

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCIV. Bandes erstes Heft.

Ueber den Vorgang der electricisch-chemischen Zersetzung und über die Electrolyse des Eisenchlorids ;

von *H. Buff.*

(Hierzu Figur 1 und 2 der Tafel I.)

Nach den Grundsätzen der Volta'schen Theorie, so wie diese Theorie gegenwärtig verstanden wird, sind die Elemente binärer chemischer Verbindungen bleibend mit entgegengesetzten Electricitäten behaftet. Diese beiden Fluida waren durch die wechselseitige Einwirkung, welche im Augenblicke der Berührung der ungleichartigen Bestandtheile einer sich bildenden chemischen Verbindung stattfindet, durch die sogenannte electromotorische Kraft getrennt worden; ohne übrigens dadurch von ihrer, das Wesen der electricischen Flüssigkeiten characterisirenden Fähigkeit verloren zu haben, bis zu einer gewissen Gröfse electricischer Differenz (bis zur Gröfse der electromotorischen Kraft), welche für je zwei gegebene, aber verschiedenartige Elemente bleibend und ganz unveränderlich ist, sich wechselseitig zu binden.

In dem Wasser z. B. ist jedes Atom Wasserstoff dauernd mit $+E$, der damit verbundene Sauerstoff mit einem gleichen Antheile $-E$ behaftet. Beide Elemente in ihrer Beziehung

2 Buff, über den Vorgang der electricisch-chemischen

zu einander betrachtet würden daher, ähnlich einem electromotorischen Paare, einen bestimmten Spannungsunterschied oder eine electricische Differenz zeigen müssen.

Gelangt eine binäre chemische Verbindung im flüssigen Zustande in den Kreis des electricischen Stroms, so werden ihre Elemente je nach deren besonderer electricischer Beschaffenheit von den eingetauchten Polplatten, z. B. Platinplatten, ungleich angezogen, und die leicht beweglichen Theile dadurch genöthigt, sich nach einer, im Voraus bestimmbar Weise, nämlich in der Richtung der chemischen Zersetzung zu ordnen. Z. B. die mit $-E$ behafteten Sauerstoffatome des Wassers wenden sich gegen den positiven Pol, die Wasserstoffatome gegen den negativen. Jedes in dieser Weise geordnete Element tritt in ganz gleichen Beziehung zu dem einen oder andern der ihm benachbarten ungleichartigen Elemente; es kann eben sowohl mit dem einen, wie mit dem andern verbunden betrachtet werden (Fig. 1).

In eine ähnliche Beziehung gelangen die äußersten Sauerstoff- und Wasserstoffatome zu den kleinsten Theilchen der eingetauchten Platinplatten, womit sie in Berührung kommen. Die $-E$ der Sauerstofftheile, so weit sich diese an die positive Platinplatte anlehnen können, bindet bis zur Grenze der zwischen Platin und Sauerstoff möglichen electromotorischen Thätigkeit einen entsprechenden Theil der $+E$ des Platins. Eben so wird an der andern Polplatte $-E$ durch die $+E$ der anlehenden Wasserstofftheile, so weit es die zwischen Platin und Wasserstoff stattfindende electricische Differenz erlaubt, gebunden. So entstehen im Kreise der geschlossenen Kette zwei neue electromotorische Paare, die polarisirten Platten, welche der ursprünglich thätigen Kraft entgegen wirken und daher einen Theil derselben aufheben. Die Größe dieser Gegenkräfte zusammengenommen kann jedoch höchstens die Summe der von den electricischen

Erregungen des Platins durch Sauerstoff und des Wasserstoffs durch Platin abhängigen Spannungsunterschiede erreichen. Ist die ursprüngliche Kraft der Kette geringer als diese Summe, so kann die Gegenkraft, die Polarisation, nicht über die Grenze des electrischen Gleichgewichtes anwachsen. Sie nähert sich, während die Kette geschlossen bleibt, dieser Grenze, ohne dieselbe jemals ganz erreichen zu können; denn ein Theil der verdichteten Gase, welche die Platinplatten bedecken, tritt jeden Augenblick in die Flüssigkeit zurück, und dieser Verlust kann nur durch die Fortdauer des Stroms und der Zersetzung wieder ausgeglichen werden.

Auf den Polplatten und auf ihrem durch den ersten Eindruck der Zersetzung bewirkten Uebergeweicht erhält sich demzufolge ein Uebergewicht der electrischen Spannung im Sinne der ursprünglichen, durch die Kette bewirkten Erregung, und verhältnißmäfsig zu der Stärke dieses Uebergewichtes eine mehr oder weniger grofse Einwirkung auf die Flüssigkeit.

Die Richtung der Zersetzung, wenn auch mit verminderter Stärke, dauert daher fort, oder wird doch jeden Augenblick wieder hergestellt. Die positive Platte (die mit Sauerstoff bedeckte Platinplatte) äufsert wie früher eine Anziehung gegen das electronegative Element (die Sauerstofftheile), die negative Platte eine Anziehung gegen das electropositive Element (die Wasserstofftheile) der Flüssigkeit. Der positive Pol umgibt sich mit einer neuen Schicht von Sauerstofftheilchen. Diese kommen, wenn die Platinfläche bereits dicht mit Sauerstoff überzogen war, unmittelbar nicht mit Platin, sondern mit den schon früher abgelagerten Sauerstofftheilen, alsó mit einem gleichartigen Stoffe in Berührung. Nichts hindert folglich den wirklichen Uebertritt ihrer — E zu einem entsprechenden Theile von + E der Polplatte, so wie die wechselseitige Ausgleichung dieser Fluida. So gelangt der Sauerstoff aus dem Erzeugungszustande, in welchem er mit — E

4 *Buff, über den Vorgang der electricisch-chemischen*

beladen ist, in den natürlichen oder unelectrischen Zustand, und kann, wenn in hinlänglicher Menge abgeschieden, sich gasförmig entwickeln. In ganz ähnlicher Weise verhalten sich die Wasserstoffatome der Flüssigkeit am negativen Pole; sie entwickeln sich in Gasform, indem sie ihre freie $+ E$ auf die die Metallplatte einhüllende, und in Folge des Uebergewichtes der ursprünglichen electromotorischen Kraft mit freier $- E$ beladene, Wasserstoffschicht absetzen, und so aus dem Erzeugungszustande in den gewöhnlichen übergehen.

Nach dieser Vorstellungsweise ist die Fortleitung der Electricität durch eine flüssige und electricisch zersetzbare chemische Verbindung nichts anderes als eine Uebertragung der ursprünglich in einem jeden ihrer Elemente enthaltenen Electricitätsmenge von Atom zu Atom, und man begreift die *Nothwendigkeit einer Proportionalität der bewegten Electricitätsmenge mit der Quantität der Zersetzung.*

Soll im Verlaufe dieses Vorganges das eine Element der in Zersetzung begriffenen chemischen Verbindung, z. B. der Wasserstoff der Schwefelsäure, d. h. der Verbindung $SO_4 + H$, durch ein anderes electropositives Radical, z. B. durch Zink, vertreten werden, so ist es, das Vorhergehende als richtig angenommen, einleuchtend, daß die in die Verbindung mit dem negativen Radicale eintretende Zinkmenge (soll anders das electricische Gleichgewicht erhalten bleiben) genau dieselbe Menge des positiven Fluidums zubringen muß, welche mit dem ausgeschiedenen Wasserstoff entführt worden war. Es ist ganz dieselbe Electricitätsmenge, welche in der Verbindung $SO_4 + Z$ auf dem Zink in Folge des Contactes sich anhäufen mußte. *Chemisch äquivalente Stoffe sind hiernach diejenigen, welche in ihren entsprechenden Verbindungen gleiche Mengen von Electricität in gebundenem Zustande enthalten.* Es ist nur eine einfache Folgerung aus diesem Satze, daß die Bestandtheile analoger Verbindungen durch die Electrolyse und unter

der Einwirkung desselben Stroms nur in chemisch proportionalen Verhältnissen ausgeschieden werden können.

Aus der hier vorgetragenen Theorie der Fortpflanzung der Electricität durch flüssige Leiter geht, wie man erkennt, das Gesetz der festen electricischen Zersetzung mit innerer Nothwendigkeit hervor. Die Wahrheit dieses Gesetzes ist also umgekehrt ein Prüfstein für die Brauchbarkeit der Theorie. Dieselbe müßte aufgegeben werden, sobald man nachzuweisen vermöchte, daß das electrolytische Gesetz sich nicht in seiner ganzen Bedeutung als richtig bewährt.

Nun haben sich aber die Belege zu Gunsten desselben in demselben Verhältnisse vermehrt, als die Physiker, insbesondere in der neuesten Zeit, mehr und mehr bemüht gewesen sind, durch sorgfältiges Studium der zahlreichen, die Electrolyse begleitenden secundären Vorgänge, die Ursachen kennen zu lernen, durch welche das reine Ergebniß der electricischen Zersetzung so häufig getrübt wird.

Die verdienstvollen neuesten hierher gehörigen Untersuchungen von Despretz, Soret, Meidinger, verbunden mit den schon früher bekannten Thatsachen, lassen in der That kaum noch einen Zweifel aufkommen, daß electricisch zersetzbare Flüssigkeiten, wenn sie überhaupt eine electricische Bewegung anderer Art, als durch Zersetzung, zulassen, diese Bewegung doch nur in äußerst geringem Grade erlauben.

Die Ansicht einer theilweisen Fortleitung ohne Zersetzung ist namentlich von Foucault eifrig vertheidigt worden. Neuerdings glaubte er *) in einem von ihm beobachteten Verhalten des chemisch reinen Wassers einen sehr auffallenden und überzeugenden Beweis für das Stattfinden der von ihm sogenannten physikalischen Leitfähigkeit (Leitung ohne zersetzt zu werden) der Flüssigkeiten entdeckt zu haben.

*) Arch. ph. nat. XXV, 180.

6 Buff, über den Vorgang der electricisch-chemischen

De la Rive *) hat ihm jedoch mit Recht den Einwurf gemacht, daß seine, wenn auch an und für sich bemerkenswerthen Versuche, von den bekannten Nebeneinflüssen nicht unabhängig und dadurch ohne Beweiskraft sind. Auch er giebt sich aus Versuchen, welche bald nachher von Despretz **) mitgetheilt worden sind, daß aus dem reinen Wasser durch die Electrolyse ein eben so großes Volum Wasserstoff wie aus der verdünnten Schwefelsäure entbunden wird, vorausgesetzt nur, daß die Entwicklungsdrähte nicht zu nahe aneinander stehen. Der Unterschied bei verschiedenen Versuchen betrug nicht mehr als $\frac{1}{100}$, um welchen kleinen Bruch das Volum des aus dem Wasser erhaltenen Wasserstoffs im Uebergewichte war.

In einer früheren Abhandlung hatte Foucault ***) aus der Thatsache, daß zwei widersinnig verbundene Ketten von ganz gleicher Kraft gleichwohl in gewissen Fällen sich nicht ganz unthätig verhalten, den Schlufs gezogen, daß die Flüssigkeiten wenigstens einen Theil, wenn auch allerdings einen sehr geringen Theil der in sie eindringenden Electricität nach Art der Metalle zu leiten vermöchten. Von der Erscheinung, welche dieser Folgerung zu Grunde lag, habe ich eine andere Erklärung zu geben versucht, indem ich dieselbe von Schwankungen der Flüssigkeit ableitete, wodurch Stellen der benutzten Metallplatten unmittelbar aufserhalb des Spiegels der Flüssigkeit plötzlich benetzt wurden und so eine vorübergehende electricische Erregung herbeiführten. Ich zeigte sodann, daß wenn diese Schwankungen vermieden werden, die von Herrn Foucault bemerkte Erscheinung ausbleibt †).

