

II. Ueber directe und indirecte Zersetzung durch den galvanischen Strom; von G. Magnus.

Diese Abhandlung bildet die Fortsetzung der im Bd. CII, S. 1 dieser Annalen enthaltenen *Elektrolytischen Untersuchungen*, die Nummern der Paragraphen schliessen sich deshalb an jene an.

§. 95.

Die Ausscheidung von Metall bei Zersetzung eines in Wasser gelösten Salzes wird von Vielen als eine secundäre Erscheinung betrachtet, indem nach ihrer Annahme der Strom das Wasser zersetzt, und der Wasserstoff im Entstehungsmomente das Metall aus seiner Lösung reducirt. Andere sehen in der Ausscheidung des Metalls eine directe Zersetzung des Salzes, und wieder Andere sind der Ansicht, dafs das ausgeschiedene Metall theils aus der directen, theils aus der indirecten Zersetzung hervorgegangen sey. Gewifs wäre es wünschenswerth zwischen diesen Ansichten entscheiden, und solche Thatsachen auffinden zu können, die entweder die eine oder die andere Ansicht als richtig darthun, doch ist diefs kaum zu erwarten. Denn unter gewissen Voraussetzungen lassen sich alle elektrolytischen Ausscheidungen sowohl nach der einen wie nach der andern Ansicht erklären. In wie weit jene Voraussetzungen aber begründet sind, das ist eine Frage, die nicht unwichtig ist, und deren Beantwortung ich deshalb in dem Folgenden versuchen will.

§. 96.

Hierzu ist zunächst nothwendig den Begriff der secundären Zersetzung etwas näher festzustellen. Dafs der Strom Zersetzungen hervorbringt, die ganz anderer Art sind als die, welche man auf chemischem Wege zu erhalten vermag, ist bekannt. Abgesehen von der Auflösung, welche die positive Elektrode erfährt, wird auch die negative auf eigenthümliche Art verändert. Wendet man als negative

Elektrode eine oxydirte Metallplatte, z. B. eine oxydirte Kupferplatte in reinem Wasser an, so wird sie reducirt, obgleich der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur das Kupferoxyd nicht zu reduciren vermag. Wird diese Veränderung durch den Strom selbst hervorgebracht, so kann man sie nicht als secundäre bezeichnen. Eine secundäre Wirkung kann nur eine solche genannt werden, die nicht durch den Strom selbst, sondern durch die mittelst desselben abgeschiedenen Stoffe bewirkt wird. So könnte man z. B. annehmen, daß die Auflösung der positiven Elektrode durch das an derselben ausgeschiedene und in der Flüssigkeit enthaltene Ozon bewirkt werde, ohne daß der Strom dabei mitwirkt. Dann wäre diese Auflösung eine secundäre. Ebenso sind die Wirkungen, welche dieser Stoff auf einen Bestandtheil des Elektrolyten ausübt, secundärer Art. In ähnlicher Weise kann man nur diejenigen Wirkungen an der negativen Elektrode als secundär bezeichnen, welche durch eine dort mittelst des Stroms ausgeschiedene Substanz z. B. den Wasserstoff auf die Elektrode selbst oder auf einen Bestandtheil des Elektrolyten ausgeübt werden.

§. 97.

Die Reduction der oxydirten Kupferplatte, die als negative Elektrode dient, ist ohne Zweifel eine primäre, hervorgebracht dadurch, daß der Strom die Platte so stark negativ macht, daß sie sich mit dem Wasserstoff des an ihr zersetzten Wassers verbindet.

Liegt ein Theilchen schwefelsaures Kupferoxyd so zwischen zwei Wassertheilchen, daß der Strom alle drei hintereinander durchläuft und sie alle drei gleichzeitig zersetzt, und es verbindet sich der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff des einen Wassertheilchens, so ist diese Verbindung so wie die gleichzeitige Reduction des Oxydes eine primäre, denn sie ist durch den Strom selbst hervorgebracht. Wenn dagegen das Salztheilchen so neben den Wassertheilen liegt, daß der Strom nur durch diese letzteren, nicht aber durch das Salz selbst geht, und es würde dann das Salz durch den Wasserstoff, welcher aus dem die negative

Elektrode berührenden Wassertheilchen frei wird, zersetzt, so wäre dieß eine secundäre Zersetzung.

Nimmt man daher an, daß der Strom der durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer hindurchgeht, in der die Elektrode berührenden Schicht gleichzeitig sowohl das Salz als auch das Wasser zersetzt, daß aber kein Wasserstoff frei werde weil dasselbe dazu dient, noch eine andere Quantität von Salz, die sich in der Nähe befindet, zu reduciren, so ist diese Reduction eine secundäre. Denn sie wird nicht von dem Strome selbst, sondern von dem durch diesen ausgeschiedenen Wasserstoff hervorgebracht.

§. 98.

Um die Frage zu beantworten, ob die Ausscheidung von Metall an der negativen Elektrode eine secundäre sey, ist zunächst zu untersuchen, in wie weit der durch den Strom erzeugte Wasserstoff im Stande sey dasselbe aus seinen Lösungen zu reduciren. Hr. Osann hat schon vor längerer Zeit mitgetheilt ¹⁾, daß er gefunden habe, daß Wasserstoff, welcher an einer Platinelektrode durch Zersetzung von Wasser, welches reine destillirte Schwefelsäure enthielt, mittelst des galvanischen Stroms erhalten worden, Silbersalze und namentlich schwefelsaures Silberoxyd reducire. Gleich nach dieser Bekanntmachung habe ich einen jungen Amerikaner Hrn. Dr. Dean veranlaßt diese Versuche in meinem Laboratorio zu wiederholen, doch hatte Dr. Dean keine Reduction des Silbersalzes auf die von Hrn. Osann beschriebene Weise erhalten können. Vor Kurzem habe ich selbst den Versuch, und zwar mehrere Male wiederholt, aber niemals zeigte sich mir eine Reduction des Silbers. Auch eine Mischung von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz, welche nach Hrn. Osann ein noch besseres Reagenz für elektrolytischen Wasserstoff seyn soll, als das schwefelsaure Silberoxyd, veränderte sich durch dieses Gas nicht mehr als eine andere Quantität derselben Flüssigkeit, welche sich in einem ähnlichen Glase befand, in welches kein Gas eingeleitet wurde.

1) Pogg. Annal. XCV, 311.

Auch mit platinirtem Platin, das nach Vorschrift des Herrn Osann bereitet war, konnte ich die von demselben angegebenen Erscheinungen nicht erhalten. Denn wenn dasselbe als negative Elektrode benutzt wurde, so reducirte das Wasserstoffgas, das sich entwickelte, die Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd nicht, und ebenso fand auch keine Reduction statt, wenn die Elektrode, nachdem sie zum Zersetzen gedient hatte, in diese Lösung gebracht wurde.

§. 99.

