

annehmen, sondern bei der Entfernung aus der Gleichgewichtslage würde sie theils wieder zurückgehen, theils aber auch in die entgegengesetzte Lage umschlagen, je nachdem sie nach dieser oder jener Seite hin aus jener Lage entfernt war.

18) Wenn ich nun gleich hoffen darf, durch die vorhergehende Entwicklung die neue Theorie als in jeder Hinsicht wahrscheinlich dargethan zu haben, so steht doch zu wünschen, daß durch die Erfahrung eine über alle Zweifel erhobene Entscheidung zwischen dieser und der Ampère'schen Annahme zu Stande gebracht werde. Möchte es bald einem geübteren Physiker gelingen, alle die Hindernisse hinwegzuräumen, welche jenem entscheidenden Versuche, den ich vorher anführte, im Wege zu stehen scheinen.

---

## II. *Nachträgliche Untersuchung über die Elektrolyse secundärer Verbindungen;* *von J. F. Daniell und W. A. Miller.*

(Mitgetheilt von den HH. Verf. aus den *Phil. Transact. f. 1844,*  
*pt. I.*)

---

**I**n den beiden früheren Aufsätzen über die Elektrolyse secundärer Verbindungen (die Hrn. Daniell allein zum Verfasser haben, und im Ergänzungsband dies. Annalen, S. 565 und 580 mitgetheilt worden sind) wurden folgende Punkte festgestellt:

1) Wenn wässrige Lösungen neutraler Metallsalze der Wirkung eines Volta'schen Stromes ausgesetzt werden, so werden sie beständig zersetzt. Gehört das Metall zu denen, die Wasser bei gewöhnlichen Temperaturen nicht zersetzen, so wird es im metallischen Zustande auf die Platinode niedergeschlagen; gehört es aber

zu denen, die Wasser zersetzen, so erscheint sein Oxyd, nebst einer aequivalenten Menge Wasserstoff an derselben Elektrode. Zugleich wird an der Zinkode die Säure frei, begleitet von einer aequivalenten Menge Sauerstoff.

2) Vergleicht man diese Resultate mit denen eines zugleich in die Kette eingeschalteten Voltameters, so ergibt sich, daß ein gewisser Antheil der Kraft, welche ein einzelnes Aequivalent eines *einfachen* <sup>1)</sup> Elektrolyts in sein Anion und Kathion zerlegt, die Zerlegung eines vollen Aequivalents des *complexen* Elektrolyts in ein einfaches metallisches Kathion und in ein zusammengesetztes Anion bewirkt.

3) Bei Elektrolysirung wäßriger Lösungen von Ammoniaksalzen werden ähnliche Resultate erhalten; allein statt eines einfachen Metalls erscheint an der Platinode ein Aequivalent Ammoniak, begleitet jedesmal von einem Aequivalent Wasserstoff.

4) So ist man zu dem Schluß berechtigt, daß bei der Elektrolyse complexer Elektrolyte verschiedene Elemente unter dem Einfluß des Volta'schen Stromes gemeinschaftlich wandern, als zusammengesetzte Anionen und Kathionen oder als *iso-elektrische* Körper, d. h. als Gruppen, die, in Bezug auf die elektrischen Kräfte, zu einander und zu einfachen Ionen aequivalent sind.

Eins der interessantesten Resultate dieser Untersuchung bestand in der unabhängigen Bestätigung zweier berühmten Hypothesen, nämlich der von H. Davy in Betreff der Constitution der wäßrigen Säuren und der allgemeinen Analogie in der Constitution der Salze, sowohl von Sauerstoff- als von Wasserstoffsäuren, und der von Berzelius in Betreff der Constitution des Ammoniaks.

Es war in der Absicht, unsere Kenntniß von solchen

1) Unter einem einfachen Elektrolyt ist ein nur aus zwei Elementen bestehender verstanden, als einfachste Form einer elektrolysirbaren Substanz.

iso-elektrischen Gruppen auszudehnen und deren Zusammenhang mit den chemischen Radicalen nachzuweisen, daß wir unsere Versuche begannen.

Ehe wir in deren Einzelheiten eintreten, wird es gut seyn über die zur Messung der Resultate angewandte Methode einige Bemerkungen zu machen. Sie stützt sich auf das unzweifelhafte Gesetz der elektrolytischen Action, und wir nahmen unterschiedslos den Betrag der Ionen, die durch die primäre Wirkung des Stroms oder die secundäre Action der Elemente entweder an einer oder an beiden Elektroden entwickelt wurden. Allein man erreicht auch diesen Zweck mittelst eines Apparats mit Scheidewand, in dem die Producte der Elektrolyse gesondert aufgefangen werden können, eine Methode, die auf der Hypothese beruht, daß die Volta'sche Zersetzung eines Elektrolyten nicht allein durch die Entwicklung seiner Anionen und Kathionen an den respectiven Elektroden bewirkt wird, sondern auch durch eine äquivalente Ueberführung jener zu den Elektroden, so daß die Menge der auf jede Seite der Scheidewand übergeführten Substanz als Maafs der Elektrolyse angesehen werden kann.

Dies war die Methode, die bei der zuvor erwähnten Untersuchung nothwendig angewandt werden mußte, da man die Resultate der Elektrolyse wässriger Lösungen von Säuren <sup>1)</sup> und Alkalien <sup>2)</sup> vergleichen wollte mit den gleichzeitigen Zersetzungen von Salzlösungen. Ein Umstand ward jedoch übersehen, der bei einer Vergleichung nothwendig zu beachten ist, nämlich, daß die *Entwicklung* von einem ganzen Äquivalent der Ionen, zufolge der angenommenen Hypothese, nur begleitet wird von der wirklichen *Ueberführung* eines halben Äquivalents nach *jeder* Seite. Dies wird leicht aus Fig. 4 Taf. I erhellen.

1) Ergänzungsband, S. 572.

2) Ebendasselbst, S. 586.

Es stelle *A, B, C, D* etc. in dieser Figur eine Reihe Chlortheilchen vor, und *a, b, c, d* etc. eine Reihe mit diesen verbundener Kaliumtheilchen; *XY* sey eine Mittellinie oder Scheidewand, und *Z* und *P* die Elektroden. Wenn 1 die Anordnung vor dem Durchgang des Stroms vorstellt, sind die Theilchen *A* und *a, B* und *b* etc. mit einander zu Chlorkalium-Theilchen verbunden; 2 würde die Anordnung seyn, nachdem ein einzelnes Aequivalent eines jeden Jons an den Elektroden entwickelt worden ist. Jedes Theilchen würde nothwendig einen halben Schritt vorwärts gemacht, und sich mit dem nächst anliegenden Theilchen verbunden haben, so dafs nun *Ba, Cb, Dc* etc. die Kette zwischen den Elektroden bilden würden. Angenommen es würde jetzt ein zweites Aequivalent an jeder Elektrode frei, so würde ein Theilchen von jedem Jon durch die Mittellinie gegangen, und sonach ein Aequivalent *übergeführt* seyn, während, wie in 3, zwei *entwickelt* worden wären.

In den oben angeführten Beispielen stellt die Ueberführung von einem Viertel-Aequivalent ein halbes Aequivalent der respectiv elektrolysirten Hydrate vor. Es ist indess wenig Werth auf diese Berichtigung zu legen, in sofern wir gegenwärtig zeigen werden, dafs die Hypothese, auf welcher sie beruht, obwohl allgemein angenommen, selber allen Grundes entbehrt.

1) Unser erster Gegenstand war, näher als es bisher geschehen den Einfluß des Wassers bei wässriger Lösung eines Elektrolyten zu ermitteln, und zwar durch Vergleich mit den Resultaten einer Elektrolyse derselben Verbindung im feurigflüssigen Zustand. Es ist bereits erwiesen, dafs bei den *Chloriden* kein Unterschied vorkommt, und dafs der Chlorbetrag, der in einer selben Kette aus *geschmolzenem* Chlorblei und aus *gelöstem* Chlornatrium <sup>1)</sup> oder salzsaurem Ammoniak entwickelt

1) Ergänzungsband, S. 576.

wird, gleich ist <sup>1</sup>). Im letzteren Falle entwickelten sich an der Platinode Ammoniak und Wasserstoff in äquivalenten Verhältnissen zu dem Chlor an der Zinkode. Hier war ein zusammengesetztes Kathion ( $\text{NH}_4$ ) von einem elementaren Anion abgeschieden.

