

I. *Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse; von W. Hittorf in Münster.*

Erste Mittheilung.

Die Deutung, welche wir gegenwärtig dem Prozesse der Elektrolyse geben, stellte zuerst in ihren allgemeinen Zügen Grotthufs im Jahre 1805 auf. Darnach stammen die beiden Ionen, die gleichzeitig frei werden, nicht von demselben Atome des Elektrolyten ab, sondern gehören verschiedenen an, denen nämlich, die sich gerade in unmittelbarer Berührung mit den Elektroden befinden. Die Bestandtheile, aus deren Verbindung sie treten, vereinigen sich sogleich mit den entgegengesetzten der zunächst liegenden Atome; dieser Vorgang findet zwischen den entgegengesetzten Bestandtheilen sämmtlicher neben einander liegender Atome, soviel ihrer innerhalb der Elektroden sind, statt und hält sie alle gebunden.

»Ich folgere hieraus, bemerkt Grotthufs ¹⁾, dafs wenn es möglich wäre, im Wasser (allein ohne Einschaltung metallischer Leiter) einen galvanischen Strom hervorzubringen, der eine Zirkellinie bildete, alle Theilchen Wasser, die in diesem Zirkel liegen, zerlegt und augenblicklich wieder zusammengesetzt werden würden; woraus sich dann weiter ergibt, dafs dieses Wasser, obgleich es die galvanische Zersetzung in allen seinen Theilen wirklich erleidet, doch immer nur Wasser bleiben würde.«

Diese Auffassung der Elektrolyse war zu natürlich, um nicht die andern mehr oder weniger erzwungenen Hypothesen, welche die austretenden Ionen aus denselben Ato-

1) Phys. chem. Forsch. S. 123.

men des Elektrolyten entspringen liefsen, zu verdrängen. Sie erklärte ohne weitere Annahme die zahlreichen Versuche, welche H. Davy ¹⁾ kurze Zeit nachher über die Hinüberführung der Bestandtheile zu den Elektroden veröffentlichte. Das späte Auftreten der Ionen eines Elektrolyten, der sich nicht in unmittelbarer Berührung mit den Polen befindet, ihr gänzlichliches Ausbleiben, wenn sie eine Flüssigkeit, mit deren Bestandtheilen sie unlösliche Verbindungen eingehen, von den Elektroden trennt, waren vortreffliche Belege, welche Davy der Theorie lieferte.

Trotz der klaren Vorstellung, die Grotthufs bis hierhin von der Elektrolyse sich gebildet, die namentlich aus der Bemerkung, welche ich oben mit seinen eigenen Worten wiedergegeben, hervorgeht (die Prämisse der Folgerung realisiren wir bekanntlich heutigen Tages leicht durch einen Inductionsstrom), verfiel er in der weitem Ergründung der Erscheinung in einen wesentlichen Irrthum. Er dachte sich nämlich dieselbe dadurch bedingt, dafs die Metalle, zwischen denen der Elektrolyt eingeschaltet, die Sitze zweier Kräfte seyen, welche entgegengesetzt auf die beiden Bestandtheile jedes Atoms wirkend, den einen abstofsen, den andern anziehen und sich umgekehrt dem Quadrate der Entfernung verändern. Dieser Ansicht huldigten lange mehr oder weniger sämtliche Physiker, die unserm Gegenstande ihre Aufmerksamkeit schenkten; ihr entsprach die Benennung der Pole, die man den eingetauchten Metallen gab. Grotthufs war jedoch auch hier den übrigen darin voraus, dafs er bereits (freilich im Widerspruche mit seiner Hypothese) die auf jedes Theilchen des Elektrolyten wirkende Kräfte überall gleichstark im Bogen hinstellte, eine Annahme, die bekanntlich für die einfachsten Bedingungen des Versuches richtig ist.

Erst Faraday drang tiefer in den Vorgang ein. In ganz entgegengesetzter Weise fafste er die Bedingungen desselben auf und ward dadurch zu der grofsen Entdeckung der festen elektrolytischen Wirkung des Stromes geführt,

1) Gilb. Ann. Bd. 28, S. 26.

die gegenwärtig das Fundament aller weiteren Untersuchungen über die Elektrolyse bildet. Er brachte durch diese Umgestaltung die Theorie in Einklang mit dem Ohm'schen Gesetze, ohne dasselbe zu kennen.

»Ich denke mir, sagt er im §. 524 seiner Experimental-Untersuchungen ¹⁾, die Effecte als entsprungen aus inneren, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften und nicht aus äußerlichen, wie sie betrachtet werden könnten, wenn sie unmittelbar von den Polen abhängen. Ich nehme an, die Wirkungen seyen Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgebrachten Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in und neben der Bahn des Stromes liegenden Theilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der andern zu wirken, demgemäfs durch eine Reihe folgender Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen in entgegengesetzter Richtung fortgeführt und endlich an den in Richtung des Stromes liegenden Gränzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden und dieses in gröfserer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist. Ich glaube daher, es würde philosophischer seyn und die That-sachen unmittelbarer bezeichnen, von dem zersetzt werden den Körper in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole, und demgemäfs zu sagen, dafs während der Zersetzung Sauerstoff, Chlor, Jod etc. zu dem negativen Ende, Wasserstoff, Metalle u. s. w. zu dem positiven Ende der zersetzt werdenden Substanz übergeführt werden.«

»Die Pole, heifst es weiter im §. 556 ²⁾, sind blofs die Oberflächen oder Thüren, durch welche die Elektricität zu der zersetzt werdenden Substanz ein- oder austritt. Sie begränzen die Ausdehnung jener Substanz in dem Laufe des elektrischen Stromes, sind die Enden derselben in dieser

1) Pogg. Ann. Bd. 32, S. 435.

2) Ebend. Bd. 32, S. 450. COR

Richtung, und deshalb gehen die Elemente bis dahin und nicht weiter.«

Faraday erklärt hierdurch zuerst mit Bestimmtheit die chemische Zersetzung als die Leitung des elektrischen Stromes durch den Elektrolyten. Er bewies für dieselbe die wichtige Beziehung ¹⁾:

»Die Summe der chemischen Zersetzung ist constant für jeden Querschnitt eines zersetzt werdenden Leiters von gleichförmiger Beschaffenheit, welche Entfernung auch die Pole von einander oder von dem Querschnitte haben mögen, vorausgesetzt nur, daß der elektrische Strom in constanter Quantität erhalten werde.«

In diesen Sätzen wird noch heute unsere Vorstellung von dem Prozesse der elektrischen Zersetzung zusammengefaßt. Faraday glaubte in einer spätern Abhandlung ²⁾, daß sie einer Modification bedürfen würden. Zu dieser Aeußerung bestimmte ihn vorzugsweise die chemische Theorie der galvanischen Kette, die er so eifrig zu vertheidigen sich bemühte, sowie der Umstand, daß Elektrolyte häufig schwache Ströme leiten, ohne daß eine Zersetzung wahrnehmbar wird. Beide Punkte sind jedoch seitdem hinreichend von der Wissenschaft erledigt, ohne den aufgestellten Sätzen irgend zu nahe zu treten. Im Gegentheil hat jede genauere Untersuchung für dieselben nur neue Bestätigungen geliefert.

Wir veranschaulichen uns den Vorgang gewöhnlich, indem wir eine lineare Reihe neben einander befindlicher Atome, wie Fig. 1 Taf. II. angeht, darstellen. Der Zeichnung liegt die Annahme zu Grunde, daß die Entfernung zwischen den benachbarten Atomen des Elektrolyten größer als diejenige ist, in welcher die chemisch verbundenen Ionen jedes Atoms von einander abstehen. Diese Annahme ist gewiß für die Fälle gestattet, welche uns später allein beschäftigen, in denen der Elektrolyt durch ein Lösungsmittel den flüssigen Aggregatzustand erhält.

1) Pogg. Ann. Bd. 32, S. 426.

2) Ebendas. Bd. 35, S. 259.

Die erste Wirkung des Stromes wird darin bestehen ¹⁾, die Theilchen des zersetz werdenden Körpers in eine solche Lage zu bringen, dafs das Kation jedes Atoms der Kathode, das Anion der Anode zugewandt ist. Alsdann entfernen sich die beiden Ionen von einander, bewegen sich in entgegengesetzter Richtung und kommen so mit den ebenfalls wandernden benachbarten zusammen (Fig. 1 b Taf. II). Hierdurch sind sie aber in eine Lage gelangt, wo jedes Anion nach der Kathode, jedes Kation nach der Anode gerichtet ist. Es mufs daher wieder eine Drehung jedes Atoms erfolgen, die entgegengesetzte Stellung eintreten, wenn ununterbrochen an derselben Elektrode derselbe Bestandtheil frei werden soll (Fig. 1 c, Taf. II.).

Es würde gewifs von grofser Wichtigkeit seyn, wenn wir diese Bewegungen, welcher die kleinsten Theilchen eines Elektrolyten während des Durchganges des Stromes unterworfen sind, genauer, als in den allgemeinsten Umrissen darstellen könnten. Sie werden nicht allein über das Wesen der Elektrizität, sondern auch über die chemische Constitution der Körper Licht verbreiten.

Es scheint möglich, durch den Versuch die relativen Wege, welche die beiden Ionen während der Elektrolyse zurücklegen, in vielen Fällen zu bestimmen. Da uns im Folgenden dieser Punkt allein beschäftigen wird, so wollen wir ihn in der Zeichnung ebenfalls allein hervortreten lassen. Zu dem Ende wählen wir die Darstellungsart, die Berzelius in seinen Werken giebt, in welcher die beiden Ionen unter einander sich befinden und in horizontaler Richtung an einander verschieben (Fig. 2, Taf. II.). Gesetzt der Elektrolyt sey durch ein indifferentes, den Strom nicht leitendes Lösungsmittel in den flüssigen Zustand gebracht. Vermögen wir die Flüssigkeit an irgend einer bestimmten Stelle zu spalten, so werden wir nach der Elektrolyse in jedem Theile die Ionen in einem andern Verhältnisse finden, wie vor derselben. Dieses Verhältnifs wird durch die

1) Vergl. Faraday §. 1705 Pogg. Ann. Ergänzungsbd. I, S. 263.

Wege bedingt, die jedes Ion während des Durchganges des Stromes zurücklegt.

Machen wir z. B. die Annahme, welche in den älteren Darstellungen stillschweigend vorausgesetzt wurde, daß die Wege einander gleich seyen, demnach die beiden wandernden Ionen sich in der Mitte ihrer ursprünglichen Entfernung begegnen, so lehrt ein Blick auf die Fig. 2 Taf. II, daß nach der Elektrolyse der Theil der Flüssigkeit, der an die Anode gränzt, ein halbes Aequivalent des Anions mehr, ein halbes Aequivalent des Kations weniger enthalten wird, wie vor derselben. Für den andern Theil, der mit der Kathode in Berührung stand, gilt natürlich das Umgekehrte. Unter Aequivalent ist die Menge des fre gewordenen Bestandtheils verstanden.

Legen die beiden Ionen nicht gleiche Wege zurück, begegnen sie sich nicht in der Mitte, so wird die Seite der Flüssigkeit, auf der das schneller sich bewegende Ion auftritt, um mehr als ein halbes Aequivalent desselben vermehrt, und um weniger als um ein halbes Aequivalent des andern vermindert worden seyn. Die Fig. 3 Taf. II. zeigt dies für die Annahme, daß das Anion $\frac{1}{3}$, das Kation $\frac{2}{3}$ des Weges zurücklegt. Die Seite der Flüssigkeit an der Anode enthält nach der Zersetzung $\frac{1}{3}$ Aequivalent des Anions mehr, $\frac{2}{3}$ Aequivalent des Kations weniger, als vor derselben. Die andere Seite zeigt das umgekehrte Verhältniß.

Es gilt offenbar dieses Resultat allgemein. Legt das eine Ion $\frac{1}{n}$ des Weges zurück, das andere $\frac{n-1}{n}$, so wird die Seite der Flüssigkeit, in welcher ersteres auftritt, $\frac{1}{n}$ Aequivalent desselben mehr, $\frac{n-1}{n}$ Aequivalent des andern Ions weniger enthalten. Die entgegengesetzte Beziehung wird für die andere Seite des Elektrolyten gelten.

Die ersten Versuche, die Ueberführung der Ionen quantitativ zu bestimmen, wurden von Faraday ¹⁾ angestellt. Er behandelte jedoch den Gegenstand nur nebenbei, und

1) *Experim. Untersuch.* §. 525 – 530 *Pogg. Ann.* Bd. 32, S. 436.

beschränkte sich auf zwei Elektrolyte, verdünnte Schwefelsäure und eine Lösung von schwefelsaurem Natron. Je zwei Gefäße wurden mit bestimmten Mengen dieser Flüssigkeiten gefüllt und durch Asbest in Verbindung gesetzt. Darauf wurden sie in denselben Strom eingeschaltet, und nachdem die Zersetzung eine Zeitlang gedauert, der Asbest ausgehoben und der Inhalt der Analyse unterworfen. Es ist einleuchtend, daß diese Methode große Mängel besitzt und keine genauen Resultate erwarten läßt. Die Zahlen, welche Faraday aus zwei Versuchsreihen erhielt, zeigen dies hinreichend. Bei dem Natronsalze bestimmte er bloß die Schwefelsäure, welche frei geworden, und setzte stillschweigend voraus, daß die Hälfte derselben übergeführt sey.

Die Herren Daniell und A. Miller ¹⁾ sahen sich bei ihren schönen Untersuchungen über die Elektrolyse der Salze veranlaßt, der Ueberführung größere Aufmerksamkeit zu widmen. Sie bewirkten die Scheidung der Flüssigkeit durch Einschaltung einer Membrane. Die beiden Zellen, in welche dadurch das Gefäß getrennt wurde, füllten sie mit genau bestimmten Mengen der wässerigen Lösung des Elektrolyten und untersuchten sie nach der galvanischen Zersetzung.

Die Resultate, welche sie erhielten, sind sehr auffallend. Als sie nämlich schwefelsaures Kupferoxyd oder schwefelsaures Zinkoxyd als Elektrolyte wählten, fanden sie nach der Zerlegung in der Zelle, in welcher die Kathode tauchte, genau dieselbe Menge Metall wieder, die sie ursprünglich hineingebracht. Die Menge des reducirten Metalles, vermehrt um die Quantität desselben, die noch in der Flüssigkeit gelöst war, betrug gerade so viel, als vor der Elektrolyse vorhanden war. Demnach würden die Metalle Kupfer oder Zink bei der Elektrolyse gar nicht wandern; ihr Anion (S) legt allein die ganze Strecke zurück. Ein Ammoniumsalz (Salmiak) gab dasselbe Verhalten; das zusammenge-

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 18.

setzte Kation (NH^+) schließt sich jenen beiden an. Ueberführungen des Kations erhielten sie bei den Salzen: schwefelsaures Kali, salpetersaurer Baryt, schwefelsaure Talkerde. Sie betrug für das Kalium $\frac{1}{3}$, für das Baryum $\frac{1}{6}$, für das Magnesium $\frac{1}{12}$ Aequivalent. Die Verfasser schloßen aus diesen Versuchen, daß bei der Elektrolyse diejenigen Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzen, oder deren Oxyde sehr löslich in Wasser sind, der Fortführung in der Volta'schen Kette von der Anode zur Katode fähig sind, während diejenigen, welche keine so starke Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, ihren Ort behaupten. Bei sämtlichen Anionen, sogar bei den schwachen, wie WO^+ und CO^3 , fanden sie stets Ueberführungen.

In der Uebersetzung ihrer Abhandlung, welche sich in den Annalen von Poggendorff findet, werden die directen Zahlen aus den einzelnen Versuchen nicht vollständig mitgetheilt. Die Genauigkeit der Methode läßt sich daher nicht beurtheilen. Es scheint jedoch, daß dieselbe nicht befriedigte, da die Resultate nur in runden Zahlen angegeben werden. Auch findet sich ausdrücklich bemerkt, daß die Versuche nicht streng vergleichbar seyen, und daß die angegebenen Zahlen nicht als absolute Bestimmungen der von jedem Metalle in der Kette gewanderten Mengen betrachtet werden könnten.

Die Einschaltung der Blase muß nothwendig zwei Uebelstände im Gefolge haben. Der kleinere wird darin bestehen, daß der Inhalt jeder Zelle nach der Elektrolyse sich nicht genau ausheben läßt, daß entweder etwas in dem Diaphragma zurückbleibt, oder aus der andern Zelle hinzukömmt. Der größere ist durch die räthselhafte Erscheinung bedingt, daß bei diesen Versuchen die Flüssigkeitsmasse in der negativen Zelle sich vermehrt, in der positiven vermindert. Sie wurde von Daniell häufig beobachtet, und ist in neuester Zeit von Wiedemann ¹⁾ genauer untersucht worden. Letzterer faßt sie als eine Fortbewe-

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 321.

gung der gesammten Flüssigkeitsmasse von der Anode zur Kathode auf, und findet sie bei der Kupfervitriol- und Zinkvitriollösung stark ausgeprägt. Doppelt auffallend erscheint es daher, das Daniell und Miller die Menge des Kupfers in der negativen Zelle unverändert fanden, da doch durch diese Fortführung eine Vermehrung hätte eintreten müssen.