Dagegen erzeugte bei Benutzung von Kohle, und zwar von sogenannter Bunsen'scher Kohle, als negative Elektrode, der entwickelte Wasserstoff einen Niederschlag in der Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd. Dieser Niederschlag enthielt indess Schwefelsilber, entstanden durch Schwefelwasserstoff, welcher dem Wasserstoff bisweilen in solcher Menge beigemischt war, daß er sich deutlich durch den Geruch wahrnehmen liefs. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß dieses Gas vom Schwefeleisen herührte, welches in diesen Kohlen, die aus gepulverten Steinkohlen oder Coaks verfertigt werden, enthalten ist. Selbst wenn solche Kohle sehr lange als negative Elektrode gedient hat, liefert sie immer noch von diesem Gase. Ich habe mittelst einer negativen Elektrode aus solcher Kohle ¹⁾ Wasser, das mit etwas Schwefelsäure versetzt war, durch einen Strom von drei Bunsen'schen Elementen, während 12 Mal 24 Stunden zersetzt, indem die Säule, mit Unterbrechung der kurzen Zeit, welche für ihre Erneuerung nothwendig war, fortwährend wirkte. Aber selbst nach dieser langen Zeit fällte das Gas die Silberlösung noch mit schwarzer Farbe.

Wendet man eine solche Kohle als positive Elektrode an, so wird sie oxydirt. Es bildet sich eine braune schmierige Masse aus ihr, und sie zerfällt zu Pulver.

§. 100.

Legt man die Kohle, welche als negative Elektrode gedient hat, in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd,

1) Die Kohle war aus der Fabrik von Keiser und Schmidt hierselbst.

so wird Silber reducirt, ganz so, wie es Herr Osann angegeben hat. Diese Reduction geschieht aber nicht durch den in der Kohle enthaltenen Wasserstoff, sondern durch das Eisen, das sehr reichlich ¹⁾ in dieser Kohle enthalten und auferordentlich schwer aus derselben zu entfernen ist.

§. 101.

Kocht man solche Bunsen'sche Kohle wiederholt mit Chlorwasserstoff oder Salpetersäure, oder auch mit einem Gemisch aus beiden, so bleibt selbst nach 10 bis 12 Mal wiederholtem Kochen mit erneuter Säure noch Eisen zurück, und wenn man diese so ausgekochte Kohle als negative Elektrode anwendet, so liefert sie noch Schwefelwasserstoff.

§. 102.

Kohle, die frei von Eisen ist, wie Holzkohle, Kohle die aus reinem Candis-Zucker bereitet ist, reducirt die Silberlösung nicht, auch wenn sie als negative Elektrode benutzt worden ist. Es darf indess nicht unerwähnt bleiben, dafs es mir nicht gelungen ist, eine von Eisen freie Kohle darzustellen, die den galvanischen Strom von 6 Bunsen'schen Elementen zu leiten vermochte. Da zu vermuthen war, dafs die Kohle nicht dicht genug war, um zu leiten, so wurde, um sie dichter und doch eisenfrei zu erhalten, eine Quantität reinen weissen Candis-Zuckers in einem Platintiegel verkohlt, die Kohle fein gepulvert und in den Tiegel zurückgebracht. Darauf wurde etwas Zucker zugefügt, der bei erneuter Erwärmung schmolz, sich zwischen der bereits verkohlten Masse verbreitete und bei verstärkter Hitze ebenfalls verkohlte. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wurde die Kohle immer dichter, allein es gelang nicht, sie leitend zu erhalten. Wurden solche von Eisen freie Kohlen an einem Platindraht befestigt und als negative Elektrode benutzt, so zog sich die verdünnte Schwefelsäure, die als Elektrolyt diente, capillarisch in ihnen in die Höhe, und es entwickelte sich Wasserstoff an dem benetzten Draht.

1) Nach einer Untersuchung, welche Herr Rüdorff in meinem Laboratorium vorgenommen, enthält die angewandte Kohle 3,5 bis 3,8 Proc. Eisen.

Allein wenn nachher die Kohle in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht wurde, so reducirte sie kein Metall, selbst nicht an der Stelle, wo sie mit dem Platindraht in Berührung gewesen.

§. 103.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, daß die Silberlösung nur von Kohle reducirt wird, welche Eisen enthält. Auch liefs sich jedesmal, wenn durch Kohle eine Reduction stattgefunden hatte, Eisen in der Lösung mittelst Schwefelcyankalium nachweisen.

§. 104.

Damit übrigens die Bunsen'sche Kohle die Silberauflösung reducirt, braucht sie nicht als negative Elektrode gedient zu haben. Glüht man nämlich ein Stück derselben in einem Strome von Wasserstoff, der mittelst Zink bereitet und durch Chlorkalium getrocknet ist, und läßt es in diesem Strome erkalten, so reducirt diefs ebenfalls.

§. 105.

Dieser Versuch könnte auf den Gedanken führen, daß die elektrolytische Erzeugung des Wasserstoffs für die Reduction nicht erforderlich sey, daß vielmehr jeder Wasserstoff im Stande sey zu reduciren, wenn er in einem verdichteten Zustand, in dem er sich offenbar in den Poren der Kohle befindet, mit der Silberlösung in Berührung kommt. Glüht man aber Holzkohle oder andere poröse Substanzen, z. B. gebrannten Thon in einem Strome von Wasserstoff, so reduciren diese die Silberlösung nicht, und doch stehen sie der Bunsen'schen Kohle in Bezug auf ihre poröse Beschaffenheit nicht nach.

§. 106.

Um bestimmter nachzuweisen, daß der Wasserstoff nicht durch eine Verdichtung wirke, wurde folgender Versuch an gestellt. Zwei Stücke Bunsen'scher Kohle wurden in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, die mit einer guten Luftpumpe in Verbindung stand. Nachdem die Luft ausgepumpt worden, wurde aus einem Gasometer Wasserstoff in die Röhre gelassen. Darauf wurde wieder

leer gepumpt und neuer Wasserstoff zugelassen, und diese Operation 14 bis 16 Mal wiederholt. Damit die atmosphärische Luft, sowie die Feuchtigkeit leichter aus den Poren der Kohle entweichen und durch Wasserstoff ersetzt werden können, wurde die Röhre während des Auspumpens in einem Wasserbade auf der Temperatur von 100° erhalten. Schliesslich wurde das Wasserbad entfernt, die Kohle aber blieb im Wasserstoff, um darin zu erkalten. Als darauf das eine Stück herausgenommen, und in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht wurde, reducirte es nicht mehr als diese Kohle auch ohne alle Behandlung mit Wasserstoff reducirte. Das andere Stück, das in der Röhre geblieben war, wurde in derselben bis zum Weichwerden des Glases erhitzt, während der Wasserstoff noch mehrere Male ausgepumpt und durch anderen ersetzt wurde. Als dies Stück, nachdem es in Wasserstoff erkaltet war, in die Silberlösung gebracht wurde, schlug sich das Metall reichlich auf demselben nieder, fast wie auf einer Kohle, die als negative Elektrode gedient hatte. Es geht hieraus hervor, dass nicht die Verdichtung des Wasserstoffs die Reduction hervorbringt, sondern dass dieses Gas in höherer Temperatur auf die Kohle eingewirkt haben muss, um sie so zu verändern, dass sie reducirt.

§. 107.