*) Arch. ph. nat. XXVI, 135.

**) Compt. rend. XXXVIII, 902; auch Arch. ph. nat. XXVI, 138.

***) Compt. rend. XXXVII, 580; Arch. ph. nat. XXIV, 263.

†) Diese Annalen LXXXVIII, 117; Arch. ph. nat. XXV, 65.

Zugleich machte ich damals auf den sehr wichtigen Umstand aufmerksam, daß die Eigenschaft der electrolytischen Leitung einen bestimmten Grad der Stromstärke keineswegs erfordert, indem aus der Erscheinung der Polarisation zur Genüge hervorgeht, daß selbst die schwächsten electricen Ströme, die man bis jetzt beobachten konnte, wenn sie durch zersetzbare Flüssigkeiten geleitet werden, Zersetzung bewirken. Hieraus folgt freilich nicht unbedingt, daß sehr schwache Ströme gleich den stärkeren dem electrolytischen Gesetze gehorchen. Wohl aber läßt es sich mit Wahrscheinlichkeit vermuthen und jedenfalls könnte der Beweis des Gegentheils nur durch Zahlen geführt werden.

Herr Foucault *) beantwortete meine Einwürfe durch neue theoretische Erläuterungen, durch eine neue electriche Anordnung und durch neue Versuche. Ich muß offen gestehen, daß ich weder die einen noch die anderen für geeignet halten kann, meine Bemerkungen zu entkräften, und daß hauptsächlich nur der Grund mich bestimmt hat, sie einer ausführlicheren Beleuchtung zu unterziehen, weil Herr de la Rive **), dessen Erfahrungen und dessen Urtheil in Allem, was die Electricitätslehre angeht, so hoch stehen, dieselben als beweisend zu Gunsten der von Foucault aufgestellten These zu betrachten scheint.

Herr Foucault beginnt mit einer Entwicklung seiner Vorstellungsweise. Eine galvanische Kette verharret nach ihm, selbst ungeschlossen, niemals in absoluter Ruhe, indem dann die Flüssigkeit selbst die Rolle des Schließungsbogens übernimmt, d. h. indem sie die electriche Bewegung vom positiven zum negativen Metalle auf dem gewöhnlichen Wege durch Electrolyse, gleichzeitig aber auch die Rückströmung

*) Arch. ph. nat. XXV, 180; XXVI, 126.

**) Arch. ph. nat. XXVI, 137.

durch physikalische Leitung vermittelt. Es soll hieraus folgen, daß die scheinbaren Spannungen der Pole immer geringer sind, als es sein müßte, wenn die unwirksame Leitung nicht statt hätte. Als weitere Folge soll sich ergeben, daß diese Spannungen um so schwächer sind, je geringer die flüssige Schicht zwischen den Platten und je tätiger der Kreislauf, welchen sie gestattet. Daher endlich müsse, alles übrige gleich gesetzt, bei dem Gegensatz zweier Paare das Uebergewicht stets auf die Seite desjenigen treten, dessen Platten am weitesten getrennt stehen.

In wie fern die Hypothese, von welcher diese Folgerungen ausgehen, mit den Gesetzen electricischer Bewegungen vereinbar ist, mag hier unerörtert bleiben. Dieselbe als richtig vorausgesetzt, folgt daraus keineswegs, daß an derjenigen Platinplatte, welche die weniger dicke flüssige Schicht begränzt, eine geringere electromotorische Kraft herrschen müsse, als an der andern Platinplatte; denn fördert der geringere Leitungswiderstand einerseits die Rückbewegung der Electricität in dem Sinne, wie Foucault die Sache aufgefaßt wünscht, so begünstigt derselbe auch andererseits, und zwar in demselben Verhältnisse, die raschere Entwicklung und Zuströmung des electricischen Fluidums. Da nun die erzeugenden Ursachen in beiden Fällen als gleich angenommen sind, so muß auch in proportionalen Abschnitten beider flüssiger Schichten, z. B. an beiden Platinplatten, gleiche Spannung herrschen. Aus theoretischen Gründen läßt sich also die von Foucault beobachtete Strömung durchaus nicht voraussehen, in so fern dieselbe eine andere Ursache hat, als die früher von mir bezeichnete.

Den Einfluß der Schwankungen der Flüssigkeit hat Foucault zwar bestätigt gefunden, ohne jedoch großes Gewicht darauf zu legen. Die nach Beseitigung desselben in den zwei widersinnig verbundenen, übrigens ganz gleichartigen

und nur durch die Dicke der flüssigen Schicht verschiedenen galvanischen Ketten eintretende Ruhe, welche ich stets beobachtete, würde demnach wohl ein Resultat der zahlreichen Complicationen sein müssen, auf welche in Herrn Foucault's Abhandlung hingewiesen ist, deren Quellen aber nicht näher untersucht worden zu sein scheinen.

Diese Complicationen sollen nach seiner Meinung in zusammengesetzteren Ketten compensirt werden. Er beschreibt daher einen Apparat, welchen er als Hilfsmittel, seine Ansicht zu begründen, für vollkommen geeignet hält.

Es ist ein länglich viereckiger Behälter, gefüllt mit verdünnter Säure, und an den schmalen Seiten begränzt durch zwei Kupferplatten, welche (so wie die seiner Abhandlung beigegebene Zeichnung zeigt) aus der Flüssigkeit hervortreten und durch Drähte mit einem Galvanometer in Verbindung stehen. Zwischen diesen Kupferplatten befinden sich noch neun andere, niedrigere, so dafs sie ganz unter dem Spiegel der Flüssigkeit stehen. Ein Bret als Deckel des Behälters trägt zehn Zinkplatten, in gleichen Abständen so geordnet, dafs sie zwischen die Kupferplatten getaucht werden können, ohne diese und ohne einander zu berühren. Mittelst einer Schraube kann der Deckel und mit ihm die Zinkplatten zwischen den Kupferplatten hin und her bewegt werden.

Wenn man die bekannte Thatsache in Erwägung zieht, dafs isolirte Metallstücke in die Flüssigkeit einer galvanischen Kette eingetaucht unmittelbar keinen Einfluß auf die Wirksamkeit der Kette äußern, so muß man zugeben, dafs der so eben beschriebene Apparat mit einer zusammengesetzten galvanischen Kette außer einer flüchtigen Aehnlichkeit der äußeren Form nichts gemein hat. Entkleidet man denselben von unwesentlichen Complicationen, so bleibt nichts als ein Behälter mit Flüssigkeit, in welche zwei Kupferplatten theilweise eintauchen. Die Zinkplatten haben nur die Bedeutung

eines Schüttelwerks. Durch Holz- oder Glasstücke von gleicher Gröfse würde wahrscheinlich derselbe Zweck eben so gut erreicht werden. Dafs mit diesem Apparate gut übereinstimmende Versuche erhalten wurden, zeugt wohl von dem Geschicke des Experimentators, das jedoch zu bekannt ist, als dafs es dieses Beleges bedurft hätte. Für die Frage, um die es sich handelt, finde ich keinen neuen Gesichtspunkt eröffnet.

Nach dem Zeugnisse fast aller Physiker, welche die chemischen Wirkungen des Stroms studirt haben, kann die Menge der unwirksam geleiteten Electricität jedenfalls nur unbeträchtlich sein. Die Möglichkeit, eine so geringe electricische Bewegung, wenn sie überhaupt vorhanden ist, durch das Experiment wahrnehmbar zu machen, stützt sich auf die Vermuthung, dafs dieselbe der ganzen circulirenden Electricitätsmenge nicht proportional, vielleicht auch bei verschiedenen Flüssigkeiten ungleich sei, und dafs endlich bei einer gewissen Schwäche der Ströme alles, ohne Zersetzung zu bewirken, durchgehe. Die Entscheidung kann nur durch Zahlenangaben gebracht werden.

Nach früheren Versuchen, welche ich hier mitgetheilt habe *), ist, wie ich glaube, die Proportionalität der Stromstärke mit der Quantität der Zersetzung für neutrale Silber- und Kupferlösungen und für solche Ströme, die in 100 Stunden 144,8 Milligrm. Silber oder 42,5 Milligrm. Kupfer ausscheiden können, in Betreff des Silbers insbesondere auch für diejenigen Ströme, deren Aequivalent in Silber nur 27 Milligrm. dieses Metalls entspricht, als erwiesen zu betrachten. Das quantitative Verhältnifs der unwirksam geleiteten Electricität mufs also, so weit es Silber- und Kupferlösungen betrifft, innerhalb der Grenzen der bei diesen Versuchen vor-

*) Diese Annalen LXXXV, 1.

kommenden, übrigens sehr kleinen Beobachtungsfehlern liegen.

Die Gränze der Empfindlichkeit auch der feinsten chemischen Wagen erschwert die Untersuchung des Verhaltens schwächerer Ströme. Eine Art electricischer Ketten, deren ich mich häufig zur Prüfung astatischer Nadeln bedient habe, erlaubte, jenen Mangel durch die Zeit zu ersetzen. Diese Kette besteht aus einer grossen Platte von Eisenblech, welche mit Gewichten beschwert auf dem Boden eines Zimmers ruht und andererseits durch eine Drahtleitung mit einer in feuchte Erde eingegrabenen Bleiplatte in Verbindung steht. In dieselbe Leitung kann ein Galvanometer und zugleich ein beliebiger anderer Leiter eingeschlossen werden. Sehr lange Drähte, die man einschaltete, hatten keinen merklichen Einfluss auf die Stärke des circulirenden Stroms. Dieser ist übrigens nicht unabhängig von dem Wechsel der äusseren Temperatur und dem Feuchtigkeitszustande; doch treten Aenderungen äufserst langsam und innerhalb mäfsiger Grenzen ein. Die Nadel meiner Tangentenbussole mit langem Multiplicatordrahte *) sah ich unter der beschriebenen Stromwirkung selten unter $0^{\circ},3$ und niemals über 1° gehen. Als Durchschnitt vieler Messungen ergab sich $0^{\circ},5$, und diefs ist auch die Zahl, die den grössten Theil des Jahres, oft Monate hindurch fast unveränderlich angezeigt wurde.

Die Empfindlichkeit des erwähnten Mefsinstrumentes ist durch Electrolysen der neutralen Silberlösung festgestellt. Eine Ablenkung von 45° entspricht einem Silberniederschlag von 27,63 Milligramm. auf 100 Stunden. Hiernach müfste, angenommen, dafs die ganze Stromkraft zersetzend wirkt, bei $0^{\circ},5$ Ablenkung 0,241 Milligramm. auf je 100 Stunden geliefert werden. Zwei Silberstreifen, wohl isolirt gehalten und in

*) Diese Annalen LXXXVI, 1.