Wenn *salpetersaures Silberoxyd* in Lösung elektrisirt ward, so trennte sich das einfache Kathion, das Silber, von dem zusammengesetzten Anion,  $\text{NO}_3$ , und dasselbe Resultat erhielt man auch, wenn man statt des gelösten, das *geschmolzene Salz* anwendete. Es wurde kein Gas entwickelt, sondern krystallisiertes *metallisches Silber* setzte sich auf die Platinode ab, und nahm, da es langsam aus dem flüssigen Salze abgeschieden war, allmähig an Länge zu, ganz wie bei dem analogen Versuch von Faraday mit geschmolzenem Chlorsilber. Zu gleicher Zeit wurde an der Platin-Zinkode eine Fülle von salpetrigsauren Dämpfen entbunden. Aus diesen Versuchen ist einleuchtend, daß das Wasser die Gruppierung weder eines zusammengesetzten Kathion noch eines zusammengesetzten Anion bei deren Uebergang zu den respectiven Elektroden nothwendig ändert.

2) Wir richteten nun unsere Aufmerksamkeit auf die höchst interessante Gruppe der *phosphorsauren Salze*, die so geschickt von Prof. Graham untersucht worden ist, — nicht ohne Hoffnung, die schöne Theorie von der Constitution derselben, die dieser aus rein chemischen Betrachtungen abgeleitet hat, durch die Elektrolyse bestätigt zu sehen.

Wir gebrauchten hauptsächlich zu diesen Versuchen den mit *zwei Scheidewänden versehenen Apparat* (*double diaphragm cell*), der in Fig. 5 Taf. I abgebildet ist.

*A* und *B* sind die beiden Hälften eines starken Glaszylinders, an den Grundflächen genau abgeschliffen, um luftdicht schliessen zu können. *C* ist ein Glasring, ebenfalls an beiden Seiten abgeschliffen, um genau an

1) Ergänzungsband, S. 576.

die beiden Halbcylinder zu schliessen, gegen welche er durch Schrauben geprefst wird. Jede Seite des Ringes hat einen gerieften Vorsprung, über welchen ein Stück Blase ausgespannt und befestigt wird. Bei *K* ist ein kleines Loch, um den so verschlossenen Ring mit einer Flüssigkeit füllen zu können. *D* und *E* sind gebogene Röhren, eingelassen in die beiden Halbcylinder, um die bei dem Versuch entwickelten Gase fortzuleiten; *g* und *h* sind zwei kreisrunde Platin-Elektroden, verbunden durch Drähte *i*, *f*, welche durch Korke im Halse der Halbcylinder gehen, mit der Batterie. Zusammengestellt bildet der Apparat drei Zellen, deren jede mit einer anderen Flüssigkeit gefüllt werden kann. Das Ganze ruht in einem leichten Holzrahmen.

Wir wollen nicht jeden weiterhin angeführten Versuch ausführlich beschreiben, da ihre Anzahl sehr groß ist, und ihr Detail sowohl ermüdend als nutzlos seyn würde. Wir wählen bloß einige der hauptsächlichsten aus, in deren Resultate wir kein Mißtrauen setzen können. Wir zweifeln nicht, daß man uns zutrauen werde, auf die Reinheit der gebrauchten Substanzen und die Anstellung der erforderlichen Analysen alle Sorgfalt verwandt zu haben.

(a) Eine starke Lösung von *tribasischem phosphorsaurem Natron und Wasser* ( $2\text{NaO} + \text{HO} + \text{P}_2\text{O}_5$ ), dem rhombischen Phosphat, wurde in die Platinode-Zelle des Apparats gebracht, während die mittlere Zelle und die Zinkode-Zelle beide mit einer verdünnten Natronlösung ( $\frac{1}{3}$ ) gefüllt waren. Bei Hindurchleitung des Stroms (*power*) einer kleinen constanten Batterie von 20 Bechern, wurde Sauerstoff an der Zinkode und Wasserstoff an der Platinode entwickelt, von letzterem 48 Kbzll. in 37 Minuten. Dann wurde der Versuch geschlossen und die Lösung untersucht.

Die Flüssigkeit aus der Zinkode-Zelle, sorgfältig mit Salpetersäure gesättigt, gab mit salpetersaurem Silber-

oxyd einen reichlichen gelben Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich war, die wohlbekannten Kennzeichen des tribasischen phosphorsauren Silberoxyds ( $3\text{AgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ). Die Lösung an der Platinode war viel alkalischer geworden als sie zuerst war, allein, nach Neutralisation mit Salpetersäure, gab sie mit salpetersaurem Silberoxyd einen ähnlichen gelben Niederschlag. Es unterlag also keinem Zweifel, daß das *Tritoxyphosphion* (oder das Radical des Tritohydrats der Phosphorsäure) zu der Zinkode gewandert war. Der Versuch wurde mehr als einmal wiederholt und immer mit demselben Erfolg.

(b) Eine Lösung vom *tribasischen phosphorsauren Natron*,  $3\text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5$  (Subphosphat) wurde, statt der vom rhombischen Phosphat in den Apparat gebracht, der Wirkung der Batterie ausgesetzt; nach Neutralisirung der Flüssigkeit in der Zinkode-Zelle gab sie mit Silberlösung einen ähnlichen gelben Niederschlag.

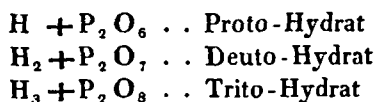
(c) Um die Reihe der tribasischen Phosphate zu vervollständigen, in denen verschiedene Basen einander ersetzen, wurde eine Lösung von *phosphorsaurem Natron-Ammoniak-Wasser* ( $\text{NaO}$ ,  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{HO}$ ) +  $\text{P}_2\text{O}_5$ , dem mikrokosmischen Salz, in derselben Weise elektrolysiert, während die Zinkode-Zelle mit Natronlösung gefüllt war. Die Lösung in dieser Zelle wurde gegen Lackmus sauer und gab mit Silberlösung einen reichlichen gelben Niederschlag, zum Beweise, daß die tribasische Säure gewandert war wie zuvor.

(d) Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer Lösung vom *dibasischen phosphorsauren Natron*,  $2\text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5$  (Pyrophosphat) angestellt. An der Platinode und Zinkode entwickelten sich Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalenten Verhältnissen. Nach der Elektrolyse die Flüssigkeit an der Zinkode durch Salpetersäure neutralisirt, gab sie mit Silberlösung einen weissen Niederschlag, zum Beweise, daß jetzt *Deutoxyphosphion* (oder das Radi-

cal des Deutohydrats der Phosphorsäure) zu der Zinkode gewandert war.

(e) Nun wurde eine Lösung des *monobasischen*,  $\text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5$  (Metaphosphats), unter gleichen Umständen elektrolysiert. Die Flüssigkeit in der Zinkode-Zelle erwies sich stark sauer, statt alkalisch; mit einer Lösung von Eiweiß gab sie ein Gerinsel, und mit salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt die weißen gelatinösen Niederschläge, welche für die monobasischen Phosphate dieser Basen so unterscheidend sind.

So war es durch diese Versuche vollkommen festgestellt, daß die drei Hydrate der Phosphorsäure drei wesentlich verschiedene Säuren ausmachen, die so bezeichnet werden können:



und die, wenn sie durch den Volta'schen Strom aus ihren respectiven Salzen ausgeschieden werden, als besondere *Oxyphosphione* wandern in der Kette. Diese Ansicht, die unzweifelhaft aus den Eigenschaften der so ausgeschiedenen Säuren hervorgeht, wird noch durch die Beobachtung bestätigt, daß, gegen eine gleiche Menge entwickelten Wasserstoffs, aus dem monobasischen phosphorsaurigen Natron, eine viel größere Menge von Säure übergeführt wird, als aus dem di- und tribasischen.

So hatten wir die Genugthuung, die Richtigkeit von Graham's Theorie der Phosphate durch ein unabhängiges Zeugniß festgestellt zu sehen, und mit Vergnügen bemerken wir auch, daß seine Ansicht von dem basischen Charakter des Wassers in gewissen Salzverbindungen durch die Resultate der Elektrolyse dreier tribasischen Phosphate bestätigt wird. Aus allen wird dieselbe Säure abgeschieden; ungeachtet bei zweien das Wasser offenbar eins der drei Aequivalente Basis ausmacht. In



unserer entsprechenden Ansicht war eins der drei Metall-Aequivalente durch Wasserstoff repräsentirt.

