

Quantitative Analyse
durch
Elektrolyse
von
Alexander Classen

Vierte Auflage



Quantitative Analyse
durch
Elektrolyse.

Von

Dr. Alexander Classen,

Geheimer Regierungsrath,
Professor für Elektrochemie und anorganische Chemie an der Königl.
Technischen Hochschule, Aachen.

~~~~~  
**Vierte umgearbeitete Auflage.**  
~~~~~

Unter Mitwirkung von **Dr. Walther Löb**, Privatdocent der Elektrochemie an der
Königl. Technischen Hochschule, Aachen.

Mit 74 Textabbildungen und 6 Tafeln.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1897.

Additional material to this book can be downloaded from <http://extras.springer.com>.

ISBN 978-3-662-38655-2

ISBN 978-3-662-39516-5 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-39516-5

Softcover reprint of the hardcover 4th edition 1897

Vorwort zur vierten Auflage.

Die vorliegende unter Mitwirkung des Herrn Dr. Löb bearbeitete Auflage unterscheidet sich von den früheren Auflagen dadurch, dass die Einleitung durch einen theoretischen Theil erweitert wurde. Dies war umsomehr geboten, als die Arbeiten der letzten Jahre vornehmlich auf Klarstellung der Vorgänge in den Lösungen und Feststellung der elektrischen Grössen für die quantitative Elektrolyse gerichtet waren. Es hat sich die Nothwendigkeit bestimmter Angaben über Elektrodenspannung, Stromintensität und Zersetzungsspannung ergeben. Der Verfasser hat, unter Mitwirkung seiner Assistenten, nicht nur für seine Bestimmungs- und Trennungsmethoden, sondern auch für eine Anzahl anderer Methoden diese elektrischen Grössen experimentell bestimmt und im Texte aufgenommen. Weitere Methoden anderer Autoren, welchen Angaben über die zu beobachtenden elektrischen Grössen fehlen, sind mit Rücksicht darauf, dass dieselben entweder unsicher oder garnicht durchführbar sind, nicht aufgenommen worden; dieselben wurden indess im Litteraturnachweis erwähnt.

Eine weitere Bereicherung des Buches bildet die Beschreibung der verschiedenen Messinstrumente, Strom-

quellen und Hilfsapparate, sowie die Erläuterung von einfachen und vollständigen Einrichtungen zur Vor-
nahme elektrolytischer Versuche, unter Beifügung einer grossen Anzahl neuer Abbildungen im Texte und in
angehängten Tafeln.

Der Verleger hat weder Mühe noch Kosten ges-
chenkt, diese neuen Illustrationen so sorgfältig wie nur
möglich ausführen zu lassen; ich fühle mich veranlasst,
demselben an dieser Stelle meine volle Anerkennung
auszusprechen.

Aachen, 18. Januar 1897.

A. Classen.

Inhalt.

Erste Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

	Seite
Einleitung	1
Ionentheorie	6
Faraday'sches Gesetz	9
Ohm'sches Gesetz	11
Bedeutung der Spannung	13
Bedeutung der Strom-Intensität	16
Bedeutung des Widerstandes	18
Theorie der elektrolytischen Fällung	19
Bestimmung der Stromgrößen	21
1. Messung der Strom-Intensität.	21
Knallgasvoltameter	21
Gewichtsvoltameter	23
Tangentenbusssole	24
Sinusbusssole	25
Galvanometer	26
Federgalvanometer	29
Ampèremeter	29
2. Bestimmung der Spannung	30
Voltmeter	30
Torsionsgalvanometer	31
Lippmann'sches Kapillarelektrometer	33
Quadrantenelektrometer	35
Die Stromquellen	37
Galvanische Primärelemente	37
Element von Leclanché.	37
Element von Meidinger.	39
Element von Daniell	40
Element von Grove	41
Element von Bunsen	42
Cupronelement	43
Galvanische Sekundärelemente (Akkumulatoren)	44

	Seite
Allgemeine Regeln über die Behandlung der Akkumulatoren	71
Physikalische Stromerzeugung	74
Elektromagnetische Maschinen	74
Thermoelektrische Säulen	78
Die Stromregulirung	86
Ausführung der Analyse	95
Geschichtliches	112
Einrichtungen zur Elektrolyse	118
Anordnung bei kