universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Elektricität und Magnetismus

Winkelmann, Adolph August

1893

Elektrolyse

urn:nbn:at:at-ubi:2-7856

Zinkamalgame.

Procent-Gehalt	Elektromot. Kraft	Procent-Gehalt	Elektromot. Kraft
1·860	0·003 Volt	0·0010	011 Volt
0·467	0·020 „	0·00038	0·13 „
0·064	0·046 „	0·00027	0·14 „
0·028	0·056 „	0·00020	0·15 „
0·0014	0·096 „	0·00015	0·16 „

F. Braun.

Elektrolyse.

A. Allgemeine Resultate.

1) Historisches. Nomenklatur.

Im Jahre 1800 beobachteten Nicholson und Carlisle[1]), dass, wenn ein Tropfen Wasser in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet wurde, eine Zersetzung des Wassers stattfinde, dass nämlich an dem einen der beiden Drähte, welche in das Wasser eintauchen, Sauerstoff, an dem andern Wasserstoff gasförmig auftreten. Dieser Versuch wurde dann vielfach wiederholt und abgeändert und es zeigte sich als allgemeine Thatsache, dass stets, wenn ein elektrischer Strom durch einen chemisch zusammengesetzten, leitenden Körper hindurchgesendet wird, eine Zersetzung dieses Körpers insofern eintritt, als an der Eintritts- und Austrittsstelle des Stromes die Bestandtheile des Körpers entweder frei auftreten oder in sofortige chemische Umsetzung mit den vorhandenen Stoffen eintreten, dass dagegen im Innern der zusammengesetzten Substanz scheinbar keine Zersetzung stattfindet.

Man nennt nach dem Vorgang von Faraday[2]) den Process der Zersetzung zusammengesetzter Körper durch den elektrischen Strom Elektrolyse, die zusammengesetzten Körper selbst, welche durch den Strom zersetzt werden oder zersetzt werden können, Elektrolyte. Die Leitung des Stromes in Elektrolyten nennt man elektrolytische Leitung, im Gegensatz zu der metallischen Leitung. Man bezeichnet ferner die Drähte oder Platten, durch welche der Strom in die Elektrolyten hinein- oder aus ihm herausgeleitet wird, als Elektroden und unterscheidet sie als Anode und Kathode. Anode ist diejenige Elektrode, welche mit dem positiven Pol der galvanischen Batterie verbunden ist (z. B. dem Kupfer im Daniell'schen Element), Kathode diejenige, welche mit dem negativen Pol der Batterie verbunden ist (dem Zink in dem meisten galvanischen Kombinationen). Die Bestandtheile eines Elektrolyten, welche durch den Strom frei werden, bezeichnet man als Ionen, und unterscheidet das Anion an der positiven, das Kation an der negativen Elektrode.

Die Ionen eines Elektrolyten treten nur in wenigen Fällen selbst an den Elektroden frei auf. Vielmehr üben sie, da sie im *status nascendi* sind, energische chemische Wirkungen auf die vorhandenen Substanzen (auf das Metall der Elektroden, auf das Wasser der Lösungen, auf die noch unzersetzte Substanz, auf den Sauerstoff der Luft) aus, sie gehen, wie man sagt, sekundäre Processe rein chemischer Art ein und die Endprodukte der Elektrolyse sind daher häufig

[1]) Nicholson und Carlisle, Gilb. Ann. 6, pag. 340. 1800.

[2]) Faraday, Exp. Res. Ser, 7, pag. 661 ff. 1834. Deutsche Ausg. von Kalischer I, pag. 177 ff.

nicht die reinen elektrolytischen, sondern die durch sekundäre Processe erzeugten. So sind es gerade in dem von NICHOLSON und CARLISLE beobachteten Fall der scheinbaren Wasserzersetzung die sekundären Processe, welche das Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff bewirken. Reines Wasser nämlich leitet den elektrischen Strom nicht, oder wenigstens vermuthlich nicht, und kann daher auch nicht elektrolysirt werden. Seine Leitungsfähigkeit verdankt es den Spuren aufgelöster Alkalisalze und Säuren und diese sind es auch, welche durch den Strom zersetzt werden. Wenn z. B. salpetersaures Kali, KNO_3, durch den Strom in die Ionen K und NO_3 zerlegt wird, so verbindet sich das K durch rein chemische Processe sofort mit dem OH des Wassers zu KOH, und es tritt an Stelle von K der restirende Wasserstoff H des Wassers auf. Ebenso verbindet sich das entstehende Salpetersäureanhydrid, NO_3, sofort mit dem Wasserstoff eines halben Wassermoleküls zu (NO_3H) und es tritt der restirende Sauerstoff $\frac{O}{2}$ frei auf. Die thatsächlich erscheinenden Produkte der Elektrolyse sind daher H und $\frac{O}{2}$, dieselben, wie sie durch direkte Zersetzung des Wassers entstehen würden, die aber nur durch sekundäre Processe aus den direkten Ionen K und NO_3 hervorgebracht werden. Ebenso wird bei Wasser, das etwas durch Schwefelsäure angesäuert ist, primär nur SO_4H_2 in SO_4 und H_2 zerlegt. SO_4 aber verbindet sich sofort mit dem H_2 eines Wassermoleküls und lässt dessen O frei auftreten.

In Bezug auf die Elektrolyse verhalten sich alle zusammengesetzten Verbindungen als binäre Verbindungen, d. h. sie zerfallen ohne Ausnahme in zwei bestimmte Ionen. Von diesen ist das eine fast stets ein Metall, wenn man den Wasserstoff auch zu den Metallen rechnet, also ein einfacher Körper (Ausnahmen s. unten bei Uran und Vanadium). Das zweite Ion ist der ganze Rest der Verbindung. Bei einfachen Elektrolyten ist dieses binäre Verhalten ohne weiteres ersichtlich. So ist in Chlorkalium, KCl, das Metall K und der Rest Chlor, die Ionen sind also K und Cl; in NO_3H ist H das Metall, und NO_3 der Rest, in SO_4Cu ist Cu das Metall und SO_4 der Rest. In vielen Fällen aber, namentlich bei Doppelsalzen, ist es von vorn herein nicht leicht anzugeben, welcher Bestandtheil der Verbindung als Metall, welcher als der Rest in diesem Sinne anzusehen ist. So ist es bei dem Ferrocyankalium, $Fe(CN)_6K_4$, zunächst zweifelhaft, ob dessen elektrolytische Bestandtheile K_4 und $Fe(CN)_6$ sind, oder andere oder ob bei dem Doppelsalz J_2CdJK Cadmium oder Kalium oder beide das Kation bilden u. s. w. Die vollständige Entscheidung für alle diese Fälle ist von HITTORF gegeben worden, wie unten gezeigt werden wird. Es sei hier schon angeführt, dass nach HITTORF bei jeder Verbindung, wie complicirt sie auch sein mag, die Ionen diejenigen sind, welche, bei rein chemischem Umsatz mit einem bekannten einfachen Elektrolyten, z. B. NaCl, sich mit dessen Ionen austauschen.

Bei allen Elektrolyten nun tritt die elektrische Zerlegung derart auf, dass der metallische Bestandtheil des Elektrolyts an der Kathode, der Rest an der Anode erscheint, wobei aber beide eine grosse Reihe von sekundären Processen eingehen können, durch die die eigentliche Zerlegung ganz verdeckt werden kann.

2) Grundgesetze der Elektrolyse.

Die Grundgesetze der Elektrolyse wurden von FARADAY in der fünften und siebenten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen festgestellt, nachdem schon vorher eine ganze Anzahl von Theorieen zur Erklärung der Elektrolyse gebildet waren.

Diese Grundgesetze sind folgende:

1) Bei jeder elektrolytischen Zersetzung ist die Menge der zersetzten Substanz proportional der Grösse der durch den Elektrolyten hindurchgegangenen Elektricitätsmenge. Bei einem constanten Strom ist sie also dem Produkt aus der Stromstärke und der Zeit proportional.

2) Bei verschiedenen Elektrolyten ist die Menge der abgeschiedenen Ionen — dieselbe durchgehende Elektricitätsmenge vorausgesetzt — den chemischen Aequivalentgewichten proportional.

Diese Gesetze wurden von FARADAY zunächst an Wasser (angesäuertem Wasser) geprüft und gaben ihm Veranlassung zur Construction von Wasservoltametern[1]) (s. u.). Aus angesäuertem Wasser (oder auch gewöhnlichem Brunnenwasser) wird durch Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff entwickelt. FARADAY betrachtete zwar diese Produkte als direkt aus der Elektrolyse des Wassers entstehend, während wir jetzt wissen, dass sie nur durch sekundäre Processe entstanden sind. Da aber die direkten Ionen nach ihren chemischen Aequivalentgewichten rein chemisch wirken, so lassen sich die Gesetze der Elektrolyse ebensowohl an den primären wie an den sekundären Produkten beweisen. Die Produkte Wasserstoff und Sauerstoff wurden einzeln gasförmig gesammelt und es zeigte sich zunächst, dass die Grösse der Elektroden keinen Einfluss auf die Menge der abgeschiedenen Ionen hat, wenn die hindurchgegangene Elektricitätsmenge dieselbe war[2]), dass ferner die Menge der abgeschiedenen Ionen direkt proportional ist der hindurchgegangenen Elektricitätsmenge. Dieser letztere Satz liess sich am einfachsten dadurch beweisen, dass drei gleiche Wasserzersetzungsapparate so geschaltet wurden, dass sich der Strom nach dem Durchgang durch den einen der Apparate verzweigt und durch die beiden andern Apparate parallel hindurchging. Die Stromstärke war in jedem der beiden letzteren Zweige nur die Hälfte von der im Hauptstrom und ebenso auch die Menge der abgeschiedenen Produkte. In beiden zusammen wird ebenso viel abgeschieden, wie im Hauptstrom, da die Menge der durchgegangenen Elektricität dieselbe war.

Dasselbe Gesetz prüfte FARADAY an Chlorwasserstoffsäure[3]), Jodwasserstoffsäure[4]), Fluorwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Sulfocyanwasserstoffsäure[5]). Da diese Stoffe nur in Lösung verwendet werden konnten, suchte FARADAY das Gesetz auch an geschmolzenen Elektrolyten zu beweisen. Zunächst an Zinnchlorür[6]). In ein Probirglas wurde ein Platindraht eingeschmolzen, dessen Ende zu einem Knopf zusammengedreht war. Ueber diesen wurde Zinnchlorür gebracht und der Platindraht mit der einen Elektrode eines Wasservoltameters, ein anderer Draht mit dem positiven Pol einer Batterie verbunden. Durch die Elektrolyse bildete sich am positiven Pol Zinnchlorid, welches dampfförmig entwich, an der negativen Elektrode Zinn, welches sich mit dem Platin des Knopfes legirte. Die Gewichtszunahme des Platins gab das gebildete Zinn. So wurde gefunden

Volumen des Knallgases	Gewicht des Zinnes
3·85 Kubikzoll	3·2 *gr*,

[1]) FARADAY, Exp. Res. No. 704 ff., 732 ff.
[2]) Ibid. No. 713—722.
[3]) Ibid. No. 758.
[4]) Ibid. No. 767.
[5]) Ibid. No. 770 ft.
[6]) Ibid. No. 789 ff.

woraus sich ergiebt, dass für 9 *gr* zersetzten Wassers 57·9 *gr* Zinn sich bilden. Drei andere Versuche wurden mit Stromstärken ausgeführt, die im chemischen Maass zwischen 2·05 und 10·29 Kubikzoll Knallgas variirten und gaben im Mittel für das Aequivalent des Zinns 58·53.

Aehnliche Versuche stellte FARADAY mit geschmolzenem Bleichlorid, mit Antimonchlorür, Bleioxyd, Antimonoxyd, Bleijodid, Zinnjodür, Jodkalium[1]) an.

Andere Versuche über denselben Gegenstand wurden so angestellt[2]), dass drei Röhren mit eingeschmolzenen Platindrähten mit verdünnter Salzsäure gefüllt und hinter einander geschaltet wurden, während die positiven Elektroden aus Zink, Silber und Platin bestanden. In allen dreien wurde dieselbe Menge Wasserstoff entwickelt, obwohl die Zinkelektrode sich von selbst mit dem Chlor verbindet, die Silberelektrode sich mit dem elektrolytisch freigewordenen Chlor verbindet und die Platinelektrode dem Chlor widersteht.

Diese Versuche beweisen nun die beiden FARADAY'schen Gesetze. Sie zeigen nämlich, dass ein und derselbe Strom von verschiedenen Elektrolyten Ionen abscheidet in Gewichtsmengen, welche den chemischen Aequivalentgewichten derselben proportional sind, d. h. ihren Atomgewichten dividirt durch ihre Werthigkeit. Da die Aequivalentgewichte einer und derselben Substanz, z. B. des Eisens, in verschiedenen Verbindungen verschieden sind, so werden daher auch in solchen durch denselben Strom verschiedene Gewichtsmengen abgeschieden. Z. B. ist das Aequivalentgewicht des Eisens in den Oxydulsalzen wie Eisenchlorür, $FeCl_2$, $\frac{56}{2} = 28$, so dass auf 1 Atom Cl $\frac{1}{2}$ Atom Eisen abgeschieden wird. In den Oxydsalzen, z. B. Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, ist das Aequivalentgewicht des Eisens $\frac{56}{3}$ = 18·7, so dass auf 1 Atom Chlor nur $\frac{1}{3}$ Atom Eisen abgeschieden wird. Werden also eine Eisenchlorür- und eine Eisenchloridlösung hintereinander in denselben Strom eingeschaltet, so scheiden sich an den beiden Anoden die gleichen Mengen (resp. Volumina) Chlor ab, während an der Kathode der Eisenchlorürlösung auf 35·5 *gr* Chlor 28 *gr* Eisen, an der Kathode der Eisenchloridlösung 18·7 *gr* Eisen entstehen.

Weitere Prüfungen des FARADAY'schen elektrolytischen Gesetzes haben dasselbe allgemein bestätigt[3]).

Das FARADAY'sche Gesetz sagt nun aus, dass die Leitung eines Stromes in einem Elektrolyten nur elektrolytisch sei, dass also nicht ein Theil des Stromes, etwa wie in Metallen, ohne Elektrolyse geleitet werde. Durch vielfache Versuche ist diese Folgerung, soweit es geht, bewiesen worden[4]). Man hatte früher Abweichungen von diesem Gesetz dadurch zu constatiren geglaubt, dass bei dem Durchgang eines Stromes durch angesäuertes Wasser scheinbar keine Zersetzung stattfindet, wenn der Strom eine sehr geringe Intensität besitzt. Indess erklärt sich diese Beobachtung dadurch, dass die entstehenden Gase sofort von dem Wasser wieder absorbirt werden. Denn durch verschiedene Mittel, Verkleinerung der Elektroden, Verdünnung der Luft über dem Wasser, kann man bewirken, dass immer Elektrolyse eintritt, wie weit man auch mit der Stromstärke heruntergeht. Uebrigens ist das Auftreten der Polarisation an den Elektroden (s. Polarisation) das sicherste und exakteste Zeichen dafür, dass Elektrolyse vorhanden war, auch wenn sie nicht sichtbar war.

[1]) FARADAY, Exp. Res. No 794—806.

[2]) Ibid. No. 810.

[3]) s. SORET, Ann. chim. phys. (3) 42, pag. 257. 1854; BUFF, Ann. Chem. u. Pharm. 85, pag. 1. 1853.

[4]) s. WIEDEMANN, Elektricität II, pag. 486 ff.

3) Aeltere Vorstellungen über den Vorgang der Elektrolyse und FARADAY's Theorie.

Die erste Erklärung der Elektrolyse, die auch lange Zeit hindurch Geltung behielt, wurde kurz nach ihrer Entdeckung von GROTTHUS[1]) aufgestellt. Danach üben die beiden Elektroden anziehende Kräfte auf die Bestandtheile des Elektrolyten aus, und zwar zieht die Kathode, die negativ elektrisch ist, Wasserstoff und Metalle an, während die positive Anode Sauerstoff oder die sonstigen Anionen anzieht. Diese Anziehung erstreckt sich auf die den Elektroden zunächst anliegenden Schichten. Es würden also z. B. von Chlorkalium die der Kathode zunächst anliegenden Moleküle zerlegt, indem das Kalium an die Kathode gezogen wird. Das übrig gebliebene Chlor entzieht sofort den Molekülen der nächsten Schicht ihr Kalium, und so geht das durch die ganze Reihe von Schichten durch, bis schliesslich, aber gleichzeitig, das Chlor, das der Anode benachbart ist, von diesem angezogen wird. Dadurch erklärt es sich, dass die Ionen nur an den Elektroden auftreten, während doch die Zersetzung durch die ganze Flüssigkeit hindurchgeht. In dieser Vorstellung sind die zwei Theile zu unterscheiden: 1) die Annahme der im Innern der Lösung vor sich gehenden Zusammensetzungen und Trennungen, und 2) die Annahme der anziehenden Kraft der Elektroden. Der erste Theil ist bis heute gültig, wenn auch in sehr modificirter Form, der zweite Theil ist allmählich aufgegeben worden.

Dieser Ansicht von GROTTHUS schloss sich DAVY[2]) an, wogegen in der Folge RIFFAULT und CHAMPRÉ[3]), BIOT[4]), DE LA RIVE[5]) die successiven Zersetzungen und Wiedervereinigungen nicht annahmen, sondern die Zersetzung auf die Umgebung der Elektrode beschränkt glaubten.

FARADAY erst drang bei weitem tiefer in die Natur der Elektrolyse ein[6]). Die elektrochemische Zersetzung fasst er auf als eine innere »Corpuscular Action«, die von einer Kraft herrührt, welche entweder der gewöhnlichen chemischen Affinität der Körper sich addirt oder ihr die Richtung anweist. »Ich fasse die elektrochemischen Wirkungen auf als aus inneren, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften entspringend, und nicht aus äusseren, wie es der Fall wäre, wenn sie direkt durch die Elektroden bewirkt wäre. Ich nehme an, dass die elektrochemischen Wirkungen herrühren von einer Modification der chemischen Affinität durch den Strom, welcher ihre Wirkungsfähigkeit in der einen Richtung grösser macht als in der andern, so dass die Theilchen gezwungen werden, durch eine Reihe auf einander folgender Zersetzungen und Wiedervereinigungen in entgegengesetzten Richtungen zu wandern[7]).« Die Pole oder Elektroden sind also nur die Grenzflächen, an welchen ein wanderndes Theilchen kein anderes mehr findet, mit dem es sich verbinden kann, und nur darum treten die Ionen an den Elektroden frei auf[8]). Nach der GROTTHUS'schen Theorie sieht man, abgesehen von andern Schwierigkeiten, nicht ein, warum ein Wasserstofftheilchen, wenn es doch von der Kathode angezogen wird und zwar so stark, dass er aus seiner Verbindung gelöst wird, warum dieses nicht an der

[1]) GROTTHUS, Ann. de chim. et phys. 58, pag. 64. 1806. 63, pag. 20. 1808.
[2]) DAVY, Phil. Trans. 1807, pag. 28. 1826, pag. 383.
[3]) RIFFAULT u. CHAMPRÉ, Ann. chim. phys. 59, pag. 83. 1807.
[4]) BIOT, Précis de physique 1824.
[5]) DE LA RIVE, Ann. chim. phys. (2) 28, pag. 190. 1825.
[6]) FARADAY, Exp. Res. 5. Reihe u. 7. Reihe.
[7]) Ibid. No. 524.
[8]) Ibid. No. 535.

Kathode haften bleibt, sondern frei in die Luft geht. Nach der FARADAY'schen Anschauung bietet das keine Schwierigkeiten, da eben die Elektroden keine Kräfte ausüben.

Eine direkte Bestätigung dieser Anschauung von der Bewegung der beiden Ionen in dem Elektrolyten nach entgegengesetzten Richtungen wurde durch die Untersuchungen von DAVY geliefert, der diese Wanderung der Ionen, resp. Ueberführung, wie er sie nannte, direkt in eklatanten Fällen beobachtete[1]). Wenn man Chlorblei schmilzt und durch Platinelektroden einen Strom hindurchsendet, so scheidet sich an der Kathode Blei, an der Anode Chlor ab. Dieses letztere bildet mit der Elektrode zum Theil Platinchlorid in der Nähe der Anode. Durch den Strom wird aber auch das Platinchlorid zersetzt, und es erscheint nach einiger Zeit Platin an der Kathode, obwohl das Platinchlorid in der Nähe der Anode gebildet war. Es muss also das Platin durch die ganze Flüssigkeit, das Chlorblei, hindurchgewandert sein bis zur Anode. Dies erklärt sich nach der FARADAY'schen Theorie direkt so, dass eben diese Wanderung so vor sich geht, dass das Platin auf diesem Wege sich mit den Chloratomen successive verbindet und wieder trennt, bis es an die Kathode gelegt ist. FARADAY spricht die Hauptpunkte seiner Theorie in folgenden Sätzen aus[2]).

1) Ein einzelnes, d. h. mit einem andern nicht verbundenes Ion verhält sich vollkommen indifferent gegen den elektrischen Strom und hat keine Tendenz, zu der einen oder andern Elektrode zu gehen.

2) Wenn ein Ion mit einem andern verbunden ist, so wird das eine zur Anode, das andere zur Kathode gehen.

3) Wenn ein Ion zu einer der Elektroden geht, so muss gleichzeitig ein anderes Ion zur andern Elektrode gehen, wenn es auch wegen der sekundären Processe dort vielleicht nicht zum Vorschein kommt.

4) Ein direkt durch den Strom zersetzbarer Körper muss aus zwei Ionen bestehen und muss sie auch abgeben.

5) Aus denselben beiden Ionen kann nur ein Elektrolyt zusammengesetzt sein.

6) Ein für sich nicht zersetzbarer Körper kann durch den Strom primär nicht zersetzt werden, sondern nur durch sekundäre Action. Dieser Satz ist z. B. auf das Wasser anzuwenden, obwohl FARADAY dieses gerade davon ausnahm.

7) Die Natur der Elektroden hat keinen Einfluss auf die chemische Zersetzung, wohl aber, in Folge der sekundären Actionen, oft auf den Zustand, in welchem die Ionen schliesslich erscheinen.

8) Eine Substanz, welche als Elektrode angewendet, sich mit einem Ion verbindet, thut dies in Mengenverhältnissen, welche sich durch ihre Aequivalentzahlen bestimmen. Dasselbe gilt auch für sekundäre Wirkungen mit der unzersetzten Flüssigkeit, obwohl FARADAY dies noch nicht als festgestellt betrachtet.

9) Zusammengesetzte Ionen bestehen nicht nothwendig aus elektrochemischen Aequivalenten einfacher Ionen. Sie sind also nicht selbst Elektrolyte, z. B. SO_3, PO_4 u. s. w.

10) Elektrochemische Aequivalente sind constante Grössen, d. h. dieselbe Zahl, welche das Aequivalent einer Substanz *A* darstellt, wenn sie sich von einer Substanz *B* trennt, stellt *A* auch dar, wenn es sich von einer Substanz *C* trennt.

Dieser Satz ist nicht ohne Ausnahmen, insofern die Werthigkeit einer und

---

[1]) DAVY, Phil. Trans. 1807, pag. 1.

[2]) FARADAY, Exp. Res. No. 826 ff.

derselben Substanz in verschiedenen Substanzen verschieden ist, z. B. bei Eisen und Mangan in den Oxydul- und den Oxydverbindungen.

11) Elektrochemische Aequivalente sind den gewöhnlichen chemischen Aequivalenten gleich.

Wiewohl die FARADAY'sche Theorie sich durch Einfachheit und Folgerichtigkeit auszeichnet, wurde sie doch nicht allgemein acceptirt, und insbesondere war es BERZELIUS, der sie vollständig verwarf. Es kam das zum grossen Theil daher, dass man damals immer das Wasser als direkt durch den Strom zersetzt ansah, und in diesem Falle stimmten die FARADAY'schen Gesetze nicht. Erst allmählich sah man ein, dass das Wasser für sich kein Elektrolyt ist und dass es seine scheinbare Leitungsfähigkeit nur den aufgelösten Bestandtheilen verdankt. Diese allein leiten den Strom elektrolytisch, sie allein werden in ihre Ionen gespalten und erst sekundär wird durch diese das Wasser zersetzt.