3) Am natürlichsten schien es uns nun zunächst zu untersuchen, ob die Salze anderer tribasischen Säuren analoge Resultate liefern würden, wie die tribasischen Phosphate.

(f) Zu dem Ende wählten wir das *tribasische Arseniat* von *Kali* und *Wasser*,  $\text{KO} + 2\text{HO} + \text{As}_2\text{O}_5$  (Biarseniat), mit dessen Lösung die Platinode-Zelle beladen ward, während eine Lösung von Kali die Zinkode- und Zwischen-Zelle erfüllte. Die Combination erwies sich gut leitend, und Sauerstoff und Wasserstoff entwickelten sich an den respectiven Elektroden. Die Lösung in der Platinode-Zelle nahm ein grüliches Ansehen an, doch entwickelte sich weder Arsenikwasserstoff noch setzte sich Arsenik auf die Elektrode ab. Die Lösung war gegen Probepapier neutral geworden. Die Flüssigkeit in der Zinkode-Zelle, sorgfältig mit Essigsäure gesättigt, gab in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd den charakteristischen ziegelrothen Niederschlag von arsensaurem Silber ( $3\text{AgO} + \text{As}_2\text{O}_5$ ), so daß kein Zweifel bleiben konnte, es sey das Tritoxarsenion in die Zinkode-Zelle gewandert.

Die complicirten secundären Actionen, welche bei der Elektrolyse organischer Verbindungen stattfinden, und die wir hoffen zum Gegenstande künftiger Mittheilungen zu machen, veranlassen uns für jetzt von einer Untersuchung derselben abzustehen.

4) Dagegen zog eine andere Untersuchung unsere Aufmerksamkeit auf sich, nämlich die Elektrolyse solcher Salze, deren Säuren zwar gleiches Radical mit den bereits untersuchten haben, aber auf einer niederen Oxydationsstufe stehen. Dergleichen sind die arsenigsauren und phosphorigsauren Salze.

(g) Eine Lösung von *arsenigsaurem Kali* ( $\text{KO} + \text{As}_2\text{O}_3$ ), sorgfältig bereitet durch Auflösung gleicher Aequivalente von arseniger Säure und doppelt-kohlen-

saurem Kali in siedendem Wasser, wurde in die Platinode-Zelle gebracht, und die Zinkode-Zelle, so wie die Mittelzelle, mit einer Kalilösung gefüllt. Während der Elektrolyse entband sich Sauerstoff an der Zinkode, allein an der Platinode erschien kein Wasserstoff, sondern sie bedeckte sich mit metallischem Arsenik, welches sich in solcher Menge absetzte, daß die Flüssigkeit ganz trübe ward; Arsenwasserstoff war nicht zu riechen. Diese Verbreitung des durch secundäre Action reducirten Metalls durch die ganze Flüssigkeit hin contrastirt sehr mit der compacten Form, in welcher Metalle, wie z. B. Kupfer aus seinem neutralen Sulphat, durch die directe Volta'sche Action niedergeschlagen werden. Die Zinkode-Lösung wurde mit Essigsäure genau neutralisirt, und darauf brachte salpetersaures Silber einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber hervor.

In diesem Fall, wie bei dem unter (3. f) beschriebenen Arseniat, wurde freier Sauerstoff entwickelt; allein der an der andern Elektrode entspringende Wasserstoff wurde zur Reduction der arsenigen Säure verwandt, in deren Berührung er sich entwickelte. Die Arsensäure erfuhr keine solche Reduction.

Man hätte vermuthen können, daß der Sauerstoff beim Wandern mit der arsenigen Säure zu der Zinkode sich mit dieser verbinden, und so einen Antheil Arsensäure bilden würde; allein dieß geschah nicht. Auch ist zu bemerken, daß zwei Aequivalente Sauerstoff statt eines zur vollen Oxydation des Ganzen erforderlich seyn würden. Wir müssen also daraus schliessen, daß  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}$  dasjenige constituirt, was wir für jetzt als *Suboxarsenion* unterscheiden wollen.

Der Versuch wurde dahin wiederholt, daß alle drei Zellen des Apparats mit der Lösung des Salzes beladen wurden; es entwickelte sich dann Sauerstoff an der Zinkode, wie zuvor, und arsenige Säure in weißen Krystallen schied sich ab.

(h) Die *kohlensauren* und *oxalsauren* Salze lassen

sich unter gleichem Gesichtspunkt mit einander vergleichen, in sofern ihre Säuren als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals betrachtet werden können. Es ist bereits erwähnt, daß bei der Elektrolyse der ersteren Kohlensäure und Sauerstoff an der Zinkode erscheinen, in aequivalenten Mengen zu dem Alkali und Wasserstoff an der Platinode, dadurch zeigend, daß diese Salze *Oxycarbione* der respectiven Metalle sind <sup>1)</sup>. Als oxalsaures Ammoniak auf dieselbe Weise behandelt wurde, entwickelte sich bloß Kohlensäure an der Zinkode, und Ammoniak nebst Wasserstoff an der Platinode <sup>2)</sup>. Hier enthält das *Oxalion* (oder Suboxycarbonion) die Elemente von zwei Aequivalenten Kohlensäure ( $C_2O_3 + O = 2CO_2$ ). Bei zahlreichen Wiederholungen dieser Versuche, fanden wir nun gegenwärtig, daß, obwohl bei der Elektrolyse des oxalsauren Ammoniaks immer  $C_2O_3 + O$  genau entwickelt ward, es doch nicht stets unter der Form von Kohlensäure auftrat, sondern in verschiedenen Verhältnissen von Oxalsäure mit freiem Sauerstoff und Kohlensäure. Dadurch erwies sich, daß die Verbrennung der Oxalsäure zu Kohlensäure durch den begleitenden Sauerstoff ein secundärer Proceß war, und daß das in der Kette wandernde ( $C_2O_3 + O_3$ ) sich einigermassen von  $2CO_2$  unterschied.

(i) Nun wurde ein ähnlicher Vergleich zwischen *schwefligsauren* und *schwefelsauren* Salzen gemacht. Bei der Elektrolyse der letzteren wandert, wie gezeigt worden, Schwefelsäure nebst ein Aequivalent Sauerstoff (das sich entwickelt) zu der Zinkode <sup>3)</sup>. Um die Resultate der Elektrolyse der ersteren zu bestimmen, füllte man alle Zellen des Apparats mit schwefligsaurem Kali, und schaltete ein Voltameter in die Kette ein. An der Pla-

1) Annalen, Ergänzungsbd. S. 589.

2) Ebendasselbst.

3) Ebendasselbst, S. 566

tinode entwickelte sich genau eben so viel Wasserstoff als im Voltameter; allein an der Zinkode kein Sauerstoff.

Der Versuch blieb zweifelhaft, denn er entschied nicht, ob  $\text{SO}_2 + \text{O}_3$  als  $\text{SO}_3$  wanderte, oder durch secundäre Action des Sauerstoffs auf die schweflige Säure Schwefelsäure an der Zinkode gebildet wurde. Nach Analogie mit den vorherigen Beispielen ist es höchst wahrscheinlich, daß der Sauerstoff mit der schwefligen Säure zum *Sub-Oxysulphion* verknüpft ist, in einem anderen Zustand als dem des dritten Aequivalents in der trocknen Schwefelsäure, und daß die in dem letzten Versuche an der Zinkode entwickelte Schwefelsäure das Resultat einer secundären Action ist. In der Zinkode-Zelle wurde etwas schweflige Säure entwickelt, ohne Zweifel vermöge der Wirkung der Schwefelsäure auf das selbst befindliche schwefligsaure Salz.

(k) Statt des schwefligsauren Kalis wurde nun *unterschwefligsaures Natron* ( $\text{NaO} + \text{S}_2\text{O}_2$ ) angewandt, und mit ähnlichem Erfolg. An der Platinode entwickelte sich reichlich Wasserstoff, aber an der Zinkode durchaus kein Gas. An der leteren zeigte sich ein starker Geruch nach schwefliger Säure, nebst einer allmähigen Ablagerung von Schwefel. Diefs entsprang ohne Zweifel aus einer secundären Wirkung der Schwefelsäure, die aus dem umgebenden Salz erst gebildet ward; sie entwickelte unterschweflige Säure, die dann sogleich zersetzt ward. Da die Zusammensetzung des Hypophosphits  $= \text{NaO} + \text{S}_2\text{O}_2$ , so würde die des entsprechenden *Sub-Oxysulphions*  $= \text{S}_2\text{O}_3$  seyn, und dieses, an der Zinkode verbrannt, würde  $\text{S} + \text{SO}_3$  erzeugen.

