

**IV. Rechtfertigung des Satzes: „Electrolyte sind Salze“ als Erwiderung auf Dr. L. Bleekrode's Kritik; von W. Hittorf.**

U nter dem Titel: „Ueber die Electricitätsleitung und Electrolyse der chemischen Verbindungen“ theilt L. Bleekrode im Februarhefte dieser Annalen<sup>1)</sup> von einer grossen Zahl chemischer Verbindungen, welche er im flüssigen Zustande zwischen zwei Platindrähte in den Schliessungsbogen galvanischer Ketten von vielen Elementen neben einem Galvanometer eingeschaltet hat, das Verhalten gegen letzteres mit und bemüht sich aus demselben die Unhaltbarkeit des obigen von mir aufgestellten Satzes zu beweisen. Da einige der von ihm angegebenen Thatsachen auch bei anderen Physikern Bedenken gegen den Satz hervorgerufen zu haben scheinen, so halte ich eine eingehende Besprechung der Arbeit von Bleekrode für nöthig.

Wer die chemischen Verhältnisse der Electrolyse untersuchen und bei der Beurtheilung gegen grobe Fehlschlüsse sich sichern will, kann chemische Studien und Erfahrungen nicht entbehren. Wie wenig dieses Grenzgebiet der Physik und Chemie vor 26 Jahren, als ich meine electrochemischen Arbeiten begann, den Anforderungen strenger Wissenschaftlichkeit entsprach, wie sehr die dort üblichen Erklärungen im Widerspruche miteinander sich befanden, das musste am leichtesten sich mir aufdrängen, da meine amtliche Stellung mich zum Unterrichte in beiden Gebieten verpflichtete.

§. 1. Faraday hatte 1833 in der 5. und 7. Reihe seiner unsterblichen Experimentaluntersuchungen das feste Fundament der Electrolyse gelegt und sein electrolytisches Gesetz war trotz des Einspruches von Berzelius von allen bedeutenden Physikern angenommen. Mit scharfem Blicke hatte der grosse britische Forscher erkannt, dass

1) Wied. Ann. III. p. 161.

die Zersetzungsproducte, welche bei der Electrolyse auftreten, primäre und secundäre sein können. Allein er vermochte nicht anzugeben, wie sich in jedem Falle die directen von den indirecten Zersetzungen unterscheiden und die Ionen der gegebenen Electrolyten mit Sicherheit bestimmen lassen. Bekanntlich betrachtete er auch irrthümlicher Weise als Ionen der Sauerstoffsalze die Säure und die Basis und schrieb dem Lösungswasser bei der Electrolyse eine Rolle zu, welche im Widerspruche mit seiner Grundauffassung stand. Denn obgleich er das geringe Leitungsvermögen des reinen Wassers kannte, nahm er doch an, dass der Strom, welcher eine Lösung durchfließt, vor allem die Zersetzung des Wassers und daneben die Spaltung des Salzes in Säure und Basis bewirke. Infolge davon sah er das Metall, welches in der Lösung eines Salzes an der Kathode frei wird, als secundär durch den Wasserstoff aus dem basischen Oxyde reducirt an, während er dasselbe bei der Electrolyse des geschmolzenen wasserfreien Salzes als Kation in Anspruch nehmen musste. Diese unrichtige Auffassung war in erster Linie durch die herrschende Lehre von der chemischen Verwandtschaft veranlasst; sodann trägt die sorgfältige Probe, welcher er sein Wasservoltameter unterwarf, die Schuld. Er löste verschiedene freie Säuren, basische Oxyde sowie Salze der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser und erhielt in allen Fällen dieselbe Knallgasmenge, wenn Ströme von gleicher Intensität dieselbe Zeit hindurchgegangen waren.

Aber Faraday hatte schon eine Ahnung, dass seine Auffassung nicht correct sei. Nr. 831 seiner Experimental-Untersuchungen<sup>1)</sup> lautet noch: „Ein für sich nicht zersetzbarer Körper, wie Borsäure, wird auch in einer Verbindung nicht direct durch den electricischen Strom zersetzt. Er kann als Ion wirken, kann als Ganzes zu der Anode oder Kathode gehen, gibt aber nicht seine Elemente aus, ausgenommen zufällig durch eine secundäre Action.

---

1) Pogg. Ann. XXXIII. p. 499.

Vielleicht ist es überflüssig zu bemerken, dass dieser Satz keine Beziehung hat zu dergleichen Körpern wie das Wasser, welche durch die Anwesenheit anderer Körper bessere Electricitätsleiter und darum leichter zersetzt werden.“ Am Schlusse der 7. Reihe heisst es jedoch<sup>1)</sup>:

„Bei dieser Darstellung des Gesetzes von der bestimmten Wirkung der Electricität und deren entsprechenden Proportion in den Körpertheilchen behaupte ich nicht, schon jeden Fall von chemischer oder electrochemischer Action unter die Herrschaft desselben gebracht zu haben. Es gibt besonders in Bezug auf die zusammengesetzten Theilchen der Materie und die resultirenden electricischen Kräfte, welche diese besitzen müssen, viele Betrachtungen theoretischer Natur, welche erst mit der Zeit ihre Entwicklung finden können; und ebenso gibt es viele experimentelle Fälle, wie z. B. die durch schwache Verwandtschaft gebildeten Verbindungen, die gleichzeitige Zersetzung von Wasser und Salzen u. s. w., welche noch einer näheren Untersuchung bedürfen.“

§. 2. Die letztgenannte Schwierigkeit wurde bald gehoben. H. Davy hatte schon 1815, nachdem die Abwesenheit des von Lavoisier in dem Muriumsperoxyd und den salzsauren Salzen vorausgesetzten Sauerstoffes von ihm erkannt worden war, als diejenigen Bestandtheile, welche die Sauerstoffsalze untereinander austauschen, das Metall und den Rest der Verbindung bezeichnet und dadurch in scharfsinniger Weise diesem für die Salze charakteristischen Vorgange die Einheit der Erklärung wiederhergestellt, welche durch seine Chlorthorie verloren gegangen war. Seine Auffassung war aber trotz der Unterstützung von Dulong, hauptsächlich wohl durch die Gegnerschaft von Berzelius, fast unberücksichtigt geblieben.

J. F. Daniell unterwarf (1839) in einem durch ein oder zwei Diaphragmen in Zellen getheilten Gefässe die

1) Pogg. Ann. XXXIII. p. 518.

wässrige Lösung neutraler Alkalisalze ( $\text{SO}_4\text{Na}$ ,  $\text{SO}_4\text{K}$  etc.<sup>1)</sup>) dem Strome und zeigte, dass die an den Platinelectroden freigewordene Säure und Basis dem gleichzeitig entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff nahezu äquivalent waren. Da derselbe Strom im eingeschalteten geschmolzenen Chlorblei gleichzeitig bloß ein Aequivalent Metall freimachte, so müssen jene Aequivalente Wasserstoff und Basis secundäre Producte sein. Das Salz wird allein vom Strome und zwar im Sinne der Davy'schen Theorie zerlegt. Das Metall, welches hier Kation ist und nicht frei werden kann, erzeugt durch Zersetzung des Wassers jene secundäre Producte.

Der Apparat, dessen sich Daniell bediente, ist für quantitative Bestimmungen nicht genau. Durch ein Diaphragma allein lassen sich die an den Electroden ausgeschiedenen Ionen nicht gesondert erhalten, wenn sie durch secundäre chemische Zersetzung der dort befindlichen Verbindungen wieder Electrolyte von anderer Beschaffenheit, wie der gegebene ist, bilden und als solche sich letzterm beimischen. Dies tritt in obigem Falle ein; die entstehende freie Säure und Basis betheiligen sich an der Leitung des Stromes; sie gelangen sogleich durch die Bewegung, welche die Gase veranlassen, an das Diaphragma, und die Electrolyse führt sie dann durch die Poren aus der bezüglichen Zelle. Als Magnus die Electrolyse des  $\text{SO}_4\text{Na}$  im Daniell'schen Apparate wiederholte<sup>2)</sup>, fand er statt eines Aequivalentes bloß 80—60% freie Schwefelsäure.

Daniell selbst gelangte deshalb auch nicht, als er mit W. A. Miller<sup>3)</sup> seine Versuche von den einfachen auf verwickeltere Verbindungen ausdehnte, zu quantitativen Resultaten. Ihre Angaben über die Art, wie die untersuchten Salze direct vom Strome gespalten werden, haben

---

1) Die Formeln drücken hier und im Folgenden, den electrolytischen Beziehungen entsprechend, äquivalente Gewichtsmengen aus.

2) Pogg. Ann. CII. p. 7.

3) Pogg. Ann. LXIV. p. 18.

keine Beweiskraft und sind auch zum Theil, wie diejenigen über phosphorsaure und arsensaure Salze, unrichtig. Das einfache Princip, nach dem sich in jedem Falle die Ionen eines gegebenen Electrolyten bestimmen lassen, wurde ihnen nicht klar und konnte daher in der Einrichtung des Apparates nicht zur Geltung gelangen.

Dennoch haben ihre Arbeiten einen hohen Werth für die Zeit, in der sie entstanden. Dies gilt insbesondere von ihren gleichzeitigen Bestrebungen, die Ueberführungen der Ionen zu bestimmen, auf welche ich unten zurückkommen werde, wengleich auch diese das Ziel verfehlten.

Viel weniger bedeutend sind die fast gleichzeitigen Untersuchungen von Matteucci und E. Becquerel. Je nach Bedürfniss für ihre Erklärungen lassen diese Physiker das Wasser vom Strome neben dem Salze bald zersetzt werden, bald nicht.

§. 3. In Deutschland interessirte sich Bunsen mit seinen Schülern für electrochemische Arbeiten. Derselbe theilte den theoretischen Standpunkt von Berzelius, dessen einflussreiche Jahresberichte und weit verbreitete Lehrbücher die deutsche Chemie damals beherrschten. Ich kann nicht unterlassen, aus der letzten Ausgabe seines Lehrbuches der Chemie (1843) einige charakteristische Stellen wörtlich anzuführen. Denn die Auffassung von der Electrolyse, welche hier niedergelegt ist, wird noch heute zum grossen Theile von vielen und einflussreichen Vertretern der Wissenschaft bewusst oder unbewusst festgehalten, wenn sie auch die electrochemische Theorie des Begründers der quantitativen Analyse längst über Bord geworfen haben. Es ist diejenige Auffassung und vorgefasste Schulmeinung, welche der Annahme und Benutzung meiner electrolytischen Arbeiten die grössten Hindernisse entgegengestellt und am meisten geschadet hat.

Berzelius war bekanntlich ein heftiger Gegner des electrolytischen Gesetzes von Faraday. Die Gründe, die ihn gegen dasselbe einnahmen, finden sich pag. 99 auseinandergesetzt.

Gewisse Naturforscher, so äussert er sich hier, „setzen voraus, dass der Durchgang des hydroelectrischen Stromes durch einen tropfförmig flüssigen, zusammengesetzten Körper nur infolge der Wanderung seiner Bestandtheile geschehen könne. Diese Annahme hat insofern einige scheinbare Wahrscheinlichkeit für sich, als es zu den seltenen Ausnahmen gehört, dass dieser Strom durch einen solchen flüssigen Körper geht, ohne allmählich seine Bestandtheile zu trennen; aber solche Ausnahmen gibt es und sie beweisen, dass wenn auch die Trennung der Bestandtheile eine meistens eintreffende Wirkung des Durchganges des electricischen Stromes ist, sie doch nicht die Bedingung dazu ausmacht. Es ist ausserdem bekannt, dass der Strom der Frictionselectricität mit Leichtigkeit durch sie hindurchgeht ohne Zeichen von Zersetzung, während doch die Electricität in beiden dieselbe ist, wiewohl die letzt-erwähnte nur einen äusserst kleinen Zeitmoment dauert, in welchem die *Vis inertiae* der Materie nicht überwunden werden kann. Wäre der angenommene Umstand richtig, so würden sich diese flüssigen Körper wenigstens wie Nichtleiter für den momentanen Strom der Frictionselectricität verhalten.