Nach Bunsen's Angabe¹⁾ wird die nach ihm benannte Kohle durch Glühen eines Gemenges von Steinkohlen und Coaks dargestellt. In neuerer Zeit soll sie aus Coakpulver und Steinkohlentheer erhalten werden. Eisen wird, so viel ich weiss, niemals zugesetzt. Dasselbe kommt nur durch die Steinkohlen hinein, die es als Schwefelkies enthalten. Dieser verwandelt sich bei der für die Darstellung der Kohle oder des Coaks angewandten hohen Temperatur, theils in die niedere Schwefelstufe des Eisens, theils in schwefelsaures Eisen.

§. 108.

Die niedere Schwefelstufe des Eisens reducirt die Silber-
 1) Liebig und Wöhler's *Annal. d. Chem. und Pharm.* XXXIX. 311.

berlösung. Bringt man nämlich Schwefeleisen, das durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mittelst Schwefelammonium erzeugt ist, noch feucht und bevor es sich an der Luft oxydirt hat, in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, so verwandelt sich das Schwefeleisen in Schwefelsilber, zugleich wird aber auch Silber gefällt, weil das entstandene schwefelsaure Eisenoxydul das Silber reducirt. Ebenso verhält sich Schwefeleisen, das durch Zusammenmelzen von Schwefel und Eisen erhalten ist.

Da die Kohle, so wie sie im Handel vorkommt, die Silberlösung nur wenig oder gar nicht reducirt, so kann sie nur sehr wenig von der niederen Schwefelstufe des Eisens enthalten.

§. 109.

Erhitzt man die Kohle in einem Strom von atmosphärischer Luft, so entweicht schweflichte Säure, die Kohle aber reducirt nachher nicht. Wird sie in einem Strome von Kohlensäure erhitzt, so entweicht Schwefel, aber sie reducirt, nachdem sie in dem Strome dieses Gases erkaltet ist, auch nur sehr wenig. Leitet man so lange Kohlensäure über die Kohle, bis kein Schwefel mehr entweicht, läßt sie dann in Kohlensäure erkalten, und leitet darauf Wasserstoff mit der Vorsicht darüber, daß keine Feuchtigkeit zutritt, so zeigt sich, wenn man mit dem Erhitzen beginnt, nachdem alle Kohlensäure verdrängt ist, dennoch Wasser, zugleich aber auch eine neue Quantität Schwefel. Das Wasser entsteht offenbar durch Reduction des Eisenoxyds oder des basisch schwefelsauren Eisenoxyds, welches bei der Darstellung der Kohle aus dem Schwefelkies entstanden ist. Die so erhaltene Kohle reducirt eine Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds.

Die reducirenden Eigenschaften solcher in Wasserstoff erhitzten Kohle beruhen daher auf der Gegenwart von metallischem Eisen.

§. 110.

Aehnlich verhält es sich mit der Kohle, welche als negative Elektrode gedient hat. Auch in dieser wird das vor-

handene Eisenoxyd reducirt. Zugleich aber wird auch der Schwefelkies zersetzt.

§. 111.

Wendet man nämlich Schwefelkies als negative Elektrode an, so wird er zersetzt, die elektrolytische Flüssigkeit mag sauer oder alkalisch sein, oder aus reinem Wasser bestehen. Ist sie sauer, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff an der negativen Elektrode, und zwar viel mehr, als wenn sie aus reinem Wasser besteht oder alkalisch ist. Wahrscheinlich bewirkt der Strom zunächst die Vereinigung des einen Aequivalents Schwefel mit dem Wasserstoff, und dann zersetzt die Säure die übriggebliebene niedere Schwefelstufe FeS . Ist die Flüssigkeit alkalisch, so entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff, weil der Schwefel sich mit dem Metall des Alkali verbindet.

§. 112.

Diefs Verhalten des Schwefelkieses erinnert an das, welches ich von dem Schwefel bereits in Bd. XVII, S. 521 dieser Annalen beschrieben habe. Ueberzieht man nämlich eine negative Elektrode mit Schwefel, indem man ein Blech oder einen Draht aus Platin in schmelzenden Schwefel taucht, und zersetzt damit reines Wasser, so sieht man nach kurzer Zeit Schwefel als ganz zartes Pulver sich ausscheiden, zugleich bemerkt man den Geruch nach Schwefelwasserstoff. Der ausgeschiedene Schwefel entsteht, wie ich schon damals angegeben habe, durch Oxydation des in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoff.

Aehnlich wie Schwefel verhalten sich Selen und Tellur. Ersteres bildet einen rothen, letzteres einen schwarzen Absatz.

§. 113.

Ich habe mich vielfach bemüht festzustellen, ob der Schwefel selbst die Elektrode bildet. Sollte diefs der Fall seyn, so müßte er den Strom leiten können. In dickeren Schichten thut er diefs gewifs nicht, denn überzieht man eine Platinplatte mit Schwefel, so daß sie überall mit einer ein Millim. dicken Schicht umgeben ist, so findet bei Anwendung von 6 Bunsen'schen Elementen keine Leitung

statt. Macht man dann den Schwefel durch Abschaben mittelst eines Messers allmählich dünner, so entsteht der Strom, und bald sieht man, daß die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel milchig wird. Es ist indess nicht möglich, zu entscheiden, ob dann nicht feine Sprünge oder Risse in dem Schwefel entstanden sind, die sich mit Flüssigkeit gefüllt und dadurch die Leitung vermittelt haben. Es ist deshalb auf directem Wege kaum festzustellen, ob der Schwefel als Elektrode wirkt. Das Selen bildet den erwähnten rothen Absatz sehr viel leichter als der Schwefel, und noch leichter entsteht beim Tellur der dunkle fein vertheilte Absatz, den man früher für Tellurwasserstoff gehalten hatte. Von diesem letzteren Körper ist es bekannt, daß er die Elektrizität leitet. Es braucht deshalb auch der Platindraht, durch welchen er mit der Säule in Verbindung steht, nicht in das Wasser einzutauchen. Diefs scheint aber bei Selen und Schwefel unerläßlich, und man könnte daraus folgern, daß nicht diese Körper, sondern der Platindraht die Elektrode sey, und daß die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, aus welcher jener Schwefelabsatz entsteht, auf sekundärem Wege erzeugt sey. Allein wenn die Berührung des Schwefels oder des Selens mit dem Platindraht innerhalb des Wassers nicht ganz innig ist, so bildet sich der Schwefelabsatz nicht. Es scheint deshalb nöthig anzunehmen, daß Selen und Schwefel als Elektroden wirken, woraus dann freilich folgen würde, daß sie, wenn auch nur in sehr dünnen Schichten, leitend sind.

§. 114.

Von dem Selen hat Hr. Hittorf¹⁾ nachgewiesen, daß die krystallinische Modification den galvanischen Strom leitet, und diefs ist von Andern, und auch von mir, vollkommen bestätigt gefunden. Es ist daher wohl wahrscheinlich, daß auch in dem auf gewöhnliche Weise geschmolzenen Selen stets ein, wenn auch noch so kleiner Antheil krystallinisch, und daher auch leitend ist.

1) Pogg. Annal. LXXXIV. 219.

§. 115.

Jedenfalls geht aus den §. 99 bis §. 103 angeführten Versuchen hervor, dafs der durch den Strom erzeugte Wasserstoff nicht im Stande ist die Silberlösung zu reduciren.