Die FARADAY'sche Theorie war auch nicht vollkommen durchgebildet, insofern, als man bei ihr nicht sagen konnte, welches in jedem Falle die primären Ionen einer Substanz sind. Bei einfachen binären Körpern wie KCl zwar ist dies leicht zu sagen, bei zusammengesetzten Körpern aber, insbesondere bei Doppelsalzen, z. B. dem oben schon erwähnten Jodcadmium-Jodkalium, kann man *a priori* aus der FARADAY'schen Theorie nicht sagen, welches seine Ionen sind.

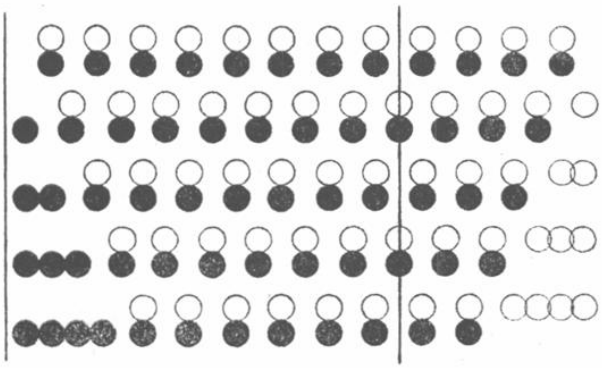
Diese Lücke der Theorie wurde durch die Arbeiten von HITTORF ausgefüllt, die wesentlich die Wanderung der Ionen behandeln.

4) Wanderung der Ionen.

Nach der Theorie von FARADAY bewegen sich die beiden Ionen eines jeden Elektrolyten nach beiden verschiedenen Richtungen und zwar nicht nur an den Polen, sondern überall im ganzen Elektrolyten. Fortwährend trifft etwa ein Anion im Innern der Flüssigkeit ein unzerlegtes Molekül, vereinigt sich mit dessen Kation, während das Anion derselben weiter wandert. Daraus folgt, dass im Innern der Elektrolyten, mitten zwischen den Elektroden, die Zusammensetzung der Elektrolyten unverändert bleiben muss, dass also in dieser mittleren Schicht dauernd in 100 *gr* Lösung so und soviel Gramm der Elektrolyten, also auch eine bestimmte Anzahl der beiden Ionen vorhanden sein müssen. Anders ist es in der Nähe der Elektroden. Nach der Kathode wandert das Kation hin und wird dort zum Theil ausgeschieden, zum Theil geht es sekundäre Processe ein und zugleich wandert von der Kathode das Anion fort. Und umgekehrt ist es an der Anode. Es muss daher nach dem Verlauf der Elektrolyse die Flüssigkeit in der Umgebung der Kathode reicher an dem Kation, ärmer an dem Anion, die in der Umgebung der Anode reicher an dem Anion, ärmer an dem Kation sein, als vor der Elektrolyse. Die mittlere Schicht wird aber dabei unverändert in ihrem Gehalt an Anion sowohl wie Kation sein.

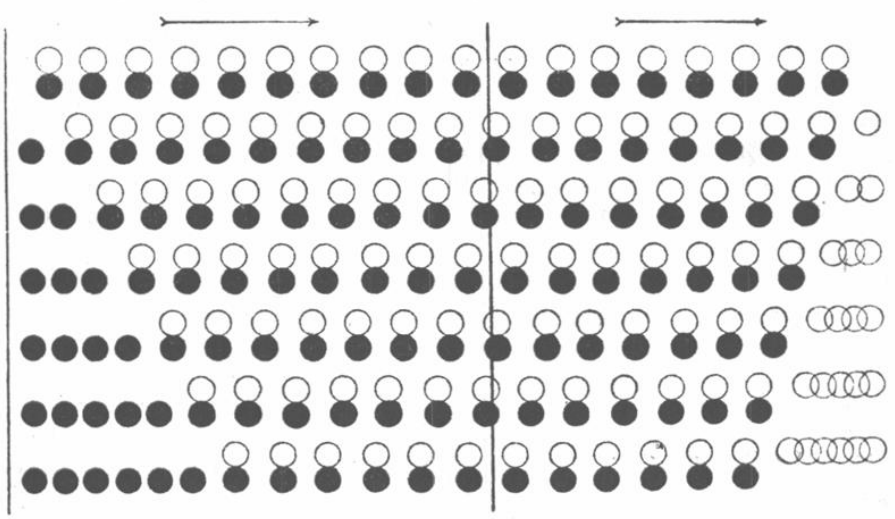
Von vornherein ist man geneigt anzunehmen, dass sowohl das Anion wie das Kation mit derselben Geschwindigkeit wandern. Dann treffen sich je ein Anion und ein Kation auf dem halben Wege und es wird dann der Vorgang etwa so verlaufen, wie in Fig. 99. In dieser bedeuten die schwarzen Kreise das Anion, die weissen das Kation. Man sieht in der obersten Reihe die Substanz vor der Elektrolyse. Rechts von dem mittleren Trennungsstrich befinden sich 4 Anionen und 4 Kationen, links 8 Anionen und 8 Kationen. In den folgenden Reihen ist die allmähliche Wanderung der Kationen nach rechts, der Anionen nach links dargestellt. Jedes wandert um die Hälfte des Abstandes zweier Moleküle, und es treffen sich daher in der Mitte die beiden Ionen wieder,

so dass dort die Substanz unverändert erscheint, während an den Elektroden rechts und links successiv je ein Ion frei auftritt (resp. sekundäre Verbindungen eingeht). Am Schluss der Elektrolyse befinden sich rechts vom Trennungsstrich 4 freie Kationen, links 4 freie Anionen, und im Ganzen sind rechts 6 Kationen und 2 Anionen, links 10 Anionen und 6 Kationen vorhanden. Bezeichnen wir also die Menge von 4 Ionen der einen Art und der andern Art als je ein Aequivalent, so ist an jeder Elektrode ein Aequivalent frei geworden. In der Lösung rechts (die etwa ausgeschiedenen Substanzen mitgerechnet), sind im Ganzen 6 Kationen, während ursprünglich 4 waren, dieser Theil enthält also $\frac{1}{2}$ Aequivalent Kation mehr als vor der Elektrolyse und zugleich $\frac{1}{2}$ Aequivalent Anion weniger (nämlich blos 2 anstatt 4). Umgekehrt enthält die Lösung links nach der Elektrolyse $\frac{1}{2}$ Aequivalent Anion mehr, $\frac{1}{2}$ Aequivalent Kation weniger als vor der Elektrolyse.



(P. 99.)

Die Annahme jedoch, dass die beiden Ionen mit gleicher Geschwindigkeit wandern, ist eine willkürliche und specielle. Im allgemeinen Falle werden sie mit verschiedener Geschwindigkeit wandern. Sie werden sich dann nicht in der Mitte der Abstände zwischen zwei Molekülen treffen, sondern in einiger Entfernung von der Mitte. Es wird z. B. das Kation doppelt so rasch wandern können, als das Anion, dann wird in derselben Zeit das Kation $\frac{2}{3}$ des Abstandes



(P. 100.)

zweier Moleküle durchlaufen haben, in welcher das Anion nur $\frac{1}{3}$ durchlaufen hat. Dieser Fall ist in Fig. 100 dargestellt. Man sieht in der obersten Reihe rechts vom mittleren Trennungsstrich 8 Moleküle, also 8 (weisse) Kationen, und 8 (schwarze) An-

tionen, links ebenso 10 Moleküle. Nun wandern die Moleküle so, dass das Kation immer $\frac{2}{3}$ des Abstandes zurücklegt, während das Anion $\frac{1}{3}$ zurücklegt. In der Mitte der Lösung sind nur ganze Moleküle vorhanden, an den Elektroden scheiden sich die Ionen successive aus, und man sieht in den einzelnen Horizontalreihen immer mehr Ionen ausgeschieden. Nehmen wir die letzte Horizontalreihe, so sind rechts 6 Kationen, links 6 Anionen ausgeschieden. Zugleich sehen wir, dass im Ganzen rechts 12 Kationen vorhanden sind und nur 6 Anionen. Es hat sich also die Zahl der Kationen links gegen den Anfang um 4 vermehrt, die der Anionen um 2 vermindert. Nehmen wir wieder die Zahl der ausgeschiedenen Ionen (hier 6) als 1 Aequivalent, so ist im Ganzen die Flüssigkeit um die Kathode in Bezug auf das Kation um $\frac{2}{3}$ Aequivalente reicher, in Bezug auf das Anion um $\frac{1}{3}$ Aequivalent ärmer, und umgekehrt ist es an der Anode. Die Zahlen der Aequivalente, um welche die Flüssigkeit in der Reihe der einen oder andern Elektrode in Bezug auf das Kation oder Anion reicher resp. ärmer ist, stehen also in demselben Verhältniss, wie die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen. Allgemein, legt das eine Ion $\frac{1}{n}$ des Weges zurück, das andre $\frac{n-1}{n}$, so wird die Seite der Flüssigkeit, an welcher das erstere auftritt, nach der Elektrolyse $\frac{1}{n}$ Aequivalent von dem ersten mehr und $\frac{n-1}{n}$ Aequivalent von dem andern weniger haben, die andere Seite wird $\frac{1}{n}$ von dem zweiten mehr und $\frac{n-1}{n}$ von dem ersten weniger haben. Die Geschwindigkeit der beiden Ionen stehen in dem Verhältniss $\frac{n-1}{n} : \frac{1}{n} = n-1$, resp. $\frac{1}{n} : \frac{n-1}{n} = \frac{1}{n-1}$.

Wenn man daher, und das ist der Gedankengang von HITTORF[1]), die Lösung um die Anode und Kathode vor der Elektrolyse und nach derselben chemisch analysirt, so findet man direkt, wenn man noch die ausgeschiedenen Mengen in Betracht zieht, die Zahl der Aequivalente, um welche das Anion oder Kation mehr oder weniger vorhanden ist, und daher die Zahl n, und daher das Verhältniss der Geschwindigkeiten der Ionen, wobei dann der Versuch zu entscheiden hat, ob diese Geschwindigkeiten gleich oder ungleich sind. Im Allgemeinen sind sie ungleich.

Diese Ueberführung der Ionen versuchte zuerst FARADAY[2]) experimentell zu bestimmen, dann DANIELL und MILLER[3]), POUILLET[4]), SMEE[5]), G. WIEDEMANN[6]), aber erst HITTORF gelangte zu exakten Messungen. Es ist dabei noch folgendes zu erwähnen.

Aus der Thatsache, dass die Lösung um die Kathode mehr von dem Kation und weniger von dem Anion enthält, folgt nicht, dass die Lösung um die Kathode concentrirter wird. Sondern, wenn das Metall sich ausscheidet, muss sie sogar verdünnter werden. Eine Lösung, die vorher z. B. im Liter 100 Moleküle $CuSO_4$, also 100 Aequivalente Kupfer und 100 Schwefelsäure gezeigt hat, hat

---

[1]) HITTORF, POGG. Ann. 89, pag. 177. 1853, 98, pag. 1. 1856, 103, pag. 1. 1858, 106, pag. 337. 1855.

[2]) FARADAY, Exp. Res. No. 525—530.

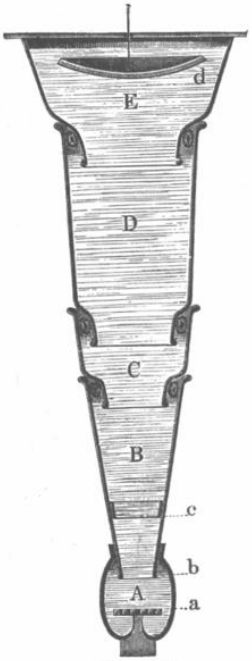
[3]) DANIELL u. MILLER, POGG. Ann. 64, pag. 18. 1845.

[4]) POUILLET, POGG. Ann. 65, pag. 474. 1845.

[5]) SMEE, POGG. Ann. 65, pag. 473. 1845.

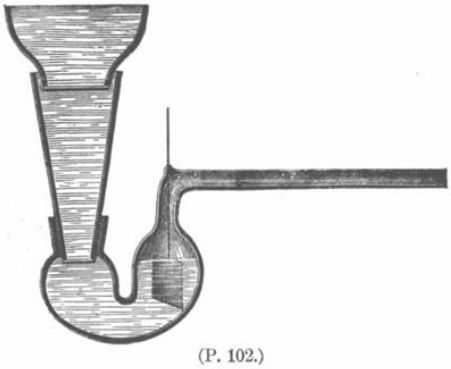
[6]) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 177. 1851.

nach der Elektrolyse (das ausgeschiedene Metall mitgerechnet) $100 + \frac{1}{n}$ Aequivalent Kupfer und $100 - \frac{n-1}{n}$ Aequivalent Säure. Da aber 1 Aequivalent Kupfer ausgeschieden wurde, so hat die Lösung nur noch $99 + \frac{1}{n}$ Aequivalent Kupfer und $100 - \frac{n-1}{n} = 99 + \frac{1}{n}$ Aequivalent SO_4, also nur noch $99 + \frac{1}{n}$ Moleküle SO_4Cu, sie ist also verdünnt, und aus dieser Verdünnung kann man direkt das n berechnen.



(P. 101.)

Ferner giebt aber die Bestimmung der Ueberführungszahlen im Allgemeinen ganz unzweideutigen Aufschluss, welches die Ionen bei irgend einer Verbindung sind, auch wenn beliebige sekundäre Processe vorhanden. Denn in jedem Falle muss in der Nähe der Kathode nach der Elektrolyse $\frac{1}{n}$ Aequivalent des Kations mehr vorhanden sein, als vorher. Ob dieser nun zum Theil ausgeschieden ist, zum Theil in der Lösung chemische Processe eingegangen ist, er muss sich immer durch die chemische Analyse nachweisen lassen, und diese zeigt also dann, welches das Kation und ebenso, welches das Anion war. Um nun die Lösungen um die beiden Elektroden rein und unverändert zu erhalten, um insbesondere alle Störungen durch Diffusion zu vermeiden, wandte Hittorf Apparate verschiedener Form an, die alle so eingerichtet waren, dass die einzelnen Theile derselben von einander getrennt werden konnten. So zeigt Fig. 101 einen von ihm gebrauchten Apparat, in welchem die Lösung um die unten befindliche Kathode *A* nach der Elektrolyse analysirt wird. Es wird nach Beendigung des elektrolytischen Processes das Gefäss *C*, das durch eine Membran unten verschlossen ist, abgehoben und die Flüssigkeit in *A* analysirt. Ebenso ist der Apparat Fig. 102 eingerichtet, bei dem nur über der einen Elektrode eine Röhre zum Auffangen etwa entstehenden Gases angebracht ist.


(P. 102.)

In welcher Weise nun Hittorf bei diesen Messungen vorging, soll an einigen Beispielen gezeigt werden.

I. Schwefelsaures Kupfer.

Versuch A. Es wurde eine Lösung angewandt, welche vor der Elektrolyse in bestimmten Volumen

2·8543 *gr* CuO

enthielt, wie durch Fällung des Kupfers durch Kali bestimmt wurde.

Es wurde ein Strom von 0·0626 Amp. 4 Stunden hindurch gesendet.

Nach dieser Zeit zeigte die Lösung um die Kathode in demselben Volumen nur

2·5897 *gr* CuO.

Daher war die Lösung verdünnt worden um

0·2646 *gr* CuO oder 0·2112 *gr* Cu.

Da zu derselben Zeit 0·2955 *gr* Cu auf der Kathode niedergeschlagen waren, so waren im Ganzen übergeführt worden

$$0{\cdot}2955 - 0{\cdot}2112 = 0{\cdot}0843 \text{ gr Cu},$$

also $\frac{843}{2955} = 28{\cdot}5\,\%$ des Aequivalents. Die Ueberführungszahl des Kupfers ist also 0·285.

Falls diese ganze Anschauung richtig ist, so muss diese Ueberführungszahl unabhängig von der Stromstärke sein. Daher wurde derselbe Versuch mit 2 anderen Stromstärken gemacht.

Versuch B. Stromstärke 0·0166 Amp.

Die Lösung um die Kathode enthielt

vor der Elektrolyse 2·8543 *gr* CuO
nach „ „ 2·535 *gr* CuO

Verdünnung um 0·3193 *gr* CuO, d. i. 0·2549 *gr* Cu.

Die Elektrolyse dauerte 18 Stunden 4 Minuten, und es wurde an der Kathode niedergeschlagen 0·3597 *gr* Cu. Die Menge des übergeführten Kupfers ist daher

$$0{\cdot}3597 - 0{\cdot}2549 = 0{\cdot}1048 \text{ gr} = \frac{1048}{3597} = 29{\cdot}1\,\% \text{ des Aequivalents.}$$

Versuch C. Stromstärke 0·1428 Amp. während 2 Stunden. Niedergeschlagene Cu-Menge 0·3372 *gr* Cu. Die Lösung enthielt um die Kathode

vor der Elektrolyse 2·8543 *gr* CuO
nach „ „ 2·5541 *gr* CuO

Verdünnung um 0·3002 *gr* CuO, d. i. 0·2396 *gr* Cu.

Ueberführung $= 0{\cdot}3372 - 0{\cdot}2396 = 0{\cdot}0976$ *gr* Cu $= \frac{976}{3372} = 28{\cdot}9\,\%$ des Aequivalents.

Diese drei Versuche zeigen, dass die Ueberführungszahl des Cu unabhängig von der Stromstärke und bei der angewendeten Concentration im Mittel = 0·288 ist.

Die nächste Frage war die, wie sich diese Zahl mit der Concentration der $CuSO_4$-Lösung ändert. Zu dem Zweck wurden in derselben Weise 6 verschiedene concentrirte Lösungen untersucht, die folgenden Resultate gaben:

No.	Spec. Gewicht	Gehalt der Lösung	Ueberführungszahl des Kupfers	
I	1·1521	1 *gr* SO_4 auf 6·35 *gr* H_2O	0·276	
II	1·1036	„ „ „ 9·56 „ „	0·288	
III	1·0553	„ „ „ 18·08 „ „	0·325	
IV	1·0254	„ „ „ 39·67 „ „	0·355	0·356 im Mittel.
V	1·0135	„ „ „ 76·88 „ „	0·349	
VI	1·0071	„ „ „ 148·3 „ „	0·362	

II. Salpetersaures Silber, NO_3Ag.

Stromstärke 0·2085 Amp.

Die Lösung um die Kathode lieferte (durch Fällung mit Salzsäure)

vor der Elektrolyse 17·4624 *gr* AgCl
nach „ „ 16·6796 „ „

Sie verlor 0·7828 *gr* AgCl, d. i. 0·5893 *gr* Ag.

Abgeschieden wurde an der Kathode 1·2591 *gr* Ag.

Also Ueberführung $= 1{\cdot}2591 - 0{\cdot}5893 = 066099$ *gr* $= \frac{6698}{12591} = 0{\cdot}532.$

Ebenso gaben neun verschieden concentrirte Lösungen folgende Resultate:

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des Silbers
I	1·3079	1 *gr* $AgNO_3$ auf 2·40 *gr* H_2O	0·532
II	1·2788	„ „ „ 2·73 „ „	0·522
III	1·1534	„ „ „ 5·18 „ „	0·505
IV	1·0774	„ „ „ 10·38 „ „	0·49
V	1·0558	„ „ „ 14·5 „ „	0·475
VI	1·0343	„ „ „ 23·63 „ „	0·473
VII	1·0166	„ „ „ 49·44 „ „	0·474
VIII	1·0076	„ „ „ 104·6 „ „	0·474
IX	1·0044	„ „ „ 247·3 „ „	0·476

0·4744 im Mittel

III. Schwefelsaures Silber, SO_4Ag_2, gab als Ueberführungszahl des Silbers 0·4457.

IV. Essigsaures Silber, $C_2O_3H_3Ag$, gab als Ueberführungszahl des Silbers 0·6266.

Während Hittorf in der ersten Arbeit die Lösung um die Kathode analysirt hatte, änderte er in der zweiten Arbeit den Apparat so ab, dass er die Lösung um die Anode zur Bestimmung der Ueberführung benützte. Dass dabei die Resultate mit den früheren identisch wurden, zeigte er zunächst an derselben Lösung von schwefelsaurem Kupfer, die er schon in den ersten Versuchen benützt hatte.

In 33·3609 *gr* Lösung waren 1·4942 *gr* CuO.

Die angewandte Stromstärke war 0·1794 Amp.

Die Lösung um die Kupferanode enthielt nach der Elektrolyse in

32·7899 *gr* Lösung 1·7003 *gr* CuO,

also auf 29·3674 *gr* Wasser 3·4135 *gr* SO_4Cu und 1·3577 *gr* Cu. Von der Anode lösten sich während der Elektrolyse 0·2294 *gr* Cu. Zieht man diese ab, so enthielten also

29·3674 *gr* Wasser vor der Elektrolyse 1·1933 *gr* Cu,
29·3674 „ „ nach „ „ 1·1283 „ „

Also wurde 0·065 *gr* Cu $= \frac{650}{2294}$ Aequivalent Cu zur Kathode geführt. Die Ueberführungszahl beträgt danach 0·284, in Uebereinstimmung mit dem früheren.

V. Chlorkalium, KCl.

No.	Spec. Gew.	Gehalt der Lösung	Ueberführung des Cl
Ia	1·1155	auf 1 *gr* KCl kamen 4·845 *gr* H_2O	0·516
I	1·1034	„ „ „ „ 6·610 „ „	0·516
IIa	1·0342	„ „ „ „ 18·41 „ „	0·514
II	1·0162	„ „ „ „ 39·42 „ „	0·512
III	1·0025	„ „ „ „ 253·7 „ „	0·509
IIIa	1·0014	„ „ „ „ 449·1 „ „	0·503

Eine andere Reihe von Versuchen[1]) gab als Mittel für die Ueberführung des Chlors 0·5087.

V. Bromkalium, KBr.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des Br
I	1·2609	auf 1 *gr* BrK kamen 2·359 *gr* H_2O	0·511
Ia	1·2610	„ „ „ „ 2·362 „ „	0·546
II	1·0063	„ „ „ „ 116·5 „ „	0·493

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 103, pag. 35. 1858.

Das Brom wurde als Bromsilber bestimmt.

Die Unregelmässigkeit dieser Zahlen schreibt HITTORF einer Zersetzung des BrK in der Lösung durch den absorbirten Sauerstoff zu.

VI. Jodkalium, KJ.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des J
I	1·2414	auf 1 *gr* JK kamen 2·7227 *gr* H_2O	0·512
II	1·1719	„ „ „ „ 4·014 „ „	0·511
III	1·1081	„ „ „ „ 8·464 „ „	0·511
IV	1·0043	„ „ „ „ 170·3 „ „	0·492

Das Jod wurde als Jodsilber bestimmt.

VII. Schwefelsaures Kali, SO_4K_2.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}(SO_3+O)$
I	1·0649	auf 1 *gr* SO_4K_2 kamen 11·952 *gr* H_2O	0·500
II	1·002	„ „ „ „ 412·8 „ „	0·498

Der Gehalt an SO_4 wurde als SO_4Ba bestimmt.