Als Beweis, das die Scheidewand der Fortführung der Ionen kein Hindernis in den Weg legt, berufen die Verfasser sich auf die den Elektrotypen wohlbekannte Erfahrung, wonach in einer Kupfervitriollösung, in welcher der negative Pol in den höheren, der positive in den niederen Schichten angebracht ist, die Flüssigkeit um erstern während der Elektrolyse ärmer an Kupfer und zuletzt erschöpft wird. Sie stellten selbst einen derartigen Versuch an, indem sie ein langes Rohr mit zwei aufrechten Schenkeln mit einer starken Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd füllten und durch zwei Kupferstreifen mit der Batterie verknüpften. Die Flüssigkeit in dem negativen Schenkel wurde merklich heller, die im positiven dagegen dunkler. Sie schlofsen daraus, das das am letztern Orte ausgeschiedene Oxysulphion (\ddot{S}) Kupfer von der Anode löste, das dieses jedoch nicht vermochte zur Kathode zu wandern, um das dort gefällte Metall zu ersetzen.

Diese nämliche Beobachtung wird fast um dieselbe Zeit von mehreren Physikern berichtet und zu Erörterungen über den Vorgang bei der Elektrolyse benutzt. Hr. Pouillet¹⁾ beschreibt sie an einer Goldlösung, die in einer U-förmigen Röhre enthalten war. Nachdem der Strom eine genügende Zeit hindurchgeleitet, fand er die Lösung in dem negativen Schenkel fast ihres Goldes beraubt, die in dem positiven Schenkel dagegen noch mit ihrem ursprünglichen Goldgehalte versehen. Er folgert daraus, »das bei der Zersetzung des Goldchlorids und somit aller Metallsalze der positive Pol ohne zersetzende Wirkung bleibe, das alle chemische Macht im negativen Pole liege,

1) Pogg. Ann. Bd. 65, S. 474.

dafs dieser das Gold aufnehme und das Chlor durch eine Reihe successiver Zersetzungen und Wiederherstellungen dem positiven Pol zur Entwicklung zusende.“

„Wenn beide Pole wirkten, setzt er hinzu, so wurde das an negativen Pole ausgeschiedene Metall zweierlei Ursprunges seyn; die eine Hälfte wäre daselbst direct gefällt, die andere käme vom positiven Pole her; beide Schenkel der Röhre würden dann während der ganzen Dauer des Processes in gleichem Grade ärmer an Gold werden müssen.“

Aufser den genannten Physikern bespricht Hr. Sme e ¹⁾ unsern Fall.

Es ist sonderbar, wie dieser einfache Versuch so allgemein mißverstanden worden ist. Die Verdünnung, welche die Lösung am negativen Pole erleidet, beweist keineswegs, dafs das betreffende Metall während der Elektrolyse nicht wandert. Wir überzeugen uns davon sogleich, wenn wir einen Blick auf die Fig. 2 oder 3 Taf. II. zurückwerfen. Das Kation ist in obigem Falle im freien Zustande ein fester Körper, verläßt als solcher beim Ausscheiden durch den Strom das Lösungsmittel. Die Fig. 2 ist unter der Annahme entworfen, dafs die Ionen gleiche Wege zurücklegen und lehrt, dafs die Seite an der Kathode um $\frac{1}{2}$ Aequivalent des Kations nach der Elektrolyse vermehrt ist. Da nun ein Aequivalent desselben fest geworden, so wird die Lösung um $\frac{1}{2}$ Aequivalent vermindert, d. i. um $\frac{1}{2}$ Aequivalent des Salzes verdünnt seyn. Die Verdünnung muß also auch, wenn das Kation wandert, am negativen Pole eintreten; sie muß es offenbar unter allen Umständen, so lange nicht das Kation allein wandert, das Anion ruht. Erst in diesem und einzigen Falle wird an der Kathode die ursprüngliche Concentration bleiben.

Gerade diese Verdünnung, welche die Flüssigkeit um den negativen Pol in den Fällen erleidet, wo das Kation die Lösung verläßt, kann vortrefflich benutzt werden, um die Ueberführung quantitativ zu bestimmen. Ohne Ein-

1) Pogg. Ann. Bd. 65, S. 473.

schaltung von Asbest oder eines Diaphragmas wird leicht eine genaue Spaltung des Elektrolyten erreicht.

Die Fig. 4 Taf. II. stellt den einfachen Apparat dar, den ich zu diesem Ende construirt habe, und der mir zu den Versuchen gedient, die unten mitgetheilt werden.

Ein Glascyylinder, welcher die Lösung des Elektrolyten aufnimmt, besteht aus zwei Theilen, einem größern *a* und einem kleinern *b*. Ersterer ist in ein Gefäß *c* eingekittet, das am besten aus Porcellan gewählt wird, und enthält die Anode *d*. Diese hat die Form einer runden durchlöcherten Platte und ist aus demselben Metalle angefertigt, dessen Salz der Elektrolyse unterliegt. Der Stift, der in ihrer Mitte befestigt, geht durch einen kleinen Kork in der Glasplatte, welche den Boden des Cylinders bildet und durch einen Schraubendeckel gehalten wird, hindurch und gestattet die Verbindung mit der galvanischen Kette. Man läßt die Anode nicht auf dem Boden aufliegen, sondern stellt sie etwas höher, damit die concentrirtere Lösung, die sich auf ihrer Oberfläche während der Elektrolyse bildet, durch die Löcher nach unten abfließen kann.

Der kleinere Theil des Cylinders *b* ist oben durch eine ähnliche durchbohrte und verkorkte Glasplatte geschlossen und enthält die Kathode *e*, die ebenfalls an einen Stift befestigt ist, der nach außen hervorragt. Der Kathode mußte eine andere Form als der Anode gegeben werden. Besteht sie nämlich auch aus einer horizontalen Platte, so kann sich das Metall, das der Strom an der untern Fläche absetzt, nicht halten. Es fällt herab und setzt die Flüssigkeit in Bewegung. Um dies zu verhindern, dient als Kathode ein Metallkegel, der mit seiner Spitze auf die Mitte einer horizontalen runden Glasplatte *f* aufgekittet ist. Die Glasplatte *f* ist viel kleiner als der Querschnitt des Cylinders und annähernd so gewählt, daß die Punkte ihres Randes gleich weit von der Basis wie von der Spitze des Kegels abstehen. Dadurch kommen die Punkte der Kegeloberfläche ziemlich in dieselbe Entfernung von der Anode, und das ausgeschiedene Metall lagert sich auf alle

annähernd gleich stark ab. Die Basis des Kegels stößt dicht gegen die Deckplatte. Die Höhe desselben ist so gewählt, daß die angekittete Glasplatte *f* ungefähr in die Mitte der Höhe des Cylinders fällt. Der Kegel nebst dem Stifte besteht am besten aus Platin oder Gold. In Ermangelung derselben kann man auch Silber nehmen, dessen ich mich ebenfalls bedienen mußte.

Soll ein Versuch angestellt werden, so wird zuerst der untere eingekittete Theil des Cylinders sammt dem Gefäße *c*, mit der Lösung des Elektrolyten gefüllt. Dasselbe geschieht mit dem obern Theile, in welchem die Kathode sich befindet, wobei Sorge zu tragen, daß keine Luftbläschen im Innern bleiben. Durch eine Glasplatte *g*, welche auf dem offenen Rande dieses Cylinders abgeschliffen ist, kann ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit abgeschnitten werden. Ist dieses geschehen, so wird der Cylinder umgekehrt und mit der Glasplatte in das Gefäß *c*, neben den Cylinder *a* gesetzt. Um es bequem zu bewerkstelligen, geht ein Silberdraht *h* durch vier Löcher der Platte, die an den Ecken angebracht, und bildet dadurch zwei Handhaben. Das Gefäß *c* hat gerade eine Größe, welche dem Cylinder *a* und der Glasplatte *g* auf dem Boden neben einander Platz gestattet. Der Cylinder *a* ist ferner so eingekittet, daß der obere Rand desselben um die Dicke der Glasplatte über den Boden hervorragt, daß er also mit der obern Seite derselben in die nämliche Ebene zu liegen kommt. Der kleinere gefüllte Cylinder läßt sich daher leicht von der Platte über den untern Cylinder schieben und bildet alsdann damit ein Ganzes. Sein Inhalt wird in dieser Stellung vom Luftdrucke getragen.

Die Lösung, welche der Cylinder einschließt, erfährt während der Elektrolyse nur an den Elektroden eine Veränderung. Die Flüssigkeit um die Anode wird concentrirter und bleibt daher in dem untern Theile, die Flüssigkeit um die Kathode wird verdünnter und sammelt sich an der Decke an. Hat der Strom eine hinreichende Menge zerlegt, so schiebt man den obern Cylinder wieder auf die

Glasplatte zurück und hebt ihn damit heraus. Er wird von außen von der anhängenden Flüssigkeit gereinigt, und der Inhalt sorgfältig in ein anderes Gefäß zur Analyse entleert. Wird nun der obere Cylinder mit der unveränderten Lösung gefüllt und diese Quantität ebenfalls analysirt, so erhält man neben der Menge des ausgeschiedenen Metalles die Data, aus denen sich die Ueberführung bestimmt.