Will man dennoch annehmen, dafs Kupfer und Silber nicht direkt, sondern indirekt, d. i. durch den elektrolytischen Wasserstoff reducirt werden, so mufs man diesen Eigenschaften beilegen, die nicht nachzuweisen sind. Dazu wird man sich aber gewifs nur entschliessen, wenn wichtige Gründe zu solcher Annahme nöthigen. Fragt man welches die Gründe sind, welche diese ziemlich allgemein verbreitete Annahme veranlafst haben, so steht folgender oben an.

§. 116.

Es wird von Vielen behauptet dafs der elektrische Strom, welcher durch eine Salzauflösung oder irgend einen zusammengesetzten Elektrolyten hindurch geht, sich zwischen den verschiedenen zersetzbaren Bestandtheilen theilt, und zwar nach Verhältnifs ihrer Leitungsfähigkeit, und dafs in Folge hiervon jeder dieser Bestandtheile eine Zersetzung erfährt, die der Intensität des durch ihn hindurchgehenden Stromes entspricht. Bei der Elektrolyse einer Salzlösung müfste daher sowohl das Salz als auch das Lösungsmittel, das Wasser, zersetzt werden, und es müfste stets nicht nur Metall, sondern auch Wasserstoff an der negativen Elektrode ausgeschieden werden. Da nun aber bei gewissen Stromdichten nur Metall ohne Wasserstoff beobachtet wird, so nimmt man an, dafs deshalb kein Wasserstoff frei wird, weil derselbe dazu dient das Metall zu reduciren¹⁾.

§. 117.

Eine Vertheilung des Stromes zwischen den einzelnen elektrolytischen Bestandtheilen würde gewifs stattfinden müssen, wenn diese Bestandtheile nebeneinander lägen, ähnlich wie verschiedene Drähte, die gleichzeitig zur Leitung benutzt

1) Hr. Hittorf ist anderer Ansicht. Derselbe meint, dafs die Menge von Wasserstoff, die sich entwickelt, so klein sey, dafs sie wegen der verhältnismäfsig geringen Genauigkeit unsrer chemischen Mittel verschwindet. Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 13.

werden, nebeneinander liegen. Aber Niemand wird sich vorstellen können, dafs in einer Salzlösung die Salztheile einzelne Reihen bilden, durch welche die Elektrizität wie durch einen Draht hindurch geht, und dafs ebenso das Wasser solche Reihen bildet. Man wird also wohl zugeben müssen, dafs die Salztheile so in der Flüssigkeit vertheilt sind, dafs auf jeder Linie, die man von einer Elektrode zur andern zieht, sowohl Salz als auch Wassertheile hintereinander abwechselnd angetroffen werden, und dafs deshalb der Strom nicht wie durch parallel nebeneinanderliegende Drähte durch das Salz und durch das Wasser hindurch geht, sondern wie durch Stückchen von verschiedenen Drähten, welche abwechselnd hinter einander angebracht sind.

§. 118.

Die Annahme, dafs der Strom sich zwischen dem Salze und dem Lösungsmittel theilt, setzt außerdem voraus, dafs die Theile des Salzes sich in der Lösung unmittelbar berühren. Denn nur in diesem Falle kann die Elektrizität von einem Salztheilchen zum andern gelangen, ohne auch durch Wassertheile hindurchzugehen und nur in diesem Falle ist eine Theilung des Stromes nach Verhältniß der Leitungsfähigkeit dieser Substanzen denkbar. Es mufs einem Jeden überlassen bleiben, ob er sich vorzustellen vermag, dafs die Salztheile stets in unmittelbarer Berührung bleiben, auch wenn man der Lösung immer neue Quantitäten von Wasser hinzufügt. Ich mufs gestehen, dafs ich nicht im Stande bin, mir dies vorzustellen. §. 69.

§. 119.

Für Diejenigen, welche eine Vertheilung des Stromes und eine dieser Vertheilung entsprechende Zersetzung der verschiedenen Bestandtheile nicht voraussetzen, braucht auch das Metall nicht theilweis auf direktem, theilweis auf indirektem Wege entstanden zu seyn. Es bleibt dann noch übrig anzunehmen, dafs dasselbe nur auf indirektem Wege d. h. nur durch Reduktion mittelst des elektrolytischen Wasserstoffs entstanden sey. Wäre dies der Fall, so würde nur der Antheil des Salzes reducirt werden, der sich an

der Elektrode befindet. Es ist dann aber nicht einzusehen, wie immer neue Mengen von Salz zur Elektrode kommen, da das Salz, wenn es in der Mitte der Flüssigkeit nicht zersetzt wird, nur durch Diffusion aus dem Innern zur Elektrode gelangen könnte. Da ferner die Bestandtheile des Salzes aus großer Entfernung, oft durch mehrere Gefäße hindurch, und mit überraschender Schnelligkeit zu den Elektroden gelangen, so ist man anzunehmen genöthigt, daß das Salz auch in der Mitte des Elektrolyten zersetzt werde.

§. 120.

Die Möglichkeit einer direkten Zersetzung des Salzes kann wohl Niemand bezweifeln. Zersetzt man geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, das bekanntlich wasserfrei ist, durch den galvanischen Strom, so erhält man metallisches Silber an der negativen Elektrode, und an der positiven scheidet sich salpetrige Säure und Sauerstoff ab, da die Salpetersäure, die bei dieser Temperatur nicht wasserfrei existiren kann, in diese ihre Bestandtheile zerfällt. Aehnlich verhält sich das schwefelsaure Silberoxyd.

§. 121.

Wollte man dessenungeachtet annehmen, daß die Ausscheidung von Metall aus den wässerigen Lösungen nicht direkt, sondern nur durch den elektrolytischen Wasserstoff geschehe, so folgte aus dieser Annahme, daß das Wasser leichter durch den Strom zersetzbar sey, als das Salz. Wenn aber dabei dem Wasserstoff die Eigenschaft beigelegt wird, das Metall aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu reduciren, also eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff zu besitzen, als das Kupfer im schwefelsauren Kupferoxyd zu demselben hat, so liegt darin ein eigenthümlicher Widerspruch.

§. 122.

Ein ähnlicher Widerspruch liegt darin, daß die Zersetzung der Jodsäure durch den Strom, die ich in §. 73 beschrieben habe, keine direkte seyn soll. Es mag im ersten Augenblick auffallend erscheinen, daß ein so sehr elektronegativer Kör-

per, wie das Jod, sich an der negativen Elektrode abscheidet. Aber es bestätigt dies doch nur die längst bekannte Thatsache, daß selbst ein sehr negativer Körper relativ zu einem noch mehr elektronegativen sich als positiv verhalten kann. Die Annahme aber, daß die Jodsäure nur indirekt zersetzt werde, setzt voraus, daß Wasser leichter zersetzbar sey, als die Säure, und daß dennoch die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff die Ausscheidung des Jod's bewirke.

§. 123.

Zu einer, einen solchen Widerspruch enthaltenden Annahme kann man sich nur entschließen, wenn unabweisbare Gründe vorhanden sind, welche die einfache direkte Zersetzung dieser Substanzen aufzugeben nöthigen. Diese liegen ohne Zweifel in der Vorstellung, welche sich diejenigen, die einer direkten Zersetzung der Salze entgegen sind, von dem Vorgange der Elektrolyse gemacht haben. Ich will deshalb versuchen, die meinige, welche zu einer solchen Annahme nicht nöthigt, noch ein Mal, in etwas anderer Form als in §§. 69 und 70 auseinanderzusetzen.