VIII. Salpetersaures Kali, KNO_3.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des NO_3
I	1·129	auf 1 *gr* NO_3K kamen 4·6216 *gr* H_2O	0·479
Ia	1·099	„ „ „ „ 5·802 „ „	0·451
III	1·062	„ „ „ „ 9·6255 „ „	0·487
IV	1·0201	„ „ „ „ 31·523 „ „	0·494
V	1·0068	„ „ „ „ 94·09 „ „	0·497

IX. Essigsaures Kali, $C_2O_3H_3K$.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des $C_2O_2H_3+O$
I	1·2396	auf 1 *gr* $C_2O_2H_3K$ kamen 1·3406 *gr* H_2O	0·325
II	1·2380	„ „ „ „ 14·3768 „ „	0·343
III	1·0051	„ „ „ „ 93·577 „ „	0·324

X. Chlorammonium, NH_4Cl.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des Cl
I	1·0483	auf 1 *gr* $ClNH_4$ kamen 5·275 *gr* H_2O	0·517
II	1·0241	„ „ „ „ 12·181 „ „	0·514
III	1·0113	„ „ „ „ 28·04 „ „	0·514
IV	1·0019	„ „ „ „ 175·28 „ „	0·508

In der vierten Abhandlung geht HITTORF zu complicirteren Verbindungen von denen von vornherein nicht einmal sicher ist, welches ihre Ionen sind und bestimmt durch die Analyse mit Sicherheit sowohl die Ionen, wie die Ueberführungszahlen für sie.

XI. Neutrales oxalsaures Kali, $C_2O_4K_2$, zerfällt in

$$(C_2O_3 + O) \text{ und } K_2$$

und giebt die Ueberführungszahlen für

$$K = 0{\cdot}559 \qquad \tfrac{1}{2}(C_2O_3 + O) = 0{\cdot}441.$$

XII. Neutrales chromsaures Kali, CrO_4K_2, zerfällt in

$$(CrO_3 + O) \text{ und } K_2$$

und giebt die Ueberführungszahlen für

$$K = 0{\cdot}488 \qquad \tfrac{1}{2}(CrO_3 + O) = 0{\cdot}512.$$

XIII. Saures chromsaures Kali (Kaliumdichromat), $Cr_2O_7K_2$, zerfällt in

$(2CrO_3 + O)$ und K_2

und giebt die Ueberführungszahlen für

$K = 0{\cdot}498$ $\quad \frac{1}{2}(CrO_3 + O) = 0{\cdot}502.$

XIV. Ueberchlorsaures Kali, ClO_4K, giebt

$(ClO_3 + O)$ und K

und als Ueberführungszahlen für

$K = 0{\cdot}537$ $\quad (ClO_3 + O) = 0{\cdot}463.$

XV. Chlorsaures Kali, ClO_3K, zerfällt in

$(ClO_2 + O)$ und K

und giebt die Ueberführungszahlen in zwei Lösungen:

No.	Gehalt	Ueberführung des K	Ueberführung des $ClO_2 + O$
I	auf 1 *gr* ClO_3K kamen 26·605 *gr* H_2O	0·555	0·445
II	„ „ „ „ 114·967 „ „	0·538	0·462

XVI. Cyankalium, KCN, giebt als Ionen

K und CN

und in 2 Lösungen die Ueberführungszahlen.

No.	Gehalt	Ueberführung des K	Ueberführung des CN
I	auf 1 *gr* KCN kamen 7·657 *gr* H_2O	0·543	0·457
II	„ „ „ „ 104·75 „ „	0·53	0·47

XVII. Chlornatrium. Es wurden 6 Lösungen untersucht.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* ClNa kamen 3·472 *gr* H_2O	0·352	0·648
II	„ „ „ „ 5·541 „ „	0·3525	0·6475
III	„ „ „ „ 20·706 „ „	0·366	0·634
IV	„ „ „ „ 104·76 „ „	0·372	0·628
V	„ „ „ „ 308·78 „ „	0·378	0·622
VI	„ „ „ „ 320·37 „ „	0·3825	0·6175

XVIII. Jodnatrium gab die Ueberführungszahlen

$Na = 0{\cdot}374$ $\quad J = 0{\cdot}626.$

XIX. Schwefelsaures Natron, SO_4Na_2.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des $\frac{1}{2}(SO_3 + O)$
I	auf 1 *gr* SO_4Na_2 kamen 11·769 *gr* H_2O	0·359	0·641
II	„ „ „ „ 50·65 „ „	0·366	0·634

XX. Salpetersaures Natron.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des $NO_2 + O$
I	auf 1 *gr* NO_3Na kamen 2·0664 *gr* H_2O	0·412	0·588
II	„ „ „ „ 2·994 „ „	0·400	0·600
III	„ „ „ „ 34·756 „ „	0·386	0·614
IV	„ „ „ „ 57·165 „ „	0·387	0·613
V	„ „ „ „ 93·652 „ „	0·385	0·615
VI	„ „ „ „ 128·71 „ „	0·387	0·613

XXI. Essigsaures Natron, $C_2O_2H_3Na$.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des C_2OH_3+O
I	auf 1 *gr* $C_2O_2H_3K$ kamen 2·8077 *gr* H_2O	0·585	0·415
II	„ „ „ „ 7·1777 „ „	0·579	0·421
III	„ „ „ „ 41·333 „ „	0·576	0·424
IV	„ „ „ „ 84·606 „ „	0·557	0·443

XXII. Chlorbarium, $BaCl_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ba	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* $BaCl_2$ kamen 3·629 *gr* H_2O	0·336	0·644
II	„ „ „ „ 3·777 „ „	0·341	0·659
III	„ „ „ „ 3·246 „ „	0·338	0·662
IV	„ „ „ „ 8·388 „ „	0·358	0·642
V	„ „ „ „ 29·6 „ „	0·384	0·616
VI	„ „ „ „ 126·55 „ „	0·386	0·614

XXIII. Salpetersaurer Baryt, $Ba(NO_3)_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ba	Ueberführung des NO_2+O
I	auf 1 *gr* $Ba(NO_3)_2$ kamen 16·321 *gr* H_2O	0·359	0·641
II	„ „ „ „ 56·48 „ „	0·380	0·620
III	„ „ „ „ 133·62 „ „	0·398	0·602

XXIV. Chlorcalcium, $CaCl_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ca	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* $CaCl_2$ kamen 1·6974 *gr* H_2O	0·220	0·780
II	„ „ „ „ 2·0683 „ „	0·229	0·771
III	„ „ „ „ 2·3608 „ „	0·235	0·765
IV	„ „ „ „ 2·739 „ „	0·251	0·749
V	„ „ „ „ 3·9494 „ „	0·273	0·727
VI	„ „ „ „ 20·918 „ „	0·317	0·683
VII	„ „ „ „ 138·26 „ „	0·327	0·673
VIII	„ „ „ „ 229·2 „ „	0·317	0·683

XXV. Jodcalcium, CaJ_2.

Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ca	Ueberführung des J
0·268	0·132

XXVI. Salpetersaurer Kalk, $Ca(NO_3)_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ca	Ueberführung des NO_2+O
I	auf 1 *gr* $Ca(NO_3)_2$ kamen 1·4194 *gr* H_2O	0·282	0·718
II	„ „ „ „ 3·9621 „ „	0·348	0·652
III	„ „ „ „ 111·613 „ „	0·387	0·613

XXVII. Jodmagnesium, MgJ_2.

Ueberführung des $\frac{1}{2}$Mg	Ueberführung des J
0·223	0·777

XXVIII. Chlormagnesium, $MgCl_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}Mg$	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* $MgCl_2$ kamen 2·4826 *gr* H_2O	0·194	0·806
II	„ „ „ „ 3·6442 „ „	0·221	0·779
III	„ „ „ „ 3·8764 „ „	0·222	0·778
IV	„ „ „ „ 22·1899 „ „	0·294	0·706
V	„ „ „ „ 128·3 „ „	0·323	0·677
VI	„ „ „ „ 241·314 „ „	0·322	0·678

XXIX. Schwefelsaure Magnesia, $MgSO_4$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}Mg$	Ueberführung des $\frac{1}{2}(SO_4 + O)$
I	auf 1 *gr* $MgSO_4$ kamen 5·2796 *gr* H_2O	0·238	0·762
II	„ „ „ „ 209·58 „ „	0·344	0·656

XXX. Manganchlorür, $MnCl_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}M$	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* $MnCl_2$ kamen 3·3061 *gr* H_2O	0·242	0·758
II	„ „ „ „ 190·41 „ „	0·318	0·682

XXXI. Schwefelsaures Zink, SO_4Zn.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}Zn$	Ueberführung des $\frac{1}{2}(SO_3 + O)$
I	auf 1 *gr* $ZnSO_4$ kamen 2·5244 *gr* H_2O	0·222	0·778
II	„ „ „ „ 4·0518 „ „	0·240	0·760
III	„ „ „ „ 267·16 „ „	0·364	0·636

XXXII. Eisenchlorid, $FeCl_3$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{3}Fe$	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* $FeCl_3$ kamen 2·076 *gr* H_2O	0·254	0·746
II	„ „ „ „ 25·25 „ „	0·400	0·600

XXXIII. Aluminiumchlorid, $AlCl_3$.

Die Ionen sind $\frac{1}{3}Al$ und Cl und geben als Ueberführungszahlen für

$$\frac{1}{3}Al = 0{\cdot}286 \qquad Cl = 0{\cdot}714.$$

XXXIV. Chloruranyl, UO_2Cl_2.

In diesem Salz spielt die Substanz UO_2, das sogenannte Uranyl, die Rolle des Metalls. Es ist dies das erste Beispiel dafür, dass an die Kathode nicht ein Metall (incl. Wasserstoff), sondern ein Oxyd geht, welches aber allerdings ausgesprochen basischen Charakter hat und auch rein chemisch als Basis Verbindungen eingeht. Die Ueberführungszahlen waren für

$$\frac{1}{2}(UO_2) = 0{\cdot}132 \qquad Cl = 0{\cdot}868.$$

XXXV. Salzsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3HCl$, hat die Ionen $(C_{17}H_{19}NO_3 + H)$ und Cl. An der Kathode erscheint also Wasserstoff und das Alkaloid, an der Anode Chlor. Die Ueberführungszahlen waren

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H = 0{\cdot}185 \qquad Cl = 0{\cdot}815.$$

XXXVI. Salzsaures Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2ClH$, zerfällt ebenso in das Kation $(C_{21}H_{22}N_2O_2 + H)$ und das Anion Cl und giebt die Ueberführungszahlen

$$(C_{21}H_{22}N_2O_2 + H) = 0{\cdot}139 \qquad Cl = 0{\cdot}861.$$

XXXVII. Chlorwasserstoffsäure, ClH.

No.	Gehalt	Ueberführung H	Ueberführung Cl
I	auf 1 *gr* ClH kamen 2·9083 *gr* H_2O	0·681	0·319
II	„ „ „ „ 9·863 „ „	0·807	0·193
III	„ „ „ „ 36·222 „ „	0·832	0·168
IV	„ „ „ „ 82·261 „ „	0·839	0·161
V	„ „ „ „ 140·99 „ „	0·829	0·171
VI	„ „ „ „ 321·343 „ „	0·782	0·216
VII	„ „ „ „ 2125·91 „ „	0·790	0·210

XXXVIII. Zinnchlorid, $SnCl_4$. Das Resultat der Analyse zeigt, dass das Zinnchlorid durch das Wasser zu SnO_2 und $4HCl$ zersetzt wird und dass nur der Chlorwasserstoff elektrolysirt wird.

XXXIX. Bromwasserstoff, BrH.

Die Ueberführungszahlen ergaben sich für

$$Br = 0{\cdot}178 \qquad H = 0{\cdot}822.$$

XL. Jodwasserstoff.

No.	Gehalt	Ueberführung des H	Ueberführung des J
I	auf 1 *gr* JH kamen 4·824 *gr* H_2O	0·799	0·201
II	„ „ „ „ 117·51 „ „	0·742	0·258

XLI. Schwefelsäure, $SO_4H_2 = (SO_3 + O) + H_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des H	Ueberführung des $\frac{1}{2}(SO_3 + O)$
I	auf 1 *gr* SO_4H_2 kamen 0·5574 *gr* H_2O	0·600	0·400
II	„ „ „ „ 1·4383 „ „	0·712	0·288
III	„ „ „ „ 5·415 „ „	0·826	0·174
IV	„ „ „ „ 23·358 „ „	0·823	0·177
V	„ „ „ „ 97·96 „ „	0·788	0·212
VI	„ „ „ „ 161·4 „ „	0·794	0·206

XLII. Jodsäure, JO_3H, zerfällt in $JO_2 + O$ und H und giebt die Ueberführungszahlen für

$$H = 0{\cdot}898 \qquad JO_2 + O = 0{\cdot}102.$$

XLIII. Pyrophosphorsaures Natron, $P_2O_7Na_4$, zerfällt in Na_4 und $(P_2O_5 + 2O)$ und giebt als Ueberführungszahlen für

$$Na = 0{\cdot}355 \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{P_2O_5}{2} + O\right) = 0{\cdot}645.$$

XLIV. Basisch phosphorsaures Natron, PO_4K_3, giebt als Ionen Na und $\frac{1}{2}\left(\frac{P_2O_5}{3} + O\right)$.

XLV. Metaphosphorsaures Natron, PO_3Na, zerfällt in Na und $\frac{1}{2}(P_2O_5 + O)$, und giebt als Ueberführungszahlen für

$$Na = 0{\cdot}427 \qquad \tfrac{1}{2}(P_2O_5 + O) = 0{\cdot}573.$$

Die weiteren Untersuchungen von HITTORF erstreckten sich zunächst auf Doppelsalze, deren elektrolytisches Verhalten gar nicht bekannt war[1]).

[1]) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 513. 1859.

XLVI. Kaliumeisencyanür, $Fe(CN)_6K_4$. Die Ionen waren K und $[\frac{1}{4}Fe(CN)_2 + CN]$. Die Ueberführungszahlen waren für

$$K = 0{\cdot}518 \qquad \frac{FeCN_2}{4} + CN = 0{\cdot}482.$$

XLVII. Cyansilberkalium, $AgCNKCN$. Die Ionen sind K und $(AgCN + CN)$ und haben die Ueberführungszahlen

$$K = 0{\cdot}594 \qquad (AgCN + CN) = 0{\cdot}406.$$

XLVIII. Natriumplatinchlorid, $PtCl_2 2NaCl$. Die Ionen sind Na und $\left(\frac{PtCl_2}{2} + Cl\right)$.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des $PtCl_2 + Cl$
I	auf 1 *gr* $PtCl_2 2NaCl$ kamen 1·8753 *gr* H_2O	0·438	0·562
II	„ „ „ „ 13·106 „ „	0·481	0·519

IL. Kaliumgoldchlorid, $AuCl_3KCl$. Die angewendeten Lösungen, welche 6·078 resp. 35·9 *gr* H_2O auf 1 *gr* $AuCl_3KCl$ enthielten, enthielten vermuthlich das Kaliumgoldchlorid nicht mehr, sondern ein Zersetzungsprodukt desselben. Bei concentrirten Lösungen vermuthet Hittorf nach allen Analogien als Ionen K und $(AuCl_3 + Cl)$.

L. Auch die drei untersuchten Quecksilberdoppelsalze:

Einfach Quecksilberchlorid-Chlorkalium, $HgCl_2KCl$,
Zweifach Quecksilberchlorid-Chlorkalium, $2HgCl_2 \cdot KCl$,
Vierfach Quecksilberchlorid-Chlorkalium, $4HgCl_2 \cdot KCl$,

waren in der Lösung zersetzt. Ihre Ionen sind nach Analogie

K und $HgCl_2 + Cl$,
K und $2HgCl_2 + Cl$,
K und $4HgCl_2 + Cl$.

LI. Jodcadmium-Jodkalium, J_2CdJK. Dieses Salz zersetzt sich zwar auch, liess sich aber in concentrirter Lösung untersuchen. Seine Ionen sind K und $(JCd + J)$, obwohl frei zu beobachten sind Cd und J, die aber nur durch sekundäre Processe entstehen. Die Ueberführungszahlen sind für eine Lösung, welche auf 1 *gr* des Salzes 0·3266 *gr* H_2O enthielt,

$$K = 0{\cdot}57 \qquad J_2Cd + J = 0{\cdot}43.$$

In verdünnten Lösungen treten offenbar Zersetzungen ein.

LII. SchwefelsauresAethyl-SchwefelsauresKali, $SO_4(C_2H_5)_2SO_4K_2$. Die Ionen dieses Salzes sind K und $\frac{1}{2}[SO_4(C_2H_5)_2 + SO_3 + O]$, und deren Ueberführungszahlen sind

$$K = 0{\cdot}698 \qquad \tfrac{1}{2}[SO_4(C_2H_5)_2 + SO_3 + O] = 0{\cdot}302.$$

LIII. Auch die phosphorsauren Salze der Orthophosphorsäure verhalten sich wie Doppelsalze.

Neutrales phosphorsaures Natron, $2(PO_4HNa_2)$ giebt als Ionen Na und $\frac{1}{4}(P_2O_5 + H_2O + 2O)$.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des $\frac{1}{2}\left(\frac{P_2O_5}{2} + \frac{H_2O}{2} + O\right)$
I	auf 1 *gr* PO_4HNa_2 kamen 30·98 *gr* H_2O	0·475	0·525
II	„ „ „ „ 19·8 „ „	0·483	0·517

LIV. Saures phosphorsaures Kali, PO_4H_2K, zerfällt in K und $\frac{1}{2}(P_2O_5 + 2H_2O + O)$ und giebt

No.	Gehalt	Ueberführung des K	Ueberführung des $\frac{1}{2}(P_2O_5 + 2H_2O + O)$
I	auf 1 *gr* PO_4H_2K kamen 7·59 *gr* H_2O	0·723	0·277
II	„ „ „ „ 10·306 „ „	0·734	0·266

LV. Saures phosphorsaures Natron, PO_4H_2Na, gab entsprechend die Ueberführungszahlen für

$$Na = 0{\cdot}617 \qquad \tfrac{1}{2}(P_2O_5 + H_2O + O) = 0{\cdot}383.$$

LVI. Sehr auffallende Resultate erhielt HITTORF bei den Cadmiumsalzen und einigen Zinksalzen. Das direkte Resultat der Analyse zeigte zum Beispiel für Jodcadmium in concentrirten Lösungen, dass das Cadmium nicht zur Kathode hingeführt sei, sondern scheinbar von der Kathode fortgeführt sei, so dass sich für die Ueberführung desselben negative Werthe ergaben. Es ist jedoch nach allen übrigen Erfahrungen nicht anzunehmen, dass thatsächlich beide Ionen nach der Anode wandern. Vielmehr nimmt HITTORF zur Erklärung an, und es ist diese Erklärung höchst plausibel, dass in diesen Cadmiumsalzen, wie Jodcadmium, mehrere Atome zu einem Complex zusammentreten und dass die Zerlegung in derselben Weise vor sich gehe wie bei dem Doppelsalz-Jodcadmium-Jodkalium. Man hat also nicht als Salz CdJ_2 und als dessen Ionen J und $\frac{Cd}{2}$ anzunehmen, sondern das Salz in der Lösung ist $2CdJ_2$ und dessen Ionen sind $\frac{1}{2}Cd$ und $\frac{1}{2}(CdJ_2 + J_2)$. Ein Theil des Cadmiums geht also zur Anode, ein Theil zur Kathode, und wenn ihre Wanderungsgeschwindigkeiten verschieden sind, die des Anions grösser ist, so kann es so aussehen, als ob das Cadmium auch zur Anode geführt wird.

Die direkten Beobachtungswerthe sind folgende:

Jodcadmium in Wasser gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}Cd$	Ueberführung des J
I	auf 1 *gr* CdJ_2 kamen 1·8313 *gr* H_2O	— 0·258	1·258
II	„ „ „ „ 3·04 „ „	— 0·192	1·192
III	„ „ „ „ 4·277 „ „	— 0·148	1·14
IV	„ „ „ „ 18·12 „ „	0·069	0·931
V	„ „ „ „ 69·60 „ „	0·358	0·642
VI	„ „ „ „ 166·74 „ „	0·387	0·613

Jodcadmium in Alkohol gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}Cd$	Ueberführung des J
I	auf 1 *gr* CdJ_2 kamen 1·187 *gr* Alkohol	— 1·102	2·102
II	„ „ „ „ 1·394 „ „	— 1·001	2·001
III	„ „ „ „ 1·695 „ „	— 0·909	1·909
IV	„ „ „ „ 2·190 „ „	— 0·848	1·848
V	„ „ „ „ 2·466 „ „	— 0·823	1·823
VI	„ „ „ „ 8·375 „ „	— 0·552	1·552
VII	„ „ „ „ 37·229 „ „	— 0·318	1·318

Jodcadmium in Amylalkohol gelöst:

Auf 1 *gr* CdJ_2 kamen 3·179 *gr* Amylalkohol $\frac{1}{2}Cd = -1{\cdot}3$, $J = 2{\cdot}3$.

LVII. Chlorcadmium.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Cd	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* $CdCl_2$ kamen 1·2724 *gr* H_2O	— 0·015	1·015
II	„ „ „ „ 1·2692 „ „	— 0·016	1·016
III	„ „ „ „ 1·2848 „ „	— 0·014	1·014
IV	„ „ „ „ 1·9832 „ „	0·127	0·873
V	„ „ „ „ 2·7588 „ „	0·221	0·779
VI	„ „ „ „ 3·3553 „ „	0·228	0·772
VII	„ „ „ „ 5·7611 „ „	0·256	0·744
VIII	„ „ „ „ 98·708 „ „	0·275	0·725
IX	„ „ „ „ 191·82 „ „	0·292	0·708

LVIII. Jodzink in Wasser gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	Ueberführung des J
I	auf 1 *gr* ZnJ_2 kamen 0·6643 *gr* H_2O	— 0·157	1·157
II	„ „ „ „ 2·457 „ „	— 0·273	0·727
III	„ „ „ „ 112·886 „ „	— 0·325	0·675

Jodzink in Alkohol gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	Ueberführung des J
I	auf 1 *gr* ZnJ_2 kamen 0·5197 *gr* Alkohol	— 1·161	2·161
II	„ „ „ „ 0·7072 „ „	— 1·008	2·008
III	„ „ „ „ 1·3535 „ „	— 0·711	1·711
III a	„ „ „ „ 1·5341 „ „	— 0·705	1·705
IV	„ „ „ „ 4·9334 „ „	— 0·254	1·254
V	„ „ „ „ 16·144 „ „	— 0·253	0·747

ILX. Chlorzink in Wasser gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* $ZnCl_2$ kamen 2·7736 *gr* H_2O	— 0·08	1·08
II	„ „ „ „ 332·87 „ „	— 0·300	0·700

Chlorzink in Alkohol gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* $ZnCl_2$ kamen 1·7355 *gr* Alkohol	— 0·998	1·998
II	„ „ „ „ 6·788 „ „	— 0·538	1·538

Aus diesen wichtigen Untersuchungen konnte Hittorf zunächst allgemein angeben, welche Substanzen nicht elektrolytisch leiten und welche elektrolytisch leiten, und konnte für die letzteren allgemein aussprechen, welches die wirklichen Ionen irgend einer Substanz sind. Es ergiebt sich zuerst, dass fast alle chemischen Elemente unter Umständen zur Kathode gehen können. Nicht blos die Metalle, sondern auch Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod bewegen sich in den complicirten Stoffen sehr häufig in Verbindung mit anderen Elementen zur Kathode.

Ebenso werden alle Elemente zur Anode wandern können. Für einige schwere Metalle ist dies bei den Doppelsalzen nachgewiesen und es ist nach

HITTORF nicht ausgeschlossen, dass es auch Verbindungen giebt, in denen das Kalium selbst zur Anode wandert[1]).

Eine Durchmusterung aller Substanzen, welche elektrolytisch leiten und derjenigen, welche, obwohl zusammengesetzt, isoliren, führte HITTORF zu folgenden Sätzen, welchen zugleich die elektrolytischen Leiter charakterisirten und ihre Ionen feststellten.

1) Alle zusammengesetzten Körper, welche als elektrolytische Leiter auftreten, tauschen stets ihre Ionen gegenseitig aus, wenn sie im flüssigen Zustande einander berühren.

2) Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektricität diesen Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich constituirte Körper zeigen.

3) Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandtheilen eines Elektrolyten statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft. Derselbe vermittelt die Fortpflanzung der Molekularbewegung, welche wir elektrischen Strom nennen.

HITTORF sprach auf Grund dieser Forschungen den Satz aus, dass Elektrolyte Salze im Sinne der neuen chemischen Anschauungen sind und vertheidigte diesen Satz später gegen BLEEKRODE[2]).

Als Kennzeichen der Ionen eines Elektrolyten gilt also, dass diejenigen Bestandtheile desselben die Ionen sind, welche sich, bei rein chemischem Umsatz mit irgend einem anderen Körper, gegen diesen umtauschen.

Die tiefere Einsicht in diesen Zusammenhang ist durch die Arbeiten von CLAUSIUS, KOHLRAUSCH, ARRHENIUS gegeben, von denen weiter unten die Rede sein wird.

In ähnlicher Weise wie von HITTORF wurden von G. WIEDEMANN[3]), WEISKE[4]), BOURGOIN[5]), KIRMIS[6]), KUSCHEL[7]) eine Reihe weiterer Elektrolyte auf ihre Ueberführungsverhältnisse untersucht.

KUSCHEL fand für einige Lithiumsalze und für einige kohlensaure Salze folgende Zahlen:

Chlorlithium.

No.	Gehalt	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* ClLi kamen 2·928 *gr* H_2O	0·773
II	„ „ „ „ 6·852 „ „	0.753
III	„ „ „ „ 12·723 „ „	0·738
IV	„ „ „ „ 28·622 „ „	0·739
V	„ „ „ „ 99·257 „ „	0·718
VI	„ „ „ „ 199·345 „ „	0·699
VII	„ „ „ „ 227·326 „ „	0·699
VIII	„ „ „ „ 502·644 „ „	0·674
IX	„ „ „ „ 587·754 „ „	0·674

[1]) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 561. 1859.

[2]) BLEEKRODE, WIED. Ann. 3, pag. 161. 1878; HITTORF, WIED. Ann. 4, pag. 374. 1878. Einwände gegen diesen Satz s. WIEDEMAMN, Elektricität, Bd. II, pag. 926 ff.

[3]) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 177. 1856; 104, pag. 162. 1858.

[4]) WEISKE, POGG. Ann. 103, pag. 466. 1858.

[5]) BOURGOIN, Ann. chim. phys. (4) 15, pag. 18. 1868.

[6]) KIRMIS, WIED. Ann. 4, pag. 503. 1878.

[7]) KUSCHEL, WIED. Ann. 13, pag. 289. 1881.

Jodlithium.

No.	Gehalt	Ueberführung des J
I	auf 1 *gr* JLi kamen 2·1217 *gr* H_2O	0·719
II	„ „ „ „ 5·0121 „ „	0·712
III	„ „ „ „ 10·858 „ „	0·718
IV	„ „ „ „ 11·045 „ „	0·718
V	„ „ „ „ 22·448 „ „	0·706
VI	„ „ „ „ 100·302 „ „	0·690
VII	„ „ „ „ 198·21 „ „	0·702
VIII	„ „ „ „ 506·38 „ „	0·682

Kohlensaures Kali, K_2CO_3.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}K_2CO_3$	Ueberführung des K
I	auf *gr* K_2CO_3 kamen 1·5373 *gr* H_2O	0·341	0·659
II	„ „ „ „ 4·0961 „ „	0·404	0·596
III	„ „ „ „ 8·9602 „ „	0·416	0·584
IV	„ „ „ „ 19·0302 „ „	0·437	0·563
V	„ „ „ „ 33·0161 „ „	0·434	0·566
VI	„ „ „ „ 97·1870 „ „	0·377	0·623
VII	„ „ „ „ 198·568 „ „	0·372	0·628
VIII	„ „ „ „ 502·750 „ „	0·302	0·698

Kohlensaures Natron, Na_2CO_3.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}K_2CO_3$	Ueberführung des Na
I	auf 1 *gr* Na_2CO_3 kamen 6·5406 *gr* H_2O	0·530	0·470
II	„ „ „ „ 19·0948 „ „	0·548	0·452
III	„ „ „ „ 99·363 „ „	0·519	0·481
IV	„ „ „ „ 201·352 „ „	0·474	0·525

Kohlensaures Lithion, Li_2CO_3.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}K_2CO_3$	Ueberführung des Li
I	auf 1 *gr* Li_2CO_3 kamen 119·342 *gr* H_2O	0·583	0·418
II	„ „ „ „ 200·418 „ „	0·593	0·407

Schwefelsaures Lithion, Li_2SO_4.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}SO_4$	Ueberführung des Li
I	auf 1 *gr* Li_2SO_4 kamen 114·012 *gr* H_2O	0·649	0·351
II	„ „ „ „ 200·832 „ „	0·595	0·405

Aetzkali, KOH.

No.	Gehalt	Ueberführung des K	Ueberführung des OH
I	auf 1 *gr* KOH kamen 21·9860 *gr* H_2O	0·261	0·739
II	„ „ „ „ 93·500 „ „	0·270	0·730
III	„ „ „ „ 171·926 „ „	0·258	0·742

Aetznatron, NaOH.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des OH
I	auf 1 *gr* NaOH kamen 23·0250 *gr* H_2O	0·173	0·827
II	„ „ „ „ 113·108 „ „	0·200	0·800
III	„ „ „ „ 230·197 „ „	0·157	0·843

Aetzlithion, LiOH.

No.	Gehalt	Ueberführung des Li	Ueberführung des OH
I	auf 1 *gr* LiOH kamen 27·892 *gr* H_2O	0·110	0·890
II	„ „ „ „ 103·436 „ „	0·137	0·863
III	„ „ „ „ 206·423 „ „	0·152	0·848

Für einige alkoholische Lösungen hat LENZ die Ueberführungszahlen bestimmt[1]). In interessanter Weise hat O. LODGE die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen direkt zu bestimmen gesucht[2]). Er füllte zwei Gefässe, das eine mit SO_4Na_2, das andere mit $BaCl_2$ und verband sie durch eine horizontale umgebogene Röhre in passender Weise. Wo die Ionen SO_4 und Ba sich begegnen, muss sich eine Scheibe von SO_4Ba bilden, welche unlöslich ist und aus der Beobachtung dieser Stelle lässt sich die Geschwindigkeit der Ionen berechnen. Die Scheibe bildete sich 3·2 Mal weiter vom $BaCl_2$ als vom Na_2SO_4. Es berechnet sich daraus die Geschwindigkeit des $\frac{1}{2}$Ba gegen die von $\frac{1}{2}SO_4$ zu 3·5. In anderen Versuchen befand sich in dem verbindenden Rohr Essigsäure mit Silbersulfat. Es bildete sich dann SO_4Ba und AgCl. Die Geschwindigkeiten ergaben sich für

$$\begin{matrix} \text{Ba} & 0{\cdot}00012 \\ \text{Sr} & 0{\cdot}00015 \end{matrix} \quad \frac{cm}{sec}$$

$$\left.\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{matrix}\right\} \; 0{\cdot}00024 \quad \frac{cm}{sec}$$

bei einer elektromotorischen Intensität $\frac{1 \text{ Volt.}}{1\ cm}$.

Ebenso wurde die Wanderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff durch Färbung von natronhaltigem Phenolphtaleïn bestimmt u. s. w. Es ergab sich für

$$\text{H } 0{\cdot}0024 \text{ bis } 0{\cdot}0029 \; \frac{cm}{sec}.$$

C. L. WEBER[3]) versuchte die Geschwindigkeit der Ionen dadurch zu messen, dass er den Grenzwerth der Stromdichte aufsuchte, bei welchem statt der normalen Elektrolyse einer Salzlösung andere Vorgänge eintreten, wenn z. B. bei einer $CuSO_4$-Lösung das allmählich gebildete H_2SO_4 auch zersetzt wird. Die Grenze beruht darauf, dass das eine Ion z. B. SO_4 so rasch wandert, dass es bei erheblicher Stromdichte nicht mehr genügend Cu vorfindet, um wieder SO_4Cu zu bilden und daher das Wasser zersetzt. Aus der Grenzdichte lässt sich dann die Wanderungsgeschwindigkeit absolut finden. Indess stellt sich der Grenzwerth nicht scharf ein, so dass die Methode auch keine genauen Werthe liefert.

Die Ueberführungszahlen des Anions n und des Kations $(1 - n)$ ergänzen sich der Definition nach zu 1 und es ist die Ueberführungszahl eines Ions, wie

[1]) LENZ, Mem. St. Petersb. (7) 30, pag. 1. 1882.

[2]) LODGE, Rep. Brit. Ass. Birmingham 1886; Beibl. 11, pag. 466. 1887.

[3]) C. L. WEBER, OSTWALD Zeitschr. 4, pag. 182. 1889.

oben angegeben, das Verhältniss der durch einen Querschnitt gewanderten Anzahl Aequivalente des Ions zu der gleichzeitig zersetzten Anzahl der Moleküle der Elektrolyse. Bezeichnet man die Geschwindigkeit des Anions mit v, so ist die Zahl der zersetzten Moleküle gleich $u + v$ und daher ist

$$\text{die Ueberführungszahl des Anions } n = \frac{v}{u+v},$$

$$\text{die Ueberführungszahl des Kations } 1 - n = \frac{u}{u+v}.$$

Das Verhältniss der Ueberführungszahlen $\frac{1-n}{n}$ ist also gleich dem Verhältniss der Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\frac{1-n}{n} = \frac{u}{v}.$$

Da nun das molekulare Leitungsvermögen μ eines Elektrolyten in verdünnter Lösung gleich ist

$$\mu = u + v,$$

wie auf pag. 294 angeführt ist, so kann man, wie von F. KOHLRAUSCH[1]) gezeigt wurde, aus dem Leitungsvermögen und den Ueberführungszahlen die Geschwindigkeit der Ionen selbst berechnen. Es müssen dazu, da sowohl die n wie die μ von der Concentration abhängen, beide für verdünnte Lösungen aus den Beobachtungen entnommen oder inter- resp. extrapolirt werden. Unter verdünnten Lösungen sind solche verstanden, die etwa $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent auf 1 Liter Lösung enthalten. KOHLRAUSCH hat die Ueberführungszahlen der Anionen n für verdünnte Lösungen in eine Tabelle zusammengestellt, denen ich noch die aus den Beobachtungen von KUSCHEL zu entnehmenden beifüge.

Ueberführungszahlen n verdünnte Lösungen ($m = 0{\cdot}1 - 0{\cdot}5$).

	Cl	Br	J	CN	NO_3	$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}CO_3$	OH
K	0·515	0·514	0·505	0·47	0·498	0·329	0·499	0·39	0·74
NH_4	0·510	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	0·623	—	0·60	—	0·613	0·436	0·635	0·50	0·82
Ag	—	—	—	—	0·526	0·375	0·556	—	—
Li	0·70	—	0·70	—	—	—	0·62	0·59	0·86
H	0·19	0·19	0·25	—	0·14	—	0·195	—	—
$\frac{1}{2}$Ba	0·618	—	—	—	0·61	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Sr	0·655	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Ca	0·673	—	0·68	—	0·59	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Mg	0·682	—	0·66	—	—	—	0·63	—	—
$\frac{1}{2}$Zn	0·70	—	0·68	—	—	—	0·64	—	—
$\frac{1}{2}$Cu	—	—	—	—	0·59	—	0·645	—	—

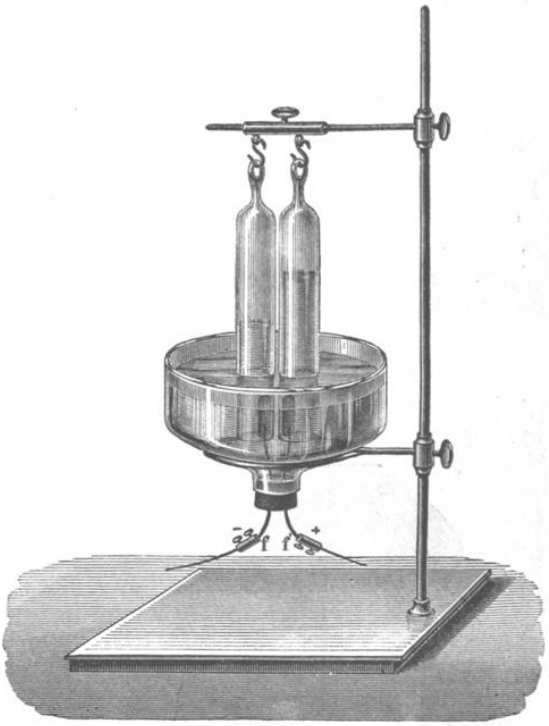
Nach dem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen (s. WINKELMANN Handbuch III, pag. 293) sind für verdünnte Lösungen die Grössen u und v eines jeden Ions dieselben, aus welchen Verbindungen sie auch abgeschieden sind. Wenn man daher für alle Ionen die Grössen u und v berechnet hat, so kann man für verdünnte Lösungen aller Elektrolyte die Ueberführungszahlen n und $1 - n$ jetzt theoretisch berechnen nach den Formeln

$$n = \frac{v}{u+v} \qquad 1 - n = \frac{u}{u+v}.$$

[1]) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 6, pag. 171. 1879.

Für eine grosse Zahl Ionen sind l. c., pag. 293 ff., die Grössen u und v sowohl für verdünnte, wie für äusserst verdünnte Lösungen angegeben, so dass diese Berechnung ohne Weiteres ausführbar ist.

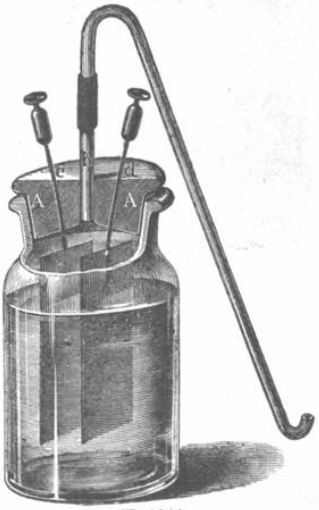
Die Erklärung für diese Wanderung der Ionen und damit die Erklärung der Elektrolyse selbst wird durch die Theorie von CLAUSIUS und ARRHENIUS gegeben, welche oben pag. 305 angeführt worden ist.



(P. 103.)

5) Voltameter.

Da nach dem FARADAY'schen Gesetz der Elektrolyse die Gewichtsmenge der aus einem Elektrolyten abgeschiedenen Ionen der einen und anderen Art, und daher auch das Gewicht der zersetzten Flüssigkeit der durchgegangenen Elektricitätsmenge proportional ist, so kann man durch Bestimmung des Gewichtes, sei es der Ionen, sei es der zersetzten Flüssigkeiten, und durch Bestimmung der Dauer der Elektrolyse die Stromstärke des angewendeten Stromes bestimmen, wenn dieser Strom constant ist, oder wenigstens die mittlere Stromstärke während der Elektrolyse, wenn der Strom nicht ganz constant ist. Die zu dieser Strommessung dienenden Apparate nennt man Voltameter. Je nachdem man als elektrolytische Substanz (angesäuertes) Wasser- oder Kupfervitriol oder Silbernitrat oder anderes anwendet, unterscheidet man die Voltameter als Wasservoltameter, Kupfervoltameter, Silbervoltameter u. dergl.



(P. 104.)

Die ersten Voltameter wurden von FARADAY construirt und zwar waren dies Wasservoltameter. Man kann bei den Wasservoltametern entweder das Gewicht des zersetzten Wassers (unter Wasser ist hier immer angesäuertes Wasser zu verstehen) selbst bestimmen, indem man das ganze Wasser vor der Elektrolyse und nach der Elektrolyse wägt. Die entstehenden Produkte, Wasserstoff und Sauerstoff (durch sekundäre Processe erzeugt) gehen in die Luft, werden also nicht mitgewogen. Gewöhnlich aber bestimmt man die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs allein oder die des gesammten erzeugten Knallgases, indem man das Gewicht dieser Gase aus ihren Volumen bei bekanntem Drucke und bei bekannter Temperatur berechnet. Ein zur getrennten Auffangung der beiden Gase bestimmter Apparat ist in Fig. 103, ein zur Gewinnung des Knallgases bestimmter Apparat in Fig. 104 abgebildet, in welchem das Knall-

gas durch das gebogene Rohr in ein getheiltes Messrohr geführt worden. Bestimmt man das Volumen des in gewisser Zeit abgeschiedenen Knallgases, den Barometerstand, die Temperatur und die Höhe der Wassersäule, welche noch im Messrohr bleibt, so findet man das Gewicht des abgeschiedenen Knallgases in bekannter Weise. Ist nämlich b der beobachtete Barometerstand, h die in Millimeter Quecksilber ausgedrückte Höhe des Wassers resp. Quecksilbers im Messrohr, so ist der Druck, unter dem das Gas steht, $p = b - h$.

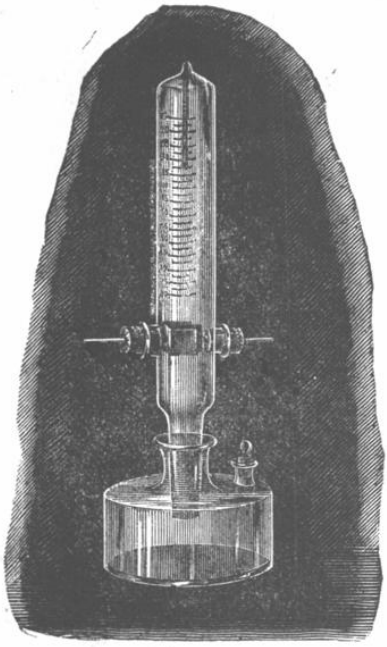
Ist das abgelesene Volumen des Knallgases v, das auf 0° und 760 *mm* reducirte Volumen v_0, so ist

$$v_0 = \frac{v}{1 + 0{\cdot}00367\,t} \frac{p}{760}.$$

Aus diesem Volumen kann man die Menge des zersetzten Wassers finden, da die Dichtigkeit des Knallgases bei 0° und 760 *mm* $s = 0{\cdot}0005360$ ist. Es ist also das Gewicht G des zersetzten Wassers in *mgr*

$$G = \frac{0{\cdot}0005360}{1 + 0{\cdot}00367\,t} \frac{p}{760} v\ cm.$$

Es sind jedoch bei dem Knallgasvoltameter einige Fehlerquellen vorhanden. Es kann nämlich von der Flüssigkeit etwas Gas absorbirt werden, ferner bilden sich durch sekundäre Processe Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Ueberschwefelsäure (s. Specielle Elektrolyse), durch welche die aufgefangene Menge Knallgas zu klein erscheint, was namentlich bei geringen Stromstärken zu erheblichen Fehlern Anlass giebt. Für schwache Ströme misst man daher zweckmässig nur das Volumen des Wasserstoffs, welches genauer ist, da der Wasserstoff ausser durch Absorption nicht verringert wird. Durch Multiplikation des gemessenen Volumens mit $\frac{3}{2}$ erhält man das Volumen Knallgas, das dieser Stromstärke entspricht.



(P. 105.)

Die Stromstärke 1 Ampère zersetzt in 1 Sekunde 0·0933 *mgr* Wasser oder scheidet in 1 *sec* 0·1740 *ccm* Knallgas von 0° und 760 *mm* aus. Die elektromagnetische Stromeinheit, die 10mal so gross ist, zersetzt die 10fache Menge Wasser resp. scheidet die 10fache Menge Knallgas ab.

Ein Knallgasvoltameter, das Ströme zwischen 0·001 und 0·5 Ampère bis auf 0·5 % genau zu bestimmen gestattet, beschreibt Minet[1]).

Für starke Ströme hat F. Kohlrausch eine bequeme Form des Wasservoltameters angegeben[2]). Dasselbe ist in Fig. 105 abgebildet. Es dient für Ströme bis zu 5—10 Ampère.

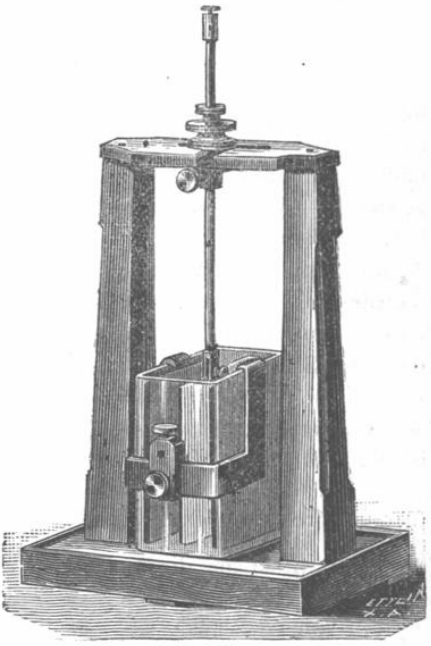
Das Kupfervoltameter dient zur Bestimmung der Stromstärke aus dem Gewicht des aus concentrirter Kupfervitriollösung abgeschiedenen Kupfers. Der Kupferniederschlag wird gewöhnlich auf einer Platinkathode erzeugt, während die Anode aus einem Kupferblech besteht. Nach Versuchen von Hammerl[3])

[1]) Minet, Lum. él. 22, pag. 50. 1881.

[2]) F. Kohlrausch, El. Zeitschrift 6, pag. 190. 1885.

[3]) Hammerl, Wien. Ber. (2) 88, pag. 278. 1883.

darf man pro Quadratdecimeter Kathodenfläche höchstens 7 Ampère anwenden, um gute Resultate zu erhalten[1]). Eine zweckmässige Form des Kupfervoltameters für stärkere Ströme, wie es von HARTMANN und BRAUN construirt wird, ist in Fig. 106 gezeichnet.



(P. 106.)

Die Stromstärke 1 Ampère scheidet in 1 Sekunde 0·3281 *mgr* Kupfer aus.

Das Silbervoltameter, welches von POGGENDORF zuerst eingeführt wurde, giebt die genauesten Resultate. In der gewöhnlich gebrauchten Form besteht es aus einer Platinschale als Kathode, welche mit salpetersaurem Silber gefüllt ist, in welche ein Silberstab oder wie in Fig. 107, ein Silberconus eintaucht. Dieser wird während des Stromdurchganges aufgelöst. Damit keine Silbertheilchen von ihm auf den Boden der Platinschale fallen, wird er in eine Thonzelle gestellt, oder mit Zeug oder Fliesspapier umgeben. Die Platinschale wird vor und nach der Elektrolyse gewogen. Das Silbervoltameter giebt die genauesten Resultate[2]).

Nach dem Committee des Board of Trades sind die besten Dimensionen und Stromverhältnisse für ein Silbervoltameter die folgenden[3]):

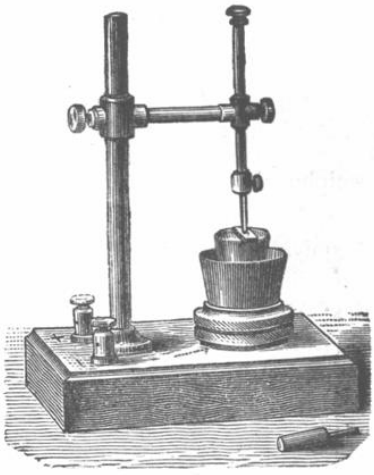
1) Kathodentigel aus Platin. Durchmesser $\geqq$ 10 *cm*, Höhe 4—5 *cm*.

2) Anode, chemich reines Silber, mit Fliesspapier umwickelt, 2—3 *mm* dick, Fläche 30 *cm*.

3) Flüssigkeit 15 *gr* reines Silbernitrat auf 85 *gr* Wasser.

4) Gesammtwiderstand der Schliessung $\geqq$ 10 Ohm (Elektromotorische Kraft?).

5) Reinigung des Niederschlages durch Wasser und Alkohol, Trocknung bei 160° im Luftbad.



(P. 107.)

Die Stromstärke 1 Ampère scheidet in 1 Sekunde 1·118 *mgr* Silber ab.

Andere Substanzen als die erwähnten werden nicht zu wissenschaftlichen Stromstärke-

---

[1]) Weitere Litteratur: MASCART, J. dè Phys. (2) 1; GRAY, Phil. Mag. (5) 22, pag. 389. 1886; 25, pag. 179. 1888; SHAW, Rep. Brit. Ass. 1886, pag. 318; PAGLIANI, Atti Ist. Ven. (6) 5, pag. 1. 1887; RYAN, Lum. él. 34, pag. 330. 1889; VANNI, WIED. Ann. 44, pag. 214. 1891.