5) Wir wollen nun die Elektrolyse zur Lösung eines Problems von gleicher Natur wie das der drei Hydrate der Phosphorsäure anwenden, nämlich die Relation zwischen dem *gelben* und *rothen Cyaneisenkalium* genau zu bestimmen suchen. Bekanntlich sind über die Constitution dieser beiden Salze zwei Ansichten aufge-

stellt. Die erstere hält das gelbe Salz für *Eisencyanid-Kalium*  $= K_2 + FeCy_3$ , und das rothe Salz für ein *Subsesqui-Eisencyanid-Kalium*  $= K_3 + 2 FeCy_3$ . Nach der zweiten Ansicht sind die beiden Salze Verbindungen jener Metalle mit zwei besonderen Radicalen, das erstere *Ferrocyan* ( $FeCy_3$ ) und das letztere *Ferridcyan* ( $Fe_2Cy_6$ ) genannt. Das Ferrocyan bildet mit Wasserstoff eine dibasische Säure ( $H_2 + FeCy_3$ ), deren Salze gebildet werden, wenn zwei Aequivalente Metall für die zwei Aequivalente Wasserstoff eintreten. Das Ferridcyan bildet mit Wasserstoff eine tribasische Säure ( $H_3 + Fe_2Cy_6$ ) mit einer ähnlichen Ersetzung des Wasserstoffs durch drei Aequivalente Metall in den Salzen. Der wahre chemische Unterschied zwischen dem gelben und rothen Cyaneisenkalium besteht also darin, daß das letztere ein halbes Aequivalent Kalium weniger enthält als das erstere; und so stehen auch in den übrigen Salzen der beiden Klassen die metallischen Elemente in dem Verhältniß 1 :  $1\frac{1}{2}$ .

Nun hat Hr. Porrett <sup>1)</sup>, der Entdecker der Eisencyanwasserstoffsäure (seiner *Ferro-chyazic-acid*) längst gezeigt, daß sie bei Elektrolyse ihrer Salze in der Volta'schen Kette zu der Zinkode wandert und daß das Eisen dabei das Cyan begleitet, dem entgegen, was man wohl erwarten könnte. Die Frage, welche wir nun zu beantworten suchten, war: ob das Ferridcyan sowohl wie das Ferrocyan sich unter dem directen Einfluß der Batterie als ein besonderes Anion erweisen würde.

Schon hat Hr. Smee gezeigt, daß das rothe Eisencyanalkalium durch Wirkung der Volta'schen Batterie aus dem gelben gebildet werden kann, und hat sogar diesen Proceß zur Darstellung desselben im Großen vorgeschlagen <sup>2)</sup>. Er erklärt jedoch diese Bildung durch

1) *Phil. Transact. f.* 1814, p. 529.

2) *Phil. Mag.* (1840) *Fol. XVII* p. 196.

Einwirkung von *Sauerstoff*, der, wie er annimmt, an der Zinkode sich zu entwickeln bereit ist. Er bemerkt: »es werde ein Aequivalent des gelben Salzes zersetzt, das *freie Kali* wandere in der einen, und die Cyaneisenwasserstoffsäure in der anderen Richtung. Der Sauerstoff vereinige sich mit dem Wasserstoff der Säure und setze Cyaneisen in Freiheit; dieß verbinde sich wieder mit einem Aequivalent des *Cyaneisenkaliums* zum *Sesquicyaneisenkalium*.« Hieraus ist klar, daß dieser Physiker eine ganze Ansicht von dem Vorgang bei der Elektrolyse hat, als wir glauben aufstellen zu dürfen.

(1) Wir begannen unsere Untersuchung mit einer sorgfältigen Wiederholung des Smee'schen Versuchs, wobei wir alle Zellen unseres Apparats mit einer Lösung des gelben Cyaneisenkaliums füllten. Es wurde ein Voltameter in die Kette eingeschlossen, und der Strom von 20 Bechern der kleinen constanten Batterie angewandt. An der Platinode entwickelte sich ein Gas, das sich bei Prüfung als reines Wasserstoffgas ergab; seine Menge war dem im Voltameter aequivalent. An der Zinkode entwickelte sich anfangs kein Gas; allein die Lösung in dieser Zelle wurde allmählig roth, besonders an der Oberfläche. Als sich an der Platinode 4 Kbzll. Wasserstoff gesammelt hatten, begann an der Zinkode eine schwache Gasentwicklung, welche fortfuhr, und aus Sauerstoff bestand, an Menge ein Drittel von dem Gase an der Platinode ausmachend. Nachdem 16 Kbzll. Gas an der Platinode aufgefangen worden, brachen wir den Versuch ab und untersuchten die Resultate.

Die Platinode-Lösung war viel blässer als zuvor und alkalisch. Die Zinkode-Lösung war tief grün und sauer, die Zinkode selbst war mit einer dünnen Haut von Berlinerblau bedeckt. Aus der Zinkode-Lösung schieden sich durch freiwillige Verdampfung Krystalle vom rothen Cyaneisenkalium aus, und als die Abdampfung vollendet war, wurde eine strahlige Masse von purpurbrauner Farbe

erhalten. Eine Lösung von ein wenig Berlinerblau war übrig geblieben, und die Lösung hatte ihre Reaction verloren. Auf Zusatz von essigsaurem Blei gab die Lösung einen geringen Niederschlag, zum Beweise, daß darin eine obwohl kleine Menge des gelben Cyaneisenkaliums zurückgeblieben war.

Die Erklärung dieser Resultate liegt, glauben wir, hinreichend nahe. Unzweifelhaft wird Ferrocyan zu der Zinkode, und Kalium zu der Platinode geführt, und das erstere verbindet sich mit einem Theil des Ferrocyanids zum Subsesqui-Ferrocyanid; der Proceß wird beschleunigt durch die Fortführung eines Theils des Kaliums zur Platinode, wo es durch seine Reaction auf das Wasser der Lösung, unter Wasserstoffentwicklung, in Kali verwandelt wird. So wie der Proceß vorschreitet, wird mehr Ferrocyan an der Zinkode entwickelt als das gelbe Salz absorbiren kann, und daher beginnt es auf das Wasser zu wirken, mit dessen Wasserstoff sich zu Ferrocyanwasserstoffsäure zu verbinden und Sauerstoff auszuscheiden. So ist die saure Reaction eben so gut erklärt, als, aus der wohlbekannten freiwilligen Zersetzung dieser Säure, die Ablagerung von Berlinerblau.

(m) Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, mit verschiedenen Quantitäten, aber die Resultate waren wesentlich dieselben. Die Sauerstoffentwicklung an der Zinkode wurde beschleunigt, wenn man diese Elektrode verkleinerte, so daß sie für die Reaction des Ferrocyan auf das Ferrocyanid eine kleinere Fläche darbot. Bei längerer Fortsetzung des Processes bildeten sich in der Platinode-Zelle Krystalle vom gelben Ferrocyanid. In einem späteren Versuche zeigte es sich, daß, unter den gewöhnlichen Umständen, eine starke Kalilösung einen ähnlichen Absatz in einer Lösung des gelben Salzes hervorbrachte. Man wird wahrscheinlich einwerfen, daß, obwohl das rothe Ferrocyanid sichtlich durch secundäre Action gebildet wird, es doch, einmal gebildet, wie ein  
Elek-

Elektrolyt zersetzt werden und das Ferridcyan dabei als ein Anion wirken könne. Der folgende Versuch spricht jedoch entschieden gegen eine solche Ansicht.

(n) Die Zellen der Apparate wurden sämmtlich mit einer starken Lösung des zuvor auf seine Reinheit geprüften *rothen Salzes* beladen. Die Lösung war im reflectirten Licht tief grün, im durchgelassenen aber roth. Bei Durchleitung des Stroms derselben constanten Batterie veränderte die Platinode-Lösung rasch ihre Farbe, und ward gelb. Als 5,75 Kbzll. Wasserstoff entwickelt worden, war die gelbe Farbe vollkommen rein. Nun wurde der Strom unterbrochen. Die Flüssigkeit an der Zinkode war sehr dunkel braungrün und stark sauer, hatte einen stechenden, eigenthümlichen Geruch, und ward bald vollkommen trüb; an der Zinkode hatte sich ein Kbzll. Sauerstoff entwickelt. Obwohl die beiden Lösungen in den Elektrode-Zellen ihre Farbe so auffallend verändert hatten, war doch die in der Mittelzelle vollkommen unverändert geblieben. Die Flüssigkeit aus der Platinode-Zelle lieferte bei Abdampfung tafelförmige Krystalle vom gelben Salz, und als Kalihydrat zu der Zinkode-Lösung gesetzt ward, entstand eine gelbe Farbe.