Diese Naturforscher nehmen auch an, dass, wenn ein und derselbe hydroelectrische Strom nach einander durch mehrere einzelne zusammengesetzte flüssige Körper geht und sie zersetzt, die relative Anzahl von getrennten Atomen oder Mischungsgewichten bei allen gleich ist, aus welchen verschiedenen Grundstoffen sie auch zusammengesetzt sein mögen; so dass nach dieser Annahme derselbe electricische Strom, welcher ein Atom Silber von einem Atom Sauerstoff scheidet, auch ein Atom Kalium von einem Atom Sauerstoff trennt, während die erstere Verbindung eine der losesten, die letztere eine der festesten ist, die wir kennen. Als factischen Beweis dafür führt Faraday an, dass ein und derselbe hydroelectrische Strom, der zuerst durch Wasser und hernach durch geschmolzenes Chlorblei gegangen ist, aus beiden an der negativen Seite

gleiche Mischungsgewichte Blei und Wasserstoff abgeschieden habe. Die Vereinigungskraft zwischen Blei und Chlor und zwischen Sauerstoff und Wasserstoff sind der Grösse nach nicht bedeutend von einander verschieden; ausserdem sind die Versuche mit zu kleinen Quantitäten angestellt, um aus den gefundenen Quantitäten ein Resultat ziehen zu können, welches sich allgemein auf alle Verbindungen anwenden liesse, sie mögen auf grosser oder kleiner Vereinigungskraft beruhen. Es ist durchaus zu früh, auch nur vermuthungsweise die Zulässigkeit dieses Resultates für ein allgemein geltendes Naturgesetz anzunehmen. Gleichwohl hat man schon angefangen, dies zu thun, und hat es das Gesetz der fixen electrolytischen Actionen genannt. Es zeigt sich sogleich, dass dieses Gesetz auf dem angenommenen Satze beruht, dass ein flüssiger Körper den electricen Strom nicht anders als durch Trennung der Bestandtheile leiten könne; aber wenn dies, wie wir sahen, nicht als eine Naturnothwendigkeit angenommen werden kann, und wenn geschmolzene Körper in dem Maasse ihres grösseren Leitungsvermögens und dem ungleichen Grade von Vereinigungskraft, die ihre Bestandtheile zusammenhält, einem grösseren oder kleineren Theile des electricen Stromes den Durchgang gestatten, ohne dass dieser Theil Zersetzung bewirkt, so findet keine Vergleichung statt zwischen der Quantität dessen, was in ungleichen Körpern getrennt wird, und der Grösse des Stromes. Das Gesetz der fixen electrolytischen Actionen erfordert ausserdem eine Menge von Annahmen, welche die Wahrscheinlichkeit gegen sich haben, wie z. B. dass keine anderen Verbindungen als die der ersten Ordnung von dem electricen Strome getrennt werden können, und dass, wenn die Versuche zeigen, dass auch andere zerlegt werden, dies secundär ist infolge des Vereinigungsstrebens des Wasserstoffs an der negativen, und des Sauerstoffs an der positiven Seite, indem diese hier, so wie sie aus dem Wasser frei werden, neue Verbindungen eingehen;—Schlüsse,

die nur einer kleinen Anwendung von Logik bedürfen, um verworfen zu werden.“

Wenn man die Grösse der Faraday'schen Entdeckung und die Genialität seiner Forschung würdigen will, muss man sich diese Kritik gegenwärtig halten.

Wie Berzelius sich den Vorgang der Electrolyse, welcher für sein electrochemisches System von fundamentaler Bedeutung war, und auf welchen er eingehende Studien verwandt hatte, im Einzelnen dachte, findet sich p. 94. Nachdem er als Beispiel das Verhalten der wässrigen Lösung von schwefelsaurem Kali während des Durchganges des Stromes beschrieben und die Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, des Salzes in Schwefelsäure und Kaliumoxyd angegeben, fährt er fort:

„Enthält dagegen die Flüssigkeit ein Salz aufgelöst, dessen einer oder beide Bestandtheile sich leichter zersetzen lassen als Wasser, und ist die Lösung nicht zu verdünnt, so bleibt das Wasser unverändert und es wird der leichter zersetzbare Körper in seine Bestandtheile zerlegt. Enthält die Flüssigkeit ein lösliches Salz von Bleioxyd oder Kupferoxyd z. B. essigsaures Bleioxyd oder schwefelsaures Kupferoxyd, so wird sowohl das Salz als das Metalloxyd zersetzt, das Metall des letzteren geht allein zu *N* und setzt sich darauf ab, während die Säure und der Sauerstoff zu *P* gehen, von denen die erstere in der Flüssigkeit aufgelöst und um *P* angesammelt bleibt, der letztere aber in Gasform weggeht. Alle aufgelösten Verbindungen der ersten Ordnung, die aus Sauerstoff und einem anderen Grundstoff bestehen, werden in der Art zersetzt, dass der Sauerstoff auf dem positiven und der andere Grundstoff auf dem negativen Leiter frei wird. Solange die Vereinigungskraft zwischen dem Wasserstoff und Sauerstoff grösser ist als zwischen den Bestandtheilen des im Wasser aufgelösten Körpers, so wird dieser allein zersetzt, wenn nicht der electriche Strom sehr stark und die Quantität des Aufgelösten gering ist; gewöhnlich wird vorzugsweise der Körper zersetzt, dessen Bestandtheile unter

sich die schwächste Vereinigungskraft haben. Enthält daher das Wasser Körper aufgelöst, zwischen deren Bestandtheilen die Vereinigungskraft grösser ist als zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, so wird nur das Wasser zersetzt. Im Uebrigen ist zu bemerken, dass auch hier gilt, was oben bereits über die Modification der Vereinigungskraft durch die Masse gesagt wurde; so dass, wenn ein Körper mit Bestandtheilen von sehr grosser Vereinigungskraft in überwiegender Menge vorhanden ist, auch dieser zugleich mit dem Wasser zersetzt wird, und es gibt keine chemische Verbindung, deren Vereinigungskraft der Kraft des electrischen Stromes, die Bestandtheile zu trennen, widersteht, wenn die Umstände dazu angemessen sind.“

Seite 96 heisst es dann weiter:

„Der Sauerstoff geht stets und ohne Ausnahme an den positiven Pol, Kalium stets und ohne Ausnahme an den negativen. Andere Grundstoffe sind nicht so bestimmt an einen gewissen Pol gebunden, sondern sie gehen, wenn sie sich in Verbindung mit einem anderen Grundstoff befinden, der grössere Neigung als sie hat zum positiven Pole zu gehen, an den negativen, wenn sie auch in andern Fällen und in Verbindung mit einem weniger positiven Grundstoff selbst zu dem positiven gehen oder umgekehrt. Die Seite, nach welcher sie gehen, hängt also gänzlich von dem Grundstoff ab, mit dem sie verbunden sind; wird z. B. Stickstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff (in der Salpetersäure) geschieden, so geht er zur negativen Seite und der Sauerstoff zu der positiven; wird der Stickstoff aber aus seiner Verbindung mit Wasserstoff (dem Ammoniak) abgeschieden, so geht er zu der positiven Seite und der Wasserstoff zu der negativen. Trennt man in der concentrirten Schwefelsäure den Schwefel vom Sauerstoff, so geht der Schwefel zu der negativen Seite; wird er aber aus einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium abgeschieden, so geht er zu der positiven.

Bemerkenswerth ist, dass zusammengesetzte Körper organischen Ursprungs, die in einer grossen Zahl von

Atomen drei oder vier einfache Grundstoffe miteinander verbunden enthalten, in Lösungen von Wasser besser der Zersetzung durch den electricischen Strom widerstehen, als unorganische Verbindungen, so dass das Wasser allein zersetzt wird. Dies kann jedoch darauf beruhen, dass sie ihm noch nicht unter solchen geeigneten Umständen ausgesetzt worden sind, unter denen ein leichter zersetzbarer Körper, wie z. B. Wasser, nicht in zu grossem Ueberschuss gegenwärtig, oder unter denen der electricische Strom stark genug war.

Man gibt auch an, dass zusammengesetzte Körper unorganischer Art um so schwerer durch den electricischen Strom zersetzbar seien, je höher die Ordnung ist, zu der sie gehören. Dies ist jedoch noch nicht so hinreichend untersucht, dass sich etwas mit völliger Gewissheit darüber sagen liesse.“

§. 4. Diese Citate charakterisiren besser, als meine Worte vermocht hätten, die Lage der electrochemischen Forschung zur Zeit, als ich meine Arbeiten begann.

Berzelius war, indem er sowohl das electrolytische Gesetz, wie die übrigen Resultate Faraday's verwarf, ganz consequent; denn beide stehen in vollem Widerspruche mit der Auffassung, welche am Ende des vorigen Jahrhunderts über das Wesen der chemischen Verbindung durch die Erfolge des Newton'schen Gesetzes in der Astronomie und durch den Einfluss von Laplace auf Lavoisier und Berthollet sich gebildet hatte, und welche von dem schwedischen Forscher ohne principielle Aenderung seinem electrochemischen System zu Grunde gelegt war. Ich lasse wieder letztern selbst seine Grundanschauung aussprechen<sup>1)</sup>:

„Je grösser die Polarität bei einem Körper ist, um so mehr prädominirt in demselben Verhältniss die eine Polkraft, um so grösser ist auch sein Vereinigungsstreben zu andern Körpern, besonders solchen, welche die entgegengesetzte Polarität vorherrschend haben. Der stärkste electropositive

---

1) Lehrbuch I. p. 106.

Körper, das Kalium, vereinigt sich mit dem stärksten electronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer grösseren Kraft, als wodurch irgend eine andere Verbindung zusammengehalten wird, und diese Vereinigungskraft wird direct von keiner andern Kraft als der des electrischen Stromes überwunden. Indirect und durch Zusammenwirken mehrerer anderer Kräfte kann sie jedoch auf andere Weise überwältigt und Kalium und Sauerstoff voneinander getrennt werden, wie ich beim Kalium zeigen will.“

Bunsen, welcher das electrolytische Gesetz Faraday's als richtig betrachtete, aber daneben den chemischen Standpunkt von Berzelius festhielt, gerieth dadurch bei der Deutung seiner electrochemischen Erfahrungen in vollen Widerspruch mit ersterem.

„Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen“, schreibt er an Poggendorff<sup>1)</sup>, „übt die Dichtigkeit des Stroms aus, d. h. die Stromstärke dividirt durch die Polfläche, an der die Electrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stroms, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reducirenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengtheile des vom Strome durchflossenen Electrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchloridgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduction des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird.“

§. 5. Den Ausgangspunkt für meine electrochemischen Arbeiten<sup>2)</sup> bildet die Thatsache, dass eine Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$  beim Durchgange des Stromes an der Kathode sich

1) Pogg. Ann. XCI. p. 619.