[2]) s. eine Studie über das Silbervoltameter GRAY, Phil. Mag. (5) 22, pag. 388. 1886; SHAW, Rep. Brit. Ass. 1886, pag. 318.

[3]) Electrician 27, pag. 325. 1891; Beibl. 15, pag. 658. 1891.

messungen verwendet. Für technische Messungen hat EDISON auch die Zinkabscheidung aus Zinkvitriol benützt.

5) Die elektrochemischen Aequivalente.

Die von der Einheit der Stromstärke in 1 Sekunde abgeschiedene Gewichtsmenge eines Ions nennt man das elektrochemische Aequivalent des betreffenden Ions. Die elektrochemischen Aequivalente verschiedener Ionen stehen nach dem FARADAY'schen Gesetz im Verhältniss ihrer chemischen Aequivalentgewichte. Wenn man also für ein Ion das elektrochemische Aequivalent bestimmt hat, so kennt man es für alle. Man bezeichnet auch als elektrochemisches Aequivalent einer Verbindung (nicht eines Ions) diejenige Gewichtsmenge der Verbindung, welche durch die Stromstärke 1 in 1 Sekunde zersetzt wird und spricht so von dem elektrochemischen Aequivalent des Wassers (einer Verbindung), wie von dem des Silbers (eines Ions). Auch die elektrochemischen Aequivalente von Verbindungen stehen mit einander und mit denen der Ionen im Verhältniss ihrer chemischen Aequivalentgewichte. Das elektrochemische Aequivalent einer Verbindung ist die Summe der elektrochemischen Aequivalente seiner Ionen. Als Einheit der Stromstärke wird jetzt wissenschaftlich allgemein die Stromstärke $\left(\frac{cm^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}}}{sec}\right)$ genommen, praktisch die 10mal kleinere Stromstärke 1 Ampère. Frühere Versuche zur Bestimmung des elektrochemischen Aequivalentes des Wassers wurden angestellt von W. WEBER[1]), BUNSEN[2]), CASSELMANN[3]), JOULE[4]), F. KOHLRAUSCH[5]). In neuerer Zeit wurde gewöhnlich das Silbervoltameter für diese Messungen benützt und direkt also das elektrochemische Aequivalent des Silbers bestimmt. Nach den Versuchen von MASCART[6]) sind die genauesten und, trotz ganz verschiedener Methoden mit einander vorzüglich übereinstimmenden, die von RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK[7]) einerseits und die von F. und W. KOHLRAUSCH[8]) andererseits. Es fanden als elektrochemisches Aequivalent des Silbers (für 1 Ampère)

RAYLEIGH und SIDGWICK 1·1179 *mgr*,
F. und W. KOHLRAUSCH 1·1183 *mgr*,

welche also bis auf 0·04% übereinstimmen.

Nachdem dieser Werth bekannt ist, findet man das elektrochemische Aequivalent jeder anderen einfachen oder zusammengesetzten Substanz, indem man ihn mit dem Verhältniss des Aequivalentsgewichtes dieser Substanz zu der des Silbers multiplicirt. Da letzteres gleich 107·66 ist, so findet man das elektrochemische Aequivalent jeder Substanz durch Multiplikation ihres chemischen Aequivalentes (bezogen auf $H = 1$) mit der Zahl 0·01039, also rund mit $\frac{1}{100}$. Die Aequivalentgewichte der einzelnen Elemente sind nach den neuesten Bestimmungen in folgender Tabelle zusammengestellt, welche aus WIEDEMANN's Elektricität, Bd. IV, 2, pag. 1290 entnommen ist.

---

[1]) W. WEBER, Resultate des magnet. Vereins 1840, pag. 91.
[2]) BUNSEN, s. Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 33. 1848.
[3]) CASSELMANN, die Kohlenzinkkette, Marburg 1843, pag. 70.
[4]) JOULE, Phil. Mag. (4) 2, pag. 442. 1851.
[5]) F. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. 149, pag. 170, 118, 1873.
[6]) MASCART, J. de phys. (2) 1, pag. 109. 1882; 2, pag. 283. 1889.
[7]) RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK, Phil. Trans. 2, pag. 411. 1884.
[8]) F. und W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 27, pag. 1. 1886.

Tabelle der Atomgewichte und Aequivalentgewichte.

Namen	Atom-gewicht	Aequivalent-gewicht	Bemerkungen
Aluminium .	27·04	9·01	
Antimon . .	119·6	39·89 od. 23·92	Ersteres bei $SbCl_3$, letzteres bei $SbCl_5$ u. ähnl. Verbdg.
Arsen . . .	74·9	24·97 od. 14·98	Ersteres bei As_2O_3, letzteres bei As_2O_5 u. ähnl. Verbdg.
Barium . .	136·86	68·43	
Beryllium .	9·08	4·54	
Blei . . .	206·39	103·20	
Bor . . .	10·9	3·63	
Brom . . .	76·76	76·76	
Cadmium .	111·70	55·85	
Cäsium . .	132·7	132·7	
Calcium . .	39·91	19·95	
Cer . . .	141·2	47·1 od. 35·4	Ersteres bei CrO_3, letzteres bei CO_2 u. ähnl. Verbindg.
Chlor . . .	35·37	35·37	
Chrom . .	52·45	26·22 od. 17·48	Ersterer bei C_2O, letzteres bei Cr_2O_2 od. ähnl. Verbdg.
Didym . .	145·00	48·33	
Eisen . . .	55·88	27·94 od. 18·63	Ersterer bei Fe O, letzteres bei Fe_2O_3o d. ähnl. Verbdg
Fluor . . .	19·06	19·06	
Gallium . .	69·9	23·3	
Gold . . .	196·2	65·40	
Indium . .	113·4	56·70	
Iridium . .	192·5	48·12	
Jod . . .	126·54	126·54	
Kalium . .	39·03	39·03	
Kobalt . .	58·6	29·3 od. 19·53	Ersteres bei $CoCl_2$, letzteres bei Co_2O_3 u. ähnl. Verbdg.
Kohlenstoff .	11·97	2·99	
Kupfer . .	63·18	31·59	
Lanthan . .	138·5	46·17	
Lithium . .	7·01	7·01	
Magnesium .	23·94	11·97	
Mangan . .	54·8	27·4 od. 18·3	Ersteres bei $MnCl_2$, letzteres bei Mn_2O_3 od. ähnl. Verbdg.
Molybdän .	95·9	47·95 od. 16·0	Ersteres in $MoCl_2$, letzteres in $MoCl_6$.
Natrium . .	22·995	22·995	
Nickel . .	58·6	29·3 od. 19·53	Ersteres in $NiCl_2$, letzteres in Ni_2O_3 od. ähnl. Verbdg.
Osmium . .	195·00	48·75	
Palladium .	106·2	26·55	
Phosphor .	30·96	10·32 od. 6·19	Ersteres in PCl_3, letzteres in PCl_5 od. ähnl. Verbindg.
Platin . . .	194·3	48·57	
Quecksilber .	199·8	199·8 od· 99·9	Ersteres in HgCl, letzteres in $HgCl_2$ od. ähnl. Verbdg
Rhodium . .	104·1	34·7	
Rubidium .	85·2	85·2	
Ruthenium .	103·5	25·87	
Sauerstoff .	15·96	7·98	
Skandium .	43·97	14·66	
Schwefel . .	31·98	15·99	
Selen . . .	78·87	39·43	
Silber . . .	107·66	107·66	
Silicium . .	28·00	7·00	
Stickstoft . .	14·1	4·67	
Strontium .	87·3	43·65	
Tantal . .	182·00	36·4	

Namen	Atomgewicht	Aequivalentgewicht	Bemerkungen
Tellur . . .	127·7	63·85	
Thallium . .	203·7	203·7	
Thorium . .	231·96	57·99	
Titan . . .	50·25	12·56	
Uran . . .	239·8	59·85	
Vanadium .	51·1	10·22	
Wasserstoff .	1·00	1·00	
Wismuth .	207·5	69·2 od· 41·5	Ersteres in $BiCl_3$, letzteres in Bi_2O_5 od. ähnl. Verbdg.
Wolfram . .	183·6	91·8 od. 30·6	Ersteres in $WoCl_2$, letzteres in $WoCl_6$ od. ähnl. Verbdg.
Ytterbium .	172·6	57·53	
Yttrium . .	89·6	29·87	
Zink . . .	64·88	32·44	
Zinn . . .	117·35	58·67 od· 29·34	Ersteres in $SnCl_2$, letzteres in $SnCl_4$.
Zirkonium .	90·4	22·60	

Da die Leitung des Stromes in einem Elektrolyten nur elektrolytisch, also mit Bewegung der ponderablen Materie vor sich geht und da andererseits der Strom die elektrolytischen Leiter derart zersetzt, dass stets ein Aequivalent des Kations zur Kathode wie ein Aequivalent des Anions zur Anode geht und dass die Zahl der ausgeschiedenen Ionen der Stromstärke proportional ist, so folgt, dass die Leitung des Stromes in Elektrolyten folgendermaassen erklärt werden kann. Jedes Molekül der zusammengesetzten Flüssigkeit besteht aus 2 Ionen (Theilmolekülen), welche selbst elektrisch geladen sind und zwar so, dass jedes Ion (jedes elektrochemische Aequivalent) dieselbe Elektricitätsmenge aber beide von entgegengesetzten Vorzeichen enthält, das Kation positive, das Anion negative. Das ganze Molekül ist daher nach aussen hin unelektrisch, und es ist dabei durchaus nicht nöthig anzunehmen, dass ein Gesammtmolekül die beiden Theilmoleküle verbunden enthält, vielmehr können die beiden Theilmoleküle auch getrennt sein, aber so, dass in jedem messbaren Raum innerhalb der Flüssigkeit, gleichviel positive wie negative Theilmoleküle vorhanden sind.[1]) Die Wirkung der elektromotorischen Kraft besteht darin, dass unter ihrem Einfluss durch ein Flächenstück innerhalb der Flüssigkeit zwischen den Elektroden mehr positive Theilmoleküle in positiver als in negativer Richtung hindurchgehen, und zugleich mehr negative in negativer als in positiver Richtung. Da zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge von Theilmolekülen derselben Art sich in Bezug auf ihre Wirkung aufheben, so ist das Resultat, dass eine gewisse Zahl positiver Ionen in positiver, und eine gewisse Zahl negativer Ionen in negativer Richtung durch jedes Flächenstück hindurchgeht und diese entgegengesetzte Bewegung der Theilmoleküle entgegengesetzter Art mit ihren entgegengesetzten Elektricitätsmengen bildet den galvanischen Strom durch den Elektrolyten. Nach den angeführten Messungen von KOHLRAUSCH scheidet die Stromstärke 1 (in elektromagnetischen C.-G.-S-System) in 1 *sec* die Silbermenge 0·011183 *gr* aus. Dieser ist also das elektrochemische Aequivalent des Silbers im C.-G.-S-System. Mit dieser Silbermenge wandert die positive Einheit der Elektricität (im elektromagnetischen Maass). Von irgend einem andern Ion können wir das entsprechende, mit der Elektricitätsmenge 1 wandernde Gewicht finden, in-

[1]) CLAUSIUS, POGG. Ann. 101, pag. 345. 1857.

dem wir diese Zahl durch das Aequivalentgewicht des Silbers Ag = 107·66 dividiren und mit dem Aequivalentgewicht des betreffenden Ions (H = 1) multipliciren. Ist dieses Aequivalentgewicht = A, so ist die mit der Einheit der Elektricitätsmenge wandernde Gewichtsmenge

$$\frac{0{\cdot}011183}{S} A = \frac{0{\cdot}011183}{107{\cdot}66} A = 0{\cdot}0001039\ A\ gr.$$

Für Wasserstoff ist diese Gewichtsmenge also = 0·0001039 gr. Da in 1 gr Wasserstoff die Zahl der Moleküle nach der Gastheorie angenähert $N = 14{\cdot}10^{22}$ ist und die Zahl der Atome doppelt so gross ist, so wandert mit jedem Wasserstoffatom und ebenso auch mit jedem andern Atom eines Ions der Elektricitätsmenge

$$\frac{1}{0{\cdot}0001039{\cdot}28{\cdot}10^{22}} = \frac{1}{29} \cdot 10^{-18} \left(cm^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}}\right) = \frac{1}{29} \cdot 10^{-17} \text{ Coulomb}^{1}).$$

Es sieht also so aus, als ob die Elektricität in diskrete Theile getheilt ist, welche mit den Atomen der Körper verbunden sind.[2])

6) Elektrolyse gemischter Lösungen. Die sekundären Vorgänge und andere Begleiterscheinungen bei der Elektrolyse.

In gemischten Lösungen, d. h. in Lösungen, welche zwei oder mehr Elektrolyte aufgelöst enthalten, vertheilt sich der Strom auf diese Elektrolyte im Verhältniss ihrer Leitungsfähigkeiten und scheidet also von jedem Ionen im Verhältniss der durch sie hindurchgegangenen Elektricitätsmengen ab.[3]) Dabei können die metallischen Ionen, z. B. bei Kupfer- und Zinksalzen, einen Niederschlag von Messing bilden.[4])

Die sekundären Vorgänge, die durch die Ionen erzeugt werden, sind je nach der Natur der Ionen, der Elektroden und der Lösung verschieden. In der »Speciellen Elektrolyse« werden diese in den einzelnen Fällen angegeben werden. Im Allgemeinen lassen sich folgende Hauptfälle unterscheiden.

1) Der negative Bestandtheil der elektrolysirten Substanz, der an der positiven Elektrode, der Anode, auftritt, ist gewöhnlich besonders reactionsfähig auf das Metall der Elektroden (z. B. SO_4, Cl etc.) und verbindet sich daher häufig mit diesen.
2) Da an der Anode häufig auch Sauerstoff und zwar in aktivem Zustande auftritt, so oxydirt er oft die in der Lösung enthaltenen Substanzen.
3) Das an der Kathode abgeschiedene Metall zersetzt häufig das Wasser.
4) In manchen Fällen verbindet sich das Kation mit dem in Lösung befindlichen Salz zu einer andern Verbindung.
5) Zuweilen wirkt das Kation auf Salz und Wasser zugleich.

Sehr viele sekundäre Processe treten namentlich ein, wenn verschiedene Lösungen hinter einander geschaltet werden und durch den Strom ihre

---

[1]) s. Budde, Wied. Ann. 25, pag. 562. 1885.

[2]) v. Helmholtz, Vorträge u. Reden, Bd. II.

[3]) Hittorf, Pogg. Ann. 103, pag. 48. 1858; Buff, Ann. Chem. Pharm. 105, pag. 156. 1858.

[4]) Literatur: Gahn Gilb., Ann. 84, pag. 235. 1803; Becquerel, Compt. rend. 10, pag. 671. 840; Jacobi, Pogg. Ann. 62, pag. 230. 1844; Magnus, Pogg. Ann. 162, pag. 23. 1857; Poggendorff, Pogg. Ann. 75, pag. 350. 1848; Warburg, Pogg. Ann. 135, pag. 118. 1868; Smee, Phil. Mag. (2) 25, pag. 437. 1844; Lehmann, Ostwald's Zeitschr. 4, pag. 525. 1889; Houlevigne, Compt. rend. 110, pag. 637. 1890.

Ionen zum Theil an den Elektroden, zum Theil an den Grenzflächen der verschiedenen Flüssigkeiten ausscheiden.[1])

Eigenthümliche elektrolytische Erscheinungen werden beobachtet, wenn der Strom durch eine Lösung geht, die zum Theil in capillaren Rissen oder Sprüngen enthalten ist. Dann scheiden sich nämlich die Ionen an den Enden des capillaren Risses aus.[2])

Davon verschieden sind andere, ähnliche Erscheinungen, welche BRAUN als elektrostenolytische bezeichnet und vielfach untersucht hat. Es muss in Bezug auf diese auf die Originalarbeiten verwiesen werden[3]).

B. Specielle Elektrolyse.

Im Folgenden sollen kurz die speciellen Resultate angegeben werden, welche bei der Elektrolyse verschiedener Substanzen gefunden wurden, wobei die sekundären, rein chemischen Vorgänge eine Hauptrolle spielen. Die Literatur ist bis zum Jahre 1883 vollständig in WIEDEMANN's Elektricität II, zusammengestellt und systematisch verarbeitet, aus welchem Werke die meisten Angaben bis zum Jahre 1883 entnommen sind. Der ganze sehr umfangreiche Stoff ist in 3 Abschnitten behandelt.

I. Specielle Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen von Salzen und Säuren (kurz Elektrolyse des Wassers genannt.)

II. Specielle Elektrolyse geschmolzener und gelöster Körper. Die Resultate sind hierbei nach der Reihenfolge der Elemente und zwar hauptsächlich der Metalle angegeben, wobei sowohl die specielle Eigenthümlichkeit bei der Elektrolyse eines Salzes mit diesem Metall, als auch die etwaigen speciellen Eigenthümlichkeiten von Elektroden aus diesem Metall unter dem betreffenden Stichwort stehen.

III. Specielle Elektrolyse organischer Verbindungen. Für diese ist nur die Literatur bis zur neuesten Zeit zusammengestellt, da der Gegenstand überwiegend chemisches Interesse besitzt.

I. Specielle Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen von Salzen und Säuren in Wasser (Elektrolyse des Wassers).

Da reines Wasser den Strom nicht leitet, so ist es selbst nicht elektrolysirbar. Die Leitungsfähigkeit des gewöhnlichen Wassers und selbst des sorgfältig gereinigten beruht darauf, dass es Spuren von Salzen und Säuren aufgelöst enthält, was man daraus schliesst, dass eben das Wasser um so schlechter leitet, je sorgfältiger man es von diesen Spuren aufgelösten Stoffes befreit hat. Gewöhnliches Wasser und ebenso absichtlich etwas angesäuertes Wasser leitet elektrolytisch und es treten an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff auf, woraus lange geschlossen wurde, dass das Wasser eben selbst durch den Strom zersetzt wird. Diese Zersetzung des Wassers geschieht aber nur sekundär durch die Ionen der gelösten Körper. Nach dem FARADAY'schen Gesetz müssen auch die sekundären Produkte der Elektrolyse, also die Gewichtsmengen des Sauerstoffs und Wasserstoffs im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte stehen, also sich wie 8:1 verhalten, d. h. es muss dem Volumen nach doppelt so viel Wasserstoff

[1]) Literatur, s. WIEDEMANN, Elektr. II, pag. 597—606; GUBKIN, WIED. Ann. 57, pag. 114 1887; WARREN, Chem. News 57, pag. 184. 1888.

[2]) BECQUEREL, Mem. de l'Academic des sciences 32, pag. 765. 1854; 36, pag. 191. 1876. OSTWALD, Ostw. Zeitschr. 6, pag. 75. 1890.

[3]) BRAUN, WIED. Ann. 42, pag. 450. 1891; 44, pag. 473. 1891.

abgeschieden werden wie Sauerstoff. Indess treten ausser dieser sekundären Wirkung, der Bildung von H_2 und O, auch noch andere, weitere sekundäre Wirkungen auf, so dass thatsächlich die zu beobachtenden Volumina der beiden Gase gewöhnlich nicht genau im Verhältniss von 2 : 1 stehen.

Die hauptsächlichsten Erscheinungen, durch welche die Elektrolyse des Wassers beeinflusst wird, sind folgende:

1) Absorption der auftretenden Gase durch das Wasser.[1])

2) Absorption des Wasserstoffs durch die Elektroden.

Platinelektroden absorbiren den Wasserstoff, namentlich wenn sie platinirt sind. Der Wasserstoff kann dabei sogar durch die Platinplatte hindurchgehen und auf ihrer anderen Seite zum Vorschein kommen.[2])

Palladiumelektroden absorbiren den Wasserstoff sehr stark und lassen ihn auch hindurchwandern.[3])

Nickel, Eisen, Kobalt, Zinn zeigen in manchen Fällen ebenfalls Absorption des Wasserstoffs.[4])

3) Bildung von Ozon im abgeschiedenen Sauerstoff. Doch beträgt die Ozonmenge höchstens 2 %.[5])

4) Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.[6])

5) Bildung von Ueberschwefelsäure, S_2O_7.[7]) Diese bewirkt haupsächlich eine Verringerung des Sauerstoffvolumens an der Anode.

6) Bei lufthaltigem Wasser kann der Stickstoff derselben mit dem Anion Salpetersäure, mit dem Kation Ammoniak bilden.

Auch die Elektroden werden durch die entwickelten Ionen zum Theil angegriffen.

Zunächst greift der Sauerstoff an der positiven Elektrode, der ozonisirt ist, das Anodenmetall an, wenn es oxydirbar ist, und es bilden sich Superoxyde, so bei Silber, Blei, Palladium. Bei Osmium bildet sich Osmiumsäure, OsO_4, bei Thallium Thalliumtrioxyd, bei Aluminium ein Suboxyd,[8]) bei Gold Goldhydroxyd,[9]) bei Kupfer bildet sich Kupferoxyd.

---

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 93, pag. 15. 1855.

[2]) Crova, Mondes 5, pag. 210. 1864; Root, Pogg. Ann. 159, pag. 416. 1876; v. Helmholtz ibid.

[3]) Poggendorff, Pogg. Ann. 136, pag. 483. 1869; Raoult, Comp. rend. 69, pag. 326; 1869; Beetz, Wied. Ann. 5, pag. 17. 4878.

[4]) Raoult, Compt. rend. 69, pag. 826. 1869; Hughes, Beibl. 4, pag. 676. 1880; Böttger, Pogg. Ann. Jubelband, pag. 150. 1874; Bellati und Lussana, Atti Ist. Ven. (6) 6, pag. 1567. 1883.

[5]) Meidinger, Ann. Chem. Pharm. 88, pag. 64. 1853; Soret, Pogg. Ann. 92, pag. 304. 1854; 118, pag. 623. 1863; Baumert, Pogg. Ann. 89, pag. 43. 1853; Mc. Leo, Journ. Chem. soc. 285, pag. 591. 1886.

[6]) Meidinger, Ann. Chem. Pharm. 88, pag. 64. 1853; Hofmann, Pogg. Ann. 132, pag. 607. 1817; Duter, Compt. rend. 104, pag. 354. 1887; Richarz, Wied. Ann. 24, pag. 183. 1884; 31, pag. 912. 1887; Traube, Chem. Ber. 20, pag. 3345. 1887; Richarz, Chem. Ber. 21, pag. 1616, 1675, 1682. 1888; Kurilow, Journ. russ. phys. Ges. 23 II, pag. 235. 1869; Beibl. 15, pag. 658. 1891.

[7]) Berthelot, Compt. rend. 90, pag. 269. 1880; Richarz, Wied. Ann. 24, pag. 183. 1884; 31, pag. 912. 1857.

[8]) Wöhler, Ann. Chem Pharm. 146, pag. 263. 1868; Rundspaden, ebenda 151, pag. 306. 1870; Wernicke, Pogg. Ann. 141, pag. 114. 1870; Poggendorff, Pogg. Ann. 54, pag. 358. 1841.

[9]) Grotthus, Ann. chim. phys. 58, pag. 60. 1806; Schiel, Pogg. Ann. 159, pag. 493 1876; Berthelot, Compt. rend. 89. pag. 683. 1879.

Auch der Wasserstoff verbindet sich zuweilen mit den Elektroden, nämlich bei Antimon und Tellur, wo er Antimonwasserstoff und Tellurwasserstoff bildet.[1]) Andere Metalle absorbiren den Wasserstoff und disaggregiren sich dadurch.[2])

Bei Quecksilberelektroden treten durch die sich ablagernden Gase Formänderungen und Bewegungserscheinungen auf. Bei Wasserstoffablagerung zieht sich ein Quecksilbertropfen zusammen, bei Sauerstoffablagerung breitet er sich aus. Ebenso steigt Quecksilber in einer capillaren Röhre auf, wenn er oxydirt wirkt, sinkt tiefer, wenn es mit Wasserstoff beladen wird. Diese Erscheinungen beruhen auf der verschiedenen Capillarspannung oxydirten und reinen Quecksilbers einerseits und des Quecksilbers gegen Wasser oder Wasserstoff andererseits. Die Erscheinungen sind vielfach untersucht[3]) und gaben Anlass zur Construction der Capillarelektrometer und der elektrocapillaren Kraftmaschine von LIPPMANN.[4])

Die Elektrolyse durch Wechselströme giebt Knallgas, aber mit weniger Sauerstoff (bis zu $\frac{1}{3}$)[5]). Die Erscheinungen dabei sind hauptsächlich von DRECHSEL und MENGARINI untersucht.[6])

II. Specielle Elektrolyse geschmolzener wie gelöster Körper.

Aluminium.

Aluminiumchlorid geschmolzen giebt metallisches Aluminium.[7])

Aluminiumchlorid mit Chlornatrium geschmolzen giebt an einer Kathode aus Platin Aluminium und Kochsalz. An einer Anode aus Kohle Chlor und Dämpfe von Chloraluminium.[8])

Aluminiumchlorid in wässriger Lösung giebt an der Kathode Aluminiumoxyd und Wasserstoff, an der Anode Chlor, resp. bei dünnen Lösungen ClH und O.[9]) Gemischt mit Chlorammonium giebt es an der Kathode einen zusammenhängenden Absatz von Aluminium.[10])

Cyanverbindungen des Aluminiums geben Aluminium an der Kathode.[11])

---

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 17, pag. 521. 1829; RITTER, Münchener Denkschr. 1808, pag. 210; DAVY, Phil. Trans. 1810, pag. 27.

[2]) BRUGNATELLI, Journ. de phys. 62, pag. 309. 1806; POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 605. 1844; DE LA RIVE, Compt. rend. 4, pag. 835. 1837; DRECHSEL, KOLBE's Journal 29, pag. 229. 1884; DEBRAY und PECHARD, Compt. rend. 105, pag. 27. 1887; SCHULLER, Beibl. 11, pag. 55. 1887; DUTER, Compt. rend. 109, pag. 108. 1889.

[3]) HENRY, GILB. Ann. 6, pag. 370. 1800; GERBOIN, GILB. Ann. 11, pag. 340. 1801; HELLWIG, GILB. Ann. 32, pag. 289. 1809; ERMANN, GILB. Ann. 32, pag. 261. 1809; PAALZOW, POGG. Ann. 104, pag. 419. 1858; SABINE, Phil. Mag. (5) 2, pag. 481. 1876; QUINCKE, POGG. Ann. 139, pag. 70. 1870; 153, pag. 192. 1874; GORE, Phil. Mag. (4) 19, pag. 149. 1860; GRAETZ, Beibl. 3, pag. 1879.

[4]) LIPPMANN, POGG. Ann. 149, pag. 546. 1873; s. Elektroskope u. Elektrometer.

[5]) DRECHSEL, Journ. d. prakt. Chem. N. F. 38, pag. 76. 1888; MANEUVRIER u. CHAPPUIS, Compt. rend. 106, pag. 1719. 1888; AYRTON u. PERRY, Lum. él. 29, pag. 101. 1888; MANEUVRIER u. CHAPPUIS, Compt. rend. 197, pag. 92. 1888; DRECHSEL, Journ. prakt. Chem. N. F. 38, pag. 76. 1888.

[6]) MENGARINI, Mem. Ac. Lincei 286, pag. 1. 1889.

[7]) BUNSEN, POGG. Ann. 92, pag. 648. 1854.

[8]) DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 43, pag. 29. 1855; HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 571. 1859; WIED. Ann. 4, pag. 403. 1878.

[9]) HITTORFF, POGG. Ann. 103, pag. 48. 1853.

[10]) BERTRAND, Compt. rend. 83, pag. 854. 1876; WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884; GORE, Proc. Birmingh. Soc. 5 (2), 371. 1886.

[11]) BURGHARDT u. TWINING, Lum. él. 26, pag. 434. 1887.

Aluminiumelektroden. Eine Aluminiumanode löst sich in einer elektrolysirten Lösung von Kochsalz auf unter Wasserstoffentwickelung. Es bildet sich Chloraluminium, das sich löst. In verdünnter Lösung scheidet sich ein grauer Niederschlag ab.[1]) In verdünnter Schwefelsäure bildet sich an der Anode eine schlecht leitende Schicht von Aluminiumsuboxyd.[2]) Ist das Aluminium kieselhaltig, so ist der an der Anode auftretende Wasserstoff mit Siliciumwasserstoff gemengt, welcher sich selbst entzündet.[3])

Wechselströme, durch ein Voltameter mit Aluminiumelektroden gesendet, geben an beiden Elektroden Wasserstoff. Die Stromstärke ist fast Null wegen der Bildung des Superoxyds.[4])

Ammonium (hypothetisch).

Salmiak in wässriger Lösung giebt an der Kathode NH_4OH und H. An der Anode wirkt, wenn die Lösung concentrirt und 30° warm ist, das entstehende Cl auf das Salz und bildet Stickstoff und Chlorstickstoff, welcher explodiren kann.[5])

Salmiak, in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberkathode elektrolysirt, giebt an dieser eine schwammige Masse von »Ammoniumamalgam«,[6]) das 5—6 mal so viel Raum einnimmt als das Quecksilber, aber nur $\frac{1}{12000}$ seines Gewichtes Ammonium enthält.[7]) Ebenso verbindet sich das hypothetische Ammonium mit andern Metallen, welche als Kathoden dienen, und es bilden sich schaumige, braune Niederschläge, so bei Zinn, Cadmium, Kupfer.[8]) Sie sind vermuthlich nur Verbindungen der Metalle mit Stickstoff. Ebenso bildet sich an einer Kupferkathode eine graue, erdige Masse.[9])

Antimon.

Antimonoxyd und Antimonoxychlorid sollen sich nicht zersetzen.

Schwefelantimon giebt Sb an der negativen, S an der positiven Elektrode, welcher verbrennt.[10])

Chlorantimon mit Chlorammonium in wässriger Lösung gemischt giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Antimon.[11]) Mit Salzsäure vermengt giebt das Antimonchlorid bei Strömen geringer Dichtigkeit einen Ueberzug von metallischem Antimon, welcher durch mechanische Erschütterung oder Erwärmung zerspringt und weissen Dampf aussendet. Dabei entwickelt es so viel Wärme, dass es sich um ca. 340° erwärmt. Das specifische Gewicht des explosiven Antimons ist 5·739—5·944, das des gewöhnlichen 6·37—6·67. Das explosive Metall bildet sich auch, wenn die Lösung fast ganz durch Soda neutral

---

[1]) Wöhler u. Buff, Ann. Chem. Pharm. 103, pag. 218. 1857.

[2]) Beetz, Pogg. Ann. 127, pag. 45. 1866; Wied. Ann. 2, pag. 94. 1877; Ducretet, Compt. rend. 80, pag. 280. 1883.

[3]) Wöhler u. Buff, Ann. Chem. Pharm. 103, pag. 218. 1857.

[4]) Neyreneuf, Journ. de Phys. (2) 8, pag. 250. 1888.

[5]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 64, pag. 237. 1847; Marek, Chem. Centralbl. (3) 15, pag. 481. 1882.

[6]) Seebeck, Gilb. Ann. 28, pag. 367. 1808.

[7]) Davy, Phil. Trans. 1809, pag. 99.

[8]) Grove, Phil. Mag. 18, pag. 548; 19, pag. 37. 1841.

[9]) Daniell, Phil. Trans. 1837, pag. 144.

[10]) Tichanowitsch u. Lapschin, Bull. St. Petersbourg 4, pag. 80. 1861.

[11]) Bertrand, Compt. rend. 83, pag. 854. 1876.

gemacht wird. Auch Jodantimon und Bromantimon geben in demselben Fall explosives Antimon.[1])

Schwefelantimon-Schwefelnatrium
Brechweinstein } geben kein explosives Antimon.[2])

Nach SCHUCHT bildet sich in sauren und alkalischen Antimonlösungen an der Kathode Antimonwasserstoff.[3])

Arsen.

Arsendisulfid (Realgar) giebt bei Anwendung von 260 Elementen Arsen an der Kathode, Schwefel an der Anode, welche verbrennen.[4])

Arsensaures Kali giebt durch sekundäre Processe an der Kathode Arsen (s. Kalium).

Arsenigsaure Salze, M_3AsO_3, geben an der Anode Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3.[5])

Saures arsensaures Kali, AsO_4H_2, giebt an der Anode Sauerstoff und Arsensäure.[6])

Arsen in sauren und alkalischen Lösungen soll an der Kathode Arsenwasserstoff geben.[7])

Ueber die Trennung des Hg, Cd, Ag, Cu von As durch Elektrolyse s. die unten citirte Arbeit von FRANKEL.[8])

Barium.

Chlorbarium
Jodbarium
Brombarium } in wässriger Lösung geben an der Anode Sauerstoff, an der Kathode zersetzt das entstehende Metall das Wasser, bildet $Ba(OH)_2$ und Wasserstoff tritt frei auf, bei concentrirteren Lösungen entstehen daher weisse Niederschläge von Bariumhydroxyd an der Kathode. Aehnliche Resultate geben die

Sauerstoffsalze des Bariums.

Bei sehr dichten Strömen erhält man aus den concentrirten Lösungen die Bariumsalze (insbesondere Bariumhydroxyd und Chlorbarium) an der Kathode metallisches Barium. Besteht die Kathode aus Quecksilber, so bildet sich Bariumamalgam.[9])

Salpetersaurer Baryt in wässriger Lösung giebt an der Kathode durch Einwirkung des Metalles auf das Salz salpetrigsauren Baryt und wenig Wasserstoff.[10])

Beryllium.

Beryllium lässt sich bisher nicht elektrolytisch abscheiden, da das Chlorid nicht leitet.[11])

---

[1]) GORE, POGG. Ann. 95, pag. 173. 1853; 103, pag. 486. 1858; MASCARENAS, Beibl. 4, pag. 402. 1880; PFEIFER, Ann. Chem. Pharm. 209, pag. 161. 1881; GORE, Phil. Trans. 1862, pag. 325.

[2]) BÖTTGER, POGG. Ann. 104, pag. 292. 1858.

[3]) SCHUCHT, Zeitschr. für. analyt. Chem. 22, pag. 485. 1883.

[4]) TICHANOWITSCH u. LAPSCHIN, Bull. St. Petersbourg 4, pag. 80. 1811.

[5]) DANIELL u. MILLER, POGG. Ann. 64, pag. 27. 1845.

[6]) DANIELL u. MILLER, Phil. Trans. 1844, pag. 1.

[7]) SCHUCHT, Zeitsch. für analyt. Chemie 22, pag. 485. 1883.

[8]) FRANKEL, Amer. Chem. Journ. 12. 1890.

[9]) BERZELIUS u. PONTIN, GILB. Ann. 36, pag. 247. 1810; BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854; dagegen LIMB., Compt. rend. 112, pag. 1834. 1891.

[10]) G. WIEDEMANN, El. II, pag. 522. 1883.

[11]) NILSSON u. PETERSON, WIED. Ann. 4, pag. 554. 1878.

Blei.

Geschmolzene Bleisalze, Chlorblei etc., Bleioxyd zwischen Platinelektroden geben an der negativen Elektrode eine Legirung von Pt und Pb.[1])

Chlorblei in Lösung giebt Pb und Cl, von welchem letzteren sich ein Theil eventuell mit einer Pt-Elektrode zu Platinchlorid verbindet.[2])

Salpetersaures Blei in wässriger Lösung giebt an der Kathode Blei in dünnen Blättchen, welche sich astförmig aneinander setzen und einen Baum, den Bleibaum oder Saturnsbaum bilden. Dieser Baum geht sogar durch poröse Scheidewände hindurch.[3]) Das Blei färbt sich gewöhnlich nach einiger Zeit kupferroth und ist vielleicht eine Verbindung von Blei mit Wasserstoff.[4]) Das Anion, (NO_3), zersetzt zunächst in gewöhnlicher Weise das Wasser zu $2NO_3H$ und O, der Sauerstoff aber oxydirt das gelöste Salz zu Bleisuperoxyd, PbO_2, welcher sich auf der Anode in dunkelbraunen Blättchen absetzt.[5])

Essigsaures Blei in wässriger Lösung. Auch hier tritt an der Kathode und Anode dasselbe auf, wie beim salpetersauren Blei.

Bleioxydkalium giebt durch sekundäre Processe an der Kathode Blei, an der Anode Bleioxydhydrat, gemengt mit Bleisuperoxyd (s. Kalium)[6]).

Auf einer positiven Bleiplatte in einer Aetzalkalilösung entsteht durch den Sauerstoff Bleisuperoxyd, welcher je nach der Dicke verschiedene Färbung in den NEWTON'schen Farben zeigt und zwar der Reihe nach gelb, roth, violett, blau, grün, farblos, dann die Farben zweiter Ordnung, die glänzender sind.[7])

Bor.

Borax geschmolzen giebt an der Anode O, an der Kathode Na, welches verbrennt und Bor durch sekundären Process entwickelt.[8])

Doppeltborsaures Natron giebt geschmolzen an beiden Elektroden Gas.[9])

Cadmium.

Schwefelsaures Cadmium in wässriger Lösung giebt an der Kathode Cd, an der Anode bildet das Anion SO_4 durch Wasserzersetzung SO_4H_2 und O. Das Cadmium scheidet sich bei schwachen Strömen in cohärenter Form, bei stärkeren in pulverförmiger Form aus. Bei längerer Dauer der Elektrolyse wird auch das entstandene SO_4H_2 zersetzt und es tritt an der Kathode ausser Cd noch H auf. Besteht die Anode aus Cd, so bildet sich $CdSO_4$.

Salpetersaures Cadmium, in wässriger Lösung, giebt an der Kathode Cd, an der Anode bildet das Anion $2(NO_3)$ durch Wasserzersetzung $2NO_3H$ und O. Im Uebrigen gilt dasselbe, was beim schwefelsauren Cadmium gesagt ist. Besteht die Anode aus Cd, so bildet sich $Cd(NO_3)_2$.[10])

Jodcadmium-Jodkalium s. unter Kalium.

---

[1]) FARADAY, Exp. Res. 789. 1834.

[2]) WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

[3]) BISCHOFF u. WITTING, GILB. Ann. 74, pag. 424. 1822.

[4]) WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, pag. 135. 1862.

[5]) RITTER, GILB. Ann. 2, pag. 82. 1799.

[6]) BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 405. 1843; BEETZ, POGG. Ann. 61, pag. 209. 1844.

[7]) BÖTTGER, POGG. Ann. 50, pag. 45. 1840.

[8]) GERARDIN, Compt. rend. 53, pag. 727. 1861.

[9]) FARADAY, Exp. Res. No. 700. 1834.

[10]) s. SMITH u. FRANKEL, Chem. News 60, pag. 262. 1889; WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

Chlorcadmium mit Chlorammonium in wässriger Lösung gemischt, giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Cadmium.[1])

Cadmiumphosphat giebt quantitativ Cadmium.[2])

Caesium.

Cäsiumchlorid in concentrirter Lösung durch sehr dichte Ströme zwischen einer Anode aus Pt und einer Kathode aus Hg elektrolysirt, giebt an der Kathode Cäsiumamalgam in krystallinischer Form.[3])

Calcium.

Chlorcalcium geschmolzen giebt an der Kathode aus Eisen oder Graphit metallisches Calcium, wenn die Kathode sehr dünn ist, so dass die Stromdichtigkeit gross wird. Andernfalls verbrennt das Metall leicht[4]). Ebenso erhält man Calcium aus einem Gemisch von geschmolzenem $CaCl_2$ (2 Aequivalente), $SrCl_2$ (1 Aequivalent) und NO_3K.

Chlorcalcium
Bromcalcium
Jodcalcium
} in wässriger Lösung geben an der Anode Sauerstoff, an der Kathode zersetzt das entstehende Metall das Wasser, es bildet sich $Ca(OH_2)_2$. Wasserstoff tritt frei auf, und bei concentrirten Lösungen schlägt sich an der Kathode Calciumhydroxyd pulverförmig nieder.

Ebenso verhalten sich die

Sauerstoffsalze des Calciums.

Chlorcalcium in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Anode aus Quecksilber elektrolysirt giebt teigiges Calciumamalgam[5]). An einer Platinkathode scheidet sich, wenn die Ströme sehr dicht sind metallisches Calcium ab[6]).

Salpetersaurer Kalk in wässriger Lösung giebt an der Kathode durch die Einwirkung des Metalles auf das Salz salpetrigsaures Calcium und wenig Wasserstoff[7]).

Cer.

Cerchlorid mit Salmiak geschmolzen giebt an einem feinen Eisendraht Cer. Die Temperatur muss so regulirt sein, dass das Chlorid oben flüssig, unten breiig ist[8]).

Fluorcer mit Fluorkalium in einem Porcellantiegel geschmolzen giebt bei der Elektrolyse ein Gemenge von Cer und Silicium[9]).

Chrom.

Chromsäure, wasserfrei, geschmolzen, leitet nach Hittorf[10]) nicht.

Doppelt-chromsaures Kali geschmolzen giebt an der negativen Elek-

---

[1]) Bertrand, Compt. rend. 83, pag. 854. 1878.

[2]) s. Smith, Ann. Chem. Journ. 12, pag. 5. 1890.

[3]) Bunsen, Pogg. Ann. 113, pag. 364. 1861.

[4]) Matthiessen, Ann. Chem. Pharm. 93, pag. 277. 1855; Linnemann, Erdmann's Journal für prakt. Chem. 74, pag. 185. 1855.

[5]) Hare, Journ. für prakt. Chem. 19, pag. 249. 1840.

[6]) Berzelius und Pontin, Gilb. Ann. 36, pag. 247. 1810; Bunsen, Pogg. Ann. 91, pag. 619. 1854.

[7]) G. Wiedemann, El. II, pag. 522. 1883.

[8]) Bunsen, Pogg. Ann. 155, pag. 633. 1875.

[9]) Bunsen, ibid.

[10]) Hittorf, Wied. Ann. 4, pag. 403. 1878.

trode K, an der positiven $2CrO_3 + O$[1]). Durch sekundäre Processe bildet sich an der negativen Elektrode Chromoxyd, Cr_2O_3, und in der Salzmasse CrO_2.

Chromsäure in Lösung s. Wasserstoff.

Chromchlorür in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberkathode elekrolysirt giebt an dieser Chromamalgam[2]).

Besteht die Kathode aus Pt, so scheidet sich bei Strömen von geringerer Dichte an der Kathode Wasserstoff, bei dichteren Chromoxyd, Chromoxydul und bei sehr dichten Strömen metallisches Chrom in Blättchen ab[3]).

Chromsaures Kali giebt an der Anode $CrO_3 + O$
Saures chromsaures Kali giebt an der Anode $2CrO_3 + O$ } s. Kalium.

Didym.

Didymchlorid mit Salmiak geschmolzen giebt an einen feinen Eisendraht Didym[4]).

Eisen.

Eisenchlorür in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberkathode elektrolysirt, giebt an dieser Eisenamalgam[5]).

Schwefelsaures Eisenoxydul in Lösung giebt an der Kathode Eisen, welches theils metallisch, theils als Eisenoxydul gefällt wird, da es das Lösungswasser zersetzt, wodurch zugleich Wasserstoff aufsteigt. An der Anode bildet sich SO_4H_2 und O.[6]) Man kann aus dieser Salzlösung bei gewissen Stromdichtigkeiten dichte Eisenplatten an der Kathode erhalten. Ueber die technische Elektrolyse des Eisens siehe die Citate[7]). Das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen enthält eine Menge Gase, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff.

Eisenchlorid in Lösung giebt ebenfalls an der Kathode Eisen, Eisenoxydul, Wasserstoff und zugleich durch Reduction aus dem Eisenchlorid etwas Eisenchlorür. Bei sehr verdünnten Lösungen erscheint nur Wasserstoff an der Kathode. An der Anode erscheint Chlor, eventuell durch Bildung von ClH auch Sauerstoff[8]).

Eisenelektroden in Kalilauge. Eine Eisenanode in Kalilauge giebt sekundär Eisensäure (s. Kalium).

Kaliumeisencyanür giebt an der Anode Ferrocyan, welches mit dem Salz Subsesquiferrocyanid bildet. Bei längerer Dauer der Elektrolyse bildet sich durch Wasserzersetzuug an der Anode O und Ferrocyanwasserstoffsäure und etwas Berlinerblau. Das Salz wird zu Kaliumeisencyanid oxydirt, s. Kalium.

Kaliumeisencyanid giebt an der Kathode gelbes Blutlaugensalz, an der Anode Sauerstoff und Ferrocyanwasserstoffsäure (s. Kalium).

---

[1]) Moissan, Compt. rend. 88, pag. 180. 1879.

[2]) Bunsen, Pogg. Ann. 91, pag. 619. 1854.

[3]) Buff, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 267. 1859; Geuther, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 314. 1856.

[4]) Bunsen, Pogg. Ann. 155, pag. 633. 1875.

[5]) Moissan, Compt. rend. 88, pag. 180. 1879.

[6]) Hittorf, Pogg. Ann. 89, pag. 177. 1853.

[7]) Stammer, Dingl. Journ. 161, pag. 303. 1861; Varrentrapp, Dingl. Journ. 187, pag. 152. 1869; Krämer, Dingl. Journ. 160, pag. 144. 1861; Lenz, Pogg. Ann. Erz. 5, pag. 242. 1871; Böttger, Pogg. Ann. 67, pag. 117. 1846; Meidinger, Dingl. Journ. 163, pag. 283. 1862.

[8]) Hittorf, Pogg. Ann. 89, pag. 177, 1853; Buff, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 22. 1855. Geuther, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 328. 1856; Wieland, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

Fluor.

Fluor wurde von MOISSAN durch Elektrolyse reiner Flusssäure an der Anode dargestellt[1]).

Gold.

Goldchlorid in concentrirter wässriger Lösung giebt an der Kathode, wenn der Strom schwach ist, dichtes Gold, wenn er stärker wird, pulverförmiges Gold.

Kaliumgoldchlorid giebt in verdünnten Lösungen unsichere Resultate, in concentrirten wird sekundär durch das Kalium Gold an der Kathode abgeschieden. An der Anode bildet sich Goldchlorid und Chlor (s. Kalium). Ebenso verhält sich Cyangoldkalium und andere Doppelsalze.

Indium.

Schwefelsaures Indium in wässriger Lösung giebt an der Kathode bei dichten Strömen Indium[2]).

Essigsaures Indium und andere Verbindungen des Indiums mit organischen Säuren liefern ebenfalls Indium[3]).

Jod.

Jodsäure s. Wasserstoff.

Kalium.

Salpetersaures Kali, geschmolzen, giebt an einer negativen Elektrode von Au oder Pt eine grüne oder blaue Flüssigkeit, aus welcher sich Goldoxyd oder Platinoxyd abscheidet.[4])

Kalihydrat, geschmolzen, giebt an der negativen Elektrode Kalium,[5]) welches verbrennt. Ist die positive Elektrode aus Pt oder Ag, so löst diese sich auf.

Chlorsaures Kali, geschmolzen, giebt an der Anode ein Gemenge von Cl und O, mit etwas Ozon.[6])

Chlorkalium, geschmolzen, giebt an einer dünnen Kathode aus Eisen oder Graphit metallisches Kalium, welches man sammeln kann.[7])

Cyankalium, geschmolzen, giebt an einer dünnen Kathode aus Eisen oder Graphit metallisches Kalium.[8])

Arsensaures Kali in wässriger Lösung giebt an der Kathode K, welches sich mit dem gelösten Salz wieder verbindet, und metallisches Arsen an der Kathode abscheidet.[9])

Bleioxydkalium. Das Kation K reducirt durch sekundären Process Blei an der Kathode, an der positiven Elektrode bildet sich Bleioxydhydrat, gemengt mit Bleisuperoxyd.[10])

Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium in wässriger Lösung geben an der Kathode durch Wasserzersetzung des Kaliums KOH und H.

Ebenso verhalten sich die

---

[1]) MOISSAN, Compt. rend. 102, pag. 1543; 103, pag. 202, 256. 1886.