12 Buff, über den Vorgang der electricisch-chemischen

neutrale salpetersaure Silberlösung getaucht, wurden in den Kreis jenes schwachen Stroms eingeschlossen. Nach einiger Zeit zeigte sich an dem negativen Streifen ein Niederschlag von Silber, in Gestalt einzelner glänzender Punkte und feiner Fäden, deren Anwachsen man von Woche zu Woche deutlich bemerken konnte. Die Gewichtsmenge war gleichwohl sehr gering. Vier Versuche nach einander gaben folgende Resultate :

| Dauer der Schließung in Stunden | Abgesetztes Silber in Milligrm. | |
|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| | gefunden | berechnet auf 100 Stunden |
| 336 | 0,8 | 0,238 |
| 2550½ | 5,9 | 0,231 |
| 4535 | 11,4 | 0,251 |
| 1464 | 2,1 | 0,143. |

Der letzte Versuch fällt in die Monate Januar und Februar 1855. Das Resultat entspricht dem damals beobachteten niedrigen Stande der Nadel.

Diese Versuche können wohl noch immer einige Unge-
wifsheit lassen, ob die in Bewegung gesetzte Electricität ganz zur Electrolyse der Silberlösung verwendet worden war, weil, wie gesagt, die Stromstärke merklichen Schwankungen unterworfen war. Mit Sicherheit läßt sich aber der Schlufs ziehen, dafs die etwa unwirksam geleitete Electricität keinen grofsen Bruchtheil derjenigen Menge ausgemacht haben konnte, welche, das electrolytische Gesetz als streng richtig angenommen, dennoch während eines ganzen Jahres ununterbrochen strömen mufs, um aus neutralen Silberlösungen ungefähr 21 Milligrm. Metall liefern zu können. Die chemisch proportionale Menge Wasserstoffgas ist 2,18 CC.

Versuche, eine so langsam sich entwickelnde Gasmenge zu sammeln, würden wenig Aussicht auf Erfolg versprechen. Dafs aber Ströme von so geringer oder doch wenig gröfserer Stärke in der That noch das Wasser zersetzen und unter

günstigen Verhältnissen auch gasförmigen Wasserstoff ausscheiden können, dafür lassen sich experimentelle Belege beibringen.

Der Erfolg der Wasserzersetzung kann, wie man weiß, abgesehen von der hypothetisch unwirksam geleiteten Electricität, auch scheinbar, durch Nebeneinflüsse, vermindert werden. Als solche hat man erkannt: unvollkommene Reinheit der Flüssigkeit, Oxydation des bereits gebildeten Wasserstoffs durch aufgelösten Sauerstoff oder durch Wasserstoffhyperoxyd, Absorption der Gase, so wie Verdichtung derselben an den Polflächen.

Es ist klar, daß diese Nebenwirkungen unmöglich gemacht, oder ihrem Werthe nach bekannt sein müssen, bevor man berechtigt ist, auf die Menge der unwirksam geleiteten Electricität zu schließen.

Zufällige, vielleicht kaum bemerkbare Verunreinigungen der Flüssigkeit durch schwere Metallsalze sind von größerem Nachtheile, als man häufig erwogen haben mag. Denn wie gering auch die Spuren derselben sein mögen, sie werden vom electrischen Strome gefunden und am negativen Pole gesammelt. $\frac{1}{10}$ Milligrm. Blei, eine Bleimenge, so gering, daß sie leicht der Beobachtung entgehen kann, während einer Stunde aus verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden, reicht hin, um das Ausbleiben von 0,01 CC. Wasserstoff, so wie die scheinbare Unwirksamkeit eines Stromes zu erklären, welcher bei der erwähnten Tangentenbussole eine dauernde Ablenkung von $19^{\circ},5$ hervorbringt.

Wenn man einen Strom sehr feiner Wasserstoffbläschen in einem Glasrohr aufsteigen läßt, welches mit Wasser gefüllt ist, das man zuvor durch Auskochen oder unter der Luftpumpe luftfrei gemacht hat, so lösen sie sich anfangs während des Aufsteigens wieder auf, und es vergeht einige Zeit, ehe alles Gas, welches sich entwickelt, in unveränderter

Menge oben ankommt. Auch wässerige Lösungen zeigen dieses Verhalten, obschon weniger auffallend. Wenigstens fand ich es so bei Glaubersalzlösung und verdünnter Schwefelsäure. Ein Theil des anfangs gelösten Gases scheidet sich übrigens nach und nach wieder an der Glaswand ab. Läßt man den Entwicklungsproceß in einem weiteren Behälter und zumal an großen Platten vor sich gehen, so muß die Absorption ungemein begünstigt und ein keineswegs unbedeutender Verlust allein schon durch diesen Umstand herbeigeführt werden. Auch ist es einleuchtend, daß dieser Einfluß nicht vorübergehend, sondern nachhaltig wirkt, indem ein Theil des absorbirten Gases an den Glaswänden wieder aus der Flüssigkeit tritt, ein anderer Theil an der freien Oberfläche fortwährend in den Luftraum ausdunstet, ein dritter sich mit dem ebenfalls gelösten Sauerstoffe direct oder durch Vermittlung des Wasserstoffhyperoxydes vereinigt.

Der Verlust, herbeigeführt durch Absorption, läßt sich bekanntlich vermindern, wenn man die Zersetzung im luftverdünnten Raume und an feinen Platindrähten vor sich gehen läßt. Auf diese Weise gelang es, in verdünnter Schwefelsäure, in Glaubersalzlösung und selbst in reinem Wasser einen Strom äußerst feiner Wasserstoffbläschen bei nur 2° Ablenkung der Nadel der Tangentenbussole wahrnehmbar zu machen. Die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff hatte weit früher, schon bei 8 bis 9°, fast aufgehört.

Die sehr dünnen Poldrähte waren in Glasröhren eingeschmolzen, aus welchen sie etwa drei Linien lang hervorragten. Als man den negativen Draht bis zu einem Punkte abkürzte und den positiven durch eine große Platinplatte ersetzte, bemerkte man an der in verdünnte Säure oder in Glaubersalzlösung getauchten Platinspitze auch unter gewöhnlichem Luftdrucke einen, allerdings äußerst feinen, aber doch deutlich sichtbaren Faden aufsteigender Gasbläschen, selbst

dann noch, als die Nadel nur einen halben Grad aus ihrer Ruhelage abwich. Diese Ablenkung entspricht, wie schon oben bemerkt wurde, einer jährlichen Ausscheidung von 2,18 CC. Wasserstoffgas. Im luftverdünnten Raume liess sich auf diesem Wege darthun, dass verdünnte Schwefelsäure und Glaubersalzlösung der durch ein einziges Daniell'sches Element eingeleiteten zersetzenden Einwirkung nicht zu widerstehen vermögen*). Ueber den Ursprung der unter dem Einfluss einer so geringen Kraft sich entwickelnden Gasblasen konnte man darum nicht im Zweifel bleiben, weil sie ausblieben, wenn die Kette unterbrochen wurde, und wieder erschienen, sobald der Strom wieder hergestellt wurde.

Kurze, dünne Poldrähte vermindern nicht nur die Absorption, sondern bringen auch den weiteren wichtigen Vortheil, dass dadurch die von der Polarisation abhängige Gasverdichtung auf eine möglichst geringe Oberfläche begrenzt wird. Während der eine Pol durch eine Platinplatte von 4 Quadratzoll eingetauchter Fläche, der andere durch einen dünnen Draht gebildet war, konnte an dem letzteren eine lebhaftere Gasentwicklung bewirkt werden, ohne dass an der Platte auch nur eine Gasblase zum Vorschein kam. Selbst im leeren Raume, also nach theilweiser Beseitigung des Einflusses der Absorption, wurde dadurch die Entwicklung von Wasserstoffgas bis zu 70° Ablenkung der Nadel beliebig lange und jedenfalls eine volle Stunde hindurch verhindert. Sauerstoffgas blieb sogar bis zu 78° aus.

Die Ablenkung 70° während einer Stunde entspricht $1\frac{1}{10}$ CC. Wasserstoffgas. Bei Anwendung von zwei Polplatten muss also ein Zersetzungseffect von dieser Grösse selbst im luftleeren Raume anscheinend ganz ausbleiben, während er

*) Dieser Versuch ist übrigens nicht neu. Auf ähnliche Weise hat Andrews (Pogg. Ann. XLI, 166) schon vor langer Zeit die Wasserzersetzung mittelst eines einzigen Zink-Kupfer-Paares gezeigt.

doch in der That statt gefunden hat und unter günstigen Verhältnissen auch quantitativ nachgewiesen werden kann.

Ein Glasrohr, aus welchem nach Befinden ein kurzes Stück oder auch nur eine Spitze des eingeschmolzenen Platindrahts hervorsah, wurde umgebogen, so dafs das Metallende unter ein Glasrohr gerichtet werden konnte das in $\frac{1}{10}$ CC. getheilt war. Ein Spiegelstreifen längs diesem Rohr angebracht diente als Stütze zur genaueren Beobachtung. Es war dadurch möglich, bis zu $\frac{1}{50}$ CC. genau abzulesen. In die Flüssigkeit desselben Gefäßes war eine große Platinplatte von 5 Zoll Seite eingesenkt, welche mit dem positiven Ende der galvanischen Kette in Verbindung stand, deren negatives Ende zu der Tangentenbussole und dem feinen Draht leitete.

Die Flüssigkeit im Mefsrohr war vor dem Beginne der Versuche sorgfältig luftfrei gemacht. Weil aber hierdurch während der ersten Zeit der Stromwirkung ein Theil des entwickelten Gases sich wieder auflöste, so dachte ich anfangs, diesen Verlust dadurch auszugleichen, dafs das Rohr nach Beendigung des Versuchs unter die Luftpumpe gebracht und bei fünf- bis sechsfacher Verdünnung so lange darunter gelassen wurde, als noch ein Ablösen von Gasblasen aus der Flüssigkeit bemerkt wurde. Unter den in der folgenden Tabelle aufgezeichneten Versuchen ist nur der erste auf diese Weise ausgeführt. Denn da ein Theil der Flüssigkeit des Rohrs unter der Luftpumpe austreten mußte, und man auch ohne dieß nicht sicher war, alles durch Absorption verlorene Gas wieder zu gewinnen, so habe ich später ein anderes Verfahren vorgezogen.

Verschiedene Versuche wurden nämlich hintereinander, und ohne das Mefsrohr jedesmal neu zu füllen, angestellt. Den ersten betrachtete man nur als Mittel, die Flüssigkeit mit Gas zu sättigen und den Einfluss der Absorption zu erkennen. Der davon abhängige Fehler wurde dann bei den folgenden

Ablesungen als wenigstens annähernd ausgeglichen angenommen.

Häufig hingen sich Gasblasen an der Röhrenwand an; es fiel aber nie schwer, dieselben, nachdem sie bis zu einer gewissen Stärke angewachsen waren, durch mäßige Erschütterung abzulösen.