Die Kathode ragt absichtlich nur bis zur Mitte des obern Cylinders, damit die Flüssigkeit an der Oeffnung unverändert bleibt, und die Mischung, welche beim Zurückschieben auf die Glasplatte an dieser Stelle mit der Flüssigkeit des Gefäßes *c* eintritt, keinen Nachtheil bewirkt. Damit diese Flüssigkeit während der Elektrolyse sich nicht durch Verdunstung concentrirt, ist die Vorrichtung in eine große mattgeschliffene Glasplatte *i* eingelassen und wird während des Versuches durch eine Glasglocke bedeckt. Die Fig. 5 Taf. II. stellt einen Durchschnitt des vollständig zusammengestellten Apparates dar. Die Dimensionen, welche der meinige besitzt, sind folgende: Der innere Durchmesser des Cylinders misst 54^{mm}, die innere Höhe des untern Theils 70^{mm}, die innere Höhe des obern 25^{mm}. Die Wandstärke des Glases beträgt 4½^{mm}, da dasselbe etwas dick genommen werden muß. Dadurch, daß die Kathode nur bis zur Mitte des obern Cylinders reicht, ist auch der Einfluß der Diffusion auf unsere Versuche vernichtet. Dieselbe wird während der verhältnißmäßig kurzen Dauer der Elektrolyse nur zwischen den Schichten in dem obern Cylinder thätig seyn und auf die Masse im untern ohne Wirkung bleiben; sie kann daher keine Fehler veranlassen.

Auch die Fortbewegung, die nach Wiedemann die Masse des Elektrolyten von der Anode zur Kathode fährt, kann unsere Resultate nicht trüben, da sie unter den obigen Verhältnissen nicht einzutreten vermag. Der einzige Fehler, welcher, so weit ich sehe, bei meiner Methode sich einstellt und nicht vermieden werden kann, rührt daher, daß das Metall, welches vom Strome ausgeschieden wird,

ein anderes Volumen hat, als das Salz, welches aus dem obern Theile weggeführt wird. Diese Aenderung des Volumens wird durch Zutritt oder Austritt von Flüssigkeit ersetzt. Die Zahlen, die wir für die Ueberführung finden, werden um den Gehalt dieser Flüssigkeitsmenge unrichtig seyn. Unser Fehler ist jedoch sehr unbedeutend und läßt sich wenigstens annähernd berechnen. Wir werden sehen, daß er schon für sehr concentrirte Lösungen nicht die Größe der unvermeidlichen Fehler der Analyse erreicht. Um so mehr wird dies für die verdünnteren Lösungen der Fall seyn, da er, wie man unmittelbar erkennt, im Allgemeinen proportional der Verdünnung abnehmen muß.

Neben den Apparat wurde ein Voltameter in den Strom eingeschaltet. Ich wählte dazu die bequeme und genaue Vorrichtung, welche Poggendorff angegeben und Silbervoltameter genannt hat. Eine Silberschale, die als Kathode dient, enthält eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, in welche eine Silberplatte als Anode taucht. Da von letzterer während der Auflösung, die das austretende Anion (N) veranlaßt, leicht Theilchen losgehen und, auf die Schale fallend, das Gewicht des reducirten Silbers vergrößern, so wurde sie mit einem Ueberzuge von Leinen versehen.

Das erste Salz, welches ich zerlegte, war schwefelsaures Kupferoxyd, mit welchem auch Daniell und Miller arbeiteten, und das durch die Anwendung in der Galvanoplastik ein besonderes Interesse besitzt. Es ist der bequemste Elektrolyt für unsere Versuche, da sich bekanntlich das Kupfer cohärent ausscheidet und deshalb enge an die Oberfläche des Silberkegels anschließt.

1. Schwefelsaures Kupferoxyd.

Die Lösung, welche der Elektrolyse unterworfen wurde, war durch Verdünnung einer concentrirten auf ungefähr das doppelte Volumen hergestellt. Sie besaß bei der Temperatur $4,9^{\circ}$ C. das spec. Gewicht 1,1036 und enthielt auf

1 Theil $\text{S}\ddot{\text{C}}\text{u}$ 9,56 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\text{S}\ddot{\text{C}}\text{u} + 5\text{H}$)
5,75 Th. Wasser.

Versuch A.

Die Elektrolyse wurde bei der Temperatur $4,7^\circ \text{C}$. vorgenommen und durch einen kleinen Grove'schen Becher bewirkt.

Der Strom dauerte 4 Stunden und reducirte im Voltameter 1,008 Gr. Ag, daher in der Minute 0,0042 Gr. Ag.

Diese Silbermenge ist aequivalent 0,2955 Gr. Cu

Um den Silberkegel fanden sich aber 0,2975 Gr. Cu.

Der Ueberschuß von 0,002 Gr. rührt ohne Zweifel von einer Oxydation des Kupfers her; wir legen bei der Berechnung stets die Zahl zu Grunde, welche aus den Angaben des Silbervoltameters abgeleitet ist.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 2,8543 Gr. Cu

nach » » 2,5897 Gr. Cu

Demnach wurde sie ver-

dünnt um: 0,2646 Cu oder 0,2112 Cu.

Das Cu war auf gewöhnliche Weise aus der kochenden Lösung durch Kali gefällt worden.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt demnach:

0,2955

— 0,2112

0,0843 Gr. d. i. $\frac{843}{2955} = 28,5$ Proc. des Aequivalentes.

Unser Versuch ergibt ein ganz anderes Resultat, als die Hrn. Daniell und Miller erhielten. Nach ihren Angaben hätte die Lösung im oberen Cylinder 0,2955 Gr. Cu während der Elektrolyse verlieren müssen.

Wir werden zunächst fragen, ob die Ueberführung für jede Stromstärke constant bleibt. Es wurde, um hierauf eine Antwort zu erhalten, die obige Lösung einem schwächeren und stärkeren Strome unterworfen.

Versuch B.

Der Strom eines Grove'schen Bechers wurde durch Einschaltung eines langen dünnen Neusilberdrahtes so geschwächt, daß er bei der Temperatur $5,3^{\circ}$ C, in 18 Stunden 4 Minuten 1,2273 Gr. Ag oder in der Minute 0,00113 Gr. Ag reducirte.

Die Silbermenge entspricht 0,3597 Gr. Cu

Um den Silberkegel fanden sich 0,3587 Gr. Cu

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse 2,8543 Gr. Cu

nach " " 2,535 Gr. Cu

Demnach wurde sie ver-

dünnt um: 0,3193 Gr. Cu od. 0,2549 Gr. Cu.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt daher:

0,3597

— 0,2549

0,1048 Gr. oder $\frac{1048}{3597} = 29,1$ Proc. des Aequiv.

Versuch C.

Der Strom dreier Grove'schen Becher reducirte bei der Temperatur $6,5^{\circ}$ C. in 2 Stunden 1,1503 Gr. oder in der Minute 0,00958 Gr. Ag.

Die Silbermenge entspricht 0,3372 Gr. Cu

Um den Silberkegel fanden sich 0,3374 Gr. Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse 2,8543 Gr. Cu

nach " " 2,5541 Gr. Cu

Demnach verlor sie: 0,3002 Gr. Cu od. 0,2396 Gr. Cu.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt also

0,3372

— 0,2396

0,0976 Gr. oder $\frac{976}{3372} = 28,9$ Proc. des Aequiv.

Stellen

Stellen wir die Ergebnisse der drei Versuche zusammen:

Stromstärke.	Ueberführung.
113	29,1
420	28,5
958	28,9 Proc.
	Mittel 28,8 Proc.

so unterliegt keinem Zweifel, daß die Ueberführung von der Intensität des Stromes unabhängig ist. Ich habe es stets vermieden, sehr starke Ströme zu benutzen, da die Temperaturerhöhung, welche sie in der Lösung bewirken, störend wird. Der unmittelbare Einfluß derselben auf unsere Zahlen ist zwar leicht zu verhüten, indem man die elektrolysirte Lösung nach der Unterbrechung des Stromes nicht sogleich zur Analyse aushebt, sondern sie erst auf die Temperatur der Umgebung zurückkommen läßt. Nicht so gut kann man dagegen eine indirecte Störung der Temperaturerhöhung umgehen. Sie besteht darin, daß eine Menge kleiner Luftbläschen, die gewöhnlich die Oberfläche der Glasplatte unter der Kathode bedecken und sich nicht entfernen lassen, ausgeschieden werden. Daß diese Bläschen nicht Wasserstoffgas sind, lehrt schon der Ort, wo sie auftreten. Sollen starke Ströme benutzt werden, so ist es zweckmäfsig, die Lösung, ehe der Apparat damit gefüllt wird, möglichst von der absorbirten Luft zu befreien, was am bequemsten unter der Luftpumpe erreicht wird.