[2]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883; GORE. Chem. News 49, pag. 205. 1884; Proc. Roy. Soc. 36, pag. 331. 1884.

[3]) ibidem.

[4]) HITTORF, POGG. Ann. 72, pag. 481. 1847.

[5]) JANECZEK, Chem. Ber. (2) 8, pag. 1018. 1875.

[6]) BREWSTER, Arch. Néerl. I, pag. 296. 1866; Arch. 28, pag. 62. 1867.

[7]) MATTHIESSEN, Ann. Chem. Pharm. 93, pag. 277. 1855.

[8]) LINNEMANN, Journ. für prakt. Chem. 73, pag. 415. 1858.

[9]) GAHN, GILB. Ann. 14, pag. 235, 1803.

[10]) BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (3) 8, pag. 405. 1843; BEETZ, POGG. Ann. 61, pag. 209 1844.

Sauerstoffsalze des Kaliums. Man kann bei der Zersetzung von SO_4K_2 die an der Anode ausser dem freiwerdenden Sauerstoff auftretende Schwefelsäure und zugleich an der Kathode das ausser dem frei werdenden Wasserstoff auftretende KOH zugleich sichtbar machen, wenn man die Lösung des Salzes mit einem Auszug aus rothem Kohl versetzt. Dann färbt sich die Lösung an der Anode hellroth, an der Kathode grün. An der Anode bildet sich bei der Elektrolyse von Chlorkalium bis 30% chlorsaures Kali.[1])

Kieselsaures Kali in Lösung giebt an der Anode glasartige, opalisirende Kieselsäure, die 13·02% Wasser enthält, wenn man Pt-Elektroden anwendet. Bei Anwendung einer Aluminiumanode erhält man so eine glasige Substanz, welche 69·7% Thonerde, 12·3% Kieselsäure, 18% Wasser enthält.[2])

Wendet man bei der Elektrolyse der Lösungen von Kalisalzen sehr dichte Ströme an, so kann man das Kalium selbst erhalten. Dies zeigte zuerst DAVY[3]), der eine sehr starke Säule anwendete und als Kathode einen dünnen Platindraht, an dem das Kalium sich abschied, wobei es zum Theil an der Luft verbrannte. SEEBECK[4]) benutzte als Kathode Quecksilber, welches er in ein Loch in angefeuchtetem Kali brachte und erhielt so Kaliumamalgam, aus welchem er dann durch Destilliren das Quecksilber vertrieb und das Kalium rein erhielt.

Salpetersaures Kali in wässriger Lösung giebt an der Kathode Kalium, welches aber einerseits das Salz zersetzt und Untersalpetersäure resp. Stickstoff erzeugt, andererseits auch das Wasser zersetzt und Wasserstoff auftreten lässt, der sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbindet.[5])

Chromsaures Kali (neutral) giebt diese Einwirkung auf das Salz nicht, sondern es scheidet sich an der Kathode der Wasserstoff in normaler Menge ab,[6]) also KOH und H. An der Anode bildet sich $CrO_3 + O$.

Saures chromsaures Kali giebt an der Anode $2CrO_3 + O$.)

Chlorsaures Kali in wässriger Lösung giebt an der Kathode durch Einwirkung des Metalls auf das Wasser KOH, während der Wasserstoff das Salz zu KCl reducirt. Bei verdünnten Lösungen tritt auch H auf. An der Anode zerlegt sich das Ion ClO_3 und bildet $3KClO_4$ (überchlorsaures Kali) und Cl, welches entweicht[8]). Bei niederen Temperaturen dagegen entsteht unterchlorigsaures Kali, KClO, und Sauerstoff.[9])

Schwefligsaures Kali, SO_3K_2, giebt an der Kathode H_2 und 2(KOH), an der Anode bildet SO_3 mit dem Wasser SO_4H_2.

Trithionsaures Kali, $K_2S_3O_6$, giebt an der Anode K_2SO_4.

Cyankalium giebt an der Kathode Paracyan, $(C_2N_2)_2$, und etwas HCN, an der Anode cyansaures Kali, CONK.[10])

Schwefelcyankalium giebt an der Anode gelbes Sulfocyan.[11])

Kaliumeisencyanür giebt an der Kathode KOH und H. An der Anode

[1]) LIDOFF und TICHOMIROFF, Beibl. 7, pag. 613. 1883.

[2]) BECQUEREL, Compt. rend. 53, pag. 1196. 1861.

[3]) DAVY, Phil. Trans. 1808, pag. 1; 1809, pag. 245.

[4]) SEEBECK, GILB. Ann. 28, pag. 367. 1808.

[5]) DANIELL, Phil. Trans. 1837, pag. 144.

[6]) BUFF, Ann. Chem. und Pharm. 101, pag. 1. 1857; HITTORF, POGG. Ann. 89, pag. 177. 1853.

[7]) ibidem.

[8]) KOLBE, Ann. Chem. Pharm. 69, pag. 257 u. 294. 1849.

[9]) BONS, Compt. rend. 29, pag. 403. 1849; GLADSTONE u. TRIBE, Chem. Ber. 11, pag. 717. 1878; TOMMASI, Bull. soc. chim. 45, pag. 144. 1886.

[10]) DANIELL u. MILLER, Phil. Trans. 1844 1, pag. 1.

[11]) Ibidem.

scheidet sich zunächst Ferrocyan ab, welches mit dem Salz Subsesquiferrocyanid bildet. Bei längerer Dauer der Elektrolyse zersetzt das Ferrocyan das Wasser und es bildet sich O und Ferrocyanwasserstoffsäure und etwas Berlinerblau. Der Sauerstoff bildet aus dem Salz Kaliumeisencyanid. [1])

Kaliumeisencyanid giebt an der Kathode gelbes Blutlaugensalz, an der Anode Sauerstoff und Ferrocyanwasserstoffsäure. [2])

Cyansilberkalium in wässriger Lösung giebt an der Kathode primär Kalium, welches aber aus der Lösung sekundär Silber ausfällt, so dass dieses in dichter Form, nicht als Baum auf der Kathode erscheint. An der positiven Elektrode erscheint Cyansilber und Cyan[3]).

Kaliumgoldchlorid giebt in verdünnten Lösungen unsichere Resultate, in concentrirten wird durch das Kation K sekundär Gold ausgeschieden; an der Anode zeigt sich Goldchlorid und Chlor. [4])

Jodcadmium-Jodkalium giebt an der Kathode Cadmium, welches aber nur sekundär durch das Kalium gefällt ist. An der Anode entsteht Jodcadmium und Jod. [5])

Aetzkali gelöst giebt an der Kathode H, an der Anode O. Vermuthlich sind die Ionen K und OH und es ist sowohl der Sauerstoff wie der Wasserstoff ganz sekundär. [6]) Eine positive Eisenelektrode wird dabei oxydirt und giebt Eisensäure. [7]) Eine negative Tellurelektrode giebt eine rosenrothe Flüssigkeit. [8])

Kalilösungen mit einer Kupferanode geben Veranlassung zur Bildung von Kupferoxydkali. [9])

Kobalt.

Salpetersaures Kobalt in wässriger Lösung giebt an der Kathode Co, an der Anode Salpetersäure und Sauerstoff. Bei grösserer Stromdichte bildet der Sauerstoff durch sekundäre Processe aus dem gelösten Salz Cobaltsuperoxyd. [10])

Ebenso Lösungen von andren Kobaltsalzen.

Weinsaures Kobaltoxydul-Kali giebt an der Anode schwarzes Kobaltoxydhydrat, $CO_2O_3H_2O$. [11])

Kobaltchlorür in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberanode elektrolysirt giebt an diesen teigiges Kobaltamalgam. [12]) In alkoholischer Lösung giebt es einen Absatz von Kobalt. [13])

Kupfer.

Kupferchlorür, CuCl, geschmolzen, giebt bei der Elektrolyse 1 Cu und 1 Cl, wie es seiner Formel entspricht. [14])

---

[1]) ibidem. HITTORF, POGG. Ann. 103, pag. 1. 1858.

[2]) ibidem.

[3]) HITTORF, l. c.

[4]) HITTORF, l. c.

[5]) HITTORF, ibid.

[6]) KUSCHEL, WIED. Ann. 13, pag. 301. 1881; BUNGE, Chem. Ber. (3) 3, pag. 911. 1870; St. EDMÉ, Compt. rend. 59, pag. 291. 1864; BOURGOIN, Ann. chim. phys. (4) 15, pag. 47. 1868.

[7]) POGGENDORFF, POGG. Ann. 54, pag. 373. 1841.

[8]) POGGENDORFF, POGG Ann. 75, pag. 349. 1848.

[9]) BERSON u. DESTREM, Compt. rend. 106, pag. 1794. 1888.

[10]) FISCHER, KASTNER's Archiv 16, pag. 219. 1829.

[11]) WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 109. 1876.

[12]) MOISSAN, Compt rend. 88, pag. 180. 1879.

[13]) GORE, Proc. Birmingh. Soc. 5 (2), pag. 371. 1886.

[14]) BUFF, Ann. Chem. und Pharm. 110, pag. 267. 1859, dagegen F. QUINCKE, WIED. Ann. 36, pag. 270. 1888.

Schwefelsaures Kupfer in wässriger Lösung giebt an der Kathode 1 Aequivalent Cu, an der Anode 1 Aequivalent SO_4H_2 und 1 Aequivalent O. Das Kupfer an der Kathode scheidet sich bei Strömen von geringer Dichtigkeit in dichter, amorpher Schicht, bei grösserer Dichtigkeit in krystallinischer, körniger Schicht ab. Dauert die Elektrolyse länger, so wird an der Anode viel SO_4H_2 gebildet, welches sich mit dem SO_4Cu vermischt und es wird auch die Schwefelsäure zersetzt, die an der Kathode H entstehen lässt, welches sich mit dem Kupfer zu Kupferwasserstoff HCu, einem gelben, bald braun werdenden Niederschlag verbindet, der leicht selbst in Cu und H zerfällt. Besteht die positive Elektrode aus Kupfer, so bildet das Anion mit ihr $CuSO_4$, bei grösserer Stromdichtigkeit findet aber ausserdem Wasserzersetzung statt und es bilden sich SO_4H_2 und O.[1])

(P. 108.)

Salpetersaures Kupfer in wässriger Lösung giebt an der Kathode Cu, an der Anode bildet das Anion $2(NO_3)$ durch Wasserzersetzung $2(NO_3H)$ und O. Auch hier gilt, wenn eine Kupferanode angewendet wird, das bei dem schwefelsauren Kupfer gesagte.

Kupferchlorid in wässriger Lösung zwischen Pt-Elektroden giebt an der Anode 2Cl, dagegen zersetzt das Kation Cu zum Theil das gelöste Salz und bildet Kupferchlorür, CuCl, und zwar um so mehr, je dichter der Strom und je concentrirter die Lösung ist.[2])

Essigsaures Kupfer giebt an der Kathode ein Gemenge von Cu und Kupferoxyd resp. Kupferoxydul.[3])

Kupferphosphate geben quantitativ Kupfer.[4]).

Lanthan.

Lanthanchlorid mit Salmiak geschmolzen giebt an einem feinen Eisendraht Lanthan.[5])

Lithium.

Chlorlithium geschmolzen giebt an einem dünnen Eisendraht als Kathode metallisches Lithium.[6])

Die Lithiumlösungen verhalten sich wie die Kalilösungen.

Magnesium.

Chlormagnesium geschmolzen giebt an der negativen Elektrode aus Kohle oder Eisen metallisches Magnesium, welches leichter ist als das Salz und am Aufsteigen durch sägeförmigen Ausschnitt der Elektrode verhindert wird (s. Fig. 108).[7])

Ein Gemenge gleicher Theile Chlorkalium und Chlormagnesium geschmolzen ist leichter als Magnesium. Daher bleibt das abgeschiedene Magnesium dabei unten.

---

[1]) Magnus, Pogg. Ann. 102, pag. 48. 1857; Jacobi, Bull. St. Petersb. 9, pag. 333. 1855; Dupré, Archives u. S. 35, pag. 99. 1857; Gore, Nature 28, pag. 473. 1882; Perrot, Compt. rend. 49, pag. 37. 1859; Soret, Compt. rend. 107, pag. 733. 1888; 108, pag. 1298. 1889.

[2]) Jonas, Pogg. Ann. 58, pag. 210. 1843.

[3]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, pag. 193. 1856; Wied. Ann. 6, pag. 82. 1879; Schützenberger, Compt. rend. 86, pag. 1265 u. 1397, 1878; Bull. de la Soc. chim. 31, pag. 291. 1879.

[4]) Smith, Ann. Chem. Journ. 12, pag. 5. 1890.

[5]) Bunsen, Pogg. Ann. 155, pag. 633. 1873.

[6]) Bunsen u. Matthiessen, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 107. 1855; Matthiessen, Journ. für prakt. Chem. 67, pag. 494.

[7]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 82, pag. 137. 1852.

Chlormagnesium in wässriger Lösung giebt an der Anode Sauerstoff, an der Anode zersetzt das entstehende Metall das Wasser und bildet pulverförmige Magnesia in Wasserstoff.

Bei sehr dichten Strömen erhält man an der Kathode aus den Lösungen der Magnesiumsalze, insbesondere Chlormagnesium oder auch Magnesiumhydroxyd, metallisches Magnesium.[1]) Ist die Kathode aus Hg, so bildet sich Magnesiumamalgam.

Schwefelsaure Magnesia in Lösung mit einer Anode aus Magnesium entwickelt an der Kathode Wasserstoff wie gewöhnlich, aber an der Anode auch. Es bildet sich an der Kathode ein schwarzer Ueberzug aus Magnesiumsuboxyd, welcher das Wasser zersetzt, sich oxydirt und Wasserstoff frei macht. Derselbe findet bei Lösungen anderer Salze mit Magnesiumelektroden statt[2]). Die Wasserstoffmengen an der positiven und negativen Elektrode verhalten sich wie 1 : 2.

Chlormagnesium mit Chlorammonium in wässriger Lösung gemischt giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Magnesium.[3])

Ueber technische Darstellung des Magnesium s. GRÄTZEL, Polyt. Notizblatt 39, pag. 211. 1884.

Mangan.

Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4$, in wässriger Lösung giebt an der Kathode Mn, an der Anode wirkt der aus dem zersetzten Wasser entstehende Sauerstoff auf das Salz ein und bildet Mangansuperoxyd, MnO_2.[4])

Die anderen Lösungen von Manganoxydulsalzen zeigen dasselbe Verhalten.

Essigsaures Manganoxydul
Salpetersaures Manganoxydul } geben bei schwachen Strömen an der Anode Mangansuperoxydhydrat, MnO_2H_2O.[5])

Manganchlorür, in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberkathode elektrolysirt, giebt an dieser krystallinisches Manganamalgam.[6]) An einer Platinkathode erhält man bei sehr dichten Strömen metallisches Mangan in Blättern.[7])

Auf einer positiven Manganplatte bildet das in einer Aetzkalilösung entstehende Superoxyd Schichten, welche je nach ihrer Dicke NEWTON'sche Farben zeigen, und zwar gelb, roth, violett, blau, grün; dann wird die Platte farblos und nimmt mit weiter wachsender Dicke der Schicht die NEWTON'schen Farben zweiter Ordnung an, die glänzender sind, als die ersten.[8])

Molybdän.

Molybdänsäure, MoO_3, geschmolzen, giebt an der Anode aus Platin Sauerstoff, an der Kathode färbt sich die Flüssigkeit dunkler.[9]) Nach der Elektro-

---

[1]) BERZELIUS u. PONTIN, GILB. Ann. 36, pag. 247. 1810. BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854.

[2]) ELSÄSSER, Chem. Ber. 11, pag. 587. 1878; BEETZ, POGG. Ann. 127, pag. 45. 1866.

[3]) BERTRAND, Compt. rend. 83, pag. 854. 1876.

[4]) WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

[5]) WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 109. 1870; LUCKOW, DINGL. Journ. 178, pag. 47. 1865.

[6]) MOISSAU, Compt rend. 88, pag. 180. 1879.

[7]) BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854.

[8]) BÖTTGER, POGG. Ann. 50, pag. 45. 1840.

[9]) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 567. 1859.

lyse bleibt ein fast schwarzer Rückstand mit glänzenden Krystallen, der beim Anlegen der Kathode sich entzündet und blau wird. [1])

Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung giebt an der Kathode farbige Molybdänoxyde. [2])

Molybdänsaures Ammonium in neutralen oder schwach sauren Lösungen giebt an der Kathode $MoO_3 + 3H_2O$, nicht Molybdän. [3])

Die Trennung des Hg, Ag, Cd von Molybdän auf elektrolytischem Wege ist von FRANKEL untersucht worden. [4])

Natrium.

Natronhydrat geschmolzen giebt an der negativen Elektrode Natrium, welches verbrennt oder sich mit der Elektrode legirt. Eine positive Elektrode von Pt oder Ag löst sich dabei auf. [5])

Schwefelsaures Natron geschmolzen giebt an der Kathode Na, welches, wenn sie aus Pt besteht, sich mit ihr legirt.

Chlornatrium geschmolzen giebt an einer dünnen Kathode aus Eisen oder Graphit metallisches Natrium, welches gesammelt werden kann. [6])

Chlornatrium, Bromnatrium und Jodnatrium in wässriger Lösung geben an der Kathode in Folge Wasserzersetzung durch das entstehende Natrium NaOH und H.

Ebenso verhalten sich die

Sauerstoffsalze des Natriums. Man kann bei der Lösung von SO_4Na_2 die ausser dem O und H_2 gebildeten Ionen SO_4H_2 an der Anode und NaOH an der Kathode sichtbar machen, wenn man die Lösung mit einem Auszug aus rothem Kohl versetzt. Dieser färbt sich an der Anode hellroth, an der Kathode grün. [7]) An der Anode bildet sich bei der Elektrolyse von NaCl bis zu 25% $NaClO_3$. [8])

Wendet man bei der Elektrolyse der Lösungen von Natronsalzen sehr dichte Ströme an, so kann man das Natrium selbst erhalten. Dies that zuerst DAVY [9]) mit einer starken Säule und einem Platindraht als Kathode, dann SEEBECK, [10]) der als Anode Quecksilber in ein Loch in angefeuchtetem Aetznatron brachte und so Natriumamalgam erhielt, aus dem er dann durch Destillation des Hg freies Natrium erzeugte.

Salpetersaures Natron in wässriger Lösung giebt an der Kathode primär Natrium, welches aber einerseits auf das Salz wirkt und Untersalpetersäure durch Stickstoff erzeugt, andererseits auf das Wasser wirkt und Wasserstoff erzeugt, der sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbindet. [11])

Saures schwefligsaures Natron, SO_3HNa, in Lösung, giebt an der

---

[1]) BUFF, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 267. 1859.

[2]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883.

[3]) SMITH u. HOSKISON, Ann. Chem. Journ. 7, pag. 90. 1885, s. dagegen GAHN, GILB. Ann. 14, pag. 235. 1803.

[4]) FRANKEL, Amer. Journ. 12. 1890.

[5]) JANECZEK, Chem. Ber. (2) 8, pag. 1018. 1875.

[6]) MATTHIESSEN, Ann. Chem. Pharm. 93, pag. 277. 1855.

[7]) GUTHRIE, Chem. News 37, pag. 118. 1879.

[8]) LIDOFF u. TICHOMIROFF, Beibl. 7, pag. 613. 1883.

[9]) DAVY, Phil. Trans. 1808, pag. 1; 1808, pag. 245.

[10]) SEEBECK, GILB. Ann. 28, pag. 367. 1808.

[11]) DANIELL, Phil. Trans. 1837, pag. 144.

Anode H_2 und SO_2HNa, indem das entstehende Na sich oxydirt und dem Salz Sauerstoff entzieht [1]).

Unterschwefligsaures Natron, $Na_2S_2O_3$, giebt an der Anode H_2SO_4, S und H_2SO_3.[2])

Einfachsaures-orthophosphorsaures Natron, Na_2HPO_4, giebt an der Anode O und H_3PO_4, an der Kathode 2NaOH und H_2.[3])

Pyrophosphorsaures Natron, $Na_4P_3O_7$, giebt an der Anode Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_4$ und O_2, an der Kathode H_4.[4])

Metaphosphorsaures Natron, $NaPO_3$, giebt an der Anode HPO_3 und $\frac{1}{2}O$, an der Kathode H.[5])

Orthophosphorsaures Natron, PO_4Na_3, giebt an der Anode auf Na_2 $\frac{1}{3}PO_5$ und sekundär O.[6])

Zweifachsaures orthophosphorsaures Natron, PO_4NaH_2, giebt an der Kathode nur Na und dann sekundär NaOH und H, an der Anode PO_5 und H_2O und O.[7])

Natriumplatinchlorid in wässriger Lösung giebt an der Kathode sekundär durch das entstehende K Platin, an der Anode $PtCl_2$ und Cl.[8])

Fünffach Schwefelnatrium giebt an der Kathode zunächst einfach Schwefelnatrium, dann Wasserstoff. An der Anode Schwefel und Schwefelwasserstoff.[9]).

Aetznatron in Lösung giebt an der Kathode H, an der Anode O, beide sekundär, da die Ionen vermuthlich K und OH sind.[10])

Nickel.

Salpetersaures Nickel giebt an der Kathode Ni, an der Anode Salpetersäure und Sauerstoff. Letztere aber bildet bei grosser Stromdichtigkeit durch Einwirkung auf das Salz Nickelsuperoxyd.)

Ebenso andere Lösungen von Nickelsalzen.

Weinsaures Nickeloxydulkali giebt an der Anode Nickeloxydhydrat vom spec. Gew. 2·744.[12])

Nickelchlorür, in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberanode elektrolysirt, giebt an dieser teigiges Nickelamalgam.[13])

Nickelsalze in ammoniakalischer Lösung geben an der Kathode Nickel in metallischer Form (vielleicht stickstoffhaltiges Ni).[14])

---

[1]) Schützenberger, Compt. rend. 69, pag. 196. 1868.

[2]) ibid.

[3]) Daniell u. Miller, Phil. Trans. 1844, pag. 1.

[4]) ibidem, Hittorf, Pogg. Ann. 106, pag. 567. 1859.

[5]) ibidem.

[6]) Hittorf, ibid.

[7]) ibid.

[8]) Hittorf, l. c.

[9]) Buff, Ann. Chem. Pharm. 4, pag. 257. 1865.

[10]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, pag. 187. 1856.

[11]) Fischer, Kastner's Archiv 16, pag. 219. 1829.

[12]) Wernicke, Pogg. Ann. 141, pag. 109. 1870.

[13]) Moissan, Compt. rend. 88, pag. 180. 1879.

[14]) Becquerel, Compt. rend. 55, pag. 18. 1862; Gaiffe, Compt. rend. 70, pag. 181. 1870; 87, pag. 100. 1878.

Palladium.

Chlorpalladium mit Salmiak in wässriger Lösung gemischt giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Palladium.[1])

Salpetersaures Palladium in wässriger Lösung giebt an der Kathode metallisches Palladium.[2])

Ueber Strömungen an Palladiumelektroden s. GEE und HOLDEN.[3])

Ammoniakhaltige Lösungen von Palladiumsalzen geben Palladium in gesetzmässiger Menge. Cyanpalladium und Palladiumchlorid nicht.[4])

Phosphor.

Phosphorsaure Salze verhalten sich, wie es bei den phosphorsauren Natronsalzen angegeben ist, s. Natrium.

Phosphorsäure, s. Wasserstoff.

Platin.

Platinchlorid in wässriger Lösung giebt, wenn die Lösung concentrirt und neutral ist, Platin in dichter Form an der Kathode, sonst nur als Platinschwamm.[5])

Natriumplatinchlorid s. unter Natrium.

Quecksilber.