Hier haben wir offenbar die umgekehrten Resultate vom letzten Versuch, oder die Bildung vom gelben Ferrocyanid aus dem rothen durch Entziehung eines halben Aequivalents Ferrocyan, das von der Platinode zur Zinkode geführt ward.

(o) Könnte noch ein Zweifel in Betreff des aus diesen Versuchen zu ziehenden Schlusses übrigbleiben, so muß er durch die Resultate des folgenden entfernt werden. Die Zinkode-Zelle, so wie die Mittelzelle, wurde mit verdünnter Kalilösung, die Platinode-Zelle dagegen mit einer starken Lösung vom rothen Ferrocyanid gefüllt. Vor dem Versuch gab diese Flüssigkeit keine blaue Lösung mit Eisenchlorid. Die Flüssigkeit in der Zinkode- und Mittel-Zelle wurde bald gelb, und nach



kurzer Zeit die in der Platinode-Zelle ebenfalls. Alle diese Lösungen enthielten nun, wie sich fand, gelbes Ferrocyanid. Es ist also ganz klar, daß aus dem rothen Salz bei dessen Elektrolyse kein Ferridcyan fortwanderte, sondern daß sich das rothe Salz in gelbes verwandelte, dadurch, daß Ferrocyan von der Platinode fortgeführt wurde zu der Zinkode, wo es mit dem durch die Elektrolyse ihm dargebotenen Kalium dasselbe gelbe Ferrocyanid bildete.

Um unsere Kenntnifs von der Elektrolyse dieser Klasse secundärer Verbindungen ferner zu erweitern, wurden folgende Versuche angestellt.

(p) Der Apparat wurde in der Platinode-Zelle mit einer starken Lösung von *Kaliumcyanid* ( $K + Cy$ ), und in den beiden andern Zellen mit einer Kalilösung versehen. Die Combination leitete gut, an beiden Elektroden entwickelte sich Gas, und in der Zinkode-Zelle wurde Kaliumcyanid in Menge gebildet. Der Wasserstoff an der Platinode mußte also durch Oxydation des ausgeschiedenen Kaliums entwickelt worden seyn, und der Sauerstoff an der Zinkode durch Desoxydation des Kalis bei der Bildung des Kaliumcyanids unter Einfluß des Stroms.

(q) Der Apparat wurde durchweg mit einer Lösung von Kaliumcyanid beladen, und dem Strome ausgesetzt. Wie zuvor gab die Platinode Gas aus, die Zinkode aber anfangs keins. Die Flüssigkeit in der Zinkode-Zelle wurde allmählig tief braun, und die Elektrode selbst bekleidete sich mit einer dunkelbraunen Substanz, die leicht abgewaschen werden konnte. In der letzten Zeit der Operation entwickelte sich auch eine kleine Gasmenge an der Zinkode. Die Lösung roch stark nach Cyanwasserstoffsäure, und eine Probe zeigte, daß sie davon eine beträchtliche Menge enthielt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die reichlich gebildete braune Substanz *Paracyan* war, welches in der alkalischen Lösung des Kaliumcyanids löslich ist, und welches sich erzeugt

haben muß entweder durch freiwillige Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure oder auf eine einigermaßen ähnliche Weise wie das rothe Cyaneisenkalium aus dem gelben Salz durch Absorption einer neuen Menge Ferrocyan entsteht.

(r) Ein Zellen-Apparat wurde durchweg mit *Schwefelcyankalium* ( $K + S_2 Cy$ ). beladen. Bei erstem Eintritt des Stroms war die Wirkung lebhaft, nahm aber bald ab, und hörte auf, als sich an der Platinode  $5\frac{1}{2}$  Kbzll., und an der Zinkode  $1\frac{1}{2}$  Kbzll. Gas entwickelt hatten. Auf der Zinkode und in deren Zelle fand sich ein reichlicher orangegelber Niederschlag, der den Fortgang der Elektrolyse unterbrochen hatte. In keiner der Zellen war ein eigener Geruch wahrnehmbar. Die Flüssigkeit aus der Zinkode-Zelle, filtrirt, wurde an der Luft trübe und setzte noch mehr von der gelben Verbindung ab. Die klare Flüssigkeit, wiederum dem Strom ausgesetzt, leitete ihn gut, zeigte aber dieselben Erscheinungen wie zuvor. Es litt wenig Zweifel, daß *Sulphocyan* das in diesem Versuch fortgewanderte Anion war.

6) Wir wollten die Untersuchung der Doppelsalze fortsetzen, als uns eine neue Klasse von Erscheinungen aufstiefs, die nothwendig beseitigt seyn mußte, da sie den von uns angewandten Proceß in seiner Grundlage angriff. Bei Untersuchung der Phosphate hatten wir den Plan, die Säure des in der Platinode-Zelle befindlichen Salzes durch Elektrolyse in die in der Zinkode-Zelle enthaltene Kalilösung überzuführen, und alsdann ihre Menge und Eigenschaften aus denen des auf secundäre Weise gebildeten Salzes zu bestimmen.

Jetzt dagegen brachten wir das Salz in die Zinkode-Zelle, um seine Basen in eine Säure an der Platinode überzuführen. Wir begannen mit Doppel-Sulphaten, um die Schwefelsäure mit den schon untersuchten Hydraten der Phosphorsäure zu vergleichen, und die Elektrolyse der verdünnten Säure mehr aufzuhellen.

(s) Eine Lösung von sorgfältig bereitetem *schwefelsaurem Kupferoxyd - Kali* ( $\text{Cu O.S O}_3 + \text{K O.S O}_3$ ) wurde in die Zinkode- und die Mittelzelle des Apparats gebracht, und die Platinode-Zelle mit verdünnter Schwefelsäure beladen; dann wurde der Strom von 20 Bechern der Batterie hindurchgeleitet, bis an der Platinode 48 Kbzll. Wasserstoff und an der Zinkode 23,5 Kbzll. Sauerstoff (entsprechend etwa einem Aequivalent in Granen) entwickelt worden waren. Die Platinode-Lösung war vollkommen farblos, und hatte nur wenig, etwa 0,1 Gran Kupfer auf die Platinode abgesetzt. Sie wurde in Ammoniakdampf eingetrocknet, und der Rückstand, welcher vollkommen weißes schwefelsaures Kali war, wog 21 Gran. Es war vollkommen löslich in Wasser und gab mit Ammoniak nicht die geringste Bläuung. Die Flüssigkeiten in der Zinkode- und Mittelzelle erforderten zusammen 51 Gran trocknes kohlensaures Natron zur Neutralisation ihrer freien Säure. Nun betrug, wie man bemerken wird, das schwefelsaure Kali nur einen Gran weniger als ein Viertel-Aequivalent, was in Betracht der Natur des Processes, durch welchen diese Größen bestimmt wurden, als eine sehr starke Annäherung erscheinen muß.

Wir können demnach die Resultate der Elektrolyse als folgende ansehen: Für ein Kraft-Aequivalent, gemessen durch die an beiden Elektroden entwickelten Gase, wurden zersetzt ein halbes Aequivalent des Kalium-Oxy-sulphion (schwefelsauren Kalis), dieses gemessen durch das übergeführte Viertel-Aequivalent von Kalium, und ein halbes Aequivalent Wasserstoff-Oxysulphion (wässriger Schwefelsäure); denn, wie man bemerken wird, war, höchst merkwürdig, die Menge des übergeführten Kupfers ganz unbedeutend.