Die zweite Frage, die wir aufwerfen müssen, betrifft den Einfluß der Concentration auf die Ueberführung. Es wurden 6 Lösungen von Kupfervitriol sehr verschiedener Concentration der Elektrolyse unterworfen.

Lösung I.

Eine concentrirte Lösung wurde nur so weit verdünnt, daß eine Ausscheidung des Salzes an der Anode nicht zu befürchten war.

Sie hatte alsdann bei der Temperatur $4^{\circ},5$ C. das speci-

fische Gewicht 1,1521 und enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\dot{C}u$ 6,35 Th. Wasser oder auf 1 Th. $(\ddot{S}\dot{C}u + 5\dot{H})$ 3,69 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temperatur $5^{\circ},5$ C. in 4 Stunden 1,0783 Gr. Ag. Diefs entspricht 0,3161 Gr. Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0,3168 Gr. Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse 4,2591 Gr. Cu

nach " " 3,9725 Gr. Cu

Sie verlor: 0,2866 Gr. Cu oder 0,2288 Gr. Cu.

Es beträgt also die Menge des übergeführten Kupfers:

0,3161

— 0,2288

0,0873 oder $\frac{873}{3161} = 27,6$ Proc.

Als Lösung II gilt die zuerst elektrolysirte, die für die Ueberführung 28,8 Proc. gab.

Lösung III.

Spec. Gewicht bei der Temp. $3^{\circ},6$ C.: 1,0553.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{S}\dot{C}u$ 18,08 Th. Wasser oder auf 1 Th. $(\ddot{S}\dot{C}u + 5\dot{H})$ 11,19 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temperatur $5^{\circ},5$ C. in 5 Stunden 45 Min.: 0,8601 Gr. Ag. Diefs entspricht 0,2521 Gr. Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0,2520 Gr. Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 1,5026 Gr. Cu

nach " " 1,2895 Gr. Cu

Sie verlor: 0,2131 Gr. Cu oder 0,1701 Gr. Cu.

Es beträgt sonach die Menge des übergeführten Kupfers:

0,2521

— 0,1701

0,0820 Gr. oder $\frac{820}{2521} = 32,5$ Proc.

Lösung IV.

Spec. Gewicht bei der Temperatur 3° C.: 1,0254.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\ddot{C}u$ 39,67 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S}\ddot{C}u + 5H$) 24,99 Th. Wasser.

Der Strom zwei Grove'scher Becher reducirte bei der Temperatur 4°,5 C. in 5 Stunden: 0,6969 Gr. Ag. Diefs ist äquivalent: 0,2043 Gr. Cu.

Das Kupfer, welches den Silberkegel bedeckte, konnte nicht mehr gewogen werden, da in dieser verdünnten Lösung der gröfsere Theil schwammig niedergeschlagen war.

Die Lösung um die Kathode enthielt

vor der Elektrolyse: 0,6765 Gr. $\dot{C}u$

nach » » 0,5118 Gr. $\dot{C}u$

Sie verlor: 0,1647 Gr. $\dot{C}u$ oder 0,1315 Cu

Daher beträgt die Ueberführung des Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0,2043 \\ - 0,1315 \\ \hline 0,0728 \text{ Gr. oder } \frac{728}{2043} = 35,6 \text{ Proc.} \end{array}$$

Lösung V.

Spec. Gewicht bei der Temperatur 4°,8 C.: 1,0135.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\ddot{C}u$ 76,88 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S}\ddot{C}u + 5H$) 48,75 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 4°,3 C.: 0,3592 Gr. Ag. Diefs entspricht 0,1053 Gr. Cu.

Das Cu um den Silberkegel war schwammig.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 0,3617 Gr. $\dot{C}u$

nach » » 0,2758 Gr. $\dot{C}u$

Sie verlor: 0,0859 Gr. $\dot{C}u$ od. 0,0686 Gr. Cu.

Daher beträgt die Ueberführung des Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0,1053 \\ - 0,0686 \\ \hline 0,0367 \text{ Gr. oder } \frac{367}{1053} = 34,9 \text{ Proc.} \end{array}$$

Lösung VI.

Spec. Gewicht bei der Temp. 4°,4 C.: 1,0071.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S} \ddot{C}u$ 148,3 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S} \ddot{C}u + 5 \ddot{H}$) 94,5 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 4°,4 C. in 16 Stunden 25 Minuten 0,3859 Gr. Ag. Diefs entspricht 0,1131 Gr. Cu.

Das Cu um den Silberkegel war schwammig.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse 0,1867 Gr. Cu

nach " " 0,0964 Gr. Cu

Sie verlor; 0,0903 Gr. Cu od. 0,0721 Gr. Cu.

Die Ueberführung des Kupfers beträgt:

$$\begin{array}{r} 0,1131 \\ - 0,0721 \\ \hline 0,0410 \text{ Gr. oder } \frac{410}{1131} = 36,2 \text{ Proc.} \end{array}$$

Der Uebersicht wegen stellen wir die einzelnen Resultate zusammen.

No.	Spec. Gew.	Gehalt der Lösung.	Ueberführung des Kupfers.
I.	1,1521	1 Th. $\ddot{S} \ddot{C}u$ auf 6,35 Th. \ddot{H}	27,6 Proc.
II.	1,1036	1 " " " 9,56 "	28,8 "
III.	1,0553	1 " " " 18,08 "	32,5 "
IV.	1,0254	1 " " " 39,67 "	35,5 "
V.	1,0135	1 " " " 76,88 "	34,9 "
VI.	1,0071	1 " " " 148,3 "	36,2 "
			} 35,6 Proc. als Mittel.

Die Zahlen für die Ueberführung bedürfen noch der kleinen Correction, die ich oben andeutete. Wir können dieselbe nur annähernd schätzen, da sich bei unserer Methode nicht ermitteln läßt, auf einen wie grossen Theil der

Lösung sich die Verdünnung erstreckt. Die verdünnte Lösung, die man leicht während der Elektrolyse mit den Augen verfolgen kann, bildet sich unmittelbar an dem Mantel des Silberkegels, gleitet an demselben aufwärts und sammelt sich unter der Decke an. Um wenigstens eine Anschauung von der Gröfse dieser Correction zu erhalten, will ich sie unter einer bestimmten Annahme, die sich nicht weit von der Wirklichkeit entfernen wird, für die Lösung I. berechnen.

Die Flüssigkeit an der Kathode verlor 0,2866 Gr. Cu oder 0,5762 Gr. $\ddot{\text{S}}\dot{\text{C}}\text{u}$. Gesetzt dieser Verlust erstreckte sich auf eine so grofse Masse (x) derselben, dafs daraus eine Lösung von der Concentration No. II. entstehe. In diesem Quantum x sind vor der Elektrolyse $\frac{6,35}{7,35} x$ Wasser und $\frac{1}{7,35} x$ $\ddot{\text{S}}\dot{\text{C}}\text{u}$ enthalten. Nach der Elektrolyse wird es $\left(\frac{1}{7,35} x - 0,5762\right)$ Gr. $\ddot{\text{S}}\dot{\text{C}}\text{u}$ einschliessen und von der Concentration II. seyn, daher auf $\frac{6,35}{7,35} x$ Wasser $\frac{6,35}{7,35 \times 9,56} x$ $\ddot{\text{S}}\dot{\text{C}}\text{u}$ besitzen. Die gesuchte Masse ergibt sich demnach aus der Gleichung:

$$\frac{6,35}{7,35 \times 9,56} x = \frac{1}{7,35} x - 0,5762$$

und beträgt $x = 12,616$ Gr. Diese Masse hat vor der Elektrolyse das Volumen $\frac{12,616}{1,1521} = 10,9504$ Cubcent. Durch die Elektrolyse verliert sie 0,5762 Gr. $\ddot{\text{S}}\dot{\text{C}}\text{u}$ und erhält das Volumen $\frac{12,0398}{1,1036} = 10,9095$ Cubcent. Daher bewirkt die Wegführung der 0,5762 Gr. $\ddot{\text{S}}\dot{\text{C}}\text{u}$ eine Verminderung des Volumens von 0,0409 Cubcent. Nach Marchand und Scheerer ¹⁾ hat das galvanoplastisch niedergeschlagene Kupfer die Dichtigkeit 8,914. Demnach nehmen die reducirten 0,3161 Gr. Cu das Volumen 0,0355 Cubcent. ein. Die Verminderung des Volumens überwiegt die Vermeh-

1) Gmelin III, S. 374.

runge um $0,0409 - 0,0355 = 0,0054$ Cubcent. Dieses Volumen wird durch zutretende Lösung ersetzt. Sie wiegt $0,0054 \times 1,1521 \text{ Gr.} = 0,0062 \text{ Gr.}$ und enthält $0,00042 \text{ Gr. Cu.}$

Schon bei dieser concentrirtesten Lösung liegt daher der Fehler aufer Betracht. Desto mehr wird es bei den andern der Fall seyn.