Die gleichzeitige Beobachtung der Tangentenbussole hatte den Zweck, die Quantität der Zersetzung nach dem Ergebnisse der Silberelectrolyse durch Rechnung bestimmen zu können. Der Stand der Nadel wurde jedesmal östlich und westlich gemessen und aus beiden Zahlen das Mittel genommen. Bei der gewöhnlich langen Dauer der Versuche änderte sich allmähig die Stromstärke. Die Ablenkungsbeobachtungen wurden daher nach Bedürfnis vervielfältigt, z. B. stündlich oder noch öfter angestellt. Das arithmetische Mittel der Tangenten von je zwei auf einander folgenden Gradmessungen galt dann als Ausdruck der Stromstärke für das zwischen beiden Messungen liegende Zeitintervall. Die Summe der Producte der Stromstärken in die zugehörigen Zeiten, dividirt durch die ganze Zeit des Versuchs, gab die mittlere Stromstärke. Bei dem sehr langsamen Eintritte der Aenderungen konnten durch dieses Verfahren keine Fehler begangen werden, aufser denen, welche durch die begrenzte Genauigkeit des Instrumentes bedingt sind. Zersetzt wurden: eine bei 15° gesättigte Glaubersalzlösung, ferner verdünnte Schwefelsäure, welche auf 1600 CC. Wasser 6 CC. concentrirte Säure enthielt, und destillirtes Wasser.

Hier folgen zuerst die unmittelbaren Ergebnisse eines jeden Versuches; dann die daraus berechneten vergleichbaren Werthe. Beides tabellarisch geordnet. In der ersten Tabelle bedeutet v das unmittelbar erhaltene Gasvolum in Cubikcentimetern; t° die zugehörige Temperatur, nach dem hunderttheiligen Thermometer bestimmt; b den Barometerstand in

18 *Buff, über den Vorgang der electricisch-chemischen*

Pariser Linien auf 0° reducirt, und den Einfluss der gebliebenen Wassersäule im Mefsrohr jedesmal in Abzug gebracht. Der mittlere Ablenkungsbogen der Magnetnadel ist mit α° und die jedesmalige Dauer eines Versuches in Minuten mit z bezeichnet.

I.

a. Glaubersalzlösung.

| Nr. | v | t° | b | α° | z |
|-----|-------|------|--------|----------------|------|
| 1 | 1,2 | 17 | 325,5 | 75,8 | 600 |
| 1 | 0,51 | 18 | 316,0 | 45,9 | 980 |
| 2 | 0,80 | 17,3 | 316,1 | 41,65 | 565 |
| 3 | 1,066 | 11,3 | 323,6 | 22,9 | 1550 |
| 4 | 1,20 | 18 | 327,04 | 18,25 | 810 |
| 5 | 2,20 | 18,3 | 324,13 | 70,7 | 644 |

b. Verdünnte Schwefelsäure.

| | | | | | |
|---|------|------|--------|-------|------|
| 1 | 1,12 | 15,5 | 323,5 | 76,3 | 550 |
| 2 | 1,45 | 16 | 322,4 | 63,0 | 270 |
| 3 | 1,98 | 19 | 322,0 | 72,3 | 300 |
| 4 | 2,60 | 15,5 | 322,3 | 42,93 | 1447 |
| 5 | 2,88 | 19,4 | 320,25 | 20,5 | 1280 |

c. Destillirtes Wasser.

| | | | | | |
|---|------|------|-------|-------|------|
| 1 | 0,6 | 16 | 325,5 | 67,4 | 600 |
| 2 | 0,92 | 17,5 | 326,6 | 25,05 | 1230 |
| 3 | 2,12 | 16 | 325,1 | 78,2 | 480 |

II.

| Zersetzte Flüssigkeit | Nr. | Stromstärke tang α | Volum des Gases bei 0° und 336''',9 | | Unterschiede |
|-----------------------|-----|------------------------------|--|-----------|--------------|
| | | | gefunden | berechnet | |
| Glaubersalzlösung | 1 | 3,952 | 1,091 | 1,129 | +0,038 |
| | 1 | 1,032 | 0,449 | 0,481 | +0,032 |
| | 2 | 0,889 | 0,257 | 0,239 | -0,018 |
| | 3 | 0,422 | 0,277 | 0,312 | +0,035 |
| | 4 | 0,330 | 0,110 | 0,127 | +0,017 |
| | 5 | 2,856 | 0,891 | 0,875 | -0,016 |
| | | | | 1,984 | 2,034 |

Zersetzung und über die Electrolyse des Eisenchlorids. 19

| Zersetzte Flüssigkeit | Nr. | Stromstärke tang α | Volum des Gases bei 0° und 336 $\frac{1}{100}$,9 | | Unterschiede |
|----------------------------|-----|------------------------------|--|-----------|--------------|
| | | | gefunden | berechnet | |
| Verdünnte Schwefelsäure | 1 | 4,102 | 1,018 | 1,074 | + 0,056 |
| | 2 | 1,963 | 0,293 | 0,252 | - 0,041 |
| | 3 | 3,096 | 0,458 | 0,441 | - 0,017 |
| | 4 | 0,930 | 0,585 | 0,640 | + 0,055 |
| | 5 | 0,374 | 0,202 | 0,228 | + 0,026 |
| | | | 2,556 | 2,635 | + 0,079 * |
| Destillirtes Wasser | 1 | 2,402 | 0,546 | 0,685 | + 0,139 |
| | 2 | 0,467 | 0,291 | 0,273 | - 0,018 |
| | 3 | 4,787 | 1,094 | 1,090 | - 0,004 |
| | | | 1,931 | 2,048 | + 0,117 |

Ogleich die in der letzten Spalte dieser Tabelle enthaltenen Unterschiede der gefundenen und berechneten Gas-mengen verhältnismäßig nicht gering sind, so gehen sie doch nicht über die Grenzen der unvermeidlichen Beobach-tungsfehler, und finden auch, wie man bemerkt, nicht immer in gleichem Sinne statt. Bei dem ersten Versuche jeder Reihe mußte sich wegen der Absorption ein Verlust her-ausstellen. Von diesem abgesehen gleichen sich die jeden einzelnen Versuch betreffenden Unterschiede im Ganzen einer Reihe fast vollständig wieder aus. Eine solche Uebereinstim-mung der berechneten mit den gefundenen Gasmengen wäre unmöglich, wenn nicht die Zersetzung mit der circulirenden Electricitätsmenge bei allen Stromstärken stets gleichen Schritt gehalten hätte.

*) Der kurze Platindraht, an welchem sich das Gas entwickelt hatte, war nach Beendigung dieser Versuche mit einem schwarzen An-fluge bedeckt, der unter Einwirkung von Salpetersäure fast au-genblicklich verschwand. Die Schwefelsäure war demnach nicht absolut frei von fremden Beimengungen, ungeachtet sie für chemisch rein gegolten hatte. Im destillirten Wasser blieb dasselbe Draht-stückchen metallisch glänzend. Aus der Salzlösung entwickelte sich das Gas an der Platinspitze, weil es an dem Drahte bei den schwächeren Ablenkungen ausgeblieben war.

Reines Wasser und verdünnte Schwefelsäure werden auch durch stärkere Ströme in gleichem Verhältnisse zersetzt, wie vor Kurzem Despretz *), unterstützt durch eine electricische Kette von 400 Bunsen'schen Paaren, bewiesen hat. Er erhielt aus beiden Flüssigkeiten in 45 Minuten 10,14 CC. Wasserstoffgas. Die Stärke des Stroms betrug hiernach das 474fache von demjenigen, welcher die Nadel der von mir benutzten Tangentenbussole um 45° ablenkt.

Innerhalb dieses ganzen Umfangs der Stromstärken werden Wasser, Schwefelsäure, Kupfer- und Silber-Lösungen in chemisch proportionaler Weise zersetzt, und es ist gewifs, dafs von der zu diesen Zersetzungen verbrauchten Electricität kein durch das Galvanometer mefsbarer Theil unwirksam durch diese Flüssigkeiten wandert.

Ich glaube nicht zu irren, indem ich die Ansicht ausspreche, dafs es zu einer vollständigen Kritik der Hypothese über die unwirksam geleitete Electricität keinen andern Weg giebt, als den, welchen ich schon bei meiner früheren Untersuchung gewählt und hier wieder betreten habe; ich meine die beständige Zurückführung der gewonnenen Resultate auf ein festes Mafs. Denn nur so kann es gelingen, die Grenzen, bis zu welchen die Annahme einer Leitung ohne Zersetzung erlaubt ist, immer enger zu ziehen.

Herr Despretz hatte durch die vorerwähnten Versuche mit der grossen Säule wohl bewiesen, dafs der electricische Strom in *reinem* Wasser dieselbe zersetzende Kraft ausübt, wie in Wasser, dem Schwefelsäure in verschiedenen Verhältnissen beigemischt ist. Weil er aber den Gesamtbetrag der durchgeleiteten Electricität unbestimmt liefs, so konnte ihm allerdings ein Zweifel bleiben, ob nicht vielleicht doch ein Theil des circulirenden Fluidums durch die verschiedenen Flüssigkeiten unwirksam gegangen

*) Compt. rend. XXXVIII, 904.

war. Wenn übrigens derselbe Gelehrte beobachtet hat, daß ein durch vier Bunsen'sche Paare angeregter Strom in reinem Wasser während zwei Stunden nicht eine Spur von Zersetzung bewirken konnte, so möchte diese Thatsache wohl befriedigend dadurch zu erklären sein, daß die Zersetzungsdrähte nicht fein genug waren. Denn mittelst einer Platinspitze und zweier Elemente erhielt ich selbst dann noch einen unausgesetzten Strom feiner Gasbläschen, als die Nadel bis auf 3° Abweichung von der Nulllage herabgesunken war. Diese Ablenkung entspricht einer zersetzenden Kraft von 0,15 CC. auf je 100 Stunden.

Indem ich, gestützt auf früher bekannte, so wie auf die hier beigebrachten Thatsachen, es als höchst unwahrscheinlich bezeichne, daß die Electricität durch das Wasser und andere Electrolyte zwischen Metallpolen auch nur zum geringsten Antheile unwirksam geleitet werden könne, so will ich doch damit bis jetzt nicht die Meinung aussprechen, daß es überhaupt keine zusammengesetzte Flüssigkeiten geben könne, welche leiten ohne zersetzt zu werden. Electrolyte nach dem herkömmlichen Sinne dieses Wortes, so wie im Einklange mit der Theorie, durch welche diese Abhandlung eingeleitet ist, sind binäre chemische Verbindungen, d. h. Verbindungen von je einem Aequivalent eines einfachen oder zusammengesetzten electropositiven Radicals mit einem Aequivalente eines einfachen oder zusammengesetzten electronegativen Radicals.

Sehr viele chemische Verbindungen außer dem Wasser sind in diesem Sinne als Electrolyte erkannt worden. Insbesondere gehören dahin alle Wasserstoffsäuren und alle diejenigen Salze, welche aus den Säuren durch Vertretung ihres Wasserstoffs durch ein Aequivalent einer metallischen Grundlage gebildet sind.