Nach der herkömmlichen Ansicht von dem Vorgange bei der Elektrolyse, d. h. der bestimmten Zersetzung mit Fortführung der Elemente oder Radicale der Verbindun-

gen in aequivalenten Mengen und entgegengesetzter Richtung zu den Elektroden der Batterie, waren diese Resultate schon auffallend; aber unsere Verwunderung stieg so wie wir vorschritten, und erst nach einer unglaublichen Arbeit zur Prüfung verschiedener Hypothesen über Widerstände und widerstrebende Kräfte, die wir in diesen verwickelten Fällen entfaltet vermutheten, glaubten wir die Principien derselben zu verstehen. Wir wollen die Gesellschaft natürlich nicht mit allen diesen vergeblichen Versuchen belästigen, sondern nur diejenigen auswählen, welche die Schlüsse, zu denen wir gelangten, in einer möglichst concisen Weise feststellen werden.

(t) Eine Lösung von *schwefelsaurem Thonerde-Kali* ( $\text{Alaun, Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$ ) wurde genau wie das vorherige Doppelsalz behandelt. Die Resultate waren durchaus ähnlich; es wurden 48 Kbzll. Wasserstoff an der Platinode aufgefangen. Als Ammoniak in Ueberschuß zu der Lösung in der Platinode-Zelle zugefügt ward, entstand kein Niederschlag, Beweis von der Abwesenheit der Thonerde. Nach Abdampfung zur Trockne und nach Glühen wog der Salzrückstand 21 Gran. Es war, wie zuvor, schwefelsaures Kali, und betrug, innerhalb eines Grans, ein Viertel-Aequivalent.

(u) Eine Lösung von sorgfältig bereitetem *schwefelsaurem Bittererde-Kali* ( $\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$ ) wurde derselben Behandlung unterworfen. Nachdem sich 48 Kbzll. Wasserstoff entwickelt hatten, wurde die Platinode-Lösung zur Trockne verdampft, und dadurch ein Salzrückstand von 36,6 Gran erhalten. Wiederum gelöst, wurde er mit kohlsaurem Kali behandelt, und dadurch ein Niederschlag von kohlensaurer Talkerde erhalten, die, in schwefelsaure verwandelt, 3,8 Gran wog. Diefß entsprach 0,76 Gran Magnesium; hiezu kommen 0,24 Gran, die aus dem Waschwasser mittelst phosphorsauren Ammoniaks erhalten worden, wodurch die Gesamtmenge des zur Platinode übergeführten Magnesiums auf 1,0 Gran

oder etwa  $\frac{1}{12}$  Aequivalent steigt. Subtrahirt man den Gesamtbetrag der schwefelsauren Talkerde, 4,98 Gran, von den gemischten Sulphaten, 36,6 Gran, so bleiben 31,62 als Betrag des schwefelsauren Kalis.

Hieraus erhellt, dafs die drei Basen, Thonerde, Talkerde und Kupferoxyd, oder deren Metalle, wenn sie mit Schwefelsäure und Kali verbunden sind, nicht im Stande sind unter dem Einflufs des Volta'schen Stroms von der Zinkode zur Platinode zu wandern, in eine Säure, mit der sie eine unmittelbare und lösliche Verbindung zu bilden vermögen. Wäre es möglich, dafs bei der Elektrolyse des einfachen Salzes derselben Säure ein gleiches Resultat erfolgte?

(w) Durch Fällen von Alaun mit überschüssigem Ammoniak, Waschen des Niederschlags und Wiederauflösen desselben in Schwefelsäure unter Erwärmung wurde *schwefelsaure Thonerde* ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ ; *Sesquisulphate of alumina*) bereitet. Dabei wurde Thonerde im Ueberschufs gelassen, dieselbe abfiltrirt, die Lösung dann abgedampft, bis sie beim Erkalten gestand, die Masse in Kattun ausgepreßt und das trockne Salz in Wasser gelöst.

Mit dieser Lösung wurde die Zinkode- und Mittelzelle beladen, die Platinode-Zelle mit verdünnter Schwefelsäure. Die Vorrichtung leitete gut, und in einer halben Stunde waren 13 Kbzll. Sauerstoff an der Zinkode entwickelt. Nun unterbrach man den Proceß und übersättigte die Flüssigkeit an der Platinode mit Ammoniak; aber es ward nur eine höchst geringe Menge Thonerde gefällt.

Auch hier also geschah die Elektrolyse ohne Fortführung der Base, oder deren Metall zu der Platinode.

Hatte der Sesqui-Zustand dieses Salzes etwas mit dem Resultat zu schaffen?

(x) Zuvor ward ein Salz von gleicher Ordnung, nämlich *schwefelsaures Eisenoxyd* (*sesqui sulphate of iron*)

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ ) mit grofser Sorgfalt bereitet und eine Lösung desselben genau eben so behandelt. Sie leitete gut, und in 28 Minuten entwickelten sich 13 Kbzll. Sauerstoff an der Zinkode. Beim Neutralisiren der Flüssigkeit aus der Platinode-Zelle mit Ammoniak, erschienen nur sehr geringe Spuren von Eisenoxyd (*Sesquioxide*). Das Eisenoxyd hatte also der Fortführung so gut widerstanden als die Thonerde.

(y) Hierauf untersuchten wir ein Salz von gewöhnlicherer Zusammensetzung, von gleichen Aequivalenten Säure und Base. Wir füllten die Zinkode- und Mittelzelle mit einer Lösung von *schwefelsaurem* Kupferoxyd ( $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ ) und die Platinode-Zelle mit verdünnter Schwefelsäure. Die Combination leitete gut; es entwickelten sich 23,6 Kbzll. Sauerstoff an der Zinkode und ein Aequivalent Wasserstoff an der Platinode; allein die Platinode war kaum bedeckt mit einer sehr dünnen Schicht Kupfer, welches also nicht in erheblicher Menge gewandert war. Beim Neutralisiren der Lösungen in beiden Seitenzellen durch kohlen-saures Natron fand sich, dafs ein Aequivalent Schwefelsäure zu der Zinkode gewandert war.

Bei Umkehrung der Vorrichtung wurde Sauerstoff an der Zinkode entwickelt, wie zuvor, und an der Platinode ein Aequivalent Kupfer niedergeschlagen, aber kein Wasserstoff entwickelt.

(z) Der letzte Versuch wurde dahin abgeändert, dafs man, statt der Schwefelsäure, schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Kupfer combinirte. Als die Kupferlösung in die Zinkode-Zelle gebracht war, ging kein Metall zu der Platinode; allein ein volles Aequivalent Wasserstoff nebst Alkali und Säure erschien an den respectiven Elektroden. Bei umgekehrter Stellung der Salze wanderte Kalium in die Platinode-Zelle, und verrieth sich dort plötzlich durch eine Fällung von Kupferoxydhydrat. Die Platinode war auch bedeckt mit Kupfer, theils coherentem, theils pulverigem, und nur 3 Kbzll. Wasserstoff

hatten sich entwickelt, während das zugleich eingeschaltete Voltameter 71 Kbzll. Knallgas enthielt. Es war keine Kupferlösung in die Zinkode-Zelle gedrungen.

Sonach erhellt, daß das Kupfer seine Stelle in der Kette eben so wenig gegen Kalium als gegen Wasserstoff vertauscht, und nicht von der Zinkode zu der Platinode übergeht.

(aa) *Schwefelsaures Zink* ( $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$ ), eben so behandelt, gab ganz ähnliche Resultate. Wie das Kupfer, ging auch das Zink nicht in irgend beträchtlicher Menge von der Zinkode durch die Mittelzelle zu der Platinode.

Um zu sehen, ob der Uebergang des Stroms von einem Elektrolyt zu einem anderen irgendwie mit der Nichtfortführung der Base zusammenhänge, füllten wir jede der Zellen des Apparats mit 1500 Gran einer Lösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* von sorgfältig bestimmten Gehalt. An der Platinode schlug sich metallisches Kupfer nieder, und als wir zu der Menge desselben diejenige addirten, die sich aus der Flüssigkeit dieser Zelle als Oxyd durch Kali fallen liefs, fanden wir darin genau denselben Kupfergehalt, der vor dem Versuch darin war. An der Zinkode war ein Aequivalent Schwefelsäure ausgeschieden; allein der Kupfergehalt der Lösung in dieser Zelle war unverändert geblieben. Das Kupfer wandert also nicht bei der Elektrolyse.

*Schwefelsaures Zink* gab genau ähnliche Resultate.

