,

dessen Heberrohr das Diaphragma aufnahm, angestellt, und überall obiges Resultat bestätigt. Da bei dieser Anordnung der Heber nicht fließen kann, so stimmen die Zahlen für die Ueberführung, welche sich hier ergeben, besser mit den meinigen, wie die früheren. Die Dichtigkeitsbestimmung der Lösung vor und nach der Elektrolyse ist, wie oben, überflüssig, und die Berechnung in anderer Weise vorzunehmen. Die Resultate für die benutzten Lösungen werden jedoch dadurch nur wenig geändert, wie die nachstehende Tabelle für  $(\text{NO}_6)\text{Ag}$  zeigt:

Salpetersaures Silberoxyd.			
	I.	II.	III.
Gewicht der Lösung um die Kathode vor der Elektrolyse . . . . .	111,52 gr	103,97	102,46
Gehalt derselben an Silber . . . . .	5,278	4,903	1,899
"    "    " $(\text{NO}_6)\text{Ag}$ . . . . .	8,305	7,715	2,988
Gehalt derselben an Wasser . . . . .	103,215	96,255	99,472
Der Strom reducirte an der Kathode an Silber . . . . .	2,239	2,765	1,342
Die Lösung um die Kathode wog nach der Elektrolyse . . . . .	116,12	110,24	114,8
Gehalt derselben an Silber . . . . .	4,463	3,952	1,465
"    "    " $(\text{NO}_6)\text{Ag}$ . . . . .	7,023	6,219	2,305
"    "    " Wasser . . . . .	109,097	104,021	112,495
Daher beträgt die Menge des fortgeführten Wassers . . . . .	5,882	7,766	13,023
Letzteres enthält an Silber . . . . .	0,3008	0,3956	0,2486
Demnach bleibt für das anfangs vorhandene Wasser der Gehalt an Silber . . . . .	4,1622	3,5564	1,2164
Die Ueberführung an Silber ist daher . . . . .	1,1232	1,4184	0,6594
Die Zuführung des Silbers durch die Wanderungen ist . . . . .	$\frac{1,1232}{2,239} = 0,5016$	$\frac{1,4184}{2,765} = 0,513$	$\frac{0,6594}{1,342} = 0,491$
Die Zuführung des Silbers durch die elektrische Endosmose . . . . .	$\frac{0,3008}{2,239} = 0,134$	$\frac{0,3956}{2,765} = 0,143$	$\frac{0,2486}{1,342} = 0,185$

Wenngleich nun Hr. Wiedemann in seinen Versuchen zu dem nämlichen Resultate, welches ich gefunden,

gelangte: mit dem Schlusse, den ich daraus gezogen, ist er keineswegs einverstanden. Während ich die beiden Erscheinungen, die Ueberführung und die Endosmose, unabhängig von einander erklärte, bringt er dieselben in die innigste Beziehung zu einander.

»Die Elektrizität soll, am positiven Pole in die Lösung eintretend, das sogenannte elektronegative Element des zunächst liegenden Molecüls des Salzes anziehen, sey es nun, das zuerst die Säure des Salzes zum positiven Pol angezogen wird und sodann der Sauerstoff der Basis als Ozon gleichfalls sich dahin wendet, oder beide zugleich daselbst frei werden. Das Metall des dem Pole zunächst liegenden Molecüls würde dadurch von der Säure und dem Sauerstoff befreit an seiner Stelle liegen bleiben und sich im Entstehungsmoment im activen Zustande ganz, wie es die Grotthufs'sche Theorie verlangt, mit dem elektronegativen Elemente des zweiten Molecüls vereinen, ohne indess von seiner Stelle zu weichen. Dasselbe geschieht mit dem auf diese Weise frei gewordenen Metalle des dritten Molecüls u. s. w., so das zuletzt an der negativen Elektrode das Metall des letzten Molecüls sich ausscheiden würde. Auf diese Weise würde nach der Elektrolyse von schwefelsaurem Kupferoxyd in der Flüssigkeit am positiven Pole ein Atom ( $\text{SO}_4$ ) Cu mehr seyn, während am negativen Pole zwar ein Atom Cu von den mit ihm verbundenen Elementen verlassen, metallisch niedergefallen ist, indess dennoch die Gesamtmenge des daselbst vorhandenen Kupfers nicht geändert ist.«

»Zu diesem normalen rein elektrolytischen Vorgange tritt nun eine zweite Wirkung des Stromes, welche wir mit dem Namen seiner mechanischen Wirkung bezeichnen möchten. Der Strom bewegt zugleich mit der obigen elektrolytischen Wirkung alle ihm entgegenstehenden Substanzen vom positiven zum negativen Pol. Zuerst wandert daher das in der Lösung befindliche Salz. Die Lösung am positiven Pole verdünnt sich daher. Dann aber wandert auch das Lösungsmittel selbst. Wenn schon die elektroly-

tische Wirkung des kleinen Theils des galvanischen Stromes, welcher durch letzteres fließt, zu vernachlässigen ist, so ist dies für die mechanische Thätigkeit doch nicht der Fall, da diese bei weitem energischer auftritt, als jene.«

»Ohne Anwendung der Thonwand würde sich das so bewegte Salz und Wasser am positiven Pole anhäufen und daher ein gleiches Volumen der unzersetzten Lösung vermöge des hydrostatischen Druckes zum positiven Pol zurückfließen. Die Thonwand verhindert diese Wirkung und so kann man nur bei Anwendung dieser die ganze Menge der transportirten Substanzen ermitteln.«

Ich habe nicht nöthig, die einzelnen Punkte dieser Hypothese durchzugehen und zu widerlegen. Die Folgerung, die ich im vorigen Paragraphen aus dem gewonnenen Satze gezogen, steht in vollem Widerspruche mit der ganzen Auffassung. Denn gemäß letzterer müßten sich die größten Verschiedenheiten in den Zahlen für die Ueberführung einstellen, sobald man andere Elektrolyte an den Polen in die Lösung bringt. Hr. Wiedemann räumt seiner Anschauung jenen Satz in folgender Weise aus dem Wege.

In der Einleitung seines Aufsatzes führt er die Arbeit von Hrn. d'Almeida auf, behauptet, daß es nur wenige Lösungen gebe, für welche sich die Ueberführung bestimmen lasse <sup>1)</sup> und erwähnt später <sup>2)</sup>: »wie Hr. d'Almeida darauf aufmerksam gemacht, daß es vom wesentlichsten Einflusse auf die elektrolytischen Vorgänge sey, ob die Lösung während der Zersetzung nur ihre Concentration oder auch noch ihre Zusammensetzung ändere, ein Punkt, welchen aber Hittorf bei seiner neuesten Arbeit nicht vollständig berücksichtigt zu haben scheine.«

Der Aufsatz des Hrn. d'Almeida war mir wirklich bei der Abfassung der zweiten Mittheilung unbekannt geblieben, da die Zeitschrift *Bibliothèque universelle*, welche ihn enthält, in der hiesigen Bibliothek sich nicht findet. Auf obige Empfehlung verschaffte ich ihn mir durch die Ver-

1) Bd. 99, S. 182.

2) Bd. 99, S. 196.

mittelung eines Freundes und staunte nicht wenig über den Inhalt derselben.

Hr. d'Almeida thut darin unbekannt mit meinem ersten Aufsätze, und zeigt nochmals mit Hülfe eines fehlerhaften Apparates, dafs, wenn die neutrale Lösung von  $(\text{NO}_3)_\text{Ag}$  mit Silberelektroden dem Strome unterworfen wird, die Ueberführung des Silbers annähernd die Hälfte des reducirten beträgt. Er versetzt sodann die Silberlösung mit freier Säure und findet an den Polen noch gleichviel Silber gefällt und gelöst, aber keine Ueberführung derselben. Er schließt daraus, dafs der Strom durch die Säure gegangen, da ihr Leitungsvermögen viel besser als das des Salzes sey und dafs das Silber durch den Wasserstoff reducirt wurde. Das Resultat ist offenbar in sofern unrichtig, als die Ueberführung nicht Null, sondern nur viel kleiner wurde, weil nur ein kleiner Theil des Stroms das Salz wählte. Diese Ueberführung wurde wegen der Fehler des Apparates wahrscheinlich nicht bemerkt. Der Verfasser zeigt ferner, dafs blofs bei den Silbersalzen der Gewinn der Kathode gleich dem Verluste der Anode ist und dafs bei den unedlen Metallen, wie bei dem Zink, bei Anwendung grosser Elektroden und schwacher Ströme beträchtliche Unterschiede vorkommen. Er findet endlich, dafs die Verhältnisse der Electrolyse bei den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, bei welchen die so gut leitenden freien Säuren und Basen an den Polen entstehen, in einem U-förmigen Apparate, in dem Mischungen durch die ganze Flüssigkeit vor sich gehen, sehr verwickelt sind <sup>1)</sup>.