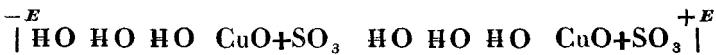
§. 124.

Da man nicht im Stande ist die Bewegungen der Ionen im Innern des Elektrolyten unmittelbar wahrzunehmen, so kann man mit großer Sicherheit schließen, daß dieselben nicht frei in der Flüssigkeit fortbewegt werden, denn sonst müßten sie durch irgend eine Reaction wahrzunehmen seyn. Es bleibt deshalb nur übrig anzunehmen, daß ihre Fortbewegung von Theilchen zu Theilchen stattfindet, und auf abwechselnden Zersetzungen und Wiedervereinigungen beruht, ganz so, wie es die Grotthus'sche Hypothese annimmt. Bei dieser letzteren findet indess die Schwierigkeit statt, daß derselbe Strom die Ionen trennt und sie auch wiederum vereinigt. Nimmt man aber an, daß die Wirkung des Stromes nicht continuirlich ist, sondern aus unendlich vielen, in unendlich kurzen Zeiten auf einander folgenden Entladungen besteht, so bringen diese Entladungen nur die Trennungen hervor, und die Wiedervereinigungen

erfolgen durch die chemische Verwandtschaft der getrennten Bestandtheile.

§. 125.

Stellt man sich eine Lösung eines Salzes, z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd vor, die wenig Salz im Verhältniß zum Wasser enthält, so kann man, wenn diese hinreichend verdünnt ist, nicht annehmen, daß die Theile des Salzes einander unmittelbar berühren, man muß vielmehr davon ausgehen, daß sich zwischen den Theilen des Salzes immer eine größere Anzahl von Wassertheilen befinden. Man kann sich die in einer Linie liegenden Theile einer solchen Lösung etwa so vorstellen, wie es das folgende Schema andeutet



Das Salz ist in demselben als wasserfrei angenommen, sollte in jedem Salztheilchen auch noch Krystallwasser enthalten seyn, so würden sich nur die Formeln für diese Theilchen ändern, im übrigen bliebe aber die Vertheilung des Salzes zwischen dem Wasser ganz ähnlich. Bei solcher Vertheilung ist, wie schon oben §. 118 bemerkt, nicht denkbar, daß der Strom, oder auch nur ein Theil desselben von Salz zu Salztheilchen mit Uebergang der Wassertheile fortschreite, und ebensowenig, daß ein solches Fortschreiten von Wasser zu Wasser mit Uebergang der Salztheile stattfinde, wie es nöthig wäre, wenn der Strom sich im Verhältniß der Widerstände zwischen Salz und Wasser theilen sollte; man ist vielmehr genöthigt, anzunehmen, daß der Strom sowohl von Wasser zu Wasser, als von Wasser zu Salz und von Salz zu Wasser fortschreitet.

§. 126.

Dies vorausgesetzt ist der Vorgang in einer solchen Reihe z. B. in der, welche jenes Schema vorstellt, folgender: Der Wasserstoff des an der negativen Elektrode befindlichen Wassertheilchens entweicht, der Sauerstoff desselben Theilchens verbindet sich dagegen mit dem Wasserstoff des

neben ihm liegenden Wassers, dessen Sauerstoff wieder mit dem Wasserstoff des folgenden und so fort bis zum nächsten Salztheilchen. Diefs wird so zersetzt, dafs das Metall, im vorliegenden Falle das Kupfer, mit dem Sauerstoff des vorhergehenden Wassers, der Sauerstoff des Oxyds aber, sowie die Säure mit dem Wasserstoff des folgenden Wassers sich verbinden.

Auf diese Weise gelangt die Säure und der Sauerstoff des Oxyds, indem sie sich abwechselnd mit Wasserstoff oder mit Metall verbinden, bis zur positiven Elektrode, und auf ähnliche Weise gelangt auch das Metall zur negativen Elektrode, indem es sich abwechselnd nur mit Sauerstoff zu Oxyd, oder mit Sauerstoff und Säure zu Salz verbindet.

§. 127.

Ist die Lösung neutral, so müfste das Kupfer sich so lange als Oxyd ohne Säure fortbewegen, bis es mit dem aus einem nächsten Salztheilchen abgeschiedenen Säurehydrat zusammentrifft. Fände die Zersetzung nur in einer einzigen solchen Reihe statt, wie sie das Schema darstellt, so würden bei starker Verdünnung der Lösung mehrere Zersetzungen hintereinander erfolgen müssen bis das Oxyd wieder Säure antrifft, und dann würde dasselbe, da es im Wasser unlöslich ist, sich ausscheiden. Aber die Salztheile bewegen sich nicht immer in derselben Reihe fort. Das Schema stellt die Lage der Theile in einer beliebigen, die Elektroden verbindenden Linie dar. In einer dicht daneben befindlichen liegen die Salztheile nicht an denselben Stellen, sondern gegen jene verschoben, weil sonst ihre Vertheilung in der Flüssigkeit keine gleichmäfsige wäre. Es kann daher begegnen, dafs das Oxyd, bevor es mit dem in derselben Reihe entstandenen Säurehydrat zusammentrifft, sich neben einem Theilchen dieses Hydrates in einer benachbarten Reihe befindet, und dann geht es mit diesem die Verbindung ein. Ist die Lösung sauer, so findet das Oxyd an sehr viel mehr Stellen Säure, um sich damit zu verbinden.

§. 128.

Sollte das Oxyd auch nicht sogleich die Säure treffen, so scheidet es sich doch auch nicht sofort als Niederschlag aus, da, wie bekannt, immer einige Zeit erforderlich ist, bis ein solcher sich bildet, die einzelnen Zersetzungen aber sehr rasch aufeinander folgen, so daß das Oxyd sehr bald wieder mit Säure zusammentrifft. Nur wenn zwischen Salzlösung und der negativen Elektrode sich eine Schicht reinen Wassers befindet, muß sich das Oxyd an der Gränze dieser Schicht ansammeln, da die Säure zu seiner Fortführung gänzlich fehlt.

Hr. Faraday hat die Ausscheidung des Oxyds durch einen sehr interessanten Versuch mit schwefelsaurer Magnesia dargethan (Experimental-Untersuchungen Reihe V. §. 494) und Hr. Buff hat in seinen vor Kurzem veröffentlichten Elektrolytischen Studien ¹⁾ dieselbe bei schwefelsaurem Kupferoxyd nachgewiesen.

Enthält die Schicht zwischen der Salzlösung und der negativen Elektrode auch nur eine geringe Menge von Säure, so sondert sich kein Oxyd aus, sondern es wird dann das Metall bis zur Elektrode ebenso fortgeführt, wie wenn das Salz durch die ganze Flüssigkeit verbreitet ist.

§. 129.