(ab) Daß die Scheidewände einer solchen Fortführung kein Hinderniß in den Weg legen, davon überzeugten wir uns, indem wir ihre Substanz veränderten, statt Blase poröses Steingut nahmen. Aufser allen Zweifel ward dieß auf folgende Weise gesetzt. Ein langes Rohr mit aufrechten Schenkeln füllten wir mit einer starken Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, und verknüpften diese durch zwei Kupferstreifen mit der Batterie. Die Wirkung war sehr langsam; allein nach langer

Zeit ward die Flüssigkeit in dem Platinode-Schenkel merklich heller, die an dem Zinkode-Schenkel dagegen dunkler. Das am letzteren Ort ausgeschiedene Oxy-sulphion hatte Kupfer von der Zinkode gelöst, aber dieses vermochte nicht zu der Platinode zu wandern, um das dort gefällte Metall zu ersetzen.

Die vorstehenden Versuche hängen zusammen mit der, den Elektrotypen wohl bekannten Erfahrung, daß die Flüssigkeit um die Platinode ärmer an Kupfer und zuletzt erschöpft wird.

Sonach scheint es festgestellt, daß bei der Elektrolyse diejenigen Metalle, welche bei gewöhnlichen Temperaturen das Wasser zersetzen, oder deren Oxyde sehr löslich sind in Wasser, der Fortführung in der Volta'schen Kette von der Zinkode zur Platinode fähig sind, während diejenigen, welche keine so starke Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, ihren Ort behaupten. Wir waren nun begierig zu sehen, zu welcher Klasse das Ammonium gehöre.

(ac) Der Apparat wurde durchweg mit einer Lösung von *Salmiak* ( $\text{NH}_4 + \text{Cl}$ ) von bekanntem Gehalt beladen. An der Platinode wurden 35,5 Kbzll. Wasserstoff aufgefangen, die Flüssigkeit in der Zinkode-Zelle ward gelb und roch nach Chlor. Durch sorgfältiges Neutralisiren mit Salzsäure ward ermittelt, daß sich in der Platinode-Zelle eine aequivalente Menge Ammoniak ausgeschieden hatte, und durch Fällung des Chlors mit salpetersaurem Silber, aus der so neutralisirten Flüssigkeit, ergab sich, daß dieselbe genau eben so viel Chlor enthielt, als vor dem Versuch. Die Menge des mit diesem verbundenen Ammoniak mußte also unverändert geblieben seyn, und durch Ueberführung von der Zinkode-Seite her keinen Zuwachs erhalten haben. Die Resultate des Versuchs waren klar und entscheidend.

(ad) Bei einem Versuch, der auf dieselbe Weise mit *mikrokosmischem Salz* ( $\text{NaO} \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ) an-



gestellt wurde, wanderte das Natron zur Platinode, allein das Ammonium blieb gänzlich in der Zinkode-Zelle. Hier war eine *polybasische* Säure angewandt, und doch dasselbe Resultat erhalten wie bei einer *monobasischen*. Ein fernerer Beweis, daß die Natur der Säure nichts mit der Fortführung der Base zu thun hat, geht aus der Thatsache hervor, daß, wenn *weinsaures Natron-Ammoniak*  $[(\text{NaO}, \text{NH}_4\text{O}).\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}]$  elektrolysirt und dabei Natronlösung in die Platinode-Zelle gethan wird, das Natrium wandert, das Ammonium aber nicht, wie es in den schon angeführten Fällen.

Sonach war festgestellt, daß das Ammonium, wider der aus seiner außerordentlichen Löslichkeit vorgefaßten Meinung, zu derjenigen Klasse von Basenbildnern gehört, die nicht wandert.

(ac) Daß zwischen der Ueberführbarkeit der Metall-Oxyde und deren Verwandtschaft zum Wasser ein Zusammenhang existirt, wird aus den Resultaten der folgenden drei, mit Kali, Baryt und Talkerde angestellten Versuchen hervorgehen. Für ein Kraft-Aequivalent, gemessen durch 71 Kbzll. Knallgas im Voltameter, wurden übergeführt:

aus schwefelsaurem Kali in Schwefelsäure: 14,2 Gran Kalium  $= \frac{1}{3}$  Aequivalent;

aus salpetersaurem Baryt in eine Lösung desselben Salzes: 11,5 Gran Barium  $= \frac{1}{6}$  Aequivalent;

aus schwefelsaurer Talkerde in Schwefelsäure: 1,0 Gran Magnesium  $= \frac{1}{12}$  Aequivalent.

Die Versuche sind nicht streng vergleichbar, auch können die Zahlen nicht als absolute Bestimmungen der von jedem Metall in der Kette gewanderten Mengen betrachtet werden; sie zeigen nur die Abhängigkeit der Ueberführung von der Anziehungskraft des Wassers oder dessen Elemente.

Die vorausgesetzte anomale Ueberführung der Schwefelsäure bei der Elektrolyse ihrer Mischung mit Wasser,

deren Untersuchung uns früher so viele Mühe machte <sup>1)</sup>, erklärt sich nun leicht durch die Hypothese, daß das Oxysulphion und der Wasserstoff des Hydrats eine ungleiche Fortführung zu den respectiven Elektroden erleiden.

Jetzt wollten wir sehen, ob zwischen der Anziehung der verschiedenen Säuren zum Wasser und deren Fortführung zur Zinkode ein Zusammenhang bestehe. Unsere Versuche hatten schon sehr viele, in dieser Beziehung sehr stark von einander abweichende Säuren umfaßt, und jedesmal eine Ueberführung gezeigt, aber unsere Aufmerksamkeit war noch nicht auf quantitative Resultate gerichtet.

(af) Wolframsäure bildet kein bestimmtes Hydrat, und ist unlöslich in Wasser; wir wählten es daher als ein feines Prüfmittel für diese Frage, und bereiteten demnach *wolframsaures Natron* ( $\text{NaO.WO}_3$ ) durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von der Säure und von kohlen saurem Natron. Das Product der Operation ward gelöst und krystallisirt. Eine Lösung, die ein Zwanzigstel ihres Gewichts von dem Salz enthielt, wurde in den Zellen-Apparat gebracht. Sie leitete schlecht. Nachdem der Strom  $1\frac{3}{4}$  Stunden durchgeleitet worden, war die Zinkode-Flüssigkeit, vermöge der Bildung eines sauren wolframsauren Salzes, deutlich sauer und die an der Platinode sehr stark alkalisch. Nach Fällung der Wolframsäure an beiden Seiten durch Schwefelwasserammoniak und Salpetersäure, zeigte sich entschieden, daß ein Theil der Säure in die Zinkode-Zelle gewandert war.

Neutrales *chromsaures Kali* ( $\text{KO.CrO}_3$ ), welches eine Säure enthält, die mit Wasser kein bestimmtes Hydrat bildet, lieferte ein ganz ähnliches Ergebniss. Eben so verhielt sich *arsenigsaures Kali*.

(ag) Kohlensäure ist eine derjenigen Säuren, die am wenigsten Verwandtschaft zum Wasser haben; allein

1) Annalen, Ergänzbd. S. 573.

dennoch wird sie, wie bereits gezeigt worden, bei der Elektrolyse von kohlenisaurem Kali, Natron und Ammoniak, als Oxycarbon in aequivalenten Mengen an der Zinkode ausgeschieden. Wir wiederholten jetzt den Versuch. Der Apparat ward durchweg mit einer Lösung von *kohlenisaurem Natron* ( $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2$ ) von bestimmter Stärke gefüllt, und die Gasröhre aus der Zinkode-Zelle verbunden mit einem Trockenapparat und einer Liebig'schen Kugelhöhre. Der Betrag der Kohlensäure ward ermittelt durch Wägung der Kugelhöhre, und sorgfältige Fällung der Flüssigkeit in der Zelle mit Aetzammoniak und Bariumchlorid. Hiedurch ergab sich, daß eine entschiedene Ueberführung der Säure zu der Zinkode stattgefunden hatte, obwohl in geringerem Grade als die vom Natrium zur Platinode. Aus den bei diesen Versuchen übergeführten Säuremengen (die wir, da sie nur näherungsweise für richtig zu halten sind, nicht glaubten beibringen zu dürfen) würde hervorgehen, daß diejenigen Säuren, welche keine bestimmten Hydrate bilden, in geringerer Menge zu der Zinkode übergeführt werden als es mit den solche Hydrate gebenden der Fall ist.