1) Während der vorliegende Aufsatz gedruckt wurde, erschien im Novemberhefte der *Annales de chimie et de physique* die Arbeit von Hrn. D'Almeida im Wesentlichen unverändert, wie sie die *Bibliothèque universelle* gebracht hatte. Der Verfasser nimmt jetzt auf meine erste Mittheilung Bezug, läßt aber die zweite vollständig unerwähnt. Er glaubt, als Resultat festgestellt zu haben, dafs stets, wenn der Strom ein neutrales Salz zersetzt, die Ueberführung für beide Bestandtheile gleich ist, und dafs, wo sich Unterschiede zeigen, dieselben gewöhnlich durch Gegenwart von freier Säure, die sich nicht mit dem Metalle des positiven Poles verbunden habe, bedingt seyen. Diese freie Saure will er in der

Wie man sieht, verstehen sich die Resultate dieser Arbeit von selbst und brauchten nicht erst durch das Experiment gewonnen zu werden. Dafs Hr. Wiedemann gemäfs seiner Aussage keinen Unterschied zwischen dem Verfahren des Hrn. d'Almeida und meiner Methode erkannt, zeigt, wie gefährlich es ist, mit einer fertigen Theorie an eine neue Erscheinung zu gehen.

Man kann mir zum Vorwurf machen, dafs ich die experimentellen Belege für den im §. 4 erörterten Satz der Elektrolyse in der zweiten Mittheilung nicht geliefert. Darauf vermag ich nur Folgendes zu erwiedern. Ich hatte zur Verificirung desselben die Lösungen der freien Säuren hauptsächlich benutzt, deren Ueberführungsverhältnisse dort noch nicht besprochen wurden. Der Satz folgte so einfach und logisch aus meiner Deutung der Ueberführung, ich hatte keine Ahnung von einer andern Auffassung, dafs ich ihn ohne den

Lösung von neutralem  $(\text{SO}_4)\text{Ag}$  während der Elektrolyse, bei welcher die Anode von Silber war, sowohl durch Lackmus direct wahrgenommen, als auch dadurch erkannt haben, dafs der Verlust der Anode beträchtlich kleiner sich zeigte, als der Absatz auf der Anode wog. Ich mufs beide Behauptungen in Abrede stellen. Bei den Zinksalzen schließt er auf die freie Säure aus dem Umstande, dafs das reducirte Salz der Kathode in seinen beiden Versuchen 0,272 Grm. und 0,087 Grm. wog, während die Verluste der Zinkanode bezüglich 0,263 Gr. und 0,08 Gr. waren. Die Angaben des Voltameters, welches stets eingeschaltet gewesen seyn soll, werden nie mitgetheilt. Der Verfasser hat keine Ahnung, dafs ein unedles Metall, wie Zink, sich auf Kosten der absorbirten Luft theilweise oxydiren mufs. Die Annahme von freier Säure läfst sich nur als Erklärung benutzen, wenn die Ueberführung des Metalles weniger als 50 Proc. betragen hat. Dieselbe wird unbrauchbar, sobald letztere mehr ausmacht. Da solche Fälle in meiner ersten Mittheilung vorkommen ( $\text{NO}_3\text{Ag}$  und  $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ag}$ ), so übergeht Hr. d'Almeida den ersten mit Stillschweigen und versagt dem zweiten deshalb die Anerkennung, weil Essigsäure eine organische Säure und das Verhalten organischer Stoffe zum Strome noch nicht festgestellt sey. Auch wäre mein Versuch mangelhaft, da die Elektrolyse 4 Tage gedauert habe, so dafs eine Vermischung der Flüssigkeit habe eintreten müssen. Zufällig findet sich die Dauer jeder der drei Elektrolyten angegeben (1 Stunde 7 Minuten bis 1 Stunde 21 Minuten) und die vier Tage verwandeln sich in die 4 Grove'schen Elemente, welche zum Versuche benutzt wurden.

experimentellen Beweis hinstellte. Uebrigens können die Zahlen, welche die Salze des Kaliums und Ammoniums ergaben, fast als vollgültige Belege dienen. Denn es wäre doch ein nie vorgekommener Zufall, wenn aus einem so falschen Verfahren, wofür Hr. Wiedemann das meinige halten muß, diese numerischen Ergebnisse hervorgegangen wären.

Was die elektrische Endosmose betrifft, so bekenne ich mich entschieden zu der Ansicht, welche Hr. v. Quintus-Idilius in seiner Experimental-Physik S. 642 ausspricht:

»Man hat wohl geschlossen, daß der Strom unmittelbar auf die Flüssigkeiten, durch welche er geht, einen Druck in der Richtung ausübt, in der sich die positive Elektrizität bewegt; und daß die Wirkung der Scheidewand nur darin bestehe, das Rückfließen der Flüssigkeit zur Seite aufzuheben. Allein wenn man beachtet, daß ein sehr bedeutender hydrostatischer Druck eine Flüssigkeit nur mit einer Geschwindigkeit durch eine solche poröse Wand treibt, die beträchtlich geringer ist als diejenige, mit der sie sich in dem besprochenen Versuche bewegt, daß also in diesem ein sehr starker Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt werden muß, so müßten ohne Anwendung einer Scheidewand in einem Wasserzersetzungsinstrumente sich Strömungen der Flüssigkeit von sehr großer Geschwindigkeit zeigen, die an einigen Stellen von der positiven zur negativen Elektrode, an anderen von dieser zu jener gingen, welche der Beobachtung nicht entgehen könnten; aber diese bemerkt man nicht.«

»Es ist daher auch denkbar, daß die Scheidewand selbst eine active Rolle hierbei spielt, etwa in der Art, daß sie auf ihren beiden Seiten durch eine der Polarisation ähnliche Wirkung eine Verschiedenheit erlitte und dadurch die Capillarkräfte ihrer Poren abgeändert würden, daß also die Erscheinung zu den Diffusionserscheinungen gehörte.«

Wie leicht Strömungen in flüssigen Leitern von elektrischen Strömen herbeigeführt werden, lehren die schönen elektromagnetischen Rotationen; dieselben müßten, wäre die



Auffassung von Hrn. Wiedemann die richtige, durch die nämlichen Ursachen verhindert seyn, welche nach ihm die Fortbewegung zum negativen Pole ohne Diaphragma nicht zu Stande kommen lassen.

Hr. du Bois-Reymond <sup>1)</sup> hat neuerdings die innere Polarisation poröser mit Elektrolyten getränkter Halbleiter nachgewiesen, und dabei in Betreff der Stärke derselben ähnliche Beziehungen zum Widerstande der Elektrolyte und der porösen Körper dargethan, wie sie in der elektrischen Endosmose sich geltend machen. Es scheint mir zeitgemäfs, wenn letztere auch von diesem Gesichtspunkte aus näher verfolgt würde.

### §. 6.

Beachtet man den Satz, dafs die Zahlen für die Ueberführung blofs von der Beschaffenheit der Lösung an der Trennungsstelle abhängen, und den Umstand, dafs Scheidewände darauf keinen Einflufs haben, so werden sich leicht die Apparate construiren lassen, um dieselben für jeden löslichen Elektrolyten zu bestimmen. Die höchst einfache Vorrichtung, welche ich im §. 11 der zweiten Mittheilung ausführlich beschrieben und abgebildet, ist einer ausgedehnten Anwendung fähig und bewährt sich in der Praxis sehr gut, vorausgesetzt, dafs die daselbst hervorgehobenen Punkte nicht vernachlässigt werden. Sie ist sogar den §. 3 erwähnten Gläsern, die auch gröfsere Kosten zur Herstellung erfordern, vorzuziehen, weil sie durch die Einführung eines andern Metalles als Anode und die Wahl eines andern Elektrolyten an der Kathode vollständige Garantie dafür bietet, dafs die Trennungsstelle unverändert geblieben, dafs nicht durch die schwachen Strömungen, welche die Temperaturänderungen in der Flüssigkeit bewirken, oder durch zu lange Dauer des Stromes etwas von den concentrirteren oder verdünnteren Lösungen der Pole über die Trennungsstelle vorgedrungen ist. Das ringförmige Diaphragma ( $\zeta$ ) darf nie weggelassen und keine Analyse vorgenommen werden, bevor man sich überzeugt, dafs die Flüssigkeit im Gefäfs ( $B$ )

1) Monatsberichte der Berliner Akademie 1856, S. 450.

sowohl von dem Metalle der Anode, wie von dem Elektrolyten, der die Kathode umgab, vollkommen frei geblieben ist.