Der Einfluss des Wassers auf die Größe der Ueberführung tritt deutlich aus der Versuchsreihe hervor. In dem Maafse, als die Verdünnung zunimmt, wächst die Ueberführung des Kations Cu und nimmt die des Anions (\ddot{S}) ab. Bei der Lösung IV scheint die Gränze des Einflusses erreicht zu seyn. Von da wird die Zahl annähernd constant.

Es bleibt ein dritter Umstand übrig, der auf die Ueberführung einwirken kann; ich meine die Temperatur. Unser Apparat gestattet nur bei Temperaturen zu arbeiten, die wir der umgebenden Luft mitzutheilen im Stande sind.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die ungefähr die Concentration besafs, wie

Lösung II.

Versuch D.

Während der Elektrolyse derselben schwankte die Temp. der Luft von $21^{\circ} - 18^{\circ} \text{ C.}$ Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte in 4 Stunden 3 Min. $1,4247 \text{ Gr. Ag.}$ Diefs entspricht $0,4176 \text{ Gr. Cu.}$

Um den Silberkegel fanden sich $0,419 \text{ Gr. Cu.}$

Die Lösung an der Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse $2,8921 \text{ Gr. Cu}$

nach " " $2,5191 \text{ Gr. Cu}$

Sie verlor $0,3730 \text{ Gr. Cu}$ od. $0,2977 \text{ Gr. Cu.}$

Demnach beträgt die Ueberführung des Kupfers

$0,4176$

$- 0,2977$

$0,1199 \text{ Gr. oder } \frac{1199}{4176} = 28,7 \text{ Proc.}$

Innerhalb der Gränzen $4^{\circ} - 21^{\circ}$ C. zeigt sich kein Einfluss der Temperatur.

Der Kupfervitriol ist ein Salz, welches 5 Atome Krystallwasser bei der Ausscheidung aus wässriger Lösung bindet. Der merkwürdige Einfluss, den die Menge des Wassers auf die Ueberführung äufsert, machte vor Allem die Untersuchung eines wasserfreien Salzes wünschenswerth. Ich wählte

2. Salpetersaures Silberoxyd.

Das Salz wurde vor der Auflösung geschmolzen, um es vollkommen neutral zu erhalten. Die Lösung reagierte nicht auf Lackmus. Es ist nicht so bequem zur Elektrolyse wie der Kupfervitriol, da sich nur in den ganz concentrirten Lösungen und bei nicht starken Strömen das Silber cohärent um den Kegel anlegt. Gewöhnlich wachsen die krystallinischen Dendriten rasch über die Glasplatte unter der Kathode und fallen herab.

Ich wählte solche Ströme, dafs eine hinreichende Quantität Silber reducirt war, ehe das Herabfallen eintrat. Wenn dasselbe drohte, wurde die Elektrolyse beendigt.

Lösung I.

Spec. Gew. bei der Temp. $11^{\circ},1$ C.: 1,3079

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{N}Ag$ 2,48 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temp. von $11^{\circ},2$ C. in $1\frac{1}{2}$ Stunden 1,2591 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode lieferte:

vor der Elektrolyse 17,4624 Gr. $ClAg$

nach " " 16,6796 " "

Sie büfste ein: 0,7828 Gr. $ClAg$ oder 0,5893 Gr. Ag.

Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

1,2591

— 0,5893

0,6698 Gr. oder $\frac{6698}{12591} = 53,2$ Proc.

Lösung II.

Spec. Gew. bei der Temp. $19^{\circ},2$ C.: 1,2788.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}Ag$ 2,735 Th. Wasser.

Der Strom eines Elementes reducirte bei der Temp. 19° C. 1,909 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode lieferte:
 vor der Elektrolyse 15,9364 Gr. ClAg
 nach " " 14,7233 " "

Der Verlust beträgt: 1,2131 Gr. ClAg oder 0,9132 Gr. Ag.

Die Ueberführung des Silbers ist daher:

1,909

— 0,9132

0,9958 Gr. oder $\frac{9958}{19090} = 52,2$ Proc.

Lösung III.

Spec. Gew. bei der Temp. 18°,4 C.: 1,1534.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}\ddot{A}g$ 5,18 Th. Wasser.

Der Strom eines Bechers reducirte bei der Temperatur 18°,4 C. in 1 Stunde 21½ Min. 1,1124 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:
 vor der Elektrolyse 8,6883 Gr. ClAg
 nach " " 7,9569 " "

Der Verlust ist: 0,7314 Gr. ClAg. oder 0,5506 Gr. Ag.
 Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

1,1124

— 0,5506

0,5618 Gr. oder $\frac{5618}{11124} = 50,5$ Proc.

Lösung IV.

Spec. Gew. bei der Temp. 18°,8 C. 1,0774.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{N}\ddot{A}g$ 10,38 Th. Wasser.

Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur 18,8° C. in ½ Stunde 0,4541 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:
 vor der Elektrolyse 4,4156 Gr. ClAg
 nach " " 4,1080 " "

Der Verlust ist: 0,3076 Gr. ClAg oder 0,2316 Gr. Ag.
 Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

0,4541

— 0,2316

0,2225 Grm. oder $\frac{2225}{4541} = 49$ Proc.

Lösung V.

Spec. Gew. bei der Temp. $19^{\circ},2$ C. 1,0558.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{N}\dot{A}g$ 14,5 Th. Wasser.

Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur $19^{\circ},2$ C. in 25 Min. 0,3937 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 3,1731 Gr. ClAg

nach " " 2,8985 " "

Der Verlust beträgt: 0,2746 Gr. ClAg oder 0,2067 Gr. Ag.

Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

0,3937

— 0,2067

0,1870 Gr. oder $\frac{1870}{3937} = 47,5$ Proc.

Lösung VI.

Spec. Gew. bei der Temp. $18^{\circ},4$ C.: 1,0343.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}\dot{A}g$ 23,63 Th. Wasser.

Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur $18^{\circ},4$ C. in $\frac{1}{2}$ Stunde 0,3208 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse 1,9605 Gr. ClAg

nach " " 1,7358 " "

Der Verlust beträgt: 0,2247 Gr. ClAg oder 0,1691 Gr. Ag.

Demnach ist die Menge des übergeführten Silbers:

0,3208

— 0,1691

0,1517 Gr. oder $\frac{1517}{3208} = 47,3$ Proc.

Lösung VII.

Spec. Gew. bei der Temperatur $18^{\circ},5$ C. 1,0166.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{N}\dot{A}g$ 49,44 Th. Wasser.

Der Strom 2 Becher reducirte bei der Temp. $18^{\circ},5$ C. in $45\frac{1}{2}$ Min. 0,2470 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,9485 Gr. ClAg

nach " " 0,7758 " "

Der Verlust beträgt: 0,1727 Gr. ClAg oder 0,1300 Gr. Ag.

Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 0,2470 \\ - 0,1300 \\ \hline \end{array}$$

$$0,1170 \text{ Gr. oder } \frac{1170}{2470} = 47,4 \text{ Proc.}$$

Lösung VIII.

Spec. Gew. bei der Temp. $18^{\circ},6 \text{ C.}$: 1,0076.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 104,6 Th. Wasser.

Der Strom 3 Elemente reducirte bei der Temperatur $18^{\circ},6 \text{ C.}$ in 41 Min. 0,1888 Gr. Ag.

Das Silber schied sich in dieser sehr verdünnten Lösung um den Silberkegel zuerst schwarz und schwammig aus, wie es Poggendorff beschrieben ¹⁾, und wurde später gelblich weiß und krystallinisch.

Die Lösung um die Kathode gab:
vor der Elektrolyse 0,4515 Gr. ClAg
nach " " 0,3197 " "

Der Verlust beträgt: $\frac{0,4515 - 0,3197}{0,4515} = 0,1318 \text{ Gr. ClAg}$ oder 0,0992 Gr. Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

$$\begin{array}{r} 0,1888 \\ - 0,0992 \\ \hline \end{array}$$

$$0,0896 \text{ Gr. oder } \frac{896}{1888} = 47,4 \text{ Proc.}$$

Lösung IX.

Spec. Gew. bei der Temp. $9^{\circ},6 \text{ C.}$ 1,0044.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 247,3 Th. Wasser.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. $9^{\circ},6 \text{ C.}$ in 1 Stunde 3 Min. 0,0863 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode lieferte:
vor der Elektrolyse 0,1916 Gr. ClAg
nach " " 0,1316 " "

Der Verlust beträgt: $\frac{0,1916 - 0,1316}{0,1916} = 0,0600 \text{ Gr. ClAg}$ oder 0,0452 Gr. Ag.