2) c. erste Mittheilung Pogg. Ann. LXXXIX. p. 177. (1853.)

verdünnt. Daniell und Miller hatten derselben bereits Aufmerksamkeit geschenkt. Als sie nämlich gefunden<sup>1)</sup>, dass eine Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , mit welcher die Anodezelle ihres Diaphragmaapparates gefüllt war, während die Kathodezelle verdünnte Schwefelsäure enthielt, bei der Electrolyse nur eine Spur Kupfer an letztere abgab, zogen sie hieraus und aus anderen ähnlichen Resultaten den unrichtigen Schluss, dass Metalle, welche, wie das Kupfer, das Wasser nicht zersetzen, auch bei der Electrolyse nicht wandern, sondern ihren Ort behaupten, und deuteten die Verdünnung, welche die Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$  an der Kathode durch den Strom erleidet, als Bestätigung jenes Schlusses. Pouillet<sup>2)</sup> hatte dieselbe Thatsache bei der Electrolyse einer Goldlösung bemerkt und irrige Speculationen daran geknüpft.

Ich erkannte, wie die Verdünnung keineswegs die Nichtüberführung des Kupfers beweise, sondern im Gegentheil sich vortrefflich benutzen lasse, um die Ueberführungszahlen zu gewinnen. Indem ich die Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$  in einen verticalen Glascylinder brachte, die Kathode in den oberen Schichten, eine Anode von Kupfer, an welcher sich die Flüssigkeit concentrirt, in den unteren aufstellte, hatte ich nicht nur die Bestimmung der Ueberführung ermöglicht, sondern auch die beste Anordnung gewonnen, um die chemischen Veränderungen, welche der Strom an den beiden Electroden bewirkt, vollständig von einander gesondert und einzeln bestimmbar zu erhalten.

Vorsichtig wagte ich mich zuerst nur an solche Salze, deren Metalle das Wasser nicht zersetzen, bei deren Electrolyse daher Berzelius die gleichzeitige Zerlegung des Lösungswassers nicht annimmt, mit andern Worten, bei denen das Lösungsmittel als indifferent galt. Meine erste Mittheilung enthält die ersten Ueberführungszahlen für eine Anzahl Kupfer- und Silbersalze.

1) Pogg. Ann. LXIV. p. 39.

2) Pogg. Ann. LXV. p. 474.

Bei der Lösung von  $\text{SO}_4\text{Cu}$  zeigte ich, dass die Ueberführungszahlen ganz unabhängig von der Stromstärke sind. Ich machte ferner darauf aufmerksam, dass die Verschiedenheit derselben, welche sich in den concentrirten und verdünnten Lösungen herausgestellt hatte, nicht durch eine gleichzeitige Wasserzersetzung von irgend einer Erheblichkeit bedingt sein könne. Denn die Lösungen sind an der Kathode nach der Electrolyse ebenso neutral, wie vor derselben. Es war daher das Metall (Cu, Ag) genau um ein Aequivalent mehr hier vorhanden, wie der Rest des Salzes ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_6$  u. s. w.) Die Electrolyse hatte unbestreitbar nur das Salz betroffen und als Ionen ganz im Sinne der Davy'schen Salztheorie das basische Metall und den zusammengesetzten Salzbildner benutzt.

§. 6. Meine zweite Mittheilung<sup>1)</sup> bringt die Verallgemeinerung dieses Resultates. Der Schwerpunkt meiner ganzen Untersuchung liegt im §. 10 (p. 10).

Um für irgend einen gegebenen löslichen Electrolyten sowohl die Ionen, also die directe Zersetzung, wie die Ueberführungszahlen festzustellen, ist für den Apparat eine solche Anordnung zu treffen, dass die Schichten, welche die Electroden umgeben und in denen allein Aenderungen in der chemischen Zusammensetzung und der Concentration eintreten, während der Electrolyse durch solche Schichten voneinander getrennt bleiben, welche die ursprüngliche Zusammensetzung qualitativ wie quantitativ bewahren. Der Strom an sich kann, eben weil er in allen Querschnitten von gleicher Stärke ist und daher von jedem der beiden Ionen jedem Querschnitt so viel zuführt, als er ihm in derselben Zeit wegführt, die Zusammensetzung und Concentration der mittleren Schichten nicht direct ändern. Nur die Diffusion und die mechanischen Bewegungen, welche die Gasentwicklung oder hinabsinkende dichtere Theile etc. veranlassen, bewirken Mischung mit den Grenzschichten und Veränderung der mittleren Schichten.

---

1) Pogg. Ann. XCVIII. p. 1. (1856.)

ten. Wählt man den Apparat so, dass die mittleren Schichten unverändert bleiben, und legt in eine derselben die Spaltungsstelle, so sind in jedem der beiden Theile alle Veränderungen, welche der Strom bewirkt hat, erhalten und lassen sich durch die Methoden der quantitativen chemischen Analyse feststellen.

Richten wir für einen der beiden Theile (theoretisch ist es gleichgültig, welchen wir wählen, da sie sich zur ursprünglichen bekannten Lösung ergänzen) die Analyse auf diejenigen beiden Bestandtheile des an der Trennungsstelle gewesenen Electrolyten, welche wir für seine Ionen halten, so dürfen, wenn dies der Fall war, die gefundenen Gewichtsmengen derselben nicht mehr in dem Verhältnisse, in welchem sie in der Verbindung vereinigt waren, zu einander stehen. Von dem einen Bestandtheile muss eben ein solcher Ueberschuss über die Quantität, mit welcher die Menge des andern ursprünglich verbunden war, gefunden werden, der gerade äquivalent der Gewichtsmenge Silber ist, welche derselbe Strom im gleichzeitig eingeschalteten Silbervoltmeter aus  $\text{NO}_6\text{Ag}$  reducirt hat. Dadurch wird also die directe Zersetzung, welche der Electrolyt durch den Strom erfährt, unzweideutig festgestellt. Ist dieselbe aber bekannt, so ergibt sich von selbst, welche chemischen Vorgänge an den Electroden als secundäre zu bezeichnen sind.

Dehnt man die quantitative Bestimmung auch auf das Lösungsmittel dieses Theiles aus, und dazu bedarf es blos der Wägung seiner gesammten Masse nach der Trennung und vor der Analyse, so erhält man die Daten, aus denen sich durch die elementarste Rechnung die Ueberführungszahlen bestimmen lassen.

Nach diesem so einfachen und unzweifelhaft richtigen Principe sind die von mir benutzten Apparate zusammengesetzt.

§. 7. Absichtlich theilte ich in meiner zweiten Mittheilung nur die Ergebnisse mit, welche die wässerigen Lösungen einiger Kalium- und Ammoniumsalsze geliefert

hatten. Bei den benutzten Verbindungen ( $\text{ClK}$ ,  $\text{SO}_4\text{K}$ ,  $\text{BrK}$ ) lassen sich beide Bestandtheile durch die quantitative Analyse genau bestimmen, und die Ueberführungszahlen bleiben in concentrirten wie verdünnten Lösungen dieselben. Bei  $\text{ClK}$  dehnte ich die Untersuchung auf eine Lösung aus, die auf 1 Gewichtstheil Salz 450 Gewichtstheile Wasser, also auf 1 Aequivalent  $\text{ClK}$  gegen 3700 Aequivalente  $\text{HO}$  enthielt. Die gewonnenen Bestimmungen liefern mit einer Genauigkeit, die nirgends unter die Fehlergrenzen der quantitativen Analyse sinkt, Zahlen, welche beweisen, dass nach der Electrolyse die Gewichtsmenge des  $\text{Cl}$  oder  $\text{SO}_4$  an der Anode in einem Ueberschusse über die mit dem dort vorhandenen Kalium äquivalente Menge sich befindet, welche mit der gleichzeitig im Silbervoltmeter reducirten Silbermenge äquivalent ist. Neben der Zersetzung des  $\text{ClK}$ ,  $\text{SO}_4\text{K}$  findet also keine nachweisbare Zersetzung des Wassers selbst in jener so verdünnten Lösung statt.

Ja bei der so einfachen Anordnung, welche mein electrolytischer Apparat für diese Salze besitzt, bedarf es für denjenigen, welcher nur einige Erfahrungen in der Chemie hat, gar keiner quantitativen Analyse, um dieses fundamental wichtige Resultat sogleich zu erkennen. Die Anode besteht aus amalgamirtem Cadmium und ist in den unteren Schichten der Lösung  $\text{ClK}$  aufgestellt. Sie bleibt während der Electrolyse auf der Oberfläche glänzend, indem sie sich mit dem Anion zu den leichtlöslichen Salzen ( $\text{ClCd}$ ,  $\text{SO}_4\text{Cd}$ ) verbindet; letztere machen die Flüssigkeit um die Anode specifisch schwerer, lassen sie aber ungetrübt. Fände neben der Electrolyse des Salzes in nur etwas erheblicher Menge diejenige des Wassers statt, so müsste, ausser  $\text{Cl}$  oder  $\text{SO}_4$ , Sauerstoff sich mit dem Cadmium verbinden; das so schwerlösliche Oxyd würde bald einen Ueberzug auf der Oberfläche des Metalles oder eine Trübung in der umgebenden Flüssigkeit hervorbringen und daher vom Auge erkannt werden.

§. 8. Wie contrastiren mit dieser Thatsache die theo-

retischen Vorstellungen von Berzelius und die noch immer herrschenden Ideen der Chemie!  $\text{ClK}$  und  $\text{SO}_4\text{K}$  sind Verbindungen, deren Bestandtheile bezüglich der Grösse der sogenannten Verwandtschaft, mit der sie an einander gebunden sein sollen, von keinen andern übertroffen werden. Und dennoch sucht sich dieselben der electriche Strom für seine Fortpflanzung aus, wenn sie nur in winziger Menge zwischen grossen Quantitäten von Wasser vorkommen. Er muss sie zu dem Ende in ihre Bestandtheile  $\text{Cl}$  und  $\text{K}$ , oder  $\text{SO}_4$  und  $\text{K}$  zerlegen und diese Ionen zwischen den unverändert bleibenden Moleculen Wasser bewegen. Ihre relativen Geschwindigkeiten erscheinen unabhängig von der Zahl der Wassermoleculé, zwischen denen sie gesondert vorbei gehen. Und doch zersetzt das Kalium, welches hier als Ion so indifferent gegen die Moleculé des Wassers sich verhält, wenn es den freien Zustand angenommen hat, das Wasser sogleich auf das Energischste und scheidet den Wasserstoff ab.

Noch wunderbarer aber wird dieses Schauspiel, wenn wir beachten, dass wir für die Spaltung jener Salze keineswegs, wie man so oft noch irrthümlich annimmt, jener grossen Zahl galvanischer Elemente, mit welchen H. Davy zuerst die Alkalimetalle isolirte, bedürfen. Das schwächste Thermoelement bewirkt proportional der Stärke und der Dauer seines Stromes jene Spaltung und Ueberführung, sobald wir nur Sorge tragen, dass ein Strom überhaupt zu Stande kommen kann, dass er die Ionen  $\text{Cl}$  und  $\text{K}$  oder  $\text{SO}_4$  und  $\text{K}$  nicht in den freien Zustand zu versetzen braucht. Dieses bewirken wir aber leicht, wenn wir die Lösung der Kaliumsalze z. B. zwischen Lösungen von  $\text{SO}_4\text{Zn}$ , in denen amalgamirte Zinkplatten als Electroden dienen, einschalten.

Nach den verdienstvollen Widerstandsbestimmungen von F. Kohlrausch<sup>1)</sup>, welche mich von der einst übernommenen Verpflichtung<sup>2)</sup> entbinden, zeigen endlich die

1) Pogg. Ann. CLIV. p. 1.

2) c. Anfang meiner dritten Mittheilung Pogg. Ann. CVI. p. 337.

wässrigen Lösungen dieser Salze, deren Ueberführungszahlen so gut wie unabhängig von der Concentration sind, ein electricisches Leitungsvermögen, welches proportional der Anzahl der Salzmoecüle ist, die in der Einheit des Lösungsvolumens enthalten sind.