Um die Genauigkeit, welche in diesen Versuchen bei günstigen analytischen Verhältnissen erwartet werden darf, einigermaßen kennen zu lernen und bei den Schlussfolgerungen berücksichtigen zu können, habe ich dieselbe Lösung von ClK sechsmal dem Versuche unterworfen und dabei bald Cl als ClAg, bald K als ClK bestimmt. Dabei wurde, um gleichzeitig in No. VI vollgültige Belege für unsern Hauptsatz zu gewinnen, das analgamirte Cadmium der Anode durch analgamirtes Zink und die verdünnte Lösung von Salzsäure an der Kathode durch die ungefähr auf das dreifache Volumen verdünnte Lösung von ClK vertauscht. Es befand sich daher in diesem Falle während der Elektrolyse statt Chlorcadmium, Chlorzink um die Anode und statt Salzsäure umgab Kalihydrat neben ClK die Kathode. Die Resultate sind, um eine leichte Uebersicht zu gewähren, in derselben Weise, wie früher, in eine Tabelle zusammengestellt.

## Chlorkaliu m.

No.	Die Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag	Stromdauer	Lösung um die Anode mit Ausschluss des aufgenommenen Metalles der Anode		Ueberführung des Chlors
	wog	gab	enthält H auf 1 Th. ClK			wog	gab	
I	12,6663	3,9286 ClAg	5,1977	1,0738		9,8539	3,786 ClAg	0,509 } 0,516 }
II	7,5532	1,2197 ClK	5,1927	1,0093		9,9086	1,2634 ClK	
III	10,3756	1,5651 ClK	5,6293	1,2508		9,9268	1,0847 ClK	0,522 }
IV	16,3815	2,4726 „	5,6252					
V	7,6992	2,2351 ClAg	5,6219	0,8351	1 <sup>h</sup> 32'	9,7985	3,412 ClAg	0,509 } 0,520 }
VI	11,9671	3,4742 „	5,6217	0,6004	7 <sup>h</sup> 15'	9,6671	3,4742 „	
	„	„	„	0,9719	3 <sup>h</sup> 12'	9,5663	3,446 „	0,512 }

Die Versuche lehren, das die dritte Decimale, wie ich schon in der zweiten Mittheilung hervorhob, in der Ueberführungszahl nicht mehr garantirt werden kann, und das die Uebereinstimmung, welche in dieser Hinsicht die beiden Lösungen I daselbst gegeben, eine zufällige war. Das Mittel aus den sämtlichen 6 Versuchen ist 0,5147; das aus den 4 Versuchen, in denen Chlor bestimmt wurde, 0,5125, und endlich das aus den beiden, wo Kalium gewogen wurde 0,519.

Um die Frage zu entscheiden, ob bei diesen Versuchen sich die Zersetzung des Wassers in der Analyse erkennen lasse, wurde eine verdünnte Lösung von 1 Th. ClK in ungefähr 100 Th. Wasser gewählt, und achtmal in einem ähnlichen Apparate, der bloß grössere Dimensionen hatte, der Elektrolyse unterworfen. Die Anode war stets amalg. Cadmium.

### Chlorkaliu m.

No.	Die Lösung vor der Elektrolyse		Reducirtes Ag	Die Lösung um die Anode mit Ausschluss des Cd		Ueberführung des Chlors
	wog	gab		wog	gab	
I	119,267	2,3189 ClAg	1,191	211,385	4,915 ClAg	0,509
II	119,4685	2,3209 "	1,330	212,769	5,0291 "	0,507
III	"	"	1,8872	208,618	5,3186 "	0,505
IV	119,7615	1,2122 ClK	1,126	218,884	1,8333 ClK	0,508
V	119,9133	2,3131 ClAg	0,8004	213,2115	4,6505 ClAg	0,506
VI	119,355	1,1976 ClK	0,875	214,333	1,856 ClK	0,513
VII	"	"	1,3047	216,719	1,735 "	0,512
VIII	"	"	1,343	212,207	1,675 "	0,510

Die 8 Zahlen für die Ueberführung des Chlors geben als Mittel . . . . . 0,5087;  
 die 4 Zahlen, die durch die Wägung von ClAg erhalten, geben als Mittel . . . 0,5067;  
 und die 4 Zahlen, die durch die Bestimmung des ClK gefunden, geben als Mittel . . . 0,5107;

Die beiden Reihen von Versuchen werden den Schluss in §. 4 rechtfertigen, daß das Wasser als indifferent gegen den Strom in diesen Arbeiten zu betrachten ist, daß seine gleichzeitige Zersetzung sich bei unsern heutigen analytischen Hilfsmitteln nicht wahrnehmen läßt. Die größere Zahl, die bei der Bestimmung des Kaliums gefunden wurde, darf nicht in dem Sinne, wie in meiner zweiten Mittheilung, gedeutet und zur Berechnung der Wassermenge, die neben dem Salze zerlegt wurde, benutzt werden. Ich halte die Zahlen, die durch die Bestimmung des  $\text{ClAg}$  gewonnen wurden, für die zuverlässigeren. Vor der Wägung des  $\text{ClK}$  muß nämlich zuerst das  $\text{Cd}$  als  $\text{SCd}$  gefällt, abfiltrirt und ausgewaschen werden, worauf erst das Eindampfen des ganzen Filtrats in der Platinschale erfolgt. Das destillirte Wasser, welches zufällig in einem neuen Destillirapparate gewonnen war, zeigte sich zwar äußerst rein; in dem Cadmium konnte ich außer einer Spur Eisen kein fremdes Metall entdecken, auch löste ich zur Vorsicht das gewogene Salz nochmals auf, versetzte es mit einem Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak und brachte die wenigen Flocken eines Schwefelmetalles, die nie mehr als einige Milligramm nach dem Glühen wogen, in Abrechnung. Dennoch deute ich die höhere Zahl nicht mehr in der frühern Weise, da zu leicht etwas Staub, etwas Substanz aus der thierischen Membrane in die Lösung gelangt. Die Versuche zeigen mir jetzt, daß die Ueberführungsverhältnisse auch für  $\text{ClK}$  nicht absolut constant bleiben, sondern mit der Menge des Wassers sich etwas ändern.

Ich zweifle nicht länger, daß die beiden sehr abweichenden Zahlen, welche in der zweiten Mittheilung für  $\text{BrK}$  gewonnen wurden, indem das Kalium als  $\text{BrK}$  gewogen wurde, nur durch die analytische Bestimmungsweise bedingt sind; vielleicht liefs sich das  $\text{Cd}$  durch Schwefelwasserstoff, wie es beim Jodkalium sehr deutlich der Fall, nicht vollständig fällen. Dagegen halte ich die Ueberführungszahlen 0,493 und 0,492, welche die sehr verdünnten Lösungen von  $\text{BrK}$  und  $\text{IK}$  ergaben, für richtig. Ich habe jetzt die Ueber-

zeugung, dafs ClK, BrK und IK in concentrirteren Lösungen dieselben Ueberführungsverhältnisse für ihre Ionen zeigen und dafs in verdünnteren die gröfsere Abweichung bei IK und BrK durch die chemische Einwirkung des Wassers bedingt ist.

Die Untersuchung der Lösung, welche die Anode umgeben hat, mufs, wenn ein schweres Metall zu derselben gewählt war, bei den Salzen der Alkalien die genaueste Bestimmung der Ueberführung gestatten. Denn da das Salz, das sich hier bildet, viel schwerer und ein schlechterer Leiter, wie die Alkaliverbindung ist, so wird es langsam in die Höhe geführt, und die Trennungsstelle braucht nicht in sehr grossem Abstände von der Anode gelegt zu werden. Man erreicht für die Analyse den Vortheil, neben der Menge des Anions, die vom Strome ausgeschieden wurde, keine übermäfsig grofse Quantität desselben zu haben, die noch an das Alkalimetall gebunden ist. Die Verhältnisse werden viel ungünstiger, wenn man die Bestimmung mit der Flüssigkeit um die Kathode ausführen will. Hier bildet sich von selbst dadurch, dafs das ausgeschiedene Metall das Wasser zerlegt, eine etwas dichtere Lösung, die freie Basis enthält, während Wasserstoff entweicht; aber da der Unterschied im specifischen Gewichte nicht sehr beträchtlich und die Lösung der freien Basis ein viel besserer Leiter ist, so geht dieselbe viel rascher in die höheren Schichten über und es kann nicht viel Salz zerlegt werden, bevor die Trennungsstelle afficirt ist.