Daher ist die Ueberführung des Silbers:

$$\begin{array}{r} 0,0863 \\ - 0,0452 \\ \hline \end{array}$$

$$0,0411 \text{ Gr. oder } \frac{411}{863} = 47,6 \text{ Proc.}$$

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 338.

Wir stellen wieder die Resultate, welche die 9 verschiedenen Lösungen geliefert, übersichtlich zusammen.

No.	Spec. Gew.	Gehalt.	Ueberführung des Silbers.
I.	1,3079	1 Th. N Ag auf 2,48 Th. H	53,2 Proc.
II.	1,2788	1 » » 2,73 »	52,2 »
III.	1,1534	1 » » 5,18 »	50,5 »
IV.	1,0774	1 » » 10,38 »	49 »
V.	1,0558	1 » » 14,5 »	47,5 »
VI.	1,0343	1 » » 23,63 »	47,3 »
VII.	1,0166	1 » » 49,44 »	47,4 »
VIII.	1,0076	1 » » 104,6 »	47,4 »
IX.	1,0044	1 » » 247,3 »	47,6 »

} 47,44 Proc. Mittel

Die Correction, deren diese Zahlen bedürfen, ist auch hier selbst für die Lösung I. so klein, daß sie innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Sie beträgt, wenn wir wieder dieselbe Annahme, wie beim Kupfervitriol machen, auf die 0,6698 Gr. übergeführten Ag: 0,0005 Gr. Der Einfluß des Wassers äußert sich beim Silbersalpeter in entgegengesetzter Weise, wie beim Kupfervitriol. Mit der wachsenden Menge des Lösungsmittels nimmt die Ueberführung des Kations Ag ab, die des Anions (N) zu. Bei der Lösung V. erreicht die Einwirkung des Wassers eine Gränze. Eine gröfsere Verdünnung ändert die Zahl nicht weiter.

In den beiden Salzen, die jetzt vorliegen, sind beide Ionen verschiedene Stoffe. Ich untersuchte nun die Verbindungen desselben Kations mit verschiedenen Anionen und wählte dazu das schwefelsaure und essigsäure Silberoxyd. Diese beiden Salze sind zwar schwer in Wasser löslich, jedoch für unsere Vorsicht noch hinreichend, um scharfe Resultate zu geben.

3. Schwefelsaures Silberoxyd.

Versuch A.

Spec. Gew. der Lösung bei der Temp. 15° C.: 1,0078.
Die Lösung enthielt auf 1 Th. \ddot{S} Ag 123 Th. Wasser.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 15° C. in 24 Min. 0,1099 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,4166 Gr. ClAg

nach » » 0,3358 » »

Der Verlust beträgt: $\frac{0,4166 - 0,3358}{0,4166} = 0,0808$ Gr. ClAg oder 0,0608 Gr. Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist daher:

0,1099

— 0,0608

$\frac{0,1099 - 0,0608}{0,1099} = 0,0491$ Gr. oder $\frac{491}{1099} = 44,67$ Proc.

Versuch B.

Der Strom von 4 Elementen reducirte in 25 Minuten 0,1127 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,4090 Gr. ClAg

nach » » 0,3261 » »

Der Verlust ist: $\frac{0,4090 - 0,3261}{0,4090} = 0,0829$ Gr. ClAg oder 0,624 Gr. Ag.

Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

0,1127

— 0,0624

$\frac{0,1127 - 0,0624}{0,1127} = 0,0503$ Gr. oder $\frac{503}{1127} = 44,63$ Proc.

Versuch C.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 19°,4 C. in 23½ Min. 0,1108 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode lieferte:

vor der Elektrolyse 0,3539 Gr. ClAg.

nach » » 0,2720 » »

Der Verlust beträgt: $\frac{0,3539 - 0,2720}{0,3539} = 0,0819$ Gr. ClAg oder 0,0616 Gr. Ag.

Die Ueberführung des Silbers ist also:

0,1108

— 0,0616

$\frac{0,1108 - 0,0616}{0,1108} = 0,0492$ Gr. oder $\frac{492}{1108} = 44,4$ Proc.

Die Resultate der drei Versuche:

44,67 Proc.

44,63 "

44,4 "

geben das Mittel: 44,57 Proc.

4. Essigsaures Silberoxyd.

Versuch A.

Spec. Gew. der Lösung bei der Temp. 14° C.: 1,0060.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{A}c\ddot{A}g$ 126,7 Th. Wasser.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 14° C. in 1 Stunde 21 Min. 0,2197 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,3736 Gr. ClAg

nach " " 0,2631 " "

Der Verlust beträgt: 0,1105 Gr. ClAg oder 0,0832 Gr. Ag.

Demnach ist die Ueberführung des Silbers

0,2197

— 0,0832

0,1365 Gr. oder $\frac{1365}{2197} = 62,13$ Proc.

Versuch B.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 15° C. in 1 Stunde 7 Min. 0,1892 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,3656 Gr. ClAg

nach " " 0,2728 " "

Der Verlust beträgt: 0,0928 Gr. ClAg oder 0,0699 Gr. Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

0,1892

— 0,0699

0,1193 Gr. oder $\frac{1193}{1893} = 63$ Proc.

Versuch C.

Spec. Gew. bei der Temp. 15° C.: 1,0045.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 15° C. in 1 Stunde 13 Min. 0,1718 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode gab:
 vor der Elektrolyse 0,2825 Gr. Cl Ag
 nach " " 0,1977 " "

Der Verlust beträgt: $\frac{0,0848 \text{ Gr. Cl Ag}}{0,1977} = 0,0638 \text{ Gr. Ag.}$

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

0,1718

0,0638

$\frac{0,1080 \text{ Gr.}}{0,1718} = 62,86 \text{ Proc.}$

Aus den Resultaten der drei Versuche

62,13 Proc.

63 " "

62,86 " "

ergibt sich das Mittel: 62,66 Proc.

Ueberblicken wir die Zahlen, welche die drei Salze des Silbers geliefert, so springt sogleich die Thatsache hervor, dafs dasselbe Kation in Verbindung mit verschiedenen Anionen bei sonst gleichen Lösungsverhältnissen in verschiedener Menge wandert.

Beim Ag($\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ac}}$)	ist die Ueberführung des Ag	62,6 Proc.,
	des $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ac}}$	37,4 Proc.
" Ag($\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$)	" "	Ag 47,4 Proc.,
	des $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$	52,6 Proc.
" Ag($\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$)	" "	Ag 44,6 Proc.,
	des $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$	55,4 Proc.

Ist die Deutung, welche wir im Anfange dieses Aufsatzes für die Ueberführung gefunden, richtig, so verhalten sich die Wege, welche während der Elektrolyse zurückgelegt werden:

von Ag und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ac}}$ wie 100 : 59,7

von Ag und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$ wie 100 : 110,9

von Ag und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$ wie 100 : 124,2.

Es ist in diesen Zahlen eine Beziehung zur chemischen Verwandtschaft nicht zu verkennen. Jeder Chemiker erklärt von den drei Anionen, die uns beschäftigen, das $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ac}}$ als das schwächste, das $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$ als das stärkste.

Dieselbe Relation tritt hervor, wenn wir die Ueberführungen beim $(\ddot{S})\text{Cu}$ und $(\ddot{S})\text{Ag}$ vergleichen. Bei dem ersten dieser beiden Elektrolyte, die dasselbe Anion enthalten, beträgt unter gleichen Lösungsverhältnissen die Wanderung des \ddot{S} 64,4 Proc., des Cu 35,6 Proc., während bei dem zweiten die des \ddot{S} 55,4 Proc., des Ag 44,6 Proc. ist. Die relativen Wege sind daher bei \ddot{S} u. Cu: 100 u. 55,3 bei \ddot{S} u. Ag: 100 u. 80,5.

Um den bemerkten Zusammenhang zu deuten, drängt sich leicht folgende Betrachtung auf. Von mehren Anionen, werden wir dasjenige, welches in der Vereinigung mit demselben Kation den größten Weg zur Anode zurücklegt, für das elektronegativste erklären. Analoges gilt von mehreren Kationen, die mit demselben Anion vorliegen. Je weiter aber zwei Stoffe in der Spannungsreihe von einander abstehen, desto kräftiger erscheint ihre chemische Verwandtschaft. Wir würden darnach in den Wegen, welche die Ionen während der Elektrolyse zurücklegen, ein Maafs für die chemische Verwandtschaft suchen dürfen. Ich bin jedoch weit davon entfernt, diese Auffassung bereits auf obige Zahlen zu übertragen. Beachten wir, dafs Kupfer in elektrischer Hinsicht positiver als Silber erscheint, dafs die Menge des Wassers auf die Ueberführung einen so entschiedenen Einflufs übt, so ist an eine Theorie noch lange nicht zu denken.