(ah) Wir bestrebten uns angelegentlichst einen Weg zur Erforschung der Phänomene der Ueberführung bei der einfachen Elektrolyse aufzufinden, waren aber nach mannigfachen Versuchen genöthigt davon abzustehen, wegen der Schwierigkeit uns eine Substanz zu verschaffen, welche als permeable Scheidewand dienen könnte und zugleich der Hitze widerstände, die zum Schmelzen von Chloriden oder ähnlichen binären Verbindungen erforderlich ist. Wir ermittelten jedoch, daß bei Elektrolyse einer Auflösung von *Chlornatrium* in Wasser das Chlor in größerer Menge zu der Zinkode geführt wird als das Natrium von derselben.

(ai) Um dem Einwurf zu begegnen, als habe bei diesen Versuchen das Wasser den Strom (*force*) unabhängig von der Gegenwart der Salze geleitet (was schwer-

lich mit den Erscheinungen vereinbar ist, die wir bei Füllung des ganzen Apparats mit einer Salzlösung beobachteten) wurden die folgenden Versuche angestellt. Die Platinode-Zelle desselben wurde mit verdünnter Schwefelsäure beladen, und die Zinkode-Zelle mit destillirtem Wasser. Eine der Scheidewände fiel fort. Die Combination leitete so schlecht, daß mit 20 Zellen der Batterie in anderthalb Stunden nur 1,5 Kbzll. Wasserstoff an der Platinode entwickelt wurden. Der Apparat wurde dann neu geladen und die Elektroden vertauscht, so daß sich das Wasser an der Platinode und die Säure an der Zinkode befand. In anderthalb Stunden entwickelten sich 2,8 Kbzll. Wasserstoff an der Platinode. Wegen des unvollkommenen Leitungsvermögens, welches das Wasser bei diesen und anderen Versuchen zeigte, können wir schwerlich annehmen, daß der Strom, in den Fällen, wo keine Ueberführung der Base stattfand, durch die Elektrolyse dieser Flüssigkeit geleitet ward, wie geheimnißvoll und übelverstanden die elektrischen Vorgänge auch seyn mögen.

7) Die Resultate der vorstehenden Versuche scheinen uns höchst interessant und wichtig zu seyn, und zum Theil in Widerspruch mit den bisher angenommenen Principien der Elektrolyse zu stehen. Wir haben gesehen, daß die feste Wirkung des elektrischen Stroms allemal aufrecht erhalten wird, daß der Durchgang desselben durch einen zusammengesetzten Leiter immer bezeichnet ist durch eine Ausscheidung an der Platinode von Wasserstoff, einem metallischen Element oder sonst einer Gruppe von Substanzen, die, wie das Ammonium, eine aequivalente Verbindung ausmachen, so wie an der Zinkode, von einem nicht metallischen Elemente oder einer Gruppe von isoelektrischen Substanzen. Von solchen Elektrolyten ist es zweckmäßig folgende Klassen zu unterscheiden:

1) Ein Elektrolyt kann aus einfachen *Ionen* be-

stehen; dann muß es ein einfaches Aequivalent von Metall (oder H) zum Kathion, und ein einfaches Aequivalent eines nicht metallischen Elements zum Anion haben. Dergleichen sind KJ; AgCl, etc. Diese können *einfache Elektrolyte* heißen.

2) Ein Elektrolyt kann bestehen aus einem *zusammengesetzten Kathion*, von dem ein einzelnes Aequivalent das Metall vertreten muß, und einem einzelnen Aequivalent eines einfachen *nicht metallischen Anions*, wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Wahrscheinlich bilden organische Alkalien derartige zusammengesetzte Kathionen, und wenn deren Salze elektrolysiert werden, entwickelt sich mit ihnen immer Wasserstoff an der Platinode, wie mit Ammoniak. Diese und die folgenden können *complexe Elektrolyte* genannt werden.

3) Ein Elektrolyt kann bestehen aus einem *zusammengesetzten Anion*, von dem ein einzelnes Aequivalent das einfache nicht metallische Anion ersetzen würde, und einem einzelnen Aequivalent eines *einfachen Kathion*, eines Metalls oder H. Solche sind  $\text{H.NC}_2$ ;  $\text{K.SO}_4$ ;  $\text{Na.NO}_6$ .

4) Ein Elektrolyt kann bestehen aus einem einzelnen Aequivalent eines *zusammengesetzten Kathions* und einem einzelnen Aequivalent eines *zusammengesetzten Anions*. Ein solches ist  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ .

Diese vier Klassen können *monobasische Elektrolyte* genannt werden, da ein einzelnes Kraft-Aequivalent (gemessen durch das Voltameter) einzelne Aequivalente der Elektrolyte elektrolysieren würde.

5) Ein Elektrolyt kann aber auch bestehen aus *zwei oder mehreren Aequivalenten eines metallischen Kathions* (oder H), oder aus *einzelnen Aequivalenten von zwei oder mehreren metallischen Kathionen* (oder H), wo dann das *Anion aus einem einzelnen Aequivalent eines zusammengesetzten Ions* bestehen muß, wie  $\text{K}_2\text{FeCy}_3$ . Bei einem Oxy-Salze enthält dieß zusammengesetzte Ion

die sogenannte wasserfreie Säure, verbunden mit so vielen Aequivalenten Sauerstoff als von metallischen Kathionen (oder H) in den Verbindungen da sind, z. B.  $\text{Na}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}_3$ .

Da in diesem Falle zur Elektrolyse eines Aequivalents des Elektrolyten so viele Kraft-Aequivalente erfordert werden als Aequivalente von Metall oder H in dem Kathion enthalten sind, so können dergleichen Elektrolyte *polybasische* heißen.

In diesen zusammengesetzten Anionen und Kathionen, scheint es, muß der Sauerstoff, welcher mit der sauren Gruppe wandert, und der Wasserstoff, welcher mit der alkalischen Gruppe entwickelt wird, während der Einwirkung des Stroms in einer anderen Weise mit den übrigen Elementen verknüpft seyn als diese unter sich; denn wir haben gefunden, daß in den meisten Fällen diese Verknüpfung sogleich aufgehoben wird, so wie sie dem elektrischen Einfluß entzogen werden, während in andern ihre scheinbar permanente Vereinigung nur der Erfolg einer secundären Action ist, wo der Sauerstoff fähig ist, eine chemische Verbindung von höherer Oxydationsstufe zu bilden, und, wie andere secundäre Actionen ähnlicher Natur, veränderlich ist in ihrem Betrage.

8) Die Ausscheidung des Kathion und Anion eines Elektrolyten in aequivalenten Verhältnissen ist nicht immer, wie gewöhnlich dargestellt wird, das Resultat ihrer gleichzeitigen Fortführung in entgegengesetzten Richtungen und genauem Verhältnisse eines halben Aequivalents von jedem zu den respectiven Elektroden; sondern zuweilen erfolgt sie durch die Ueberführung eines ganzen Aequivalents des Anion zu der Zinkode, wogegen ein ganzes Aequivalent des Kathion unverbunden an der Platinode gelassen wird; oder durch die entgegengesetzte Fortführung nicht-aequivalenter Portionen von jedem, die jedoch zusammen ein ganzes Aequivalent der von einer Elektrode zur andern fortgeführten Substanz ausma-

chen; oder, richtiger gesprochen, durch den *Transport einer Quantität von Substanz, die ein Aequivalent von chemischer Kraft auszuüben vermag*, so dafs, wenn das zur Zinkode übergeführte Anion ein halbes Aequivalent übersteigt, das zur Platinode geführte Kathion um eben so viel weniger als ein halbes Aequivalent beträgt, und so umgekehrt. Das in *Freiheit gesetzte* Anion und Kathion stehen immer in aequivalenten Verhältnissen. In keinem Fall haben wir indefs die Fortführung eines ganzen Aequivalents Kathion bis zum Ausschlufs des Anion beobachtet.

Diese Thatsachen, glauben wir, sind unvereinbar mit irgend einer der Molecular-Hypothesen, die bis jetzt zur Erklärung der Phänomene der Elektrolyse erdacht worden sind, die wir aber für jetzt durch keine genügenden zu ersetzen wissen. Wir wollen sie daher lieber ferneren Untersuchungen zur Aufhellung überlassen, als die schon zu zahlreiche Liste übereilter Verallgemeinerungen durch eine neue vermehren.

*Zusatz des Herausgebers.* Ohne dem Verdienst dieser umsichtigen und mühevollen Arbeit irgendwie zu nahe treten zu wollen, mufs ich doch bemerken, dafs die darin aufgeführten Thatsachen, der Hauptsache nach, schon von L. Gmelin beobachtet worden sind. Man sehe Annalen (1838), Bd. 44 S. 27 bis 30. P.