§. 9. In meiner dritten Mittheilung<sup>2)</sup> bemühte ich mich, für die Repräsentanten aller löslichen Electrolyte die Ionen festzustellen und dadurch die grossen Lücken in der damaligen Electrochemie auszufüllen.

Die Chemiker geben denjenigen Verbindungen, von denen sie aus Erfahrung wissen, dass ihre Moecüle in flüssigem Zustande, insbesondere in Lösung, bestimmte Theilbestandtheile stets mit denen gleichconstituirter Verbindungen austauschen, den gemeinsamen Namen Salze. Die qualitative und quantitative Analyse beruht in ihren Methoden vorzugsweise auf diesem Austausch der salzartigen Verbindungen. H. Davy hat zuerst die Bestandtheile der Salze, zwischen welchen dieser Austausch sich vollzieht, richtig erkannt.

Ich habe nun dort gezeigt, dass von allen chemischen Verbindungen die Salze allein Electrolyte sind, dass nur für sie das Faraday'sche Gesetz gilt. Ferner habe ich daselbst für alle Electrolyte, bei welchen die qualitative Analyse beide Ionen zu bestimmen gestattete, dargethan, dass letztere gerade diejenigen beiden Theilbestandtheile sind, denen die Davy'sche Theorie jene Rolle beim Austausch zuertheilt.

Eine solche Uebereinstimmung fundamentaler That-sachen kann kein Zufall sein.

Aus der grossen Zahl von Beispielen, welche meine dritte Mittheilung enthält, sei mir an dieser Stelle zwei hervorzuheben erlaubt.

Das Verhalten der Doppelsalze ( $\text{AgCy} + \text{KCy}$ ), ( $\text{PtCl}_2 + \text{NaCl}$ ) u. a. gegen den Strom zeigt sehr schlagend, von welchem Umstande der electrolytische Charakter der Ver-

1) Pogg. Ann. CVI. p. 337. (1859).

bindung abhängig ist. Jeder Chemiker weiss, dass sich diese Salze beim Austausch gegen andere Salze stets in K, Na und die Reste  $\text{AgCy}_2$ ,  $\text{PtCl}_3$  etc. spalten. Dieselben Theilbestandtheile habe ich als ihre Ionen nachgewiesen. Der Strom braucht daher, um seine Fortpflanzung zu erzielen, blos Richtung jenem stets vorhandenen Austausch zu geben. Ganz anders wäre seine Anstrengung, wenn er dem Rathe von Berzelius folgen, jene grosse Zahl von Molecülen, die zwischen den Electroden liegen, in Ag und  $\text{KCy}_2$  oder Pt und  $\text{NaCl}_3$  spalten und diese Theilbestandtheile in Bewegung setzen wollte. Entgegengesetzt gestalten sich für ihn die Verhältnisse an der Kathode. Anstatt den Zustandswechsel des Kaliums zu bewirken, lässt er hier die äquivalenten Mengen von Ag oder Pt und in verdünnter Lösung von Wasserstoff frei werden. Denn da letztere einer weit kleineren latenten Wärme bedürfen, so braucht er einen weit kleineren Theil seiner electromotorischen Kraft zu opfern.

Das andere Beispiel, welches eine Erwähnung verdient, ist das Chloruranyl. Die p. 391 mitgetheilten Ergebnisse der Electrolyse rechtfertigen vollständig die schöne Theorie von Peligot und lehren, dass ganz entgegen der Auffassung von Berzelius der Sauerstoff, welcher das electro-negativste aller Elemente sein soll und stets am positiven Pole nach ihm erscheinen muss, mit dem Uran zum negativen Pole wandert.

§. 10. Die electrolytischen Thatsachen, welche ich festgestellt habe, lehren unzweideutig, dass die Wärmeentwicklung bei der Verbindung und der Zusammenhalt der Bestandtheile in der Verbindung nicht in der Abhängigkeit von Ursache und Wirkung stehen. Die von fast allen Chemikern noch immer festgehaltene Auffassung, dass, je grösser jene erscheint, desto stärker dieser ist, befindet sich in vollem Widerspruche mit dem Vorgange der Electrolyse. Hier zeigen sich diese beiden Momente gesondert und ohne Abhängigkeit voneinander. Als electromotorische Kraft erscheint die Wärmeentwicke-

lung und im Leitungswiderstande der flüssigen Verbindung offenbart sich die Beweglichkeit der Bestandtheile.

Zu den vortrefflich leitenden Electrolyten gehören fast alle Kaliumverbindungen, welche gegenwärtig bekannt sind. Dieselben enthalten diejenigen Ionen, welche bei der Vertauschung des freien Zustandes mit demjenigen, den sie in der Verbindung haben, die stärkste Wärmeentwicklung von allen Stoffen geben. Infolge davon vermag kein anderes Metall bei niederer Temperatur das Kalium aus seinen Verbindungen in den freien Zustand zu versetzen, während umgekehrt das freie Kalium alle Metalle und die meisten anderen Stoffe aus ihren Verbindungen verdrängt.

Wenn bei der Electrolyse von Kaliumsalzen die Ionen an den Electroden frei werden, so entsteht daher die stärkste Polarisation, welche wir kennen. Ist die electromotorische Kraft derselben auch noch nicht bestimmt, sie wird gemäss der von Joule erkannten Abhängigkeit von der Grösse jener Wärmeentwicklung diejenige von vier Daniell'schen Elementen nicht viel übersteigen. Um daher die Electrolyse irgend eines Electrolyten auch unter den ungünstigsten Umständen, wenn beide Ionen frei werden, zu veranlassen, werden wir nirgends einer Kette bedürfen, deren electromotorische Kraft die ebengenannte zu übertreffen braucht. Bleiben dagegen die Ionen des Electrolyten in dem Zustande, den sie in der Verbindung haben so genügt zur Electrolyse, wie schon bemerkt, das schwächste Thermoelement.

Diesen Thatsachen gegenüber vermochte ich den von manchen Forschern festgehaltenen Glauben, dass der chemische Process ein Anziehungsphänomen im Sinne des grossen Newton sei, und dass die bei demselben auftretende Wärme „die Quantität derjenigen lebendigen Kraft sei, welche aus der bestimmten Quantität der chemischen Anziehungskräfte hervorgebracht werde“ nicht zu bewahren. Das Studium der Electrolyse hat mich frühzeitig der

Lehre Boscovich's<sup>1)</sup> entfremdet und den Ansichten Faraday's zugeführt.

Stahl mit seiner phlogistischen Theorie steht meinem Gefühle nach der Wahrheit viel näher als Laplace, Lavoisier und Berthollet, sobald wir das Phlogiston nicht als Materie, sondern als lebendige Kraft deuten. Die lebendige Kraft der intramolecularen Bewegung, welche Elemente wie K und Cl im unverbundenen Zustande besitzen, geht zum Theil denselben als Wärmebewegung bei dem so räthselhaften Vorgange, den wir chemische Verbindung nennen, verloren. Dadurch haben aber diese Stoffe ganz andere Eigenschaften gewonnen. Sie verhalten sich jetzt bei der Fortpflanzung des electricischen Stromes, wie sie sich in dem bekanntesten und gemeinsten aller chemischen Vorgänge, bei dem Austausch gegen andere Salze in derselben Lösung zeigen. Wenn dem Chlorkalium das essigsäure Silber begegnet, so entzieht das schwache Ag dem starken K das starke Cl; das Kalium muss sich mit dem schwachen Anion der Essigsäure begnügen. Die Wassermolecüle bleiben an diesem Vorgange des Salzaustausches ebenso unbetheiligt, wie bei demjenigen der Electrolyse.

Längst waren vorurtheilsfreie Chemiker, wie Gay-Lussac, Williamson, zur Einsicht gekommen, dass dieser Austausch der Salze nicht als Wahlverwandtschaft gedeutet werden kann, sondern dass Salze diejenigen chemischen Verbindungen sind, welche ununterbrochen ihre Bestandtheile gegeneinander austauschen und dadurch von den anderen Verbindungen, welche zur Zersetzung noch besonderer Bedingungen bedürfen, sich unterscheiden.

Die Allotropien, welche gegenwärtig bereits für so viele unzerlegbare Stoffe bekannt sind, machen es wahrscheinlich, dass die Wärme allein die Veränderung in den Eigenschaften bedingt. Denn dieselbe Materie der Kohle, des Phosphors u. a. m. zeigt in den isomerischen Zuständen, welche sie unter Aufnahme oder Abgabe von Wärme

1) c. Th. Young. A course of Lectures on natural philosophy; new edition by Kelland. (1874). p. 471.

annimmt, ebenso grosse Unterschiede in den Eigenschaften, als sie sonst nur durch die chemische Verbindung mit andern Substanzen gewinnt. Der electriche Strom, welcher an den Electroden für jedes Ion diese ausserordentliche Metamorphose, diesen grossartigen Zustandswechsel bewirkt, muss zum mächtigsten Hilfsmittel der Forschung werden, wenn sie einst diesen Vorgang an den Electroden dem Wesen nach besser wie heute ergründet hat, und infolge davon modificirend in denselben eingreifen kann.

Als das wichtigste Ergebniss meiner mühevollen und zeitraubenden Analysen betrachte ich den Nachweis, dass die so räthselhafte potentielle Energie in der Natur bei den unverbundenen chemischen Stoffen nicht in der Arbeit von Anziehungskräften bestehen kann, wenn sie auch in Arbeitseinheiten gemessen werden muss. Für die Entwicklung ist es unumgänglich nöthig, die Grenzen unseres sichern Wissens überall bestimmt zu bezeichnen. Das offene Bekenntniss, dass wir das Wesen des chemischen Processes nicht verstehen, dass wir mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln nur die Massen der Bestandtheile in der Verbindung unverändert erkennen und über die Eigenschaften, welche sie behalten haben, nichts Bestimmtes anzugeben vermögen, ist dem Fortschritt förderlicher, wie die Behauptung, dass jeder Vorgang in der Natur dem Wesen nach ein Anziehungsphänomen im Sinne Newton's sei. Heute, wo Mathematiker, wie W. Thomson, Helmholtz, Maxwell, das Verdienst Faraday's, welcher diesen Satz bekämpft und das Jahrhundert daran erinnert hat, dass schon Leibnitz denselben als scholastisch bezeichnete, offen anerkennen, darf meine vor 20 Jahren bezüglich des chemischen Processes aus den electrolytischen Thatsachen gezogene Folgerung bei den Physikern und Chemikern keinen Anstoss mehr erregen.

§. 11. Faraday hat zuerst erkannt, dass bei der Electrolyse einem stets vorhandenen Vorgange blos Richtung nach entgegengesetzten Seiten verliehen ist. Nr. 517 seiner Experimentaluntersuchungen<sup>1)</sup> lautet:

1) Pogg. Ann. XXXII. p. 431.

„Blos nach den Thatsachen zu urtheilen, gibt es nicht den geringsten Grund, das Wesen, welches in dem, was wir in Metallen, geschmolzenen Körpern, feuchten Leitern oder selbst in Luft, in Flammen und verdünnten elastischen Mitteln einen electricischen Strom nennen, vorhanden ist, als ein zusammengesetztes oder complicirtes zu betrachten. Es ist niemals in einfachere oder elementarere Wesen zerlegt worden, und lässt sich vielleicht am besten betrachten als die Axe einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke, aber entgegengesetzte Wirkungen ausübe.“

und Nr. 518: „Was die electrochemische Zersetzung betrifft, so scheint mir, dass der Effect hervorgebracht wird durch eine in Richtung des electricischen Stromes ausgeübte innere Corpuscularaction und dass sie herührt von einer Kraft, die entweder der chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des electricischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch dass die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einfluss des electricischen Stromes, parallel seinem Laufe in der einen Richtung verringert, geschwächt oder theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dass die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen.“

Wie sehr ich auch mit dem Grundgedanken der von Clausius<sup>1)</sup> aufgestellten Theorie der Electrolyse, welcher derjenige von Gay-Lussac und Williamson ist, einverstanden war, gegen die unnatürliche scholastische Maschinerie der herrschenden Theorie zweier besonderer electricischen Fluida, durch welche er den Vorgang der Electrolyse im einzelnen zu Stande kommen lässt, musste ich mich erklären.