Diese Erwägung hatte mich immer abgehalten, bei den Salzen der Alkalien die Ueberführung an denjenigen Polen zu bestimmen, an welchen freie Basis oder Säure (denn für letztere bestehen offenbar dieselben Verhältnisse) sich bildet. Um jedoch einen recht schlagenden Beleg für die Richtigkeit meiner Auffassung zu gewinnen, habe ich den Versuch bei ClK mit der Flüssigkeit um die Kathode auszuführen gesucht. Der benutzte Apparat, welcher in der dritten Mittheilung noch mehrmals zur Anwendung kommen wird, hatte folgende Einrichtung (Taf. I, Fig. 1). Der kürzere Schen-

kel (*a*) einer gebogenen Glasröhre (*A*), welche die Lösung um den negativen Pol aufnahm, ist durch einen eingeschliffenen, aus einem Glasröhrchen hergestellten Stöpsel (*c*) geschlossen; der Platindraht, welcher in eine Platte aus demselben Metalle (*a*) ausläuft, ist eingeschmolzen in dem Stöpsel und dient als Kathode. Der längere Schenkel (*b*) erweitert sich etwas konisch nach oben, so dafs an seiner tiefsten Stelle ein Glasring, auf welchen mittelst Asphalt eine dünne Thonplatte gekittet war, wasserdicht eingeschliffen werden konnte. Die Röhre (*A*) bildet den untersten Theil des Apparates und war in eine Fassung aus Messing eingelassen, mit welcher sie auch gewogen wurde. Drei mit Blasen geschlossene Gläser (*B*, *C*, *D*), die schon in der zweiten Mittheilung benutzt wurden, folgen auf *A*. Das oberste Gefäfs (*D*) enthält die Anode  $\gamma$ , welche aus einem etwas gewölbten Platinblech gebildet war. Die Gläser (*A*, *B*, *C*) wurden mit der zu untersuchenden Lösung von  $\text{ClK}$  gefüllt, *D* erhielt eine viel verdünntere.

Während der Elektrolyse entwickelt sich an der Kathode Wasserstoffgas, und entweicht durch den eingeschliffenen Glasstöpsel sowie durch ein Chlorcalciumröhrchen, das zur Vorsorge angefügt war, um alles Wasser zurückzuhalten. Die Zersetzung des Aequivalentes Wasser durch das Kalium bewirkt, dafs die Flüssigkeit mit dem freien Kali dichter wie die ursprüngliche Lösung wird und deshalb nur durch den Strom und die Diffusion nach oben sich verbreiten kann. Der Unterschied in der Dichtigkeit ist um so beträchtlicher je concentrirter die Lösung von  $\text{ClK}$  ist, bei welcher auch ein kleinerer Theil des Stromes auf das kaustische Kali übergeht. Die Veränderung theilt sich daher hier am langsamsten den obern Schichten mit, die concentrirte Lösung mufs die vortheilhafteste seyn, wie sich auch im Versuche zeigte. Ich konnte in dem Apparate, welchen ich nur einmal in kleinen Dimensionen besitze, nur bei letzterer Lösung eine zur Analyse hinreichende Salzmenge zersetzen, bevor die Trennungsstelle, welche in den höchsten Schichten von (*b*) liegt, alkalisch reagirte. An der Anode erscheinen

während der Elektrolyse in der verdünnten Lösung, sowohl Chlor, wie Sauerstoff und Salzsäure, indem ein Theil des Stromes ausgedehnten Chlor das Wasser zerlegte. Die Ausführung des Versuches ist ganz analog der frühern. Das Gefäß (A) wird vor der Elektrolyse mit allen seinen Theilen leer gewogen, darauf nebst den Gläsern B, C, D gefüllt und mit dem Silbervoltmeter in den Strom geschaltet. Ich mußte dieser Arbeit mehrmals vergebens mich unterziehen, bevor ich mir die Zeit bemerkte, die verfließen kann, ehe die Trennungsstelle kaustisch reagirt. Das Gefäß A wurde nach der Elektrolyse mit der Glasplatte bedeckt, sammt seinem Inhalte wieder gewogen, entleert, und das Chlor als ClAg bestimmt.

**Chlorkalium.**

No.	Die Lösung vor der Elektrolyse		enthält H auf 1 Th. ClK	Reducirtes Ag	Die Lösung um die Kathode		Wegführung des Chlors
	wog	gab			wog	gab	
I	12,578	4,999 ClAg	3,837	0,6900	15,3367	5,6336 ClAg	0,502
II	10,3700	3,074 "	5,485	0,3182	15,5504	4,3974 "	0,500

Die Berechnung der Wegführung des Chlors aus den mitgetheilten Zahlen geschah in folgender Weise, welche ich blois für No. I angebe. Zu dem Gewichte 15,3367 Gr., welches die analysirte Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse besafs, wurde zunächst das Gewicht des Wasserstoffgases 0,0064 Gr., welches entwichen, aber leicht, als dem reducirten Ag aequivalent, zu berechnen war, addirt, und das Gesamtgewicht 15,3431 Gr. erhalten. Zieht man hiervon den Gehalt an ClK 1,9306 Gr., welcher dem gefundenen Gewichte von ClAg aequivalent ist, sowie das Gewicht des Kaliums 0,2502 Gr., welches dem reducirten Ag entspricht, ab, so bleibt für das Gewicht des

Wassers 13,1623 Gr. Diese Menge des Lösungsmittels führte vor der Elektrolyse 1,50648 Gr. Cl, nach derselben aber 1,39274 Gr. Die Differenz 0,11374 Gr. ist demnach die Wegführung des Chlors und beträgt:  $\frac{11374}{22609} = 0,502$ . Die kleine Abweichung der beiden Zahlen von den frühern erkläre ich mir einmal aus der geringeren Genauigkeit des Versuches, da eine verhältnißmäßsig viel kleinere Salzmenge zersetzt werden konnte; dann aber aus dem Umstande, daß das kaustische Kali das Oel des Glasstöpsels verseifte, etwas Lösung sich hindurchzog und durch die Verdunstung an Wasser einbüßte.

Die beiden Zahlen, welche in der zweiten Mittheilung für den Salpeter aufgeführt wurden, sind nicht ganz richtig. In jenen Versuchen wurde nämlich die Lösung um die Anode, welche von Silber war, einfach eingedampft, der Rückstand, der aus  $\text{NO}_6\text{K}$  und  $\text{NO}_6\text{Ag}$  bestand, eben geschmolzen und dann gewogen. Um die Filtration zu vermeiden, liefs ich die kleine Quantität metallisches Silber, welche sich von der Anode stets trennt, in der Lösung und brachte dieselbe später in Abzug. Das war jedoch fehlerhaft, da das Silber in erhöhter Temperatur die Salpetersäure seines Salzes zersetzt, und einen Verlust dadurch veranlaßt.

Bei der neuen Reihe diente in No. I, II, IV Cadmium als Anode, in No. III aber Silber. Beide Metalle wurden jedesmal durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt, letztere eingedampft, und nur  $(\text{NO}_6)\text{K}$  gewogen. Die Quantität Schwefelsäure, welche die Einwirkung der frei werdenden Salpetersäure auf das Schwefelwasserstoff erzeugt, war kaum wägbare.



**Salpetersaures Kali.**

No.	Temperatur	Spec. Gewicht	Die Lösung vor der Elektrolyse		Reducirtes Ag	Die Lösung um die Anode mit Ausschluss des Cd oder Ag		Ueberführung des $\text{NO}_e$
			wog	enthält H auf 1 Th. $\text{NO}_e\text{K}$ gab		wog	gab	
I	12° C.	1,129	17,797	3,1658 $\text{NO}_e\text{K}$	0,6219	10,1397	1,4908 $\text{NO}_e\text{K}$	0,479
II	11°,4	1,062	23,220	2,1853 „	0,7827	57,1745	4,9983 „	0,487
III	7°	1,0201	40,1627	1,2349 „	0,4165	58,448	1,5984 „	0,494
IV	8°	1,0068	112,648	1,1846 „	0,7047	208,995	1,8655 „	0,497

Das Lösungsmittel wirkt auf die Ueberführungsverhältnisse in diesem Falle entgegenesetzt, wie beim ClK; die Zahlen für das Anion nehmen nämlich mit der Concentration etwas zu.

Bei dem essigsauren Kali stimmten in den beiden Versuchen die Zahlen für die Ueberführung des Anions so genau, wie es bei der geringen Sicherheit der analytischen Methode nicht zu erwarten war. Ich überzeigte mich, dass die Uebereinstimmung eine zufällige war, und dass wegen der Fehlerquelle der Analyse der Einfluss des Wassers nicht zu erkennen ist.