Ist das Salz gleichmäÙig in der zwischen den Elektroden enthaltenen Flüssigkeit vertheilt, so liegen neben jeder Elektrode sowohl Salz- als Wassertheile; daher werden auch beide zersetzt, so lange der Strom hinreichend stark ist. Wird aber die Intensität desselben vermindert, so scheidet sich nur Metall aus. Diejenige Stromdichte, bei welcher die Entwicklung von Wasserstoff eben aufhört, habe ich die Gränze in Bezug auf diese Salzlösung genannt, §. 31, weil bei jeder geringeren auch nur Metall und kein Wasserstoff an der negativen Elektrode sich ausscheidet. Wenn aber kein Wasserstoff sich entwickelt, so ist auch kein Grund, anzunehmen, daß Wasser zersetzt werde. Das Fehlen von Wasserstoff zeigt nur, daß die Stromgränze

1) Liebig und Wöhler, Ann d. Chem. und Pharm. CV. 145.

eingetreten ist, bei welcher nur die besserleitenden Salztheile zersetzt werden. Es versteht sich indefs von selbst, daß diese Gränze sich nur auf die Schicht der Flüssigkeit bezieht, welche die Elektrode unmittelbar berührt, nicht aber auf das Innere derselben.

§. 130.

Diese auswählende Eigenschaft des Stroms habe ich verglichen mit der Entladung eines Conductors durch isolirte Kugeln von verschiedenem Leitungsvermögen §. 55 und ich halte diesen Vergleich noch jetzt für sehr geeignet den Vorgang der Elektrolyse klar zu machen. Mir ist kein geeigneteres Mittel bekannt, sich Rechenschaft zu geben, weshalb bei einer gewissen Intensität des Stroms nur die eine von den die Elektrode berührenden Verbindungen zersetzt werde, die andre aber gar nicht, §. 30, weshalb bei unveränderter Flüssigkeit und bei constanter Stromstärke die Gränze dieser Ausscheidung proportional mit der Größe der Elektroden wächst, oder, was dasselbe ist, weshalb sie bei derselben Stromdichte beginnt (§. 49); so wie endlich weshalb diese Gränze sich mit der Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Weise ändert, daß sie einer um so größeren Stromdichte entspricht, je größer die Concentration der Lösung ist. §. 50.

§. 131.

Das Auswählen gewisser Theile beim Uebergange des Stromes ist zwar nur in der Schicht zu beobachten, welche die negative Elektrode berührt, und der Gränzwertb bezieht sich auch nur auf diese, allein es ist wahrscheinlich, daß auch im Innern des Elektrolyten, beim Uebergange der Electricität aus einem Querschnitt in den nächsten, von den verschiedenen Theilen, welche in diesem letzteren ein und dasselbe Theilchen des vorhergehenden berühren, das besserleitende zersetzt wird. Ist dieß der Fall, so begreift man, wie es zugeht, daß die Bestandtheile des besserleitenden Salzes, weil sie vorzugsweise zersetzt werden, auch vorzugsweise in dem Elektrolyten fortbewegt und zu den Elektroden geführt werden.

§. 132.

Auch das specifische Gewicht übt einen bedeutenden Einfluss auf die Zersetzung. Denn wie bereits in §§. 83 bis 85 nachgewiesen, bildet das an der positiven Elektrode entstehende Salz eine concentrirte Auflösung, welche die unteren Schichten der Flüssigkeit einnimmt, und sich nur langsam mit der verdünnteren Lösung mischt.

§. 133.

Daniell war der Ansicht, dass Sauerstoff und Säure als eine chemische Verbindung fortgeführt werden. Er sah sich zu derselben genöthigt, weil er eine besondere Schwierigkeit darin fand, dass durch denselben Strom, durch welchen nur ein Aequivalent Wasserstoff oder Metall zur negativen Elektrode gelangt, ein Aequivalent von Sauerstoff und ein Aequivalent von Säure zur positiven gelangen. Deshalb betrachtete er die Säure und den Sauerstoff als eine *dem Wasserstoff aequivalente Verbindung*. Diefs ist das eigenthümliche der Daniell'schen Ansicht, denn dass Säure und Sauerstoff zum positiven Pole gelangen, war schon früher bekannt. Allein aus Daniell's eigenen Versuchen, so wie aus den später von mir angestellten, geht hervor, dass jene Ansicht nicht die richtige ist. Denn wenn Säure und Sauerstoff eine chemische Verbindung bilden, und als solche zur Elektrode geführt werden, so müssen sie auch bis zu dieser in Verbindung miteinander bleiben, und können erst an derselben zerfallen. Dann würde sich aber ein volles Aequivalent von beiden an dieser Elektrode finden. Man müfste sonst annehmen, dass ein Theil der an der Elektrode angelangten Säure sich wieder in der übrigen Flüssigkeit verbreitet habe und durch die poröse Scheidewand hindurch zur negativen Elektrode gewandert sey, was mindestens unwahrscheinlich ist.

§. 134.

Man hat wohl behauptet, dass die Daniell'sche Ansicht eine Stütze in den neueren Theorien der organischen Chemie finde. Diefs ist aber keineswegs der Fall. Nach diesen Theorien kann der Wasserstoff vertreten werden

durch Metall, aber wenn man der Verbindung das Metall oder den Wasserstoff entzieht, so bleibt nicht eine Verbindung von Säure und Sauerstoff zurück, sondern der Rest zerfällt in seine Bestandtheile. Dafs einige Chemiker die Salze, z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd CuSO_4 schreiben, ist kein Beweis dafür, dafs sie SO_4 als eine chemische Verbindung ansehen. Andere schreiben statt dessen bekanntlich $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \text{Cu} \end{array} \right\} \text{O}_2$, um anzudeuten, dafs das Salz zum Typus Wasser gehört.

§. 135.

In Bezug auf die Mengen, welche an den Elektroden abgeschieden werden, haben die Versuche gelehrt, dafs der Sauerstoff den Stromintensitäten proportional ist, dafs dagegen an der negativen Elektrode die positiven Bestandtheile stets in solchen Verhältnissen frei werden, wie sie mit einer und derselben Menge Sauerstoff oder deren Aequivalent verbunden, in dem Elektrolyten enthalten sind. Deshalb wird für ein Aequivalent Sauerstoff aus dem Kupferchlorid nur ein Cu , dagegen aus dem Kupferchlorür 2Cu frei. Ebenso wird aus dem Zinnchlorür ein Sn , dagegen aus dem Zinnchlorid $\frac{1}{2}\text{Sn}$ frei, und in gleicher Weise wird aus der Lösung von Jodsäure $\frac{1}{3}\text{J}$ frei. Diese Mengen sind daher als positive Bestandtheile elektrolytisch äquivalent, und ebenso sind die Verbindungen, aus denen sie durch ein und denselben Strom erhalten werden, nämlich $\text{H} + \text{O}$, $\text{Cu} + \text{Cl}$, $2\text{Cu} + \text{Cl}$, $\frac{1}{2}\text{Sn} + \text{Cl}$, $\text{Sn} + \text{Cl}$, $\frac{1}{3}\text{J} + \text{O}$ u. s. f. elektrolytisch aequivalent.

Wird statt der Jodsäure die Jodwasserstoffsäure durch den Strom zersetzt, so scheidet sich das Jod an der positiven Elektrode ab, und dann sind J und O aequivalent.

§. 136.