---

1) Pogg. Ann. Cl. p. 338.

Die Electrolyte besitzen nur eine electrolytische Leitung; der schwächste Strom, welcher sie durchfliesst, zeigt sich überall, wo die chemischen Erkennungsmittel zum Nachweis ausreichen, dem Faraday'schen electrolytischen Gesetze folgsam. Ein Leitungsvermögen, wie es den Metallen von der herrschenden Theorie zuertheilt wird, und dessen Clausius bedarf, um jene Fluida auf die Oberfläche des Electrolyten zu bringen und sie von dort ihre actio in distans auf die Ionen, welche wieder in gleichgrosse Atmosphären jener Fluida gehüllt sein müssen, ausüben zu lassen, ist nicht nachweisbar. Der Behauptung, welche Berzelius im obigen Citate über die metallische Leitung der Electrolyte ausspricht, welche später auch Quincke<sup>1)</sup> wieder vorgebracht hat, entsprechen nicht die thatsächlichen Verhältnisse. Denn das geringe Leitungsvermögen, welches viele Electrolyte noch behalten, wenn sie den beweglichen flüssigen Zustand mit dem starren vertauscht haben, ist ein electrolytisches, soweit die Erkennung möglich ist. In meiner Erstlingsarbeit<sup>2)</sup> habe ich für  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{AgS}$  gezeigt, dass sie im festen Zustande electrolytisch leiten, und dass parallel der Erweichung, die sie lange vor der eigentlichen Schmelztemperatur erleiden, die Zunahme ihres Leitungsvermögens beim Erwärmen geht. Beetz, Buff, E. Wiedemann, haben später dasselbe an anderen Electrolyten nachgewiesen. Gross<sup>3)</sup> hat im Laboratorium von Helmholtz in gleicher Weise in der letzten Zeit bei einer grossen Zahl fester Salze die electrolytische Leitung durch Nachweis des Polarisationsstromes dargelegt.

Freuen wir uns, dass die Electrolyse den dichten Schleier, der das Wesen des electricen Stromes deckt, lüftet, und dass der räthselhafte nach zwei entgegengesetzten Richtungen sich geltend machende Vorgang wenigstens hier als nothwendig begriffen werden kann. Ich hoffe für

1) Pogg. Ann. CXLIV. p. 11.

2) Pogg. Ann. LXXXIV. p. 1.

3) Monatsber. d. Berl. Akad. 1877. p. 500.

die Electricitätsleitung der Gase in meiner dritten Mittheilung neue Thatsachen und Gesichtspunkte bald bringen und zeigen zu können, dass auch hier blos die Materie des Gases und keine besonderen Fluida in Betracht kommen. Die Kritik, welche meine beiden erschienenen Mittheilungen erfahren haben, werde ich alsdann einer eingehenden Besprechung unterwerfen. Bei den Metallen ist vorläufig noch wenig Aussicht, dem Wesen des Leitungsvorganges durch die Beobachtung näher treten zu können, da dieselben nur eine Temperaturänderung zeigen. Dieses kann erst erfolgen, wenn die Wärmebewegung selbst der Art nach besser ergründet ist.

Vermag ich nicht zwei electricische Fluida als Träger der Erscheinungen anzunehmen, so kann ich noch weniger einem derselben oder dem Aether der Optik diese Rolle zuerkennen. An der Deutung der electrolytischen Thatsachen, welche materielle Träger haben, müssen alle solche Erklärungen unnatürlich werden und scheitern.

Die Theorien sind, ganz wie Prophezeiungen, stets der Summe von Thatsachen angepasst, über welche man zur Zeit ihrer Aufstellung verfügte. Dass sie von dieser Rechenschaft geben können, darf nicht als Beweis ihrer Richtigkeit angeführt werden. Wirkliche Bedeutung gewinnen sie erst, wenn sie logische Folgerungen gestatten, welche den Kreis der Thatsachen erweitern. Diese Probe hat die Theorie der electricischen Fluida nicht bestanden. Die vielen neuen fundamentalen Thatsachen, welche seit der Aufstellung der herrschenden Theorie das electricische Gebiet so ausserordentlich erweiterten, dasselbe mit fast allen anderen Zweigen der exacten Forschung verknüpften und ihm universelle Bedeutung ertheilt haben, sind empirisch gefunden worden. Der grösste Entdecker aller Zeiten, er, der die Grenzen des electricischen Wissens so ausserordentlich erweiterte, den also die Natur mit dem feinsten Gefühl für die Wahrheit auf diesem Gebiete ausstattete, Faraday, wurde der entschiedenste Gegner jener scholastischen Annahmen.

Wäre die Atmosphäre unserer Erde stets mit Wasserdämpfen gesättigt, so würde die Entwicklung der electricischen Wissenschaft einen anderen Gang genommen haben. Vor den Erscheinungen der sogenannten statischen Electricität wäre man auf die Thatsachen der Electrolyse aufmerksam geworden. Man würde nämlich beachtet haben, wie der Wasserstoff das Kupfer, Silber etc., welche ein Zinkstückchen beim Eintauchen in die bezüglichen Salzlösungen reducirt, an der Oberfläche eines an sich indifferenten Metalles, wenn dieses irgendwo das Zink berührt, erscheinen, und wäre so dem electricischen Strome zuerst begegnet. Niemand würde es dann eingefallen sein, bei der Formulirung der electrolytischen Erscheinungen neben den chemischen Stoffen noch zwei Fluida als Träger aufzustellen. Den Thatsachen der sogenannten statischen Electricität wäre keine andere Deutung geworden, als diejenige, welche Faraday zuerst in der elften Reihe seiner Experimental-Untersuchungen niedergelegt hat.

§. 12. Die Annalen von Poggendorff enthalten die Kämpfe, welche ich für die Vertheidigung der Ergebnisse meiner electrochemischen Arbeiten führen musste. Magnus trat für die Auffassung seines Lehrers Berzelius ein und bemerkte nicht den vollen Widerspruch, in welchem die von mir gefundenen, so leicht zu controlirenden Thatsachen mit derselben standen. Buff, welcher damals die Aufgabe übernommen hatte, die Resultate der physikalischen Forschung im Jahresberichte den Chemikern auszüglich mitzutheilen, verstand die Ueberführungsverhältnisse nicht und wollte mir in dem Referate über meine zweite Mittheilung die größten Fehler nachweisen. Als ich dieselben zurückwies, wurde meine für die Chemiker inhaltreiche dritte Mittheilung nur noch einer Titelanzeige<sup>1)</sup> gewürdigt. Diese Handlungsweise und der Umstand, dass die damaligen ausländischen Berichterstatter meine Aufsätze vollständig

---

1) Jahresber. 1859 p. 39.

ignorirten, hatten zur Folge, dass meine Arbeiten in chemischen Kreisen lange Zeit absolut unbekannt geblieben sind. Wie sich leicht aus der heutigen Literatur nachweisen lässt, huldigen die Chemiker mit wenigen Ausnahmen bezüglich der Electrolyse noch immer den Irrthümern von Berzelius und lassen in ihren Theorien diese fundamental wichtige Erscheinung und das Faraday'sche Gesetz unberücksichtigt. Und doch werden alle Erklärungen, welche auf der Stärke der sogenannten Affinität beruhen, durch dasselbe hinfällig und erscheinen demjenigen, welcher sich die unerbittlichen Consequenzen der electrolytischen Thatsachen klar gemacht, als inhaltleere Phrasen.

Dass in physikalischen Kreisen der chemische Process auch noch als Anziehungsphänomen im Sinne von Newton und Berzelius gilt, lehrt der Aufsatz von Quincke: „Ueber die Electrolyse und die Electricitätsleitung durch Flüssigkeiten.“<sup>1)</sup> Bei der Rechnung geht der Verfasser von der Theorie zweier electricischer Fluida aus und nimmt an, dass die Ionen der Electrolyte mit grösserer oder geringerer Kraft an einander gebunden sind. Er kehrt dann die mechanischen Principien vollständig um und setzt die Kraft, mit welcher der Strom die Ionen trennt, proportional ihren mittleren Geschwindigkeiten. Es liegt ihm aber, gerade entgegengesetzt, der Nachweis ob, wie letztere bei der Kraft, mit welcher er die Ionen sich gegenseitig anziehen lässt, den Thatsachen entsprechend entstehen können. Er gelangt zu einer Gleichung, welche zeigt: „dass die Kraft, welche die Ionen desselben Electrolyten zu trennen strebt, um so grösser ist, je grösser die Stromdichtigkeit ist“, und entwickelt §. 62 Betrachtungen, welche den vollen Widerspruch, in dem dieses Resultat seiner Rechnung mit der Wirklichkeit steht, entfernen sollen.

Gegen diese Arbeit früher aufzutreten, hielt ich für überflüssig, da G. Wiedemann in den Nachträgen zur

---

1) Pogg. Ann. CXLIV p. 1.

2. Auflage seiner Lehre vom Galvanismus p. 685 bereits das Ergebniss der Quincke'schen Rechnung als der Wirklichkeit nicht entsprechend kurz zurückgewiesen hatte.

§. 13. Die Arbeit scheint aber bei jüngeren Physikern, welche der Chemie ferner stehen, Beifall gefunden zu haben. Insbesondere scheint eine Betrachtung, welche jener §. 62 enthält, auf die Untersuchung von L. Bleekrode, welche die Veranlassung dieses Aufsatzes geworden ist, von Einfluss gewesen zu sein. Quincke erwartet nämlich daselbst, dass diejenigen Verbindungen, welche bis jetzt als Isolatoren des Stromes aufgetreten sind, Electrolyte werden würden, wenn sie im flüssigen Zustande sehr grossen electromotorischen Kräften, wie sie in der Reibungselectricität und den Inductionsströmen vorliegen, unterworfen würden. Bleekrode wendet bei der Aufsuchung von leitenden Verbindungen, welche keine Salze sind, 20 und 80 Bunsen'sche Elemente, den Inductionsstrom, ja zuletzt die aus 8040 Chlorsilber-Elementen bestehende Batterie von Warren de la Rue und Müller an. Vor ihm hatten schon in dieser Richtung Lapschin und Tichanowitsch mit 900 Bunsen'schen Elementen gearbeitet, ohne unsere Kenntnisse zu erweitern. Auch die Resultate, zu denen Bleekrode gelangt, wären mit wenigen Bunsen'schen Elementen und einem empfindlichen Galvanometer zu erhalten gewesen.

Die Verbindungen, welche als vollkommene Isolatoren für wenige Elemente erscheinen, trotzten auch den 8040 Elementen, wenn nur solche Längen zwischen den Electroden lagen, dass kein Funke sich bilden konnte. Die eigenthümlichen Bewegungen, die Strömungen und das Anhängen der Flüssigkeiten an den Electroden, welche Bleekrode bei Benutzung jener grossen Zahl von Elementen bemerkt und als Vibration beschreibt, sind schon von Faraday mit der Reibungselektromaschine am Terpentinöl beobachtet und studirt.<sup>1)</sup> Ich werde auf diese

1) Nr. 1595—1600 seiner Experimental-Untersuchungen. Pogg. Ann. XLVIII p. 453.

interessante Erscheinung in meiner dritten Mittheilung über die Electricitätsleitung der Gase näher eingehen und hoffe dort zeigen zu können, dass die zersetzende Wirkung, welche die Funkenentladung auf jene Verbindungen ausübt, von der Electrolyse ganz verschieden ist, und dass der dichte flüssige Aggregatzustand ganz ungeeignet ist, um die Verhältnisse dieser electricischen Zersetzung zu studiren. Wenigstens würden dazu Ketten von einer Elementenzahl nöthig, welche sich zur Zahl der grossen Batterie von de la Rue und Müller verhalten, etwa wie die electromotorische Kraft letzterer zu derjenigen, die wir zur electrolytischen Trennung der mit der stärksten sogenannten Affinität geschlossenen Verbindungen bedürfen.