Zu den binären Verbindungen im angedeuteten Sinne sind die höheren Verbindungsstufen 'des Eisens, wie Eisenoxyd und Eisenchlorid, von den meisten Chemikern bisher nicht gezählt worden. Man hätte erwarten sollen, daß diese Körper unfähig seien, durch den electricischen Strom in ähnlicher Weise, wie z. B. das Eisenchlorür, sich in ihre Elemente zerlegen zu lassen. Im Widerspruche mit dieser Vermuthung habe ich jedoch gelegentlich einer Untersuchung über die Anwendbarkeit des Eisenchlorids zur Bildung einer beständigen galvanischen Kette*) die Wahrnehmung gemacht, daß Eisenchlorid in neutraler Lösung unter der Einwirkung des Stroms in Chlor und Eisen gespalten wurde. Im Falle sich diese Zersetzungserscheinung als directes Resultat der Electrolyse mit Sicherheit darthun liefs, so war damit der Beweis geliefert, daß das Eisenchlorid, gerade entgegengesetzt der gewöhnlichen Vorstellungsweise, zu den binären Verbindungen gehört. Die Ansicht einiger Chemiker, welche sich neuerdings mehr und mehr Bahn zu brechen sucht, daß das Eisen die Eigenschaft besitze in zwei Atomverhältnissen, deren Gewichte im Verhältnisse von 1 zu $\frac{3}{2}$ stehen, auftreten zu können, würde dadurch in hohem Grade gerechtfertigt, wenn nicht außer Zweifel gesetzt werden. Eine sorgfältige Untersuchung des electrolytischen Verhaltens des Eisenchlorids schien daher ein für die Theorie der Chemie eben so wichtiger als zeitgemäßer Gegenstand zu sein.

Aus neutralen Lösungen des Eisenchlorids scheidet der electricische Strom metallisches Eisen in Gestalt eines dunkelgrauen, fast schwarzen krystallinischen Ansatzes, der theilweise den Platindraht dicht umschließt, theilweise aber auch nach verschiedenen Richtungen Aeste aussendet. Dieser Ansatz zeigt nur geringen Zusammenhang, läßt sich aber doch

*) Diese Annalen XCII, 117.

bei einiger Vorsicht mit destillirtem Wasser abspülen und mit Fließpapier trocknen, ohne zu zerfallen. Um ein Urtheil über die Menge desselben gewinnen zu können, wurde der elektrische Strom durch eine concentrirte und, so weit möglich, neutrale Chloridlösung und gleichzeitig durch eine ganz neutrale und gesättigte Lösung von Kupfervitriol geführt. In die letztere tauchte als positiver Pol eine Kupferplatte, als negativer ein Platinblech. Die Menge des an dem Platin abgesetzten Kupfers, mit destillirtem Wasser abgespült, dann mit Löschpapier und zuletzt unter der Luftpumpe getrocknet, diente als Maß für die Menge bewegter Electricität. Das metallische Eisen sammelte sich um einen Platindraht, während sich das Chlor an Eisenblech (in eine besondere, poröse Thonzelle eingetaucht) abscheiden mußte. Das Eisen wurde bei einigen Versuchen getrocknet und gewogen; bei andern wurde der ganze Ansatz in Eisenoxyd verwandelt und daraus das Gewicht des Eisens abgeleitet. Dasselbe betrug in allen Fällen weniger als $\frac{1}{3}$ von dem dem Kupfer äquivalenten Gewichte, übrigens in sehr wechselndem Verhältnisse für gleiche Kupfermengen. Die zunächst in die Augen fallende Ursache dieser Verschiedenheiten war die Auflöslichkeit des Eisens in der Eisenchloridlösung. In der That verminderte sich der Eisenniederschlag, wenn unter übrigens gleichen Verhältnissen die ausscheidende Platinoberfläche vergrößert wurde, oder wenn unter dem Einflusse sehr starker Ströme die Temperatur der Flüssigkeit beträchtlich erhöht worden war. Aus diesen Gründen wurde in der Folge der Platindraht nur zwei bis drei Centimeter tief eingetaucht, man benutzte nur Ströme von mäßiger Stärke und sorgte, daß bei niedriger Temperatur der Umgebung die Flüssigkeit sich nicht weit über 0° erwärmen konnte. Die Wiederauflöslichkeit des Eisens war unter diesen Umständen so gering, daß ungefähr 0,3 Grm., welche sich während 15 Minuten an dem

24 Buff, über den Vorgang der *electricisch-chemischen*

Platindraht abgesetzt hatten, noch nach 6 Stunden die ganze Oberfläche desselben überdeckten. In Folge der erwähnten Vorkehrungen zeigten sich die Unregelmäßigkeiten in der Menge des ausgefallten Eisens vermindert, wiewohl nicht aufgehoben. In einigen Fällen näherte sich das Gewicht des Eisens dem Werthe von zwei Dritttheilen der dem gleichzeitig ausgefallten Kupfer proportionalen Menge. Beispielsweise mag der folgende Versuch angeführt werden. Man erhielt während 45 Minuten und bei einer Temperatur von 6 bis 8° C. auf 0,772 Grm. Kupfer 0,363 Grm. Eisen, und neben diesem an dem negativen Pole eine kleine Menge Wasserstoff, die auf 0° und 336^{'''},9 reducirt 7,5 CC. betrug. Das dieser Gasmenge entsprechende Gewicht Kupfer ist 0,021 Grm. Der Rest des Kupfers, 0,751, ist chemisch proportional mit 0,644 Eisen, und davon $\frac{2}{3}$ giebt 0,429, während nur 0,363 gewonnen worden war. So viel als der Unterschied dieser Zahlen beträgt, mochte sich von dem ausgeschiedenen Eisen während der Dauer des Versuchs wieder aufgelöst haben. So entstand die Vermuthung, dafs $\frac{2}{3}$ Proportion Eisen auf 1 Kupfer die Grenze sein möge, bis zu welcher das Eisen durch den Proceß der electricischen Zersetzung aus dem Eisenchlorid niedergeschlagen werden könne, und dafs ohne die Wiederauflöslichkeit ein diesem Verhältniß entsprechendes Gewicht Eisen wirklich erhalten werden müßte.

Die Electrolyse des Eisenchlorürs läßt sich mit ungleich größerer Sicherheit und Genauigkeit ausführen, als die des Chlorids. Eine concentrirte, ganz neutrale und chemisch-reine, auch von Eisenchlorid freie Lösung dieses Salzes *)

*) Die verschiedenen zu den in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen benutzten Eisenlösungen hatte Hr. Dr. Engelbach, Assistent am chemischen Laboratorium der Universität, die Gefälligkeit mir in der erforderlichen Reinheit darzustellen.

wurde, wie vorher das Eisenchlorid, gleichzeitig mit einer neutralen Lösung von Kupfervitriol der Einwirkung des Stroms unterworfen. Um die Entwicklung von freiem Chlor zu verhüten, liefs man dasselbe wie vorher sich an Eisen absetzen, ohne jedoch die Bildung von Eisenchlorid ganz dadurch verhindern zu können. Das electricisch ausgeschiedene Eisen sammelte sich an einem Platinblech. Sein Ansehen war, so lange es in der Flüssigkeit blieb, rein metallisch. In Folge des Abwaschens mit reinem Wasser und selbst während des Austrocknens unter der Luftpumpe bildete sich jedoch ein Anflug von Eisenoxydhydrat. Neben dem Eisen erschienen einige Gasblasen (wahrscheinlich Wasserstoff) in nicht mefbarer Menge. Der Eisenniederschlag nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Dauer des Versuchs betrug 1,270 Grm., der des Kupfers 1,410 Grm. Der letzteren Zahl entsprechend hätte sich nur 1,21 Eisen (4 pC. weniger) absetzen sollen. Dieser Unterschied erklärt sich aber aus der schon erwähnten oberflächlichen Oxydierung des Eisens. Diese Fehlerquelle wurde bei einem anderen Verfahren, welches ich zum Zwecke der Electrolyse von Eisenlösungen in der Folge stets anwendete, vermieden.

Ein Platindraht von 1 Millimeter Dicke, bestimmt als negativer Pol zu dienen, wurde in ein gebogenes Glasrohr (Fig. 2) eingeschmolzen. Derselbe hatte aufserhalb 35 MM. Länge und tauchte im Innern des Rohrs in Quecksilber, wodurch die metallische Verbindung nach Aussen und zu der electricischen Kette vermittelt werden konnte. Am zugeschmolzenen Ende des Rohrs war mittelst eines Korks ein Glascylinder von 17 MM. Weite und 38 MM. Höhe befestigt, der den Platindraht umgab und noch überragte. Er diente, jeden Verlust durch abfallende Eisenstückchen zu verhüten; denn in Folge der geringen Oberfläche, welche das Drahtstück dem Strome bot, setzte sich das Eisen in Form krystallinischer Verzweigungen ab, von ganz ähnlicher Beschaffenheit,

wie aus der Chloridlösung. Sie erstreckten sich nach allen Richtungen und hatten oft so geringen Zusammenhalt, daß sie von dem gleichzeitig entwickelten Wasserstoffgase losgerissen wurden.

Nach Unterbrechung des Stroms wurde diese ganze Vorrichtung rasch aus der Zersetzungsflüssigkeit genommen, mit reinem Wasser abgespült und der noch mit Wasser gefüllte kleine Glaszylinder sammt seinem Eiseninhalte unter eine mit verdünnter Salzsäure gefüllte graduirte Glasglocke gebracht. Das Eisen löste sich unter Wasserstoffentwicklung auf und die erhaltene Gasmenge zeigte das Verhältniß des Eisenniederschlags. Die Menge der circulirenden Electricität wurde bei diesen Versuchen voltametrisch gemessen. Das Voltameter enthielt Schwefelsäure von 1,2 spec. Gew.; die Gase entwickelten sich an Platindrähten; nur der Wasserstoff wurde gesammelt.

Die der Electrolyse unterworfenen Eisenlösungen waren die des vorhergehenden Versuchs, verdünnt mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen ihres Volums reinem Wasser, weil zur Bequemlichkeit der Anordnung ein größeres Volum Flüssigkeit nöthig war. Diese Verdünnung hatte zur Folge, daß außer dem Eisen auch Wasserstoff in beträchtlicher Menge ausgeschieden wurde. Er wurde besonders aufgefangen und gemessen. Sein Auftreten hatte übrigens den Nutzen, daß dadurch die Circulation der Flüssigkeit unter der Glasglocke begünstigt wurde. Die drei bei diesen Versuchen verwendeten graduirten Glasglocken hatten ganz gleiche Weiten und Theilungen.

In das Zersetzungsgefäß tauchte eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte poröse Thonzelle, in welcher sich das Chlor an einer Eisenplatte abscheiden mußte. Die Lösung verunreinigt sich gleichwohl allmählig mit Chlorid, was jedoch ohne merklichen Einfluß auf die Resultate blieb.

Zersetzung und über die Electrolyse des Eisenchlorids. 27

Hier folgen die Ergebnisse von drei Versuchen, welche bei gleicher Dauer (25 Minuten), aber ungleicher Stromstärke ausgeführt wurden. Die Lufttemperatur erhielt sich zwischen 5 bis 6°. Die gesammelten Gase wurden bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke gemessen. Die unter V stehenden Zahlen bezeichnen die Wasserstoffmenge im Voltameterrohr in CC., die Zahlen unter F die durch Auflösung des Eisens gebildete Wasserstoffmenge. Die Zahlen unter C geben an, wie viel Wasserstoff sich unmittelbar während der Electrolyse neben dem Eisen gebildet hatte.

| | V | F | C | F + C |
|---|-------|-------|------|--------|
| 1 | 80 | 74,4 | 6 | 80,6 |
| 2 | 40 | 35,8 | 4,3 | 40,1 |
| 3 | 162,4 | 146,6 | 15,7 | 162,3. |

Die Uebereinstimmung der Zersetzungsmengen in beiden Behältern spricht für die Brauchbarkeit des Verfahrens und bestätigt das electrolytische Verhalten des Eisenchlorürs.