Dafs das Faraday'sche Gesetz der aequivalenten Zersetzung nicht für die sogenannten Atomgewichte, sondern nur für die im vorhergehenden §. bezeichneten Mengen gelten kann, ist nicht schwer einzusehen. Die Atomgewichte sind nämlich nur in einzelnen Fällen auch die Aequiva-

lente, weil eine Aequivalenz immer nur in Bezug auf die Verwandtschaft zu einem bestimmten Körper stattfinden kann. So sind z. B. die Atomgewichte von Sauerstoff = 8; Schwefel = 16; Jod = 126,3 zugleich auch die Aequivalente dieser Stoffe in Bezug auf ihre Verbindungen mit Wasserstoff, aber nicht in Bezug auf ihre Verbindungen mit Sauerstoff. Es kommt sogar darauf an, welche Verbindungen in Betracht gezogen werden. In der Schwefelsäure und Jodsäure bedarf z. B. ein Sauerstoff $\frac{16}{3}S = \frac{16}{3}$ und $\frac{1}{3}J = \frac{126,3}{3}$; in der schweflichten Säure und der Ueberjodsäure bedarf dasselbe $\frac{1}{2}S = \frac{16}{2}$ und $\frac{1}{7}J = \frac{126,3}{7}$. Ebenso verhält es sich mit den Salzen und ähnlichen Verbindungen. Die Atomgewichte des Eisenoxyduls $2Fe + 2O$ und des Eisenoxyds $2Fe + 3O$ sind, in Bezug auf ihre Verbindungen mit ein und derselben Menge von Schwefelsäure, nicht aequivalent, sondern in Bezug hierauf sind $2Fe + 2O$ und $\frac{2}{3}(2Fe + 3O)$ aequivalent. In diesen verhält sich das Eisen wie $Fe : \frac{2}{3}Fe$. Deshalb haben auch Gerhardt und Laurent zwei verschiedene Bezeichnungen für diese Aequivalente eingeführt, und bezeichnen dieselben mit $Fe = 28$ und $fe = 18,6$; und dem entsprechend würden sie beim Kupfer zwei Aequivalente annehmen $Cu = 31,7$ und $cu = 63,4$ 1).

§. 137.

Die größte Schwierigkeit haben in Bezug auf die electrolytische Aequivalenz, seitdem Faraday dieselbe nach-

- 1) Ich erwähne diese verschiedene Bezeichnung nur um zu zeigen, wie wenig die Atomgewichte für gleich mit den Aequivalenten genommen werden dürfen, nicht aber weil ich die Einführung derselben für zweckmäßig erachte. Im Gegentheil würde es nach meiner Ansicht besser seyn $\frac{2}{3}Fe$ statt fe , und $2Cu$ statt cu zu schreiben. Die Formeln würden dadurch kaum complicirter ausfallen, dagegen würden Mißverständnisse vermieden und außerdem der Vortheil erreicht werden, daß man sich von gewissen Umwandlungen z. B. von $\begin{matrix} SO_2 \\ Fe \end{matrix} \} O_2$ in $\begin{matrix} SO_2 \\ fe \end{matrix} \} O_2$ leichter Rechenschaft geben könnte. Man muß dann freilich zugeben daß H sowohl durch Fe als durch $\frac{2}{3}Fe = fe$ vertreten werden kann, was man ebenso, wenn auch vielleicht weniger bewußt, that, indem man H bald durch Fe bald durch fe vertreten läßt.

gewiesen, stets die Sauerstoffsalze gewährt. Diese Schwierigkeit hat ihren Grund hauptsächlich darin, daß man die Salze nach der bisher üblichen chemischen Ansicht als aus Säure und Basis zusammengesetzt betrachtet. Sie verschwindet, oder wird wenigstens viel geringer, wenn man von der in der organischen Chemie jetzt ziemlich allgemein verbreiteten Substitutionstheorie ausgeht; was man um so mehr zu thun berechtigt ist, da, wie ich glaube nachgewiesen zu haben, die Elektrolyse immer nur auf Substitution beruht. Um zu zeigen, wie sich die elektrolytische Aequivalenz aus der chemischen Substitutionstheorie herleiten läßt, will ich mich der in dieser üblichen Bezeichnungsweise bedienen.

§. 138.

Geht man von dem Typus Wasser $= \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}_2$ ¹⁾ aus, so erhält man bekanntlich, wenn das eine H durch Metall = M vertreten wird, das Hydrat des Oxyds $\begin{matrix} \text{M} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{M} \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}_2$. Wird auch das andere H durch M ersetzt, so entsteht $\begin{matrix} \text{M} \\ \text{M} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{M} \\ \text{M} \end{matrix}} \right\} \text{O}_2$, das wasserfreie Oxyd. Wird von den beiden H das eine durch das Radical der Säure ersetzt, so entsteht das Hydrat der Säure z. B. das Hydrat der Schwefelsäure $= \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}_2$ ²⁾. Wird auch das andere H durch dasselbe Radical vertreten, so entsteht die wasserfreie Säure $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix}} \right\} \text{O}_2$. Wird ein H durch Metall z. B. durch Kupfer = Cu und das andere durch das Radical der Säure vertreten, so entsteht schwefels. Kupfer-

1) Abweichend von der jetzt allgemein üblichen Bezeichnung habe ich **H** statt H geschrieben, um mit Rücksicht auf die bei der Elektrolyse sich entwickelnden Gasmengen, jedem Mißverständniß so weit als möglich vorzubeugen.

2) Es ist für die Zersetzungen, um die es sich hier handelt, gleichgültig, ob man die Schwefelsäure als einbasisch $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix}} \right\} \text{O}_2$ oder als zweibasisch $\begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix}} \right\} \text{O}_4$ betrachtet. Ich habe die Formel für die einbasische als die einfachere vorgezogen.

oxyd = $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{Cu} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$. Würde das Cu durch $\text{cu} = 2\text{Cu}$ vertreten, so entstünde schwefelsaures Kupferoxydul $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{cu} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$
 $= \left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{Cu}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$.

Ebenso wie die Schwefelsäure gehört auch die Salpetersäure $\left. \begin{matrix} \text{NO}_4 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ zum Typus Wasser; dagegen würde die Phosphorsäure zum Typus $\left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$ gehören, indem H_3 vertreten wird durch PO_2 .

§. 139.

In dem folgenden, nach dieser Bezeichnungsweise ausgeführten Schema soll die oberste Reihe die Lage der Theilchen in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bezeichnen, in der sich dieselben vor der Elektrolyse befinden. Die mit + E und — E bezeichneten Linien bedeuten die Elektroden, von denen vorausgesetzt wird, dafs sie sich nicht mit der Säure zu verbinden vermögen, also etwa aus Platina bestehen. Eine solche Lösung enthält zwar stets mehr als 2 Atome Wasser auf ein Atom Salz, für die folgende Betrachtung ist dies indess von keiner Bedeutung, dagegen werden die Veränderungen, welche durch die Elektrolyse entstehen, übersichtlicher, wenn man eine geringere Menge von Wasser annimmt.

Die zweite Reihe des Schema's stellt die Lage der Theile und ihre Zusammensetzung dar, nachdem ein Cu an der negativen und ein O an der positiven Elektrode ausgeschieden ist. In dieser, wie in allen folgenden Reihen sind die ausgeschiedenen Theile aufserhalb der Elektroden geschrieben.