§. 14. Ich will die nähere Besprechung der Arbeit von Bleekrode mit der Auffassung einleiten, die ich mir über den Zusammenhang, in welchem das electricische Verhalten der Salze zu demjenigen der nicht weniger zahlreichen übrigen chemischen Verbindungen steht, gebildet habe. Gemäss dem Satze „Natura non facit saltum“ werden diese beiden Abtheilungen nicht ohne Uebergangsglieder bestehen. Wie alle Eintheilungen der Wissenschaft nur dem Bedürfnisse unseres Auffassungsvermögens entsprechen und nicht absolute Grenzen haben, so wird es auch mit der obigen sein. Die verschiedenen Verbindungen, welche sich in dem chemischen Verhalten noch als Salze bewähren, zeigen bereits bezüglich der Beweglichkeit ihrer Ionen sehr grosse Unterschiede. Die Zahl der Austausch, welche in derselben Menge von Moleculen in der Zeiteinheit stattfinden, wird schon bei den vielen Repräsentanten derselben ausserordentlich verschieden sein. Sie ist ausserdem bei demselben Salze von der Temperatur, der Beschaffenheit des Lösungsmittels und dem Grade der Fluidität überhaupt ganz und gar abhängig und das electricische Leitungsvermögen wird hiermit parallel gehen. Wie man aus den chemischen Erscheinungen keine scharfe Grenze zwischen Salzen und Nichtsalzen ziehen kann, so

geht es auch mit der Unterscheidung von Electrolyten und Isolatoren.

Im §. 66 meiner dritten Mittheilung habe ich gezeigt, dass Verbindungen, welche die Chemiker an die Grenze stellen und über deren Beurtheilung verschiedene Ansichten bestanden haben, unter den günstigsten Bedingungen bezüglich der Fluidität bereits so grosse electriche Widerstände besitzen, dass sich mit Zuverlässigkeit ihre Ionen nicht mehr bestimmen lassen.

Das Wasser im reinen Zustande betrachte ich als als eines der Uebergangsglieder. Wie schwierig es ist, bei denselben zu entscheiden, ob sie noch electrolytisch leiten und zersetzt werden, zeigt eben das Wasser sehr schön. Die winzigste Menge eines Salzes, die Quantität, welche es aus dem Glase des Gefässes, aus den Stäubchen der Luft etc. aufnimmt, genügt, wie F. Kohlrausch noch vor Kurzem dargelegt, und wie ich selbst mich zu überzeugen vielfach Gelegenheit hatte, um das Leitungsvermögen ausserordentlich zu erhöhen. Trotz aller Vorsicht bleibt man zuletzt ungewiss, nach welcher Seite man sich entscheiden soll.

Diese Bemerkung gilt für alle diejenigen Verbindungen, welche Bleekrode leitend fand, und welche die Chemie nicht zu den Salzen rechnet. Es genügt nicht, die Präparate, welche flüssig sind oder sich schmelzen lassen, zwischen zwei Platindrähten dem Strome auszusetzen; denn wenn die Substanz auch für sich isolirt, so wird doch die geringste Verunreinigung durch ein aufgelöstes Salz, die selbst ein erfahrener Chemiker manchmal nicht herausfinden kann, hinreichen, um einen recht grossen Ausschlag an einem Galvanometer bei Benutzung so vieler Elemente zu erzeugen.

Diese allgemeine Behauptung will ich zunächst an einem Beispiele, das der Abhandlung von Bleekrode entnommen ist, rechtfertigen. Buff hat angegeben<sup>1)</sup>, dass

1) Liebig's Ann. CX, p. 257.

die geschmolzene wasserfreie Chromsäure  $\text{CrO}_3$  ein Leiter sei. In meiner dritten Mittheilung findet sich die entgegengesetzte Angabe.<sup>1)</sup> „Ich habe mich überzeugt,“ heisst es daselbst, „dass geschmolzene Chromsäure den Strom von 5 Grove'schen Elementen für ein empfindliches Galvanometer mit astatischer Nadel vollständig isolirt, wenn die geringste Schicht die Platindrähte trennt.“ Hier kann man schon a priori annehmen, dass das Recht auf meiner Seite sein wird, dass ich ein reineres Präparat wie Buff benutzt habe. Da G. Wiedemann aber die Buff'sche Angabe aufgenommen und Bleekrode dieselbe bestätigt hat, so wiederholte ich den einfachen Versuch.

Die dunkelrothen Krystalle, welche als wasserfreie Chromsäure gelten, enthalten stets etwas Wasser, welches sie im Anfange der Schmelzung allmählich verlieren. Taucht man die Platindrähte ein, solange noch Wasser vorhanden ist, so erhält man eine starke Ablenkung, wie Buff und Bleekrode. Wartet man aber damit, bis ein kalter Gegenstand, etwa der kalte Deckel des Porzellantiegels, nicht mehr beim momentanen Auflegen sich mit Wassertröpfchen beschlägt, so bleibt die Nadel ruhig und die flüssige Masse erscheint als Isolator, meiner Angabe entsprechend.

Es sollen nun die übrigen Angaben, welche Bleekrode mittheilt, und welche er mit meinem Satze „Electrolyte sind Salze“ im Widerspruche findet, einer kurzen Erörterung unterworfen werden. Indem ich Tabelle 1 auf den Schluss verspare, fahre ich zunächst mit Tabelle 2, welcher die Chromsäure entlehnt ist, fort. Es sind hier, wie Faraday schon gefunden und ich selbst bestätigt<sup>2)</sup>, als Isolatoren aufgeführt die Anhydride der unorganischen Säuren:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{AsO}_3$ . Was Molybdänsäure  $\text{MoO}_3$  betrifft, die als Leiter sich zeigte, so stimmt diese Angabe mit dem Ergebniss einer sorgfältigen Unter-

1) Pogg. Ann. CVI p. 567.

2) Dritte Mittheilung p. 566.

suchung, welche p. 257 meiner dritten Mittheilung schon besprochen ist.

Die Vanadinsäure gab Bleekrode eine schwache Ablenkung (30 %). Ich habe selbst, wie früher bemerkt, keine Zeit gehabt, das Präparat in derjenigen Reinheit darzustellen, die nöthig ist, um der Abwesenheit von Spuren basischer Oxyde sicher zu sein. Inzwischen ist die classische Arbeit von Roscoe über Vanadium erschienen, welche Bleekrode nicht zu kennen scheint, da er der Vanadinsäure noch die unrichtige Formel von Berzelius  $\text{VO}_3$  gibt. Die Thatsache, dass diese Verbindung in Zusammensetzung und chemischem Charakter mit der Phosphorsäure übereinstimmt, macht den electrolytischen Charakter ganz unwahrscheinlich.

Die kleinen Ablenkungen, welche die Anhydride verschiedener organischer Säuren geliefert, können kein Interesse in Anspruch nehmen, da der Beweis für ihre vollkommene Reinheit fehlt.

Bleekrode findet ferner, dass  $\text{NO}_4$  und  $\text{OsO}_4$  vollkommene Isolatoren sind, und betrachtet sonderbarer Weise dieses Resultat als meinen Satz widerlegend. Und doch habe ich aus letzterem für Stickstoffperoxyd ( $\text{NO}_4$ )<sup>1)</sup> die Isolation vorausgesagt und würde, wenn  $\text{OsO}_4$  mir damals eingefallen wäre, für diese Verbindung dasselbe prophezeit haben.

Bleekrode wird durch die Molecularformeln irre geleitet, welche die moderne Chemie nur noch kennt, und welche dem freien Chlor ( $\text{ClCl}$ ) die Constitution der Salze ( $\text{ClK}$ ,  $\text{ClNa}$  u. s. w.) ertheilen. Er beachtet nicht, was die Chemie unter Salz versteht, und verwechselt fortwährend in seiner Kritik Salz mit chemischer Verbindung. Wenn er von einer Substanz weiss, dass sie eine Zersetzung und namentlich, dass sie eine nach der gewöhnlichen Auffassung leichte Zersetzung zulässt, so erklärt er sie als Salz. Dieser Umstand kann aber nur beweisen, dass die Substanz

1) Dritte Mittheilung p. 566.

nicht unter die unzerlegbaren Stoffe, die sogenannten Elemente der heutigen Wissenschaft, gehört. Ich habe §. 65 meiner dritten Mittheilung das Merkmal, an dem man ein Salz sogleich erkennt, besprochen. Dasselbe ist mir von grossem Nutzen gewesen, nachdem mir der Salzcharakter der Electrolyte schon vor der zweiten Mittheilung klar geworden war. Ich konnte mit Hülfe dieses Merkmals ohne vorherige Untersuchung behaupten, dass Jodsäure nicht die von Magnus angenommenen Ionen besitze, eine Behauptung, welche die später von mir angestellte Electrolyse bestätigt hat. In derselben Weise kann man sich sogleich überzeugen, dass  $\text{NO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$  keine Salze sein können. Wenn man nämlich versucht, die Theilbestandtheile derselben für den Austausch mit denjenigen eines anderen Salzes, etwa des  $\text{ClK}$ , zu construiren und dieselben mit  $\text{Cl}$  und  $\text{K}$  in Verbindung bringt, so wird man überall auf Substanzen stossen, welche entweder die Chemie nicht kennt oder welche niemals beim Zusammenreffen von  $\text{ClK}$  und  $\text{NO}_4$  entstehen.

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf eine Verbindung aufmerksam zu machen, die vielfach, auch in G. Wiedemann's Handbuche p. 493, auf die Autorität von De la Rive hin, irriger Weise unter die Electrolyte gekommen ist, nämlich Bromjod. Dass die Substanz, wie alle Verbindungen der Salzbildner untereinander, kein Salz sein kann, ergibt sich aus Obigem sogleich. Sie sind im wasserfreien flüssigen Zustande Isolatoren. Dass die wässerige Lösung von Bromjod, wie De la Rive gefunden hat, leitet, rührt von einer theilweisen Zersetzung gegen Wasser und der Bildung von Bromwasserstoffsäure her. —

Die Tabelle 3 enthält Stickstoffverbindungen von der Constitution des Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Dieselben sind sämtlich Isolatoren, meinem Satze entsprechend. Die kleinen Ablenkungen, welche das condensirte Ammoniak, Aethylamin, Diäthylamin geliefert, werden von einer Verunreinigung herrühren. Bleekrode erhält beim Am-

moniak, wenn er 20 Elemente benutzt, bloss 5°, wenn er aber 80 Elemente anwendet, 90° statt 20° Ablenkung. Dieses Resultat macht die Beimischung eines Salzes wahrscheinlich. Nach Gore, dessen Arbeit ich aber nur aus dem Berichte von Gerstl<sup>1)</sup> kenne, besitzt das condensirte Ammoniak Lösungsvermögen für viele unorganische Salze. Die blaue Färbung, welche Bleekrode beim Durchgange des Stromes bemerkte, macht es wahrscheinlich, dass die Verunreinigung in einem gelösten Kaliumsalze bestand, welches vielleicht aus der Glassubstanz herrührt. Gay-Lussac und Thénard, Baumert und Landolt theilen in ihren Untersuchungen über das Kaliumamid mit, wie Kalium beim Erwärmen im trocknen Ammoniakgas zuerst blau wird.