E s s i g s a u r e s K a l i .

No.	Spec. Gewicht	Temperatur	Die Lösung vor der Elektrolyse		Reducirtes Ag	Die Lösung um die Anode mit Ausschluß des Cd		Ueberführung des (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
			wog	gab		wog	gab	
I	1,2396	11° C.	13,9805	6,1555 NO <sub>6</sub> K	0,7512	11,6145	4,6612 NO <sub>6</sub> K	0,325
II	1,234	14°	16,6638	7,2252 »	1,1815	11,3704	4,2297 »	0,343
III	1,0051	14°	118,562	1,2919 »	0,709	209,216	1,8316 »	0,324

§. 7.

Die Elektrolyte und ihre Lösungen unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen den elektrischen Strom in keiner Weise von den Metallen, sobald wir von dem eigentlichen Vorgange, der für beide so verschieden in die äufsere Erscheinung tritt, abstrahiren. Die Wärme, welche durch die Electricität in ihnen erregt wird, die Wirkungen, welche alsdann nach aufsen eintreten, sind in beiden durch dieselben Gesetze geregelt. In allen genauern Untersuchungen zeigten sich die Elektrolyte dem Ohm'schen Gesetze unterworfen; die Schwächung, welche durch ihre Einschaltung in die Kette die Stromstärke erfährt, war leicht, sobald man die Polarisation berücksichtigte, auf einen Widerstand zurückzuführen, für welchen dieselben Ströme werden sich daher auch im Innern der Elektrolyte und ihrer Lösungen nach denselben Principien, wie in den Metallen, vertheilen. Der Uebertragung dieser Grundsätze scheinen jedoch zahlreiche Erfahrungen, welche bei den galvanischen Zersetzungen gemacht wurden, entgegen zu stehen.

Ehe ich zur Erörterung derselben übergehe, muß ich eine Bemerkung in Bezug auf das Faraday'sche Gesetz der Elektrolyse vorherschieken. Der Entdecker hält es bekanntlich nicht mehr für sehr schwache Ströme gültig und glaubte in der achten Reihe seiner Experimental-Untersuchungen bewiesen zu haben, daß Elektrolyte der Wirkung des Stromes unterhalb einer gewissen Intensität widerstehen und alsdann nach Art der Metalle ihn fortpflanzen. Der Strom eines mit verdünnter Schwefelsäure geladenen Zink-Platin-Elementes bewirkte nämlich keine Zersetzung, wie lange er auch durch die Lösung von Schwefelsäure, Salzsäure, Glaubersalz oder durch geschmolzenen Salpeter, geschmolzenes Chlor- und Jodblei mittelst Platinplatten geleitet wurde, obgleich eine Ablenkung des Galvanometers vorhanden war. Die Elektrolyse findet aber hier noch statt und zeigt sich in der Polarisation der Elektroden. Der Gegenstrom, der sogleich entsteht, schwächt, wie wir seit den Arbeiten von Hrn. Poggendorff wissen, den primären so, daß die kleinen Quantitäten von Ionen, welche frei werden, nicht wahrnehmbar sind, indem sie sich in dem umgebenden Medium auflösen. In neuerer Zeit hat Hr. Buff an der Lösung des  $\text{NO}_3\text{Ag}$  die Richtigkeit des elektrolytischen Gesetzes für außerordentlich schwache Ströme nachgewiesen, und ich habe selbst in meiner Arbeit vielfach Gelegenheit gehabt, mich davon unter ähnlichen Verhältnissen zu überzeugen. Auch für angesäuertes Wasser konnte Hr. Buff wenigstens annähernd die Gültigkeit zeigen, als er die Absorption der Gase möglichst beschränkte, dieselben in capillaren Röhren an feinen Platindrähten auffing. Das Gesetz ist daher jedenfalls als vollkommen richtig für die Verhältnisse, wie sie in der Praxis vorkommen, anzusehen.

Faraday hat in jener Abhandlung ferner geschlossen, daß die Intensität, bei welcher ein Strom aufhört zu zersetzen, nicht gleich sey für alle Elektrolyte, daß sie im Allgemeinen mit der Verwandtschaft, die zwischen ihren Ionen besteht, wachse. Unter Intensität haben wir bekanntlich bei

Faraday die Dichtigkeit des Stromes in den einzelnen Punkten des Elektrolyten zu verstehen. Als er nämlich jenen Strom des Zink-Platin-Elementes gleichzeitig vermittelt Platin-Elektroden durch die Lösungen von Jodkalium und von Glaubersalz, mit welchen Papierstücke getränkt waren, gehen liefs, wurde deutlich in ersterer Jod frei, während keine Zersetzung bei letzterer wahrzunehmen war, obgleich sie durch Lackmus und Curcuma-Tinktur gefärbt war. Wie das Glaubersalz verhielten sich geschmolzenes Chlorblei, gesäuertes Wasser, geschmolzener Salpeter, während geschmolzenes Chlorsilber wiederum deutliche Spuren der Zersetzung zu erkennen gab. Er hielt deshalb die Zersetzbarkeit dieser Elektrolyte für verschieden, und ordnete sie in eine Reihe, in der JK, ClAg, ClSn, ClPb verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure sich folgen. Diese Deutung der Erscheinung wird noch vielfach festgehalten, und JK so wie die Silbersalze werden als die am leichtesten zu zersetzenden Elektrolyte betrachtet. Sie ist aber entschieden unrichtig. Denn da wir bei stärkeren Strömen, welche durch die genannten Elektrolyte gleichzeitig gehen, die Ionen im Verhältnisse ihrer Aequivalente auftreten sehen, und da für die untersten Glieder der Reihe die Gültigkeit des elektrolytischen Gesetzes bei den schwächsten Strömen nachgewiesen ist, so müssen wir den Schluss von Faraday verwerfen und die Thatsache dadurch erklären, daß die Zersetzungsproducte in allen Fällen vorhanden gewesen, aber nicht überall zu erkennen waren. Es ist ja hinreichend bekannt, wie Lackmus, Curcuma an Empfindlichkeit bedeutend der Jodreaction nachstehen. Die kleinen Quantitäten von freier Säure und Basis verbreiten sich durch die Lösung, vereinigen sich wieder und erreichen deshalb an keiner Stelle, wie lange auch der Versuch dauert, die Concentration, daß die Farbenveränderung sichtbar wird. Geringe Mengen Chlor können lange nicht mehr bemerkt werden, wo aequivalente Quantitäten des tief gefärbten Jods noch sehr deutlich sich zeigen. Aufserdem zerlegt das vom Strom ausgeschiedene Chlor in verdünnten Lösungen das Wasser, Sauerstoff tritt

auf und ist noch weniger leicht wahrzunehmen. Die Spur Blei endlich, die sich aus dem Chlorblei abscheidet, oxydirt sich eben so schnell wieder und tritt als Oxyd in die Lösung zurück, während Silber als edles Metall sich erhalten kann. Es liegt daher hier keine Veranlassung vor, die chemischen Verwandtschaften zur Erklärung heranzuziehen.

Ich habe diese Fälle erörtert, weil sie in der engsten Beziehung zu der ersten Classe von Erscheinungen stehen, welche in neuerer Zeit der Ohm'schen Theorie widersprechend gedeutet sind. Gemäß der Theorie müssen wir erwarten, daß der schwächste wie der stärkste Strom von der Lösung jedes Elektrolyten in derselben Weise geleitet werde, daß also, da der Leitung die Zersetzung proportional erfolgt, die austretenden Ionen qualitativ dieselben sind. Viele Beispiele treten uns jedoch entgegen, wo die Zersetzungsproducte mit der Stromdichtigkeit verschieden ausfallen. Sie haben Hrn. Bunsen veranlaßt, dieser Dichtigkeit des Stromes den größten Einfluß auf die chemischen Verwandtschaften zuzuschreiben. Mit derselben soll die Kraft des Stromes wachsen, Verwandtschaften zu überwinden. An der Stelle der Elektroden, wo die Stromdichtigkeit größer, soll eine weitergehende Zersetzung, zuletzt eine Trennung der Verbindung in die einzelnen Elemente erfolgen. Die Verschiedenheit in den Zersetzungsprodukten läßt sich aber in allen Fällen ungezwungen als eine secundäre Erscheinung erklären, die durch die Reaction der vom Strome ausgeschiedenen Ionen auf das Lösungsmittel eintreten muß und ausbleibt, sowie jenen die Fähigkeit, dasselbe zu zersetzen, abgeht. Die Fälle, aus welchen Hr. Bunsen seine Auffassung abstrahirt, habe ich in der zweiten Mittheilung (§. 12) in diesem Sinne interpretirt und beziehe mich daher auf dieselbe. Den Beweis, daß von den beiden Deutungen nur die meinige gestattet ist, sehe ich in dem Gesetze, welches ich für die Ueberführung in der ersten Mittheilung angegeben, und welches sich überall gültig gezeigt. Die Zahlen für die Ueberführung sind nämlich von der Stromdichtigkeit unabhängig; das würde unmöglich, wenn die andere Auffassung die richtige wäre.