Es scheint aus diesen Versuchen die gewifs bemerkenswerthe Thatsache zu folgen, dafs der electriche Strom, gleichzeitig durch Lösungen von Eisenchlorür und Eisenchlorid geleitet, aus der letzteren dieser Flüssigkeiten ein geringeres Verhältnifs Eisen absondert, als aus der ersteren, obschon das aus beiden erhaltene Metall von ganz gleicher äufserer Beschaffenheit ist, und namentlich auch in Beziehung auf Passivität ein ganz gleiches, nichts Besonderes darbietendes Verhalten zeigt.

Die Quantität des ausgeschiedenen electronegativen Bestandtheils, des Chlors, je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger mit Sauerstoff vermengt, ist in beiden Flüssigkeiten gleich. Denn als man ein Uförmig gebogenes Rohr theilweise mit neutralem Eisenchlorid füllte, darauf in den einen Schenkel des Rohrs Kochsalzlösung brachte, jedoch mit der Vorsicht, dafs zwischen beiden Flüssigkeiten eine

möglichst scharfe Grenze blieb, dann durch beide mittelst Platindrähten einen Strom leitete, so entstand an der Uebergangsfläche des Natriumsalzes zu dem Eisensalze keine Trübung, was doch sogleich hätte geschehen müssen, wenn das an dieser Grenze in Folge des electricischen Processes auftretende Natrium das zu seiner Sättigung nothwendige Chlor nicht unmittelbar, d. h. als Folge der fortschreitenden Zersetzung vorgefunden hätte. Auf je 3 Atome Chlornatrium, welche zersetzt wurden, mußten also dem Eisenchlorid 3 Atome Chlor entzogen worden sein.

Es hat demnach ganz den Anschein, als ob das Eisenchlorid durch den Strom in zwei Proportionaltheile Eisen und in drei Chlor gespalten werde. Gleichwohl wagte ich nicht unbedingt diesen Schlufs zu ziehen, weil noch eine andere Erklärungsweise dieses Vorgangs sich geltend machen läßt.

Man hat wohl kaum einen Grund zu der Annahme: dafs die Metallsalze sich gegen die Einwirkung der bewegten Electricität in ihren wässerigen Lösungen ganz so wie im feuerflüssigen Zustande verhalten müssen. Dafs z. B. geschmolzenes Eisenchlorür durch die Electrolyse nur in Eisen und Chlor zerlegt werden kann, ist einleuchtend. In der wässerigen Lösung ist aber der Vorgang sicherlich weniger einfach. Es liegt kein Widerspruch in der Voraussetzung, dafs in einem flüssigen Gemische verschiedenartiger Stoffe der electricische Einflufs sich nicht ausschliesslich auf eine gewisse binäre Verbindung, die aus dem Gemische abgesondert werden kann, sondern auf alle Electrolyte erstrecken werde, welche darin vorkommen können, auf jeden im Verhältnisse zu der Leichtigkeit, womit er, für sich betrachtet, electricisch zerlegbar ist. In der Lösung des Eisenchlorürs sind die Atome des Chlors nicht blofs neben Eisen, sondern auch neben Wasserstoff gelagert. Chlorwasserstoffsäure ist entschieden einer der besten Electrolyte. Warum sollte neben

dem Chloreisen nicht auch Chlorwasserstoffsäure, selbst in einer ganz neutralen Eisenlösung, durch den Strom zersetzt werden? Dafs in sehr concentrirten Lösungen an dem negativen Pole nur Spuren von Wasserstoff erschienen, ist kein Einwurf, wenn man sich der ungemein gesteigerten Thätigkeit des an der Polplatte abgesetzten und verdichteten Wasserstoffs in seinem Erzeugungszustande erinnert. Auch spricht dafür die wie bekannt geringe Fähigkeit der meisten Metalle, unter dem Einflusse des Stroms zu wandern.

Es finden sich noch directere Belege zu Gunsten obiger Annahme. In verdünnten Lösungen sind dem durch Electrolyse abgesonderten Wasserstoffe im Augenblicke seiner Entwicklung Berührungspunkte mit der umgebenden Salzlösung nicht in hinreichender Menge dargeboten, um sich sogleich wieder in Wasser verwandeln zu können. Ein großer Theil dieses Wasserstoffs wird dann wirklich gasförmig entbunden, ohne dafs am positiven Pole eine verhältnismäfsige Menge Sauerstoff erscheint. Es mußte also Salzsäure zersetzt worden sein.

Als neutrales Eisenchlorür, ungefähr in dem 100fachen seines Gewichtes reinem Wasser aufgelöst, der Einwirkung des Stroms unterworfen wurde, bemerkte man am negativen Platindrahte anfangs nur Eisen und Wasserstoff. Bald aber zeigten sich neben dem Metalle und theilweise untermengt damit grünliche Flocken, deren Farbe allmählig etwas dunkler wurde und zuletzt in Gelb überging. Es war also Eisenoxydulhydrat ausgefällt worden, offenbar weil die zu seiner Auflösung erforderliche Salzsäure aus der Umgebung des Pols nach und nach verschwunden war. Den sichersten Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht liefert übrigens die quantitative Electrolyse. Während nämlich im Voltmeter 114 CC. Wasserstoffgas entwickelt wurden, erhielt man aus der verdünnten Lösung des Eisenchlorürs unmittelbar 73 CC. und

ferner 42 CC. durch Wiederauflösung des gebildeten Eisens in Salzsäure. Die Summe der beiden letzten Zahlen stimmt, wie man sieht, fast genau mit der ersten überein. Ungeachtet gleichzeitig Hydrat in so reichlicher Menge niedergeschlagen worden war, dafs es die Flüssigkeit in der Gasglocke trübte, so konnte sein Auftreten, wie sich jetzt aufs Deutlichste ergibt, doch nur ein secundäres Ergebnifs der Electrolyse sein.

Es ist sonach nicht zu bezweifeln, dafs der electricische Strom auch aus neutralen Eisenchlorürlösungen nicht nur Eisen und Chlor, sondern auch Wasserstoff und Chlor abscheidet, ganz so, als ob freie Salzsäure vorhanden wäre.

Ein ähnliches Verhalten zeigten verdünnte Lösungen des schwefelsauren und salpetersauren Eisens, so wie auch der Salze anderer Metalle, wie des Mangans, des Zinks, des Kupfers und selbst des Silbers. In allen Fällen wurde aus den sehr verdünnten Lösungen kein rein metallischer Niederschlag erhalten, sondern stets ein Gemenge von Metall und Metalloxydhydrat. Zugleich entwickelte sich Wasserstoffgas.

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen darf man vermuthen, dafs Wasserstoff zu denjenigen Elementen gehört, welche durch den electricischen Strom auch aus den Lösungen des Eisenchlorids unmittelbar zu dem negativen Pole geführt werden. Wenn gleichwohl nur eine geringe Menge davon sich gasförmig entbindet, so kann es daher kommen, weil der gröfsere Theil im Augenblicke der Erzeugung sich auf Kosten des noch übrigen Eisenchlorids mit Chlor verbindet. Indem hierdurch das Eisenchlorid in Chlorür reducirt wird, gelangt ein neuer Electrolyt in den Kreis des electricischen Stroms, und so würde die Möglichkeit zu einer Ausfällung von metallischem Eisen selbst dann gegeben sein, wenn das Eisenchlorid an und für sich unfähig wäre, electricisch zerlegt zu werden. In der That nehmen wir jetzt an, diefs letztere sei der Fall, so würde zunächst nur Chlorwasserstoffsäure

und Wasser zersetzt werden können. Auf jedes Atom Wasserstoff, das sich ausschiede und sogleich wieder mit Chlor zu Salzsäure verbände, würden aber, und zwar in der unmittelbaren Umgebung der Polfläche, zwei Atome Eisenchlorür entstehen müssen, durch deren directe electriche Zerlegung endlich man am negativen Pole zwei Atome Eisen auf je drei Atome Chlor am positiven Pole erhalten würde, ganz so, wie wenn das Eisenchlorid unmittelbar in Chlor und Eisen zerfällt worden wäre.

Nachdem in dem Vorhergehenden gezeigt worden ist, daß die unter der Einwirkung des Stroms erfolgende Zersetzung des Eisenchlorids in Eisen und Chlor nicht unbedingt zu dem Schlusse berechtigt, daß das Chlorid zu den Electrolyten zu zählen sei, will ich nun darzuthun versuchen, daß sogar bestimmte Thatsachen dieser Annahme widersprechen.

Zunächst dürfte es von Wichtigkeit sein, darauf hinzuweisen, daß Wasserstoff im Erzeugungszustande die ihm beigelegte reducirende Kraft wirklich besitzt, so auffallend dieß bei der bekannten Unauflöslichkeit des Wasserstoffgases im Eisenchlorid immerhin erscheinen mag. Wenn man der concentrirten Chloridlösung eine geringe Menge Salzsäure zusetzt, so bewirkt der electriche Strom am positiven Pole, wie früher, eine Ausscheidung von Chlor. Am negativen dagegen kommt weder Eisen noch Gas zum Vorschein. Wie man nun diesen Vorgang betrachten mag, es ist klar, an der negativen Platinplatte mußte Wasserstoff abgesetzt worden sein. Sein Ausbleiben in Gasform beweist also, daß er verwendet wurde, um, wie der Enderfolg wirklich zeigt, das Chlorid in Chlorür zu verwandeln.

In sehr stark verdünnten Lösungen des Eisenchlorids, mögen sie nun neutral, sauer oder basisch sein, bemerkt man nichts von dieser reducirenden Kraft des Wasserstoffs.

Wird ein electricischer Strom durch eine solche Lösung und zugleich durch verdünnte Schwefelsäure geleitet und in beiden Flüssigkeiten der Wasserstoff an Platindrähten und unter graduirten Glasglocken ausgeschieden, so erhält man aus beiden gleiche Mengen dieses Gases, was nicht sein könnte, wenn ein Theil des aus der Eisenlösung ausgesonderten Wasserstoffs zur Reduction des Chlorids wäre verwendet worden.

Aus einer Lösung, gebildet aus 4 CC. festem Eisenchlorid (gelbe, krystallinische Masse) mit 1200 CC. Wasser entwickelte sich am negativen Pole 56 CC. Wasserstoffgas ohne Eisen, am positiven Pole 8,3 CC. Sauerstoff und Chlor, welches zwar in der Auflösung blieb, sich aber durch seinen Geruch verrieth. Das Voltmeter lieferte gleichzeitig 56 CC. Gas. Salzsäure mußte also offenbar zersetzt worden sein, entsprechend 39,4 CC. Chlorgas. In der neutralen Lösung erschien neben dem Wasserstoff Eisenoxydhydrat.

Als man die Zersetzung in einem Uförmig gebogenen Rohr vornahm und dieselbe längere Zeit fortsetzte, wurde alles Eisen, so weit der Platindraht eintauchte, als Eisenoxydhydrat niedergeschlagen und die Flüssigkeit in dieser Umgebung wurde ganz frei von Chlor.