Die Tabelle 4 mit Amiden darf ich übergehen, da Bleekrode in dem electrischen Verhalten derselben keinen Widerspruch mit meinem Satze findet, und ich sie selbst aus Erfahrung nicht genügend kenne.

Die Tabelle 5 bringt die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradicalen: Zinkäthyl, Quecksilberäthyl etc., welche sämmtlich Isolatoren sind, wie es meinem Satze entspricht. Aber Bleekrode betrachtet dieselben als Salze. Es müssen nach ihm Salze sein, weil Metalle wie Kalium das Zinkäthyl, Kalium, Zink und Aluminium das Quecksilberäthyl etc. zu zersetzen vermögen. Es bedenkt nicht, dass Kalium die meisten chemischen Verbindungen z. B. die Anhydride der Säuren, die von ihm selbst nicht als Salze betrachtet worden, zu zerlegen vermag. Er hält aber um so mehr sich berechtigt, dieselben als Salze anzusprechen, als er aus meiner dritten Mittheilung p. 560 einen Satz citiren kann, welcher darlegt, dass ich damals seiner Auffassung gewesen wäre. Er lässt mich in der Anmerkung sagen:

„Frankland und Löwig ist es gelungen, die unterschieden basischen Metalle mit Alkoholradicalen zu paaren.

1) Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft. 1872 p. 939.

Die Verbindungen, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Electrolyte sein; so viel ich weiss, ist jedoch nichts über die Electrolyse veröffentlicht worden.“ und fährt dann fort:

„Durch die obigen Resultate wird diese Meinung nicht bestätigt.“

Beim Lesen des Aufsatzes von Bleekrode staunte ich selbst, dass ich eine solche Meinung, die niemals die meinige sein konnte, geäußert haben sollte. Beim Nachschlagen der Stelle ergab sich aber, dass das Wörtchen „die“ zugesetzt und das Wort „derselben“ ausgelassen ist. Jener Satz lautet nämlich in der Wirklichkeit: „Frankland und Löwig ist es gelungen, auch entschieden basische Metalle mit Alkoholradikalen zu paaren. Die Verbindungen derselben, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Electrolyte sein etc.“

Aus dem Zusammenhange, in welchem dieser Satz mit den vorangehenden, in denen ich die electrolytische Natur der Salze, welche die von Hofmann entdeckten substituirten Ammoniumverbindungen bilden, bespreche, wird aber klar, dass ich hier die Salze, welche die Paarungen von Zinn, Blei und den Alkoholradikalen mit andern Stoffen bilden, im Auge hatte. Ich gebe aber gerne zu, dass es deutlicher und richtiger gewesen wäre, statt „die Verbindungen derselben“ zu schreiben „die Verbindungen dieser Paarungen.“ —

Die Tabelle 6 enthält nur Verbindungen, welche Faraday schon als Isolatoren kannte, und die von mir als Belege für die Richtigkeit meines Satzes benutzt wurden.

Die letzte Tabelle 7 endlich bringt Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen, welche keine Salze sind und im reinen Zustande sich als Isolatoren verhalten. Die geringen Ablenkungen, welche einzelne geben, werden wegfallen, wenn man bei ihrer Darstellung die gehörige Sorgfalt auf Reinheit nehmen kann. —

Demnach liefert die Untersuchung von Bleekrode keine einzige Verbindung, welcher der Charakter eines

Salzes abgeht und welche dennoch im Zustande der Reinheit entschiedenes Leitungsvermögen für den electricen Strom besitzt. Nach dieser Seite hat daher mein Satz die Prüfung vollkommen bestanden.

Nachdem durch meine electrochemischen Arbeiten das einfache Princip, nach welchem sich in den Lösungen der Electrolyte sämtliche Veränderungen an den Electroden von einander gesondert und daher bestimmbar erhalten lassen, gefunden und die Ueberzeugung gewonnen ist, dass die Molecüle der gewöhnlichen Lösungsmittel, Wasser, Alkohole von dem Strome nicht wahrnehmbar zerlegt werden, ist auf dem Gebiete der Electrochemie die Lage gerade die umgekehrte geworden, wie zur Zeit, als Faraday das electrolytische Gesetz erkannte. Faraday betrachtete die Electrolyse der Lösungen für einen sehr verwickelten Vorgang und suchte sich daher mit grossem Scharfsinne, um sichere Belege für seinen Satz zu gewinnen, solche wasserfreie geschmolzene Salze aus, bei denen betreffs der Ionen kein Zweifel obwalten konnte. Sobald aber diese geschmolzenen Verbindungen chemisch verwickelt sind, ist es sehr schwierig, mit voller Beweiskraft die Ionen derselben festzustellen. Es lassen sich hier die Schichten an den Electroden nur durch Diaphragmen und daher oft ungenügend getrennt halten; wenn secundäre Vorgänge eintreten, wird die quantitative Analyse des ganzen Inhaltes einer Zelle nöthig, aber die grossen Massen des noch unveränderten Salzes und die unvollkommene Aushebung machen letztere bezüglich des Nachweises der veränderten Theile sehr ungenau. In der wässerigen Lösung bot das doppelt chromsaure Kalium bezüglich der Bestimmung seiner Ionen nicht die mindeste Schwierigkeit:  $K$  sowie  $(2CrO_3 + O)$  konnten leicht von mir als Ionen nachgewiesen werden.<sup>1)</sup> Dagegen scheiterte Buff<sup>2)</sup>, als er fast gleichzeitig für dasselbe Salz

---

1) Pogg. Ann. CVI. p. 371.

2) Liebig's Ann. CX. p. 257.

im geschmolzenen Zustande dieselbe Bestimmung versuchte, vollständig. Die von ihm angegebene directe Zersetzung, wonach der Strom sich zwischen dem Isolator  $\text{CrO}_3$  und dem Leiter  $\text{CrO}_4\text{K}$  theilen sollte, ist ganz unmöglich.

§. 15. Wenn nun auch die positiven Ergebnisse des Verfahrens, nach welchem L. Bleckrode den electrolytischen Charakter der chemischen Verbindungen untersucht hat, nicht maassgebend sind, so verhält es sich anders mit den negativen Resultaten, welche so erlangt wurden. Zeigt nämlich eine Verbindung im flüssigen wasserfreien Zustande kein Leitungsvermögen, so wird, soweit die jetzige Erfahrung reicht, diese nämliche Verbindung von unveränderter Zusammensetzung auch in wässriger Lösung kein Electrolyt sein können, und wenn eine solche Annahme irgendwo gemacht worden ist, so wird sie als unrichtige beseitigt werden müssen.

Das ist aber der Fall bei Verbindungen, welche in der Tabelle 1 sich finden. Sie bestätigt das schon von Gore gefundene Resultat, dass die wasserfreien Gase  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$ , nachdem sie durch Druck tropfbar flüssig geworden sind, als Isolatoren sich verhalten.

Ich gestehe unumwunden, dass ich diese interessante Thatsache nicht erwartet habe, kann aber nicht finden, wie dieselbe meinem Satze „Electrolyte sind Salze“ irgend gefährlich wird. Alle meine Vorgänger auf dem Gebiete der Electrochemie und ich selbst sind hier das Opfer von Vorstellungen geworden, welche ohne genügenden Beweis bis in die letzten Jahre in der Chemie allgemein angenommen waren. Ich selbst bin aber in meinen Schlüssen vorsichtiger gewesen, wie irgend einer meiner Vorgänger.

Es ist nämlich für die wässrigen Lösungen der sogenannten freien Säuren, also der Verbindungen des Wasserstoffes mit den einfachen Salzbildnern ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{Fl}$ ) oder den zusammengesetzten ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_6$  etc.) unmöglich, die Ionen durch die quantitative Analyse festzustellen, da das

Lösungswasser den Wasserstoff als Bestandtheil ebenfalls enthält. Man kann z. B. in der Lösung von Salzsäure, welche, wie bei meinen Bestimmungen, die Anode umgeben hatte, nach der Electrolyse nur die Menge des Chlors und die Gesamtmasse der Flüssigkeit ermitteln; von dem anderen Ion lässt sich nichts in der Lösung quantitativ bestimmen. Wüssten wir nicht aus dem Verhalten der anderen Salze, von welchen beide Ionen neben dem Wasser bestimmbar sind, dass die Molecüle des Lösungswassers vom Strome nicht direct zersetzt werden, die Electrolyse der wässerigen Lösung der Salzsäure und überhaupt aller freien Säuren könnte es uns nicht lehren. Denn angenommen es würde neben Chlor auch Sauerstoff an der Cadmiumanode vom Strome direct abgeschieden, so würde letzterer zwar Cadmiumoxyd bilden, dieses aber mit der umgebenden freien Salzsäure Chlorcadmium und Wasser werden. Das Resultat wäre dasselbe, als wenn blos Chlor abgeschieden und mit dem Cadmium zu  $\text{ClCd}$  verbunden worden. Nur die Erfahrungen, welche wir bei den übrigen Salzen machen, berechtigen daher, wie ich mehrmals in der dritten Mittheilung (p. 338 und 396) hervorgehoben habe, zur Annahme, dass der Strom allein die Ionen der freien Säure zur Fortpflanzung benutzt. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Lösung der Salzsäure  $\text{Cl}$  zu den Bestandtheilen des Anions und  $\text{H}$  zu denjenigen des Kations gehört. Allein die von allen Electrochemikern und Chemikern bis jetzt gemachte Annahme, dass diese beiden Elemente allein die Ionen bei der Electrolyse und allein die Theilbestandtheile beim Austausch gegen andere Salze bilden, darf nach der Beobachtung von Gore und Bleekrode nicht mehr als richtig betrachtet werden.

Alle Salze, bei welchen beide Ionen in der Lösung bestimmbar sind, zeigen sich, wenn sie im wasserfreien Zustande durch Schmelzung ohne Zersetzung flüssig gemacht werden können, ebenfalls als Leiter und werden in derselben Weise vom Strome gespalten.

Die Thatsache, welche F. Kohlrausch<sup>1)</sup> hervorhebt, dass wir bei gewöhnlicher Temperatur keinen flüssigen wasserfreien Electrolyten kennen, ist, nachdem  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$  sich als Isolatoren gezeigt, zwar richtig, allein ich betrachte sie ebenso für zufällig, wie diejenige, dass jetzt kein gasförmiger Electrolyt bekannt ist. Ich kann ihr diejenige Bedeutung nicht zuerkennen, welche Kohlrausch an dieselbe knüpft.