Der zweiten Klasse von Erscheinungen, welche mit der Deutung der elektrolytischen Vorgänge nach den Principien der Ohm'schen Theorie nicht in Einklang zu stehen scheinen, begegnen wir bei den Lösungen zweier oder mehrerer Elektrolyte. Wir müssen annehmen, dafs, wenn die gelösten Salze chemisch indifferent zu einander sind, der Strom zwischen ihnen nach dem Verhältnifs ihrer Leitungsfähigkeiten sich verzweige. Die Widerstände, welche für die wässrigen Lösungen von Elektrolyten vorliegen, gehen, auch nicht entfernt, parallel der Kraft, mit welcher die Chemie ihre Ionen verbunden annehmen mufs. So leiten die Salze der Alkalien, für welche die Verwandtschaft am grössten ist, viel besser unter gleichen Lösungsverhältnissen, wie die des Zinks und Kupfers. Die Kupfersalze bieten einen Widerstand, der fast zwanzigmal den von aequivalenten Mengen der Wasserstoffsäuren übertrifft. Auch die Silbersalze, in denen wir die Verwandtschaft sehr schwach voraussetzen, stehen letzteren an Leitungsvermögen bedeutend nach. Da für die Elektrolyte der Leitung die Zersetzung parallel geht, so mufs jeder Strom, ist die Ohm'sche Theorie anwendbar, aus den Lösungen mehrerer Elektrolyte die betreffenden Ionen gleichzeitig und proportional den Leitungsfähigkeiten ihrer Verbindungen ausscheiden, und die Verwandtschaftsverhältnisse können dabei gar nicht in Betracht kommen. In der Wirklichkeit sehen wir aber in der Lösung mehrerer Elektrolyte gewöhnlich nur einen Bestandtheil an jeder Elektrode frei werden und zwar denjenigen, dem die Chemie die schwächste Verwandtschaft zuschreibt. Fast immer ist eine bedeutende Stromdichtigkeit erforderlich, um zwei Ionen an demselben Pole gleichzeitig zu erhalten. Hr. Magnus nimmt in seinem Aufsätze an, dafs der Strom nur das eine Salz zerlege, nur von dem Salze geleitet werde, zwischen dessen Ionen die schwächste Verwandtschaft besteht, so lange seine Dichtigkeit unter einer gewissen Gränze bleibe. Erst wo dieser Gränzwert, den er zu bestimmen sich bemüht, überschritten, werde auch der andere Elektrolyt zur Leitung benutzt. Die Deutung unserer Erscheinung

im Sinne der Ohm'schen Theorie bietet sich aber unmittelbar dar. Die Ionen, welche wir wahrnehmen, sind nämlich nicht alle identisch mit denjenigen, welche der Strom ausgeschieden, sondern theilweise secundäre Producte. Das Ion von stärkerer Verwandtschaft erscheint deshalb nicht, weil es sogleich den Elektrolyten, dessen Ionen von schwächerer Verwandtschaft sind, und der in der Nähe der Elektrode ist, zersetzt, und dadurch eine aequivalente Menge des schwächeren Ions frei macht. Erst an denjenigen Stellen des Poles werden zwei Ionen von verschiedener Verwandtschaft auftreten können, der Gränzwertb wird eintreten, wo der Strom in so großer Menge das stärkere Ion ausscheidet, daß es in seiner Umgebung in derselben Zeit nicht mehr hinreichenden Vorrath der schwächeren Verbindung findet.

Daß diese Deutung wiederum allein gestattet ist, kann man zeigen, sobald man in der Lösung zweier Elektrolyte nicht die freiwerdenden Ionen, sondern die übergeführten beachtet. Schon in der zweiten Mittheilung (§. 12) habe ich diesen Beweis angekündigt, konnte ihn aber noch nicht führen, weil mir die Zeit zur Ausführung des Versuches gefehlt hatte. Es diente mir zu demselben die Lösung von Jodkalium und Chlorkalium, zweier Elektrolyte, deren Ueberführungszahlen wir kennen, welche indifferent gegen einander sind, und in Bezug auf Verwandtschaftsverhältnisse sehr abweichen. Ersteres wird ja seit den berühmten Arbeiten von Faraday als der vom Strome am leichtesten zersetzbare Elektrolyt betrachtet. An der Platinanode giebt unsere Lösung bekanntlich bloß Jod.

Der nämliche Apparat <sup>1)</sup>, welcher zur Bestimmung der Ueberführung für jedes einzelne Salz gedient, wurde in derselben Weise für die Lösung beider benutzt. Sowohl in der Flüssigkeit, welche während der Elektrolyse die Anode von amalg. Cadmium umgeben, wie in der unveränderten Lösung wurde der Gehalt an Jod und Chlor ermittelt und zwar in folgender Weise. Von einer Lösung

1) Bd. 98, Taf. I, Fig. 3.

des  $(NO_3)_2Ag$ , deren Gehalt an Ag als  $ClAg$  bestimmt war, wurden genau abgewogene und überschüssige Quantitäten zu den betreffenden Flüssigkeiten gesetzt, und dadurch alles Chlor, wie Jod gefällt. Der Niederschlag kam auf ein Filtrum, wurde gewogen und in dem sorgfältig gesammelten Filtrate das noch enthaltene Ag als  $ClAg$  bestimmt. Daraus berechnete sich in bekannter Weise die Menge von Chlor und Jod.

Ich habe zwei Lösungen dem Versuche unterworfen, von welchen die eine die beiden Salze ungefähr nach gleichen Aequivalenten enthielt, während die andere auf 1 Aequivalent JK annähernd 3 Aequivalente ClK führte. Mit jeder wurden zwei Elektrolysen angestellt; die Stromdichtheiten verhielten sich bei ersterer fast wie 1:3, bei letzterer wie 1:4.

#### Jodkalium und Chlorkalium.

No.	Gehalt der Lösung von $NO_3 Ag$		Die Lösung vor der Elektrolyse				Stromdauer	Reducirtes Ag	Die Lösung um die Anode		
	Die analys. Lösung		Zur Fällung benutzte AgLösung	Die analysirte Lösung		Zur Fällung benutzte AgLösung			Die Lösung um die Anode mit Ausschluß des Cd		Das Filtrat lieferte noch
	wog	gab		wog	gab				wog	gab	
Ia	27,7905	3,8196	35,846	11,1871	2,5889	33,9755	1 <sup>h</sup> 40'	0,7256	13,2045	3,7182	1,8536
Ib	14,7143	2,0239	37,5455	8,6759	2,0087	42,4405	45'	0,9089	13,2843	3,8874	2,8681
IIa	19,577	2,3165	30,9325	9,7401	2,5193	35,081	1 <sup>h</sup> 36'	0,8925	9,8934	3,2303	1,3509
IIb	"	"	30,368	8,7001	2,248	26,9125	5 <sup>h</sup>	0,6840	9,3985	2,9562	0,6267

Die Berechnung der mitgetheilten Resultate führt zu folgenden Ergebnissen:



## Lösung I.

Nach den beiden Analysen für die Lösung des  $\text{NO}_6 \text{Ag}$ , gaben 100 Gr. derselben:

$$\left. \begin{array}{l} 13,7547 \text{ Gr. ClAg} \\ 13,746 \text{ " " } \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 13,75 \text{ Gr. ClAg.}$$

Die zum Versuche benutzte Lösung von Chlorkalium und Jodkalium wurde zweimal analysirt. Bei der ersten Analyse bekam ich von:

11,1871 Gr.: 2,5889 Gr. ClAg + JAg, welche aequivalent waren: 1,9676 Gr. ClAg und bei der zweiten von:

8,6759 Gr.: 2,0087 Gr. ClAg + JAg, welche aequivalent waren: 1,521 Gr. ClAg.