Das ausgefällte Eisenoxydhydrat mit dem Ueberreste der Flüssigkeit geschüttelt und einige Zeit damit in Berührung gelassen, löste sich darin auf (ganz so, wie dies von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat im Allgemeinen bekannt ist) und färbte sie tief roth. Wäre das flüssige Eisenoxyd ein Electrolyt, so sollte man erwarten, daß es in diesem Zustande durch den Strom wenigstens theilweise zersetzt werden müsse. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn als die basische Lösung in den Kreis des Stroms gebracht wurde, so zeigte sich zwar Chlor und Sauerstoff am positiven Pole, am negativen aber keine Spur von Eisen, sondern nur Wasserstoff und Eisenoxydhydrat. So wie man der Flüssigkeit eine kleine

Menge Eisenchlorür beimischte, erschien alsbald auch metallisches Eisen, theils an der Farbe, theils dadurch zu erkennen, dafs der Poldraht in Salzsäure getaucht Wasserstoff entwickelte.

Eisenchloridlösungen verhalten sich in der beschriebenen Weise nur, wenn sie bis auf das 150fache oder darüber verdünnt sind. In weniger verdünnten Lösungen bewirkt der Strom in der Regel eine geringe, mit dem Concentrationsgrade merklich zunehmende Ausscheidung von metallischem Eisen. Zugleich vermindert sich die Menge des Wasserstoffgases. Wurde das Volum des letzteren von dem gleichzeitig im Voltameter aufgefangenen in Abzug gebracht, so betrug der Rest immer mehr als das $1\frac{1}{4}$ fache desjenigen Wasserstoffs, der durch Auflösen des Eisens in Salzsäure erhalten werden konnte.

Bei den früher hervorgehobenen Electrolysen des Eisenchlorids hatte man die Entwicklung von freiem Chlor stets zu verhindern gesucht; die dadurch erfolgte allmälige Ansammlung von Eisenchlorür war aber unbeachtet geblieben, weil die Menge desselben doch immer nur einen kleinen Bruchtheil des Ganzen ausmachen konnte. Mit Rücksicht auf den nunmehr wahrscheinlich gewordenen Einfluss, den selbst sehr geringe Mengen von Eisenchlorür auf das Resultat der Zersetzung äußern konnten, wurden deshalb jetzt einige neue Versuche angestellt.

Eine Lösung von Eisenchlorid von der Concentration, dafs bei 6° C. ein Theil davon fest wurde, verdünnte man mit dem 2 $\frac{1}{4}$ fachen ihres Volums Wasser, welchem man zuvor Eisenoxydhydrat beigemischt hatte. Letzteres löste sich anfangs rasch, dann langsamer und zuletzt erst nach mehrstündigem Stehen. So konnte man annehmen, dafs die Flüssigkeit, deren Farbe blutroth geworden war, jedenfalls keine

34 *Duff, über den Vorgang der electricisch-chemischen*

freie Säure, sondern wahrscheinlicher einen bedeutenden Ueberschufs an Basis enthielt. In diesem Zustande unterwarf man dieselbe der Einwirkung des Stroms. Eisen und Wasserstoff mußten sich an einem Platindraht unter einer graduirten Glasglocke ausscheiden. Das Eisen wurde dann abgesondert und seine Menge nach der beschriebenen Weise als Wasserstoff gemessen. Als positiver Pol wurde nicht wie bei den früheren Versuchen ein Eisenblech, sondern eine Platinplatte benutzt. Das Chlor entwickelte sich daher gasförmig, löste sich jedoch während des Aufsteigens größtentheils wieder auf. In der Flüssigkeit vertheilt, verhinderte es auf diese Weise die Anhäufung von Eisenchlorür von einem Versuche zum andern, ohne doch den unter der Glasglocke, im Innern des kleinen Glascyinders vor sich gehenden Ausscheidungsprocess beeinträchtigen zu können.

Neben dem Chlor erschien an dem positiven Pole etwas Sauerstoff, auf je 100 CC. Wasserstoff des Voltameters nahe 2,5 CC. (in ganz concentrirten Lösungen hatte man nur Spuren von Sauerstoff bemerkt). Am negativen Pol erhielt man wenig Wasserstoff, durchschnittlich und bei sehr ungleichen Stromstärken 2 CC. auf je 56 des Voltameters. Das Verhältniß des Eisens überblickt man in der folgenden Tabelle, in welcher die Zahlen der ersten Spalte (t) die Dauer der einzelnen Versuche nach Minuten, die der zweiten (V) die Menge des im Voltameter gesammelten Wasserstoffs, die der dritten das Verhältniß der Stromstärken, oder die Gasmengen für gleiche Zersetzungsdauer, die der vierten und fünften das Verhältniß des ausgeschiedenen Eisens, einmal (F) nach dem directen Ergebnisse der Messung, dann auf 100 Wasserstoff des Voltameters berechnet, bezeichnen.

| Dauer d. Stroms | Angabe des | Stromstärke | Wasserstoff | aus Eisen |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| | Voltameters | | | 100 F |
| t | V | | F | V |
| 7 | 52 | 100 | 5,4 | 10,38 |
| 14 | 109 | 105 | 9,0 | 8,25 |
| 19 | 51,2 | 36,3 | 6,0 | 11,71 |
| 39 | 104,6 | 36,1 | 10,1 | 9,65 |
| 6 | 54,8 | 123 | 5,7 | 10,40 |
| 18 | 156 | 117 | 12,0 | 7,70. |

Die Menge des Eisens, in allen Versuchen gering, blieb stets weit hinter derjenigen zurück, welche $\frac{1}{3}$ des Volums des im Voltameter gleichzeitig erhaltenen Wasserstoffs proportional ist.

Für gleiche Stromstärken nimmt das Gewicht des Eisens (als Folge seiner Auflöslichkeit) langsamer zu, als die Dauer des Versuchs.

Für ungleiche Stromstärken, aber gleiche Quantitäten circulirender Electricität (wie Versuch 1, 3 und 5) liefert der schwächere Strom die grössere Eisenmenge.

Die erste dieser Thatsachen lehrt, dafs in einer von Eisenchlorür noch freien Eisenchloridlösung die Einwirkung des Stroms in ihrem Endresultate hauptsächlich darin besteht, das Chlorid in Chlorür umzuwandeln; sei es nun durch Wiederauflösung des ausgefällten Eisens, sei es durch die reducirende Kraft des gleichzeitig abgesetzten Wasserstoffs.

Aus der zweiten und dritten Erfahrung ergiebt sich, dafs der Einflufs der Auflöslichkeit des Eisens, obschon während der kurzen Dauer der Versuche sehr deutlich bemerkbar, doch nicht bedeutend genug war, um die wesentliche Ursache des geringen Eisenniederschlags sein zu können. Da ferner, ungeachtet des von der längeren Dauer eines Versuchs unzertrennlichen Verlustes, die schwächeren Ströme in Beziehung auf den durch gleiche Electricitätsmengen bewirkten

Eisenabsatz im Vortheil waren, so erkennt man als unabweisbare Folge, daß der electricische Strom Zeit bedurfte, um das zur Ausscheidung von metallischem Eisen erforderliche Material in der Flüssigkeit zu finden. Diefes könnte nicht sein, wenn das Eisenchlorid selbst electricisch, d. h. primär zersetzt worden wäre. Die Erscheinung wird aber leicht erklärbar, wenn man sich auf die Annahme stützt, daß dem Eisenniederschlag die Reduction des Chlorids in Chlorür stets vorausgehen muß.

Nachdem man der Chloridlösung 2 bis 3 pC. Eisenchlorür zugesetzt hatte, wurde in 8 Minuten auf 52,5 CC. Wasserstoff des Voltameters 7,5 CC. aus Eisen erhalten, und durch den doppelten Zusatz von Eisenchlorür vermehrte sich der Eisenniederschlag für dieselbe Zeit von 8 Minuten und auf 51,5 CC. Wasserstoff des Voltameters bis zu 15,5 CC.

In weniger concentrirten Eisenchloridlösungen vermehrte sich die Wasserstoffentbindung am negativen Pole und am positiven erschien etwas mehr Sauerstoff. Eisen immer in geringer Menge, wenn man die Vorsicht gebrauchte das Chlorür sich nicht anhäufen zu lassen. Aber auch hier zeigte sich wieder, daß für gleiche Wasserstoffmengen des Voltameters, die schwächeren Ströme mehr Eisen lieferten, als die stärkeren.

Lösungen des schwefelsauren Eisenoxyds verhielten sich ähnlich wie die Chloridlösungen. Nur zeigten sie ein geringeres Absorptionsvermögen für den Wasserstoff. Ein gänzlich Verschwinden der Gasentwicklung am negativen Pole war weder in neutralen noch in sauren Lösungen zu erreichen.

Die alkoholische Lösung des Eisenchlorids unterscheidet sich in ihrem Verhalten zum electricischen Strom im Allgemeinen nicht von der wässerigen Lösung. Der angewendete absolute Alkohol war in dem Grade isolirend, daß er den Strom einer Kette von 20 Bunsen'schen Paaren vollständig

unterbrach. Ich erwartete, daß er nach Aufnahme von trockenem, wasserfreiem Eisenchlorid entweder isolirend bleiben, oder leiten werde ohne Zersetzung zu erfahren.

Es fand jedoch Zersetzung statt, am positiven Pole zeigte sich die Einwirkung des Chlors, auch kamen einige Sauerstoffblasen, am negativen Pole Wasserstoff in reichlicher Menge und etwas Eisen.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht, so scheint es mir, überzeugend hervor, daß Eisenoxyd und Eisenchlorid in ihren wässerigen Lösungen durch den electricischen Strom unmittelbar nicht in Eisen und Sauerstoff, oder in Eisen und Chlor zerlegt werden können. Vom electricischen Standpunkte aus fehlt demnach die Berechtigung, diese höheren Verbindungsstufen des Eisens als binäre Verbindungen des electro-negativen Radicals mit Eisen in einem veränderten Atomgewichte zu betrachten.

A n h a n g.

Ueber die durch den electricisch-chemischen Proceß verzehrte electromotorische Kraft.

Die Ansicht, daß der chemische Proceß in der electricischen Kette ein gewisses Maß von Kraft in Anspruch nehme, welches von der zur Ueberwindung des Leitungswiderstandes erforderlichen Kraft zu unterscheiden sei, ist schon oft beleuchtet worden, ohne daß sich bisher irgend ein Anhalt auffinden ließe, Wesen und Größe dieser Kraft zu bestimmen. Neuerdings hat Holtzmann *) diese Frage zum Gegenstande einer Untersuchung gewählt, zu welcher er durch den Gedanken geleitet wurde: daß die Arbeit, welche zur chemischen Zersetzung verbraucht werde, derjenigen gleich

*) Pogg. Ann. XCII, 577.

sein müsse, welche durch Entstehung der Verbindung erhalten werden kann, dafs folglich zur Zersetzung einer Verbindung eine electromotorische Kraft verwendet werden müsse, derjenigen genau gleich, welche durch Entstehung dieser Verbindung gewonnen wird.

Diese Vorstellungsweise, dafs durch den Vorgang der chemischen Verbindung eine electromotorische Kraft erzeugt werde, allgemeiner bekannt unter dem Namen der *Oxydationstheorie*, ist bekanntlich von mehreren der berühmtesten Physiker mit ungewöhnlichem Scharfsinne und seltener Beharrlichkeit vertheidigt worden. Dafs ihre Bemühungen, wenn auch nützlich für die Fortschritte der Wissenschaft im Allgemeinen, gleichwohl, so weit es den Kern der Frage betrifft, erfolglos geblieben sind, darf freilich den Naturforscher, der nach Wahrheit strebt, nicht abhalten, eine Aufgabe, die er als ungelöst betrachtet, von Neuem zu stellen. Holzmänn hat nun zur endlichen Lösung derselben einen ihm ganz eigenthümlichen Weg eingeschlagen.