Bei  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{NH}_4$  u. a. finden sich Salze, die weit unter der Glühhitze schmelzen, so  $\text{NO}_6\text{K}$  bei  $338^\circ \text{C}$ ,  $\text{NO}_6\text{Na}$  bei  $313^\circ$ , die Mischung gleicher Aequivalente derselben bei  $226^\circ$ ,  $\text{ClO}_6\text{K}$  bei  $334^\circ$ ,  $\text{ClO}_6\text{Na}$  bei  $250^\circ$ ,  $\text{ClO}_6\text{Ag}$  bei  $230^\circ$ ,  $\text{ClAg}$  bei  $260^\circ$ ,  $\text{NO}_6\text{Ag}$  bei  $198^\circ$ ,  $\text{NO}_6\text{NH}_4$  bei  $150^\circ$  etc. Diese verhältnissmässig geringe Temperaturerhöhung kann nicht die Ursache ihrer Leitungsfähigkeit sein. Diese Salze sind zum Theil bei der Schmelztemperatur noch weit von ihrer Zersetzungstemperatur entfernt, und diese Zersetzung spaltet viele dieser Salze ganz anders wie die Electrolyse. Ausserdem zeigen die festen Electrolyte, wie Gross im Laboratorium von Helmholtz festgestellt und weiter verfolgt, entschiedene, wenn auch geringe electrolytische Leitung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Noch deutlicher erkennt man, dass die Temperaturerhöhung durch eine von Kohlrausch statuirte Dissociation die Leitungsfähigkeit nicht bedingt, wenn man folgende Verhältnisse erwägt. Bestände ein solcher Einfluss, so müsste man erwarten, dass auch unsere isolirenden Verbindungen durch Erhöhung der Temperatur zu Leitern und Electrolyten werden. Dies ist aber nicht der Fall. Wasserfreie  $\text{BO}_3$  erscheint auch bei starker Glühhitze als Isolator. Die Temperaturerhöhung vergrössert allen Electrolyten, soweit die heutige Erfahrung reicht, in hohem Grade das Leitungsvermögen, aber sie ertheilt kein solches, d. h. sie ändert die moleculare Constitution nicht in dieser Weise um. Das vermag allein das räthselhafte

---

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 270.

Wärmephänomen, welches bei der chemischen Verbindung zweier Substanzen stets eintritt. Dadurch sehen wir in zahllosen Fällen die Eigenschaften so abgeändert, dass aus zwei isolirenden Verbindungen ein trefflicher Leiter und Electrolyt hervorgeht. Wie dies erfolgt, vermögen wir freilich nicht zu erklären; das kann überhaupt erst offenbar werden, wenn wir das Wesen des chemischen Processes besser erkannt haben.

Nach den Messungen von Kohlrausch und den Beobachtungen von Gore und Bleekrode ist keine von den sogenannten freien Säuren im wasserfreien flüssigen Zustande in irgend erheblichem Grade Leiter und Electrolyt. Die Ablenkung, welche Bleekrode bei der wasserfreien Blausäure ( $C_2NH$ ) erhielt, beweist noch kein gutes Leitungsvermögen der Substanz. Denn wäre letzteres vorhanden, so hätte das Inductorium den Funken, welchen er in der Blausäure bekam, nicht geben können. Ferner ist, wie schon Faraday fand, Kohlrausch und ich selbst früher bestätigten, die wässrige Lösung der Blausäure nicht viel besser leitend, wie reines Wasser. Da jedoch Gay-Lussac in der wasserfreien Verbindung ebenfalls die Entwicklung von H und Cy beobachtet hat, so scheint sie ein geringes Leitungsvermögen zu besitzen.

Diesem isolirenden Verhalten der Wasserstoffverbindungen im wasserfreien Zustande geht parallel die Schwierigkeit des Austausches gegen andere Salze, welche sie dann zeigen. Die interessanten Versuche von Gore<sup>1)</sup> lehren, dass basische Oxyde und kohlen saure Salze keine Veränderung in Berührung mit der tropfbar flüssigen wasserfreien Salzsäure erleiden. Sie zeigen, dass das Resultat, welches Pelouze schon vor 50 Jahren in dem Aufsätze:<sup>2)</sup> „Ueber den Einfluss des Wassers auf eine grosse Anzahl chemischer Reactionen“ mittheilte, allgemein gültig ist. Der letztgenannte Chemiker fand näm-

1) Phil. Mag. (4) XXIX. p. 541.

2) Ann. de chim. et de phys. Ser. II. T. 50. p. 314 u. 434 und Pogg. Ann. XXVI. p. 343.

lich, dass die freien Säuren in absolutem Alkohol gelöst, sich ganz anders wie im Wasser verhalten, nämlich des Austausches mit den meisten Salzen unfähig sind und insbesondere die kohlen-sauren Salze nicht mehr zersetzen.

Diese Eigenthümlichkeit des Wasserstoffes wird gewiss von Einfluss auf den Charakter der organischen Verbindungen sein, welche sämmtlich mit Ausnahme der salzartigen, keine Electrolyte sind. Wurtz zeichnet denselben sehr schön in den Worten: <sup>1)</sup>

„En effet, n'est-il pas démontré aujourd'hui que l'on ne retrouve pas dans les combinaisons organiques, pas même dans celles, dans lesquelles on a introduit des éléments doués d'affinités puissantes, comme le chlore ou le brome, cette constitution binaire, cet antagonisme entre les éléments, que l'on trouve dans les combinaisons salines de la chimie minérale. Ce qui caractérise les composés binaires et particulièrement les sels, c'est une certaine mobilité, une facilité de transposition des deux éléments ou des deux groupes, qui se sont unis. On ne retrouve plus ces traits caractéristiques dans les molécules organiques, bien entendu, en faisant abstraction des sels.“

Wir wissen nun ferner, dass jene isolirenden Wasserstoffverbindungen, nachdem sie sich mit ebenfalls isolirenden Verbindungen unter Wärmeentwicklung vereinigt haben, vortreffliche Electrolyte bilden. Haben sie sich z. B. mit Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und den zahlreichen von Wurtz und Hofmann und anderen dargestellten analogen Substanzen zu den Ammoniumverbindungen vereinigt, so liegen Salze vor, welche mit den Kaliumsalzen im Verhalten die grösste Aehnlichkeit besitzen. Die Electrolyse ihrer wässerigen Lösung lehrt, wie der mit  $\text{NH}_3$  gepaarte Wasserstoff ( $\text{H} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4$ ), das Ammonium, nun das Kation, und Cl, Br, J oder  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_6$  u. s. w. das Anion abgeben. Jetzt vermag also der Strom, nachdem das Cl etc. nach den herrschenden irrigen Affinitäts-

1) Ann. d. chim. et phys. (3) XXX. p. 344.

begriffen noch stärker angezogen ist, mit aller Leichtigkeit die Trennung zu bewirken. Dasselbe ist der Fall, wenn jene Wasserstoffverbindungen sich mit den zahllosen, in der Zusammensetzung so verwickelten organischen Basen zu Salzen verbunden haben.

Jul. Thomsen<sup>1)</sup> und in neuester Zeit Berthelot<sup>2)</sup> sind bei ihren Messungen der grossen Wärme, welche beim Zusammenkommen von  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$  und Wasser frei werden, zu dem Schlusse gelangt, dass die gewöhnliche Annahme, hier lägen blosse Lösungen vor, unrichtig ist. Es müssen bestimmte Verbindungen mit Wasser, die in dem übrigen Wasser gelöst sind, statuirt werden. Thomsen betrachtet als solche für die wässerige Salzsäure  $\text{ClH} + 2(\text{HO})$ , Berthelot dagegen  $\text{ClH} + 4(\text{HO})$ . Die Gründe für diese verschiedenen Annahmen werden in den citirten Aufsätzen entwickelt.

Ich glaube nun infolge der besprochenen thatsächlichen Verhältnisse, dass das an sich fast isolirende Wasser zu der Constitution der bestleitenden Electrolyte, welche wir bei gewöhnlicher Temperatur haben, gehört.

Es liegt die schöne Aufgabe vor, die Constitution dieser gelösten Electrolyte, welche sich aus den chemischen Verhältnissen nicht mit Sicherheit erschliessen lässt, durch die quantitative Bestimmung ihrer Ionen festzustellen. Natürlich kann dieses nicht bei Benutzung der wässerigen Lösung erzielt werden. Allein wenn für diese Verbindungen von  $\text{ClH}$  etc. mit Wasser ein anderes indifferentes Lösungsmittel sich finden lässt, so wird die Aufgabe vielleicht lösbar sein. Nach Abschluss meiner Untersuchung über die Electricitätsleitung der Gase gedenke ich einige Ideen, die mir entgegentraten, dem Versuche zu unterwerfen.

Der Argwohn, dass  $\text{ClH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}$  etc. nicht in Wirklichkeit die Electrolyte in der wässerigen Lösung der freien Säuren bilden, hat sich mir schon früher aufge-

1) Pogg. Ann. Jubelbd. p. 135.

2) C. R. LXXXVI. p. 279.

drängt, als die Ueberführungszahlen, die sich bei Zugrundelegung dieser Hypothese ergaben, so veränderlich mit der Concentration sich zeigten, und zwar in einer Weise veränderlich, wie bei den anderen Salzen nicht vorkommt. Die Ueberführungszahl des Anions ( $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ) erscheint um so grösser, je grösser die Concentration; sie nähert sich mit Zunahme des Wassers einem Minimumwerthe und wächst, nachdem derselbe erreicht ist, wieder bei grösserer Verdünnung. Diese Verhältnisse schreckten mich damals ab, diesen Bestimmungen grössere Ausdehnung zu geben, und bestimmten mich, sie nur so weit zu verfolgen, als unumgänglich nothwendig war, um eine Uebersicht zu erhalten, und eine Behauptung, welche ich gegen die Annahme von Magnus bezüglich des electrischen Verhaltens von  $\text{SnCl}_2$  gerichtet hatte, beweisen zu können.

Ich habe die Ueberführung in den wässerigen Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure aus den von mir mitgetheilten Bestimmungen umgerechnet, indem ich andere Hypothesen über die Constitution der Ionen zu Grunde legte. Da jedoch auf diesem Wege kein sicheres Resultat über letztere gewonnen wird, so unterlasse ich zunächst die Mittheilung.

Wenn Wasserstoffverbindungen, welche als freie Säuren in der Chemie gelten, ohne Wärmeentwicklung oder nur mit ganz geringer in Wasser sich lösen, so zeigen die Lösungen kein erheblich grösseres Leitungsvermögen, wie reines Wasser. Das ist z. B. bei der Blausäure, wie schon bemerkt, der Fall, die, wie Bussy und Buignet<sup>1)</sup> fanden, sich unter Temperaturerniedrigung und Verdichtung mit dem Wasser mischt. Es ist ferner bei vielen Säuren der organischen Chemie der Fall.

Ausser der besprochenen Erklärung könnte man noch auf eine andere verfallen. Die Umwandlungen der Isomerieen, welche so ausserordentliche Unterschiede in den Eigenschaften derselben Materie bewirken, werden von demselben Wärmephänomen, wie der chemische Process

---

1) Ann. d. chim. et phys. (4). III. p. 231.

begleitet. Es wäre daher auch denkbar, dass diejenigen Wasserstoffverbindungen, welche bei der Auflösung in Wasser die besten Electrolyte bilden, in eine isomerische Modification übergangen und ihre Zusammensetzung unverändert behielten. Da jedoch hierfür noch kein Beispiel vorliegt, so halte ich diese Hypothese nicht für wahrscheinlich.

Ich darf meine Rechtfertigung mit der Versicherung schliessen, dass die Ueberzeugung, welche ich bezüglich der chemischen Natur der Electrolyte aus meinen früheren Studien gewonnen hatte, durch die Versuche von Bleekrode nur befestigt worden ist. Wer den Satz „Electrolyte sind Salze“ nicht festhält, dem muss die Electrochemie wieder das Chaos werden, das ich in der Einleitung zu schildern versuchte. Es ist hohe Zeit, dass aus den Lehrbüchern der Physik und der Chemie die Irrthümer, welche die Autorität von Berzelius hinein gebracht hat, verschwinden, und dass die sogenannte elektrische Spannungsreihe, in welche die von jenen falschen Ideen geleitete Phantasie des schwedischen Forschers die elementaren Stoffe ordnen wollte, und welcher die thatsächlichen Verhältnisse so sehr widersprechen, nicht mehr abgedruckt wird. Die Chemie der Zukunft kehrt niemals zur electrochemischen Theorie von Berzelius oder einer ähnlichen zurück. Dagegen wird sie den Thatsachen der Electrolyse und ihren unerbittlichen Consequenzen Rechnung tragen müssen.

Münster, den 5. April 1878.

---