In bekannter Weise geht daraus folgende Zusammensetzung hervor:

	1a	1b
Gewicht der Lösung . . . . .	11,1871 <sup>er</sup>	8,6759 <sup>er</sup>
"  des Jods . . . . .	0,86208	0,6767
"  des Chlors . . . . .	0,24563	0,1870
"  des Kaliums . . . . .	0,53712	0,41521
"  des Wassers . . . . .	9,5423	7,3970
Das Verhältnifs von Jod zu Chlor ist	3,51	3,62.

Im Mittel enthalten darnach 100 Theile Wasser: 11,895 Theile JK und 5,3683 Theile ClK und es ist das Verhältnifs der Gewichtsmengen von Jod und Chlor: 3,565, während das Verhältnifs ihrer Aequivalente  $\frac{127,1}{35,5} = 3,58$  beträgt.

Nach der Elektrolyse gab die Lösung um die Anode (1a), wenn das von der Anode gelöste Cd abgezogen war: in 13,2045 Gr.: 3,7182 Gr. JAg + ClAg, welche aequivalent sind: 2,8181 Gr. ClAg. In der Lösung von 1b fanden sich in 13,2843 Gr.: 3,8874 Gr. JAg + ClAg, welche aequivalent sind 2,9474 Gr. ClAg.

Daraus folgt nun als Zusammensetzung:

Gewicht der Lösung . . . . .	13,2045 <sup>gr</sup>	13,2843 <sup>gr</sup>
„ des Jods . . . . .	1,24894	1,3043
„ des Chlors . . . . .	0,34783	0,36435
„ des Kalium . . . . .	0,50618	0,47501
„ des Wassers . . . . .	11,1016	11,1406
Das Verhältniß von Jod zu Chlor ist	3,59	3,58.

Die Analyse lehrt demnach, daß das Verhältniß zwischen der Jod- und Chlormenge durch die Elektrolyse *keine Aenderung* erfahren hat. Anstatt bloß JK zu zerlegen, wodurch dieser Quotient bedeutend hätte zunehmen müssen, verzweigte sich der Strom zwischen beide Salzmoleküle zu gleichen Theilen. Wie ich nicht zweifle, werde ich in einem Nachtrage zu dieser Arbeit zeigen können, daß die Widerstände von Lösungen gleich vieler Aequivalente unserer beiden Elektrolyte gleich sind. Berechnen wir die Mengen des Jods und Chlors, welche vom Strome zersetzt wurden, so betragen dieselben in Ia für ersteres 0,42657 Gr., für letzteres 0,11914 Gr. und in Ib, für ersteres 0,53433 Gr. und für letzteres 0,14924 Gr. Das Lösungswasser führte vor der Elektrolyse in Ia: 1,0093 Gr. J und 0,28322 Gr. Cl, in Ib: 1,01286 Gr. J und 0,28422 Gr. Cl.

Die Ueberführung wird darnach:

$$\begin{array}{l} \text{in Ia, für Jod } \frac{23964}{42657} = 0,562, \text{ für Chlor } \frac{6461}{11914} = 0,542. \\ \text{und in Ib, „ „ } \frac{29144}{53438} = 0,545, \text{ „ „ } \frac{8013}{14924} = 0,537. \end{array}$$

Die etwas beträchtliche Abweichung dieser Zahlen von den früher gefundenen, ist durch die Fehlerquellen der Analyse, die bekanntlich nicht sehr genau ist, bewirkt.

#### Lösung II.

Die zum Versuche bereitete Lösung von Jodkalium und Chlorkalium war auch hier zweimal analysirt worden. Das erste Mal ergaben:

9,7401 Gr. Lösung: 2,5193 Gr. JAg + ClAg, die aequivalent waren: 2,1838 Gr. ClAg, und das zweite Mal:

8,7001 Gr. Lösung: 2,248 Gr. JAg + ClAg, die aequivalent waren: 1,9493 Gr. ClAg.

Daher war die Zusammensetzung folgende:

	IIa	IIb
Gewicht der Lösung . . . . .	9,7401 <sup>gr</sup>	8,7001 <sup>gr</sup>
Gehalt an Jod . . . . .	0,46552	0,41447
"  an Chlor . . . . .	0,40985	0,36617
"  an Kalium . . . . .	0,59615	0,53214
"  an Wasser . . . . .	8,2686	7,3873
Verhältnifs von Jod zu Chlor . . .	1,136	1,132

Im Mittel enthalten 100 Theile Wasser 7,3536 Theile JK und 10,430 Theile ClK und das Verhältnifs von Jod zu Chlor ist 1,134.

Nach der Elektrolyse lieferte die Lösung um die Anode, wenn von dem aufgenommenen Cadmium abstrahirt wurde:

bei IIa, in 9,8934 Gr.: 3,2303 Gr. JAg + ClAg, welche aequivalent sind 2,8002 Gr. ClAg,

bei IIb, in 9,3985 Gr.: 2,9562 Gr. JAg + ClAg, welche aequivalent sind 2,5579 Gr. ClAg.

Die Zusammensetzung ist daher folgende:

	IIa	IIb
Gewicht der Lösung . . . . .	9,8934 <sup>gr</sup>	9,3985 <sup>gr</sup>
Gehalt an Jod . . . . .	0,59679	0,55266
"  an Chlor . . . . .	0,52556	0,47790
"  an Kalium . . . . .	0,44077	0,45023
"  an Wasser . . . . .	8,3303	7,9176
Verhältnifs von Jod zu Chlor . . .	1,135	1,156.

In dem Versuche IIa blieb das Verhältnifs zwischen Jod und Chlor *ungeändert*. In IIb zeigte sich eine kleine Abweichung, die aber noch innerhalb der Fehlergrößen der Analyse liegt. Der Strom verzweigte sich demnach zwischen den beiden Salzen in einem Verhältnisse, welches mit dem ihrer vorhandenen Atome zusammenfällt. In der unveränderten Lösung verhalten sich die Atome von Chlor und Jod wie  $\frac{J}{Cl} \cdot \frac{1}{1,134} = 3,1572$ . Theilt der Strom sich in diesem Verhältnisse zwischen ClK und JK, so kommen in IIa von den 0,8925 Gr. reducirten Silbers

auf ersteres Salz 0,6778 Gr. Ag = 0,22258 Gr. Cl  
 und » letzteres » 0,2147 » » = 0,25244 » J  
 und in IIb von den 0,684 Gr. reducirten Silbers

auf CLK: 0,51947 Gr. Ag = 0,17059 Gr. Cl  
 und » JK: 0,16453 » » = 0,19345 » J

Das Lösungswasser in IIa führte aber vor der Elektrolyse 0,46819 Gr. J und 0,41291 Gr. Cl.

Demnach ist der Ueberschufs an Chlor:

0,52556 — 0,41291 Gr. = 0,11265 Gr. oder  $\frac{11265}{22258} = 0,506$ ,  
 und an Jod:

0,59679 — 0,46819 Gr. = 0,1286 Gr. oder  $\frac{12860}{25244} = 0,509$ .

Das Lösungswasser in IIb führte vor der Elektrolyse: 0,39245 Gr. Cl. und 0,4450 Gr. J, so dafs die Ueberführung beträgt für Chlor:

0,47799 — 0,39245 Gr. = 0,08554 Gr. oder  $\frac{8554}{17059} = 0,501$ ,  
 und für Jod:

0,55266 — 0,445 Gr. = 0,10766 Gr. oder  $\frac{10766}{19345} = 0,556$ .

Die erhaltenen Resultate werden jeden Zweifel an der Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes in Bezug auf die Elektrolyse entfernen. Für mich hat die Thatsache, dafs der Widerstand der Elektrolyte in gar keiner Beziehung zur chemischen Verwandtschaft ihrer Ionen steht, nichts Auffallendes. Letztere kommt nämlich deshalb bei dem Vorgange nicht in Betracht, weil die Kraft, welche zur Trennung der Bestandtheile eines Molecüls verwendet wird, unverändert bei der darauf erfolgenden Vereinigung wiedergewonnen wird. Die Verwandtschaftskräfte können sich bei der Elektrolyse nur in den Gegenströmen der freiwerdenden Ionen oder allgemein in den elektromotorischen Kräften geltend machen. Ich kann deshalb der Anwendung, welche die HH. Kohlrausch und Weber von den in ihrer letzten Arbeit <sup>1)</sup> gewonnenen Resultaten auf die Elektrolyse machen, nicht beipflichten und halte die Bestimmung

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen, insbesondere Zurückführung der Stromintensität auf mechanisches Maafs, S. 270.

der chemischen Affinitätskräfte aus dem Widerstande des Elektrolyten und der Elektrizitätsmenge, welche zur Zersetzung der Gewichtseinheit nöthig ist, nicht für gerechtfertigt. Bei dem benutzten Beispiele, nämlich der verdünnten Schwefelsäure, wurde das Wasser als Elektrolyt, der den Strom leitete, betrachtet.