Vor mehr als 10 Jahren hatte Poggendorff die von ihm ersonnene Compensationsmethode *) als ein Hilfsmittel empfohlen, die electromotorische Kraft polarisirter Platten zu messen, dabei jedoch bemerkt, dafs er selbst auf diesem Wege etwas kleinere Werthe erhalten habe, als nach der gewöhnlichen Ohm'schen Methode. Als Grund dieser Verschiedenheit bezeichnete er die Schnelligkeit, womit polarisirte Platten einen Theil ihrer Kraft einbüßen, sobald der polarisirende Strom unterbrochen oder auch nur geschwächt wird. — Da die Polarisation nur unter dem fortdauernden Einflusse des Stroms sich in unveränderter Stärke erhalten läßt, so scheint es an sich klar, dafs ihre Abnahme mit dem Augenblicke beginnt, da die erzeugende Ursache zu wirken aufhört. Wie kurz die Zeit sei, die verfließt,

*) Pogg. Ann. LXI, 608.

von dem Zeitpunkte der Unterbrechung oder Verminderung des Stroms bis zu demjenigen, in welchem die Messung der bewirkten Polarisation geschieht, sie wird dazu beitragen, der electromotorischen Gegenkraft einen Theil ihrer Stärke zu entziehen. Die Methode bleibt also, so sollte man denken, mit einem unbestimmten Fehler behaftet, so lange das Gesetz der Abnahme der Polarisation mit der Zeit unbekannt ist. Poggendorff selbst hat, so weit bekannt, die Untersuchung später nicht wieder aufgenommen.

Für die von ihm bemerkte Verschiedenheit hat nun Holtzmann eine andere Ursache zur Geltung zu bringen gesucht. Das, was bisher Polarisation genannt worden ist, betrachtet er nämlich als die Summe von zweien wesentlich verschiedenen Widerständen. Die Ladung der Platten (Polarisation im eigentlichen Sinne) bildet nur den einen derselben. Der andere ist eine electromotorische Kraft, welche durch die chemische Zersetzung aufgezehrt wird. Nur die Ladung bleibt im Augenblicke der Stromunterbrechung, und so muß man freilich nach der Compensationsmethode (indem durch sie nur die Ladung gemessen wird) einen Polarisationswerth von geringerer Größe finden, als auf dem gewöhnlichen Wege.

Einer ersten Begründung dieser Vorstellungsweise hätte wohl der Beweis vorhergehen müssen, daß die frühere, von Poggendorff aufgestellte Ansicht der Sache, welche vordem sehr einleuchtete und nirgends Widerspruch fand, gleichwohl unrichtig ist.

Statt dessen hat Holtzmann eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, aus welchen die von Poggendorff bezeichneten Verschiedenheiten sehr deutlich hervortreten. In seiner Weise zu schliessen betrachtet er dieselben, d. h. die jedesmaligen Unterschiede der nach der Ohm'schen und nach der Compensationsmethode gefundenen Polarisationsgrößen, als die

zur Hervorbringung der electrochemischen Zersetzung nothwendigen und zu diesem Zwecke ausschliesslich verwendeten electromotorischen Kräfte.

Er findet, dass die Werthe derselben einen beträchtlichen Theil von dem ausmachen, was man bisher Polarisation genannt hat, dass sie bei verschiedenen Stromstärken nahezu gleich, je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeiten und eingetauchten Platten aber veränderlich sind. Z. B. kleiner da, wo der Zersetzung des Wassers die Verwandtschaft des Sauerstoffs der Salpetersäure zum entwickelten Wasserstoffe zu Hülfe kommt, als dort, wo beide Gase entwickelt werden; bei der verdünnten Schwefelsäure aber wieder kleiner, als bei den Salzen, wo neben der Wasserzersetzung auch noch zur Zersetzung des Salzes electromotorische Kraft erfordert wird. — Im Allgemeinen findet also Holtzmann einen grossen Werth für die durch den electrolytischen Process aufgezehrte Kraft überall da, wo auch die sogenannte Polarisation sehr gross ist. Wo keine Polarisation auftritt, wie bei der Zersetzung des Kupfervitriols zwischen Kupferplatten, wird auch kein Kraftverlust gefunden, nach Holtzmann's Ansicht, nicht weil keine Kraft aufgezehrt wird, sondern weil die gleichzeitig entstehende Verbindung sie immer wieder giebt. Es ist zu bedauern, dass, um hierüber ganz klar zu sehen, nicht auch das Verhalten verdünnter Schwefelsäure zwischen Kupferplatten geprüft worden ist, weil in diesem Falle dieselbe Verbindung entsteht, ohne dass die Polarisation ausbleibt. Für letztere hätte also hier nach beiden Versuchsmethoden derselbe Werth gefunden werden müssen.

Es ist schon vorher darauf hingedeutet worden, dass die Zahlen, welche Holtzmann gefunden und als Ausdrücke für die durch die Zersetzung aufgezehrte electromotorische Kraft bezeichnet hat, denkbarer Weise aus einer fehlerhaften, oder doch nicht mit Umsicht geprüften Versuchsmethode

hervorgegangen sein und bei einer gründlicheren Untersuchung vielleicht verschwinden könnten. Hinsichtlich dieser Untersuchung natürlich Herrn Holtzmann nicht vorgreifend, erlaube ich mir nur, aus den schon bekannten Thatsachen noch einige weitere Gründe abzuleiten, welche das, was so eben als denkbar bezeichnet wurde, als wahrscheinlich, ja fast als unzweifelhaft hinstellen.

Nach Holtzmann bedarf jede Flüssigkeit, um zersetzt werden zu können, ein bestimmtes, von der Stromstärke unabhängiges Mafs electromotorischer Kraft. Z. B. die Kraft, um verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen, findet er 0,78 von derjenigen eines Daniell'schen Elementes. Die Kraft, um Glaubersalzlösung zu zersetzen, soll die des Daniell'schen Elementes sogar noch um etwas übertreffen. Durch electromotorische Kräfte von geringerer Größe würden demnach diese Flüssigkeiten gar nicht zersetzt werden können. Da sie nun gleichwohl jeden Strom leiten, wie gering auch dessen erregende Kraft sein mag, da sie selbst thermoelectrische Ströme nicht ganz aufzuhalten vermögen; so würde sich die weitere Consequenz ergeben, daß alle von schwächeren Kräften abstammenden Ströme durch diese Flüssigkeiten unwirksam geleitet werden. Die Hypothese in ihren weiteren, nothwendigen Folgerungen widerspricht also dem electrolytischen Gesetze; und gerade dadurch ist die Veranlassung gegeben, dieselbe hier auf ihre Haltbarkeit zu prüfen.

Wären die vorher erwähnten Zahlenangaben richtig, so würde Glaubersalzlösung und selbst verdünnte Schwefelsäure durch ein einziges Daniell'sches Element nicht electrolysirt werden. Nun läßt sich aber die Zersetzbarkeit dieser Flüssigkeiten durch ein Paar, bei günstiger Anordnung des Versuchs, experimentell nachweisen, und wo sie nicht mehr direct sichtbar zu machen ist, muß man gleichwohl aus dem Vorgang der Polarisation auf ihre Fortdauer schliessen. Wie

in der That wäre das allmälige Anwachsen der Polarisation bis zur fast gänzlichen Erschöpfung des electromotorischen Paares begreiflich, ohne die Fortdauer des Zersetzungsprocesses? wie die Fortdauer der Polarisation selbst, wenn nicht auch der letzte Ueberrest der ursprünglichen Kraft noch immer die Fähigkeit behielte, die Zersetzung in geringem Grade zu unterhalten? Die obigen Zahlenwerthe bedürfen also nicht etwa einer Berichtigung; sie müssen, was die ihnen beigelegte Bedeutung betrifft, bis zum letzten Reste unrichtig sein.

Nach Herrn Holtzmann's Versuchen müfste zur Zersetzung alkalischer Salze eine gröfsere Kraft aufgebraucht werden, als zur Zersetzung von Schwefelsäure, obgleich doch in beiden Fällen Sauerstoff und Wasserstoff in gleichem Verhältnisse entbunden wird. Aber gerade in jenem Umstande glaubte er eine wichtige Stütze seiner Hypothese gefunden zu haben, indem in der Salzlösung nicht nur Wasser, sondern auch das Salz zerlegt werde, und er hoffte dadurch eine Schwierigkeit gehoben zu haben, auf welche zuerst Daniell aufmerksam gemacht hat: wonach ein Strom, der in einer Zersetzungszone nur Wasser zersetzt, in einer andern die gleiche Menge Wasser und das zu dieser gehörende Aequivalent schwefelsaures Natron ausscheidet. Zur Erklärung dieses Verhaltens bedarf es nunmehr, nach seiner Meinung, durchaus nicht der Annahme eines Oxysulphions und ähnlicher Radicale; denn jede Verbindung, die zersetzt wird, vernichtet eine bestimmte Gröfse der electromotorischen Kraft und wird für denselben Strom in Aequivalenten zersetzt.

Die Schwierigkeit, welche Daniell bezeichnete, besteht indessen nicht darin, dafs in *einer* Flüssigkeit nur Wasser, in *einer* andern dieselbe Menge Wasser und zugleich Salz zersetzt wird, sondern wie diese Thatsache sich mit dem

electrolytischen Gesetze vereinigen lasse. Zur Lösung dieser Frage hat dann die Theorie der Wasserstoffsäuren den Schlüssel geboten, und man wird zugestehen müssen, welches Mafs von Zutrauen man dieser Theorie immerhin zollen mag, dafs erst durch ihre Anwendung auf die chemisch-electrischen Prozesse, die Erklärung derselben ungemein vereinfacht worden und die Wahrscheinlichkeit einer allgemeinen Geltung des electrolytischen Gesetzes fast zur Gewifsheit erhoben worden ist.



Ueber angeblichen Cyangehalt im Kali carbon.

e tartaro;

von Dr. *Wilh. Wicke.*

Unter obigem Titel enthält das Septemberheft des neuen Jahrbuchs für Pharmacie einen Artikel von W. Engelhardt in Carlsruhe, in welchem derselbe zur Darstellung des kohlen-sauren Kalis aus dem Weinstein die Verpuffung derselben mit Salpeter anrath. Dabei bilde sich, wie in den meisten Werken über pharmaceutische Chemie angegeben, kein Cyankalium, oder nur so geringe Mengen, dafs es durch die empfindlichsten Reactionen nicht nachzuweisen sei. Beim Besprengen des Glührückstandes mit Wasser aber sei ein starker Geruch nach Ammoniak aufgetreten, dessen Ursprung er sich nicht zu erklären wisse.

Auch ich habe mich überzeugt, dafs bei dieser Methode nicht so viel Cyankalium im Rückstande ist, um das Cyan als Berlinerblau zum Vorschein bringen zu können. (Auf ein Theil gepulverten Weinstein nahm ich die Hälfte des Gewichts Salpeter.) Dessen ungeachtet ist beim Uebergiessen