Ich wage noch nicht, eine Erklärung von dem Einflusse des Wassers zu geben. Bei der Hypothese, die wir hierüber aufstellen, müssen wir wohl festhalten, dafs die Neutralität der Lösung durch die Elektrolyse nicht gestört wird, dafs nie an der Kathode freie Säure auftritt. Wir können bei unseren Versuchen die Ueberführung eben so gut ermitteln, wenn wir in der Lösung um die Kathode die Säure, als wenn wir die Basis quantitativ bestimmen. Ich werde jedesmal bei diesen Arbeiten den ersten Weg vorziehen, wenn die analytischen Methoden die Säure schärfer ermitteln lassen.

Bei meinen Versuchen mit den vier Salzen wurde nie Wasserstoff an der Kathode neben dem Metalle ausge-

schieden, obgleich sehr verdünnte Lösungen elektrolysiert worden sind. Ich hatte natürlich alle Sorgfalt angewendet, neutrale Lösungen herzustellen und freie Säure auszuschließen. Wenn Hr. Smee ¹⁾ für die Elektrolyse des Kupfervitriols ein anderes Resultat gefunden, so ist dies bloß scheinbar der Fall. Zur Stütze der ältern Ansicht über die galvanische Zersetzung, wonach allein das Wasser zerlegt wird und das Metall der Reduction, welche der ausgeschiedene Wasserstoff veranlaßt, zuzuschreiben ist, beruft nämlich Hr. Smee sich auf den Versuch, wo er Kupfervitriollösung in einem hohen Glase mittelst Kupferelektroden zersetzte und zwar so, daß die negative oben, die positive unten befindlich war. Er sah an ersterer Kupfer sich ausscheiden, anfangs in compacter, später in schwammförmiger Gestalt, dann Wasserstoff entweichen, während die oberen Schichten sich allmählig vollständig entfärbten und die untere positive Elektrode sich mit einer dicken Lage Kupferoxyd überzog. Mit Ausnahme der Bemerkung über die Anode habe ich denselben Erfolg stets gesehen, als die Kathode in meinem Apparate die Gestalt einer horizontalen Platte hatte. Legen wir sie auf die Oberfläche der Lösung, so daß nur ihre untere Fläche damit in Berührung steht, so tritt das Kupfer bei nicht zu schwachen Strömen sogleich schwammförmig auf; es fällt bald herab und läßt eine reine Wasserfläche an der Kathode, wodurch natürlich Wasserstoff erscheinen muß. Es folgt dies so unmittelbar aus Fig. 2 oder 3 Taf. II., daß eine weitere Erörterung überflüssig ist. Eben um diesen Erfolg zu verhindern, erhielt meine Kathode die Form eines Kegels.

Daniell ²⁾ hat bereits unwiderleglich den Wasserstoff, der sich während der galvanischen Zersetzung aus der wässerigen Lösung eines Salzes der Alkalien oder alkalischen Erden entwickelt, als secundär dargethan. Es ist bekannt, daß wenn Salze von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, auch vollkommen neutral, in wässriger Lösung

den

1) Pogg. Ann. Bd. 65, S. 473.

2) Pogg. Ann. Ergänzbd. I, S. 565.

den Strom leiten, neben den Metallen Wasserstoff frei wird. Ist dieser Wasserstoff ebenfalls secundär? Nichts ist leichter, als diese Frage zu beantworten. Es wurde eine Lösung von $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$, das durch mehrmaliges UmkrySTALLISIREN von freier Säure gereinigt war, neben einem Silbervoltmeter in den Strom eingeschaltet. In die Lösung tauchte eine Eisenplatte als Anode, eine Platinplatte als Kathode. Die Flüssigkeit um letztere ist nach der Elektrolyse so neutral, wie vor derselben. Ist der Wasserstoff secundären Ursprunges, so wurde er durch einen Theil des frei werdenden Eisens, welcher das Wasser zersetzte, indem er den Sauerstoff aufnahm, entbunden. Es muß alsdann dem reducirten Eisen Eisenoxydul beigemengt seyn, und die Menge $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$, die man aus demselben darstellt, wird so viel Eisen enthalten, als dem Silber aequivalent ist. Folgende beiden Versuche lehren dieß deutlich.

Versuch A.

Der Strom 3 Elemente reducirte im Silbervoltmeter 3,672 Gr. Ag, das 0,9537 Gr. Fe aequivalent ist. Das ausgeschiedene Eisen wurde in Königswasser gelöst und als $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$ durch Ammoniak gefällt.

Das $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$ wog 1,3625 Gr., enthielt also 0,9542 Gr. Fe.

Versuch B.

Das reducirte Silber wog 3,0649 Gr. und ist aequivalent 0,7960 Gr. Fe.

Das $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$ wog 1,1375 Gr. und enthielt 0,7966 Gr. Fe.

Ueber den Einfluß des Wassers auf die Wanderungen werden wir nähere Aufklärung erhalten, wenn wir ein anderes Lösungsmittel substituiren. Leider ist unsere Wahl in dieser Hinsicht sehr beschränkt. Der Alkohol absolutus ist die einzige Flüssigkeit, die das Wasser ersetzen kann, jedoch nur in wenigen Fällen, da er nur wenige Elektrolyte löst.

Von unseren vier Salzen ist allein das $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{A}}\ddot{\text{g}}$ in Alkohol absolutus löslich. In höherer Temperatur ist es leichtlös-

lich, in niederer, bei welcher allein, schon der Flüchtigkeit des Alkohols wegen, die Elektrolyse vorgenommen werden kann, schwerlöslich. Eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung behielt bei der Temperatur 5° C. nur 1 Th. NAg in 30,86 Th. Alkohol.

Etwas verdünnter war die Lösung, welche der Elektrolyse unterworfen wurde. Die mit Siegelack angekittete Glasplatte unter der Kathode war mit einer angeschraubten Elfenbeinplatte vertauscht, und der Cylinder *a* mit Gyps in das Gefäß *c* eingesetzt. Die Lösung leitete schlecht.

Versuch *A*.

Der Strom von 6 Elementen reducirte in 3 Stunden 32 Min. bei der Temp. 3,8° C. 0,2521 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:
 vor der Elektrolyse 0,9181 Gr. ClAg
 nach " " 0,7264 " "

Der Verlust beträgt: 0,1917 Gr. ClAg oder 0,1443 Gr. Ag.

Demnach ist die Ueberführung des Silbers

0,2521

— 0,1443

0,1078 Gr. oder $\frac{1078}{2521} = 42,8$ Proc.

Versuch *B*.

Der Strom von 6 Elementen reducirte bei der Temp. 5° C. in 2 Stunden 22 Min. 0,1367 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:
 vor der Elektrolyse 0,8743 Gr. ClAg
 nach " " 0,7700 " "

Der Verlust beträgt: 0,1043 Gr. ClAg oder 0,0785 Gr. Ag.

Die Ueberführung des Ag ist also:

0,1367

— 0,0785

0,0582 Gr. oder $\frac{582}{1367} = 42,6$ Proc.

Demnach beträgt in der Alkohollösung die Ueberführung

des Ag 42,7 Proc., des N 57,3 Proc.

und die relativen Wege sind 100 und 134,2.

Dieses Resultat, das man nicht erwartet, mahnt zu großer Vorsicht in der Deutung unserer Zahlen. Ich beabsichtige zunächst solche Salze zu studiren, die in Alkohol absolutus auch bei niederer Temperatur leichtlöslich sind, und hoffe in der nächsten Mittheilung die Ergebnisse für die Salze des Zinks, Cadmiums, Eisens, Mangans u. s. w. vorlegen zu können. Bei mehreren derselben scheidet sich Wasserstoff an der Kathode während der Electrolyse aus. Da die Lösung sich jedoch daselbst verdünnt, so läßt sich mein Apparat leicht durch eine kleine Modification auch für diese Untersuchung geeignet erhalten. Ich gedenke alsdann auch auf die Methode von Daniell und Miller und ihre abweichenden Resultate zurückzukommen.

II. *Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche;*
von H. Helmholtz.

Die Grundsätze für die Lösung solcher Aufgaben, in denen die Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern in Betracht kommt, sind durch Smaasen und Kirchhof hingestellt worden. Indessen reichen unsere mathematischen Hilfsmittel nur in wenigen der einfachsten Fälle aus, um mittels jener Grundsätze die Lösung der genannten Aufgaben wirklich vollständig durchführen zu können. Es stellen sich hier dieselben Schwierigkeiten in den Weg wie bei den Problemen der Vertheilung statischer Elektrizität auf der Oberfläche leitender Körper, Problemen, welche in mathematischer Beziehung die nächste Verwandtschaft mit denen der Stromvertheilung haben. Dazu kommt, daß wir bisher noch nicht im Stande sind,