Nachdem wieder ein O ausgeschieden, haben die Theile die Lage der dritten Reihe angenommen. An der positiven Elektrode haben sich SO_3 und HO zu $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ vereinigt. Es enthält diese Reihe aber jetzt ein Theilchen weniger, als die erste. Dies ersetzt sich, indem ein neues Theilchen von der Seite, aus der umgebenden Flüssigkeit in diese

Reihe eintritt. Da die umgebende dieselbe Zusammensetzung hat, wie die ursprünglich in der ersten Reihe angenommene Flüssigkeit, so gelangen Salz und Wasser in demselben Verhältnifs in die Reihe, von der hier die Rede ist, in welchem sie in der Lösung vorhanden sind, also im vorliegenden Falle auf zwei Wasser ein Salz. Zur besseren Uebersicht sind in dem Schema die eingetretenen Theilchen mit einer Zahl oben bezeichnet, welche zugleich die Reihenfolge ihres Eintritts anzeigt, und ist angenommen, dafs sie gerade in der Mitte eintreten.

Die vierte, sowie alle folgenden Reihen stellen die jedesmalige Lage der Theilchen dar, nachdem immer ein O ausgeschieden ist.

§. 140.

Dieses Schema zeigt, wie die Säure sich allmählich an der positiven Elektrode ansammelt. Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, daß wenn die älteren chemischen Formeln für das Salz und das Wasser gebraucht werden, das Schema dasselbe Resultat liefert. Enthielte die elektrolytische Flüssigkeit statt $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ Chlorwasserstoffsäure $\left. \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$, so würde der Austausch der Bestandtheile in ganz ähnlicher Weise erfolgen. Zwar gehören Chlorwasserstoff so wie auch die Chlormetalle nicht zum Typus Wasser, sondern zum Typus Wasserstoff, allein zwischen diesen beiden Typen findet der Austausch der Bestandtheile ganz in derselben Weise statt, wie zwischen Verbindungen, die dem einen Typus allein angehören.

Bestände die positive Elektrode aus Kupfer, so würde sich die Säure mit diesem Metall verbinden. Der Vorgang wäre dann etwas anders als ihn das obige Schema darthut, man kann sich denselben aber leicht in ähnlicher Weise herleiten.

§. 141.

Sollte die an der positiven Elektrode freigewordene Säure in der Reihe verbleiben, in der sie ausgeschieden ist, wie dieß das Schema §. 139 voraussetzt, so würde die Elektrolyse in dieser Reihe aufhören, sobald sich an der Elektrode nur wasserfreie oder ganz concentrirte Säure befindet, weil diese sehr schwer zersetzbar ist. Da die Elektrolyse aber nicht so bald aufhört, so muß entweder die Säure aus dieser Reihe sich fortbewegen, oder die Zersetzung muß in einer anderen Reihe erfolgen.

§. 142.

Aus dem Schema §. 139 geht zugleich hervor, daß wenn die Zersetzung so regelmäfsig erfolgt, wie es dasselbe voraussetzt, weder eine Anhäufung noch eine Veränderung der elektropositiven Bestandtheile an der negativen Elektrode stattfindet, und daß eine solche auch nicht stattfinden würde, wenn die Theilchen aus der umgebenden Flüssigkeit in der

Nähe einer der Elektroden in die Reihe eintreten sollten. Da sich aber unter gewissen Umständen eine Veränderung an der negativen Elektrode zeigt, so muß sie einen andern Grund haben. Dieser ist, wie bereits §. 52 erwähnt, darin zu suchen, daß der Strom, wenn er nicht ausreicht um sämtliche Theile, welche die Elektrode berühren, gleichzeitig zu zersetzen, vorzugsweise die zersetzt, welche Metall enthalten, das sind die Salztheile. Durch diese auswählende Zersetzung wird die Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Nähe der negativen Elektrode verändert. Daß die Zersetzung nicht immer in derselben Reihe erfolgt, wenn diese Veränderung eintritt, ist einleuchtend.

§. 143.

Ich kann schließlicly nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, daß die Substitutionstheorie geeignet scheint eine Erscheinung zu erklären, die bis jetzt ganz unerklärt dasteht.

Es ist bekannt, daß reines Wasser den galvanischen Strom sehr schlecht leitet, daß aber die Leitungsfähigkeit bedeutend zunimmt durch einen Zusatz einer Säure, z. B. Schwefelsäure, obgleich diese in ihrem wasserfreien Zustande den Strom ebensowenig zu leiten vermag.

Ich habe wasserfreie Schwefelsäure durch einen Strom von acht Bunsen'schen Elementen zu zersetzen versucht, allein es hat mir dieß nicht gelingen wollen, obgleich die Elektroden sich in dem möglichst kleinsten Abstände befanden. Ebenso verhielt sich wasserfreie schweflichte Säure. Auch diese wurde nicht zersetzt, als sie bei einer Temperatur, bei welcher sie unter dem Drucke der Atmosphäre noch nicht kochte, der Einwirkung desselben Stromes ausgesetzt wurde. Durch einen Zusatz von Wasser wurden beide Säuren gut leitend. Eine Mischung von zwei sehr schlechten Leitern ist folglich ein sehr guter Leiter.

§. 144.

Mir scheint, man könnte diese auffallende Erscheinung auf folgende Weise erklären.

Nach der Substitutions-Theorie enthalten die zum Typus

Wasser gehörenden Verbindungen zwei substitutionsfähige Bestandtheile. Diese sind im Wasser $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, sowie in der wasserfreien Schwefelsäure $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, der wasserfreien schweflichten Säure $\left. \begin{matrix} \text{SO} \\ \text{SO} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ und den andern wasserfreien Säuren einander gleich. Es geht aber aus andern rein chemischen Erscheinungen hervor, und ist auch von vorn herein sehr wahrscheinlich, daß diejenigen Verbindungen, die zwei gleiche substitutionsfähige Bestandtheile enthalten, viel schwerer zersetzbar sind, als diejenigen, in welchen diese Bestandtheile verschieden sind, und daß sie um so leichter zersetzbar sind, je mehr der eine dieser Bestandtheile elektronegativer in Bezug auf den andern ist. Geht man hiervon aus, so ist das Hydrat der Schwefelsäure $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ deshalb so leicht zersetzbar, weil SO_2 und H elektrochemisch sehr verschieden sind. Auch erklärt sich weshalb die Salze so leicht, und sogar noch leichter als das Hydrat ihrer Säuren zersetzbar sind, und ebenso weshalb das Wasser und die wasserfreien Säuren sich so schwer zersetzen lassen.

§. 145.

Eine Bestätigung erhält diese Erklärung dadurch, daß auch der Aether $\left. \begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ durch den Strom sehr schwer oder gar nicht zersetzbar ist; wogegen der Alkohol $\left. \begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ sich bekanntlich sehr viel leichter zersetzen läßt. Aehnlich wie der Aethyläther verhält sich auch Amyläther, auch dieser leitet bei Anwendung eines Stroms von 10 Bunsen'schen Elementen, und einem Abstände der Elektroden von wenigen Millimetern den Strom nicht, wogegen Amylalkohol sich in Bezug auf seine Leitungsfähigkeit ganz ähnlich wie Aethylalkohol verhält.