### §. 8.

In meinen Arbeiten über die Elektrolyse habe ich den Standpunkt des Beobachters mir zu wahren gesucht, und bedaure sehr, denselben einmal, verleitet von den ersten Resultaten <sup>1)</sup>, in unüberlegter Weise verlassen zu haben. Hr. Clausius hat vor Kurzem eine Erklärung der elektrolytischen Leitung im Sinne der herrschenden Elektrizitätstheorie gegeben, und dabei die Ueberführungsverhältnisse berücksichtigt. Er nimmt die elektrischen Fluida, welche von den ponderablen Atomen trennbar sind, als Träger der elektrischen Kräfte und betrachtet demgemäfs die Elektrolyse als einen stetigen, von der freien und auf der Oberfläche des Elektrolyten befindlichen Elektrizität bedingten Vorgang. Der Schluss, zu dem er aus diesen Prämissen gelangt, ist unbestreitbar. Das Faraday'sche Gesetz, welches für die schwächsten Ströme sich gültig erwiesen, tritt in Widerspruch mit der Vorstellung der heutigen Chemie über die Beschaffenheit eines flüssigen zusammengesetzten Körpers. Die Ionen eines Elektrolyten können nicht in fester Weise zu Gesamtmoleculen verbunden seyn und diese in bestimmter regelmäfsiger Anordnung bestehen.

Zunächst dürfte eine Inconsequenz, in welche die herrschende Elektrizitätstheorie bei der Elektrolyse geräth, hervorgehoben werden. Dieselbe ist nämlich nicht abgeneigt, zuzugestehen, dafs der Vorgang blofs von den ponderablen Atomen vermittelt wird, dafs eine Leitung, wie in den Metallen, wo sie die Fluida sich von den Moleculen trennen läfst, nicht besteht. Dennoch statuirt sie eine solche

1) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 207.

Leitung wieder stillschweigend, um die freie Elektrizität, welche, wie Hr. Kirchhoff gezeigt, alsdann auf der Oberfläche sich befinden muß, zu gewinnen.

Hr. Clausius denkt sich, analog wie in der Ampère'schen Hypothese über die Magnetisirung, die Molecüle des flüssigen Elektrolyten stets in so lebhafter Bewegung, daß bereits gegenseitige Zerlegungen eintreten und ein fortwährender Austausch der Ionen bei diesen Aenderungen der Lage sich einstellt. Derselbe ist aber unregelmäßig und so anzusehen, daß er nach allen Richtungen gleichmäßig vor sich geht, und die Ausscheidung der Ionen nicht vorkommen kann. Beim Durchgang des Stromes treten dann zwei einander entgegengesetzte Richtungen vorwiegend ein. Bis hierhin vermochte ich der Auffassung des Hrn. Clausius zu folgen; dagegen wird es mir schwer einzusehen, wie dadurch, daß die wirksame Kraft auf der Oberfläche die unregelmäßigen Bewegungen sämtlicher Ionen nach den Richtungen des Stromes modificirt, eine ganz bestimmte, der Stromstärke proportionale, Anzahl von Theilmolecülen in positiver und negativer Richtung durch den Querschnitt überwiegend in der Zeiteinheit getrieben werden. Ich vermag mir nicht zu deuten, warum der Widerstand der Elektrolyten im umgekehrten Verhältnisse zum Querschnitte steht.

Aus der Theorie des Hrn. Clausius erklärt sich die Thatsache, daß das Leitungsvermögen der Elektrolyte mit der Temperatur beträchtlich steigt, in ungezwungener Weise, indem die größere Lebhaftigkeit der inneren Bewegung, welche wir nach den neuen Ideen, als höheren Wärmezustand wahrnehmen, die gegenseitigen Zerlegungen der Molecüle erleichtert. Gemäß derselben dürfte man aber auch erwarten, daß die Elektrolyse im gasförmigen Aggregatzustande, in welchen diese Bewegungen ja so beträchtlich werden, daß sie sich in dem Drucke auf die Wände des Gefäßes geltend machen, leicht auftrate. Aber hier ist sie bekanntlich nicht nachzuweisen.

In der Erklärung des Hrn. Clausius wird der Verschiedenheit in den Geschwindigkeiten der beiden Ionen eine sehr untergeordnete Bedeutung beigelegt, und es muß daher auffallen, daß ich auf die Ermittlung derselben die Zeit und Mühe, welche zahlreiche quantitative Analysen erfordern, verwandt habe. Zu meiner Entschuldigung mögen die folgende Angaben dienen.

Sehr bald zeigten sich in den Resultaten meiner Arbeit Beziehungen zwischen jenen Bewegungen und dem chemischen Charakter der betreffenden Ionen. Die Thatsache, die ich in der zweiten Mittheilung niedergelegt und keine Beachtung gefunden, daß die chemisch so ähnlichen Elektrolyte  $\text{ClK}$ ,  $\text{BrK}$ ,  $\text{JK}$ ,  $\text{ClNH}_4$  u. s. w. gleiche Ueberführungsverhältnisse bieten, steht nicht isolirt, sondern stellt sich wahrscheinlich überall ein, und wird nur durch die störenden Einwirkungen des Lösungsmittels leicht verdeckt. Ich habe absichtlich bis jetzt nur solche Fälle der Elektrolyse veröffentlicht, welche den herrschenden Ideen entsprechen. Früh stieß ich aber auf einen Elektrolyten, dessen beide Ionen *ganz entgegen denselben*, nicht mehr *nach entgegengesetzten Richtungen* getrieben werden, sondern *nach demselben Pole und zwar nach der Anode* wandern, obgleich sie an verschiedenen ausgeschieden werden. Die Flüssigkeit um die Anode zeigt nämlich sowohl von dem Anion, wie von dem Kation einen Ueberschuß nach der Elektrolyse, während der entsprechende Verlust für beide an der Kathode sich einstellt. Die übergeführte Menge des Anions beträgt natürlich hier mehr, wie die von demselben freigewordene. Der Verfolg der Untersuchung lehrte, daß eine zahlreiche und chemisch bestimmt charakterisirte Klasse von Elektrolyten dieses Verhalten theilt. Ich hege die Hoffnung, daß es mir gelingen werde, die chemischen Verbindungen, welche Elektrolyte sind, bestimmter definiren zu können, als es von Faraday geschehen ist. Das Gesetz, welches er in dieser Beziehung aufstellte, daß die Elektrolyte ihre Ionen nach einfachen Aequivalenten enthalten, kann nicht aufrecht er-

halten werden, wengleich die Beispiele, welche Matteucci und E. Becquerel als demselben widersprechende aufgeführt haben, mit wenigen Ausnahmen unrichtige sind.

Ich bedaure sehr, dafs die Zeit, welche meine Berufsgeschäfte mir lassen, und die ungünstigen Verhältnisse, unter denen ich diese Arbeit ausführte, mir nicht gestatteten, dieselbe schnell zu beendigen. Doch hoffe ich im Laufe des Winters sie soweit zu führen, dafs ich die Untersuchung vorläufig abschliesen und der Oeffentlichkeit übergeben darf.

Münster, den 10. November 1857.

## II. *Tägliches Maximum der magnetischen Declination zu Berlin.*

Hergeleitet aus den Jahresmitteln der von 1839 bis 1854 täglich um 1 Uhr auf der Berliner Sternwarte angestellten Beobachtungen:

	Beobachtet.	Berechnet. <sup>1)</sup>	Unterschied.
1839,5	16° 46' 26" VV.	16° 47' 37" VV.	+ 1' 11"
40,5	42 51	41 19	- 1 32
41,5	36 29	34 52	- 1 37
42,5	27 41	28 17	+ 36
43,5	21 7	21 33	+ 26
44,5	13 32	14 41	+ 1 9
45,5	7 6	7 40	+ 34
46,5	15 59 8	0 30	+ 1 22
47,5	53 38	15 53 12	- 26
48,5	46 57	45 44	- 1 13
49,5	38 27	38 9	- 18
50,5	30 42	30 24	- 18
51,5	22 37	22 31	- 6
52,5	15 7	14 29	- 38
53,5	6 39	6 19	- 20
54,5	14 56 52	14 58 0	+ 1 8

(Encke, Monatsb. d. Akad. 1857 Febr.)

1) Berechnet nach:  $16^{\circ} 47' 36'',7 - 6^{\circ} 13' 51'' (t - 1839,5) - 4'',33 (t - 1839,5)^2$ , wo  $t$  die Einheit des Jahrs.