Quecksilberchlorid in concentrirter, heisser, wässriger Lösung giebt an der Kathode Quecksilber und durch Reduction des Salzes etwas Quecksilberchlorür. In alkoholischer Lösung bildet sich erst Calomel, dann Quecksilber.[6])

Bei der Elektrolyse von Quecksilbersalzen amalgamiren sich die als Kathode dienenden Metalle; Platin und Aluminium nur bei starken Strömen.[7])

Quecksilberelektroden bilden mit dem abgeschiedenen Kation gewöhnlich Amalgame. S. unter Ammonium, Barium, Caesium, Calcium, Chrom, Eisen, Kalium, Kobalt, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Rubidium, Strontium.

Rhodium.

Rhodiumsesquichlorür in Lösung
Schwefelsaure Rhodiumlösungen } geben an der Kathode Rhodium.[8])

Rubidium.

Chlorrubidium, in concentrirter Lösung zwischen Pt als Anode und Hg als Kathode elektrolysirt, giebt an der Kathode festes Rubidiumamalgam.[9])

Schwefel.

Schwefelsäure
Schweflige Säure } s. Wasserstoff.

Schwefelantimon, s. Antimon.

Realgar, s. Arsen.

Schwefelcyankalium, s. Kalium.

Fünffach Schwefelnatrium, s. unter Natrium.

Dreifach Schwefelthallium, s. Thallium.

---

[1]) BERTRAND, Compt. rend. 83, pag. 854. 1876.

[2]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883.

[3]) GEE u. HOLDEN, Phil. Mag. (5) 25, pag. 276. 1888.

[4]) SMITH u. KELLER, Ann. Chem. Journ. 12, No. 3. 1890; Chem. News 63, pag. 253. 1891,

[5]) BECQUEREL, Compt. rend. 55, pag. 19. 1862.

[6]) BUFF, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 270. 1853.

[7]) CAILLETET, Soc. franc. de Phys. April 1884.

[8]) JOLY und LEIDIÉ, Compt. rend. 112, pag. 793. 1891.

[9]) BUNSEN, POGG. Ann. 113, pag. 364. 1861.

Sulfocyanide[1]) sind auf ihr elektrolytisches Verhalten von FRANKEL untersucht, andere Sulfide von SMITH.[2])

Selen.

Selenige Säure, Selenwasserstoff } s. Wasserstoff.

Aus sauren und alkalischen Lösungen wird Selen an der Kathode abgeschieden,[3]) zum Theil verbindet sich dabei der an der Kathode noch auftretende Wasserstoff mit dem Selen zu Selenwasserstoff.[4])

Silber.

Chlorsilber geschmolzen und zwischen Silberelektroden elektrolysirt giebt an der negativen Elektrode Silber, an der positiven bildet das Chlor mit der Elektrode wieder Chlorsilber.[5])

Jodsilber verhält sich ebenso.[6])

Schwefelsaures Silber, Salpetersaures Silber } in Lösung geben an der negativen Elektrode Silber, an einer positiven Pt-Elektrode durch die Einwirkung des entstehenden Sauerstoffs auf das Silbersalz schwarzes Silbersuperoxyd.[7]) Das an der Kathode entstehende Silber wird gewöhnlich in kleinen Krystallen abgeschieden, die auch einen Baum, den sogenannten Dianabaum bilden können.[8]) Jedoch kann man aus concentrirten Silberlösungen das Silber auch in zusammenhängender Schicht erhalten.[9]) Bei grosser Stromdichte erscheint an der Kathode ausser dem Silber noch Wasserstoff, und das Silber bildet einen schwarzen Niederschlag, eine besondere Modifikation, die sich aber leicht in die grauweisse Form umwandelt.[10])

Cyansilberkalium, s. unter Kalium.

Silicium.

Kieselsaures Kali, s. Kalium.

Kieselfluorkalium geschmolzen giebt bei der Elektrolyse durch sekundären Process amorphes Silicium.[11])

Kieselsäure in einem Platintigel, der als Kathode dient, erhitzt, giebt vermuthlich Silicium, welches den Platintigel durchfrisst.

Glas erhitzt giebt an der Anode schlecht leitende Kieselsäure, wodurch man bei Gläsern auch ihre oberflächliche Leitung beseitigen kann.[12])

Glimmer verhält sich ähnlich.[13])

---

[1]) FRANKEL, Proc. Chem. Sect. FRANKLIN, Inst. I. 1891. Beibl. 15, pag. 366. 1891.

[2]) SMITH, Chem. Ber. 23, pag. 2276. 1890.

[3]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883; s. Beibl. 7, pag. 546. 1883.

[4]) SCHUCHT, Zeitschr. für anal. Chem. 22, pag. 485. 1883.

[5]) FARADAY, Exp. Res. fünfte Reihe.

[6]) LEHMANN, WIED. Ann. 24. pag. 1. 1885.

[7]) RITTER, GILB. Ann. 2, pag. 82. 1799.

[8]) KIRMIS, POGG. Ann. 158, pag. 121. 1876. F. KOHERAUSCH, WIED. Ann. 26, pag. 212. 1885.

[9]) BECQUEREL, Compt. rend. 55, pag. 18. 1862.

[10]) RITTER, GEHLER's Neues Journ. 3, pag. 561. 1804; PRIESTLEY, NICHOLS Journ. 1, pag. 198. 1802; BRUGNATELLI, GILB. Ann. 23, pag. 204. 1806; RUHLAND, SCHWEIGG Journ. 15, pag. 413; POGGENDORFF, POGG. Ann. 75, pag. 337. 1848; KASTNER, KASTNER's Archiv 6, pag. 446. 1825; FECHNER, POGG. Ann. 47, pag. 2. 1839; s. auch Silbervoltameter Citate, pag. 467.

[11]) ULLIK, Wien. Ber. 52, pag. 115. 1865.

[12]) WARBURG, WIED. Ann. 21, pag. 622. 1884.

[13]) SCHULTZE, WIED. Ann. 36, pag. 655. 1889.

Strontium.

Chlorstrontium mit Salmiak gemischt und geschmolzen giebt an einer dünnen negativen Elektrode von Eisen oder Graphit metallisches Strontium.

Chlorstrontium
Bromstrontium } in wässriger Lösung geben an der Anode Sauerstoff,
Jodstrontium

an der Kathode zersetzt das entstehende Metall das Wasser und es bildet sich Strontian und Wasserstoff. Bei concentrirten Lösungen schlägt sich das gebildete Strontiumhydroxyd an der Kathode pulverförmig nieder.

Ebenso verhalten sich die

Sauerstoffsalze des Strontium.

Bei sehr dichten Strömen scheidet sich aus den concentrirten Lösungen der Strontiumsalze an der Kathode metallisches Strontium nieder. Besteht die Kathode aus Quecksilber, so bildet sich Strontiumamalgam.[1])

Salpetersaures Strontium in wässriger Lösung giebt an der Kathode in Folge der Einwirkung des Metalls auf das Salz salpetrigsaures Strontium und wenig Wasserstoff.[2])

Tellur.

Aus sauren und alkalischen Lösungen wird Tellur an der Kathode abgeschieden.[3]) Zum Theil verbindet sich dabei der an der Kathode noch auftretende Wasserstoff mit dem Tellur.[4])

Thallium.

Thalliumsulfat in alkalischer Lösung giebt an der Kathode metallisches Thallium, in neutraler Thallium und Wasserstoff, in saurer nur Wasserstoff, wenn die Ströme einigermaassen dicht sind.[5])

Thalliumnitrat verhält sich wie Thalliumsulfat

Dreifach Schwefelthallium, Tl_2S_3, leitet kaum.[6])

Uran.

Uranoxychlorid giebt nach HITTORF an der negativen Elektrode Uranoxydul, UO_2, an der positiven Chlor, so dass UO_2 das Kation ist, und hier ein Fall vorliegt, wo der Sauerstoff in Verbindung mit einem anderen Element zur Kathode wandert.[7])

Vanadium.

Vanadinsäure leitet geschmolzen nach HITTORF vermuthlich nicht.[8])

Vanadinoxychlorid, $VdOCl_3$, in wässriger Lösung giebt an der Kathode Vanadiumoxyd, Vd_2O_3 (wie Uranoxychlorid).[9])

---

[1]) BERZELIUS u. PONTIN, GILB. Ann. 36, pag. 247. 1816; BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854.

[2]) G. WIEDEMANN, El. II, pag. 522. 1883.

[3]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883; s. Beibl. 7, pag. 546. 1883.

[4]) SCHUCHT, Zeitschr. für. analyt. Chem. 22, pag. 485. 1883.

[5]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883.

[6]) GLADSTONE u. HILBERT, Lum. él. 30, pag. 538. 1888.

[7]) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 390. 1859.

[8]) HITTORF, WIED. Ann. 4, pag. 404. 1878.

[9]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883; GORE, Proc. Roy Soc. 36, pag. 331. 1884; Chem. News 49, pag. 205. 1884.

Vanadiumoxyd, (Vd_2O_3), in verdünnter Schwefelsäure elektrolysirt, bildet schwefelsaures Vanadintrioxyd, ($Vd_2O_3(SO_3)_4 + 9H_2O$).[1])

Wasserstoff.

Chlorwasserstoffsäure[2])
Jodwasserstoffsäure[3])
Cyanwasserstoffsäure
} in wässriger Lösung geben an der negativen Elektrode H, an der positiven Cl resp. J, resp. CN, falls die Elektroden nicht angreifbar sind. Bei sehr verdünnter Lösung von ClH wirkt das entstehende Cl auch auf das Lösungswasser ein, bildet ClH und lässt Sauerstoff frei werden.

Wasserstoffsuperoxyd wird selbst nicht durch den Strom zersetzt, vielmehr das in der Lösung enthaltene schwefelsaure Wasser.[4])

Jodsäure. Bei der Elektrolyse des Jodsäurehydrats tritt an der Anode 1 Aequivalent Sauerstoff, an der Kathode $\frac{1}{5}$ Aequivalent Jod auf. Letzteres ist aber nur sekundär durch das eigentliche Ion Wasserstoff abgeschieden. Die Elektrolyse der Jodsäure geht nach der Formel $H + (JO_5 + O)$ vor sich.[5])

Schwefelsäure. Die Ionen sind H und $SO_3 + O$. In verdünnter Lösung tritt H und O als Kation und Anion frei auf. Bei concentrirter Schwefelsäure reducirt der Wasserstoff die Schwefelsäure an der Kathode und es erscheint Schwefel und wenig Wasserstoff, namentlich bei gesteigerter Temperatur. Bei 90° erhält man nur Schwefel. Besteht die Kathode aus Silber, so bildet sich dann Schwefelsilber. Auf der Anode entsteht Sauerstoff und SO_3, der dann mit der Anode eventuell schwefelsaure Salze bildet. Diese lösen sich entweder in der Lösung auf (Blei, Zink), oder es bildet sich ein Ueberzug (Kupfer) auf der Anode.[6])

Schweflige Säure. Die Ionen sind H und $SO_2 + O$. Auch hier scheidet der Wasserstoff zum Theil Schwefel an der Kathode ab und bildet auch hydroschweflige Säure, SO_2H_2. Der Sauerstoff an der Anode oxydirt die schweflige Säure zu Schwefelsäure.[7])

Der hier und bei der Schwefelsäure an der Kathode abgeschiedene Schwefel löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff.[8])

Schwefelwasserstoff giebt an der positiven Elektrode primär Schwefel von gewöhnlicher Art.

Selenige Säure hat die Ionen H und $SeO_2 + O$. An der Kathode reducirt der Wasserstoff die Säure und Selen scheidet sich sekundär ab. An der Anode oxydirt der Sauerstoff die selenige Säure zu Selensäure.

Selenwasserstoff giebt an der Anode Schwefel, an der Kathode H.

Orthophosphorsäure hat die Ionen H und $(PO_4 + O)$. Der Wasserstoff

---

[1]) Brierley, Journ. Chem. Soc. 288, pag. 822. 1886.

[2]) Bunsen, Pogg. Ann. 100, pag. 64. 1854.

[3]) Faraday, Exp. Res. No. 767 u. 771. 1834.

[4]) Schöne, Ann. Chem. Pharm. 197, pag. 137. 1879. G. Wiedemann, El. II, pag. 527. 1883.

[5]) Hittorf, l. c. Buff, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 265.

[6]) Henry, Gilb. Ann. 6, pag. 370. 1800; Cruikshank, Gilb. Ann. 7, pag. 106. 1801; Simon, Gilb. Ann. 8, pag. 35. 1801; Hisinger u. Berzelius, Gilb. Ann. 27, pag. 301. 1807; R. Weber, Pogg. Ann. 156, pag. 533. 1875; Geüther, Ann. Chem. Pharm. 109, pag. 129. 1859; Warburg, Pogg. Ann. 135, pag. 114. 1868; Leon, Lum. él. 39, pag. 29. 1891.

[7]) Faraday, Exp. Res. No. 155. 1834; Gueroult, Compt. rend. 85, pag. 225. 1877.

[8]) Berthelot, Compt. rend. 44, pag. 318. 1857.

reducirt an der Kathode die Säure und Phosphor wird frei, der sich mit den Metallen zu Phosphormetallen verbindet.[1])

Salpetersäure in sehr verdünnter Lösung giebt an der Kathode Wasserstoff. In concentrirter reducirt der Wasserstoff die Salpetersäure und bildet Ammoniak, wenn der Strom nicht zu dicht ist. Dabei zeigen die Platinelektroden eigenthümliches Verhalten.[2]) Bei rauchender Salpetersäure wird an der Kathode Ammoniak, an der Anode Salpetersäure sekundär gebildet.

Chromsäure hat die Ionen H und $CrO_3 + O$. An der Kathode entsteht ausser Wasserstoff durch Reduction noch Chrom und Chromoxyd, wodurch die Lösung braun wird. Der Sauerstoff an der Anode enthält Ozon.[3])

Wismuth.

Salpetersaures Wismuthoxyd, $Bi(NO_3)_3$, in wässriger Lösung giebt an der Kathode Wismuth, während sich an der Anode durch sekundäre Processe Wismuthsuperoxyd bildet.[4])

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd in weinsaurem Natron und Natronlauge gelöst giebt an der Anode Wismuthsuperoxyd, BiO_2H_2O.[5])

Chlorwismuth mit Salmiak in wässriger Lösung gemischt, giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Wismuth.[6])

Die Trennung des Cu von Wismuth auf elektrolytischem Wege ist von FRANKEL[7]) untersucht worden.

Auf einer positiven Wismuthplatte in einer Lösung von Aetzkali bildet sich Superoxyd, welcher mit wachsender Dicke die NEWTON'schen Farben zeigt, und zwar gelb, roth, violett, blau, grün. Dann wird sie farblos, um dann die NEWTON'schen Farben zweiter Ordnung anzunehmen. Auf einer polirten und abgewaschenen Platte bleiben die Farben dauernd.[8])

Wolfram.

Die Trennung des Hg, Ag, Cd von Wolfram auf elektrolytischem Wege ist von FRANKEL untersucht worden.[9])

Zinn.

Geschmolzenes Zinnchlorür zwischen Pt-Elektroden elektrolysirt, giebt an der negativen Elektrode Platinzinn, welches schmilzt. An der positiven Elektrode bildet das freiwerdende Cl mit dem Zinnchlorür gasförmiges Zinnchlorid ($SnCl$).[10])

Zinnchlorid in wässriger Lösung giebt an der Kathode Zinn. Jedoch ist dies nach HITTORF nur ein sekundärer Process. Das Zinnchlorid ist aufzufassen als Lösung von Zinnoxyd in Salzsäure und es wird nur die Salzsäure zersetzt, das Kation H scheidet dann sekundär Zinn ab.[11])

---

[1]) DAVY, Phil. Trans. 1867, pag. 36.

[2]) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 47, pag. 563. 1839; BRESTER, Arch. néerland 1, pag. 296. 1866.

[3]) HITTORF, l. c. GEUTHER, Ann. Chem. Pharm. 199, pag. 314. 1856; ST. EDMO, Compt. rend. 59, pag. 291. 1864.

[4]) FISCHER, KASTNER's Archiv 16, pag. 219. 1829.

[5]) WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 109. 1870.

[6]) BERTRAND, Compt. rend. 83, pag. 856. 1876; WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

[7]) FRANKEL, Amer. Chem. Journ. 12. 1890.

[8]) POGGENDORFF, POGG. Ann. 74, pag. 586. 1843.

[9]) FRANKEL, Amer. Chem. Journ. 12. 1890.

[10]) FARADAY, Exp. Res. § 819. 1834.

[11]) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 337. 1859.

Zink.

Zinkoxyd geschmolzen giebt Zn und O.[1])

Chlorzink in wässriger Lösung giebt an der Kathode Zn, an der Anode Cl, von dem ein Theil mit der Elektrode, wenn sie aus Pt ist, Platinchlorid bildet.

Schwefelsaures Zink in wässriger Lösung giebt an der Kathode Zn, an der Anode bildet das Anion SO_4 durch Wassersetzung SO_4H_2 und O. Das Zink scheidet sich bei schwachen Strömen dicht, bei stärkeren pulverförmig aus. Bei langer Dauer der Elektrolyse wird auch das gebildete SO_4H_2 zersetzt und an der Kathode tritt ausser Zn auch H auf. Besteht die Anode aus Zn, so bildet sich $ZnSO_4$, aber nicht allein, sondern es tritt immer noch Wasserzersetzung auf.[2])

Salpetersaures Zink in wässriger Lösung giebt an der Kathode Zn, an der Anode Salpetersäure und O. Es gilt im Uebrigen dasselbe, was beim schwefelsauren Zink gesagt ist.

Zinksalze in ammoniakalischer Lösung geben an der Kathode reines Zink.[3])

III. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Die Elektrolyse organischer Substanzen ist mehr von chemischem als von physikalischem Interesse; auch sind die dabei entstehenden organischen Stoffe in sehr vielen Fällen nicht näher untersucht, ebenso wenig wie die Bedingungen, unter denen sie entstehen. Es soll desshalb für diese Substanzen nur die Literatur angegeben werden.

1) Lüdersdorff, Pogg. Ann. 19, pag. 77. 1830.
2) Brande, Pogg. Ann. 22, pag. 308. 1831.
3) Golding, Bird. Journ. für pr. Chemie 60, pag. 310. 1837.
4) Connel, Pogg. Ann. 36, pag. 487. 1841.
5) Matteucci, Ann. chim. phys. (2) 74, pag. 109. 1840.
6) Daniell u. Miller, Phil. Trans. 1844, pag. 57.
7) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 64, pag. 236. 1847; 113, pag. 244. 1860.
8) Brazier u. Gosslett, Ann. Chem. Pharm. 75, pag. 265. 1850.
9) Würtz, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 291. 1853.
10) Guthrie, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 64. 1856.
11) v. Babo, Journ. f. pr. Chemie 72, pag. 73. 1857.
12) Wittich, Journ. f. pr. Chemie 79, pag. 18. 1858.
13) Hittorf, Pogg. Ann. 106, pag. 337. 1859.
14) d'Almeida u. Déhérain, Compt. rend. 51, pag. 214. 1860.
15) Lapschin u. Tichanowitsch, Bull. St. Petersbourg 4, pag. 81. 1861; Chem. Centralbl. 1861, pag. 613.
16) Werther, Journ. f. pr. Chem. 88, pag. 151. 1863.
17) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 79. 1864.
18) Scharling, Fortschr. d. Physik 1865, pag. 405.
19) Dehn, ibid.
20) Brester, Archiv. néerland. des Sciences exactes 1, pag. 296. 1866; Arch. nouv. sér. 28 pag. 60. 1866.
21) Bourgoin, Ann. chim. phys. (4) 14, pag. 157. 1868; 21, pag. 264. 1870; 22, pag. 361. 1871; Compt. rend. 90, pag. 608. 1880.
22) Royer, Compt. rend. 69, pag. 1374. 1869; 70, pag. 731. 1870; Kolbe's Journ. 6, pag. 175. 1870.

---

[1]) Tichanowitsch u. Lapschin, Bull. St. Petersburg 4, pag. 80. 1861.

[2]) d'Almeida, Ann. chim. phys. (3) 51, pag. 257. 1856.

[3]) Meyers, Compt. rend. 74, pag. 198. 1872.

23) KOLBE u. KEMPF, Journ. f. pr. Chemie; KOLBE's Journ. 4, pag. 46. 1871.
24) CARSTANJEN u. AARLAND, Journ. f. pr. Chemie N. F. 4, pag. 376. 1871.
25) AARLAND, Journ. f. pr. Chem. N. F. 6, pag. 265. 1872; 7, pag. 142. 1873.
26) MOORE, Sill. Journ. (3) 3, pag. 171. 1872.
27) BROWN, Chem. Ber. 5, pag. 484. 1872.
28) SLAVIK, Chem. Ber. 7, pag. 1051. 1874.
29) GOPPELSRÖDER, Compt. rend. 81, pag. 944. 1875; 82, pag. 1199. 1876.
30) COQUILLON, Compt. rend. 81, pag. 408. 1875; 82, pag. 228. 1876.
31) BUNGE, Chem. Ber. 3, pag. 911. 1870. 9, pag. 1598. 1876;
32) REBOUL u. BOURGOIN, Compt. rend. 84, pag. 1231. 1877.
33) COPPOLA, Gaz. chim. ital. 8, pag. 60. 1878.
34) v. MILLER, KOLBE's Journ. 19, pag. 328. 1879.
35) RENARD, Ann. chim. phys. (5) 16, pag. 289. 1879; Compt. rend. 82, pag. 562. 1876: Compt. rend. 90, pag. 175 ff.; 92, pag. 965. 1881.
36) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. N. F. 20, pag. 378. 1879; 22, pag. 476. 1880; 29, pag. 229. 1884; 34, pag. 135. 1886; Festschrift f. C. LUDWIG. Leipz. 1887.
37) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 16, pag. 450. 1879.
38) GERDES, Dissertation Leipzig 1882.
39) BARTOLI u. PAPASOGLI, N. Cim. (3) 11, pag. 135; 181, pag. 218. 1882; (3) 13, pag. 185. 1883; L'OROSI, 7, Fasc. u. Juni Sept. 1884; Compt. rend. 102, pag. 363. 1886; Gazz. chim. ital. 15, pag. 461. 1886.
40) GORE, Chem. News 50, pag. 150. 1884.
41) BIZZARINI u. CAMPANI, Beibl. 8, pag. 45. 1884.
42) GLADSTONE u. TRIBE, Journ. Chem. Soc. 272, pag. 445. 1885.
43) MILLOT, Compt. rend. 101, pag. 432. 1885; 103, pag. 153. 1886.
44) GOPPELSRÖDER, Reichenberg 1885.
45) HABERMANN, Wien. Monatsh. d. Chemie 7, pag. 529. 1886.
46) GORE, Proc. Birmingh. Soc. (3) 5, pag. 371. 1886.
47) DRECHSEL, Journ. f. pr. Chemie (2) 38, pag. 65. 1888.
48) STEWART, Proc. Edinb. Soc. 1887/88, pag. 399.
49) GOPPELSRÖDER, Mühlhausen 1889.
50) BROWN u. WALKER, Proc. Edinb. Soc. 17, pag. 54. 1889/90; ibid. pag. 295. 1889/90

GRAETZ.

Elektrische Endosmose und Strömungsströme.

A. Elektrische Endosmose.

Neben der elektrolytischen Dissociation und Fortführung der Ionen findet in einer von einem elektrischen Strome durchflossenen Flüssigkeit in gewissen Fällen, nämlich wenn die Flüssigkeit sich in engen Röhren oder Poren befindet, noch eine Fortführung der ganzen Flüssigkeit und auch etwaiger in ihr suspendirter Theile in der Richtung des Stromes oder dieser Richtung entgegen statt.

Am einfachsten ist diese Thatsache zu beobachten, wenn man in ein U-Rohr Wasser bringt und in die Biegung des U-Rohres Watte füllt. Sobald man durch Elektroden den Strom in die beiden Schenkel einleitet, findet ausser der Wasserzersetzung noch eine Bewegung des Wassers statt und zwar in der Richtung des Stromes statt, d. h. an der positiven Elektrode sinkt das Wasser, an der negativen hebt es sich.

Diese Erscheinung wird als elektrische Endosmose oder elektrische Ueberführung bezeichnet, weil sie sich zuerst bei Diaphragmen zeigt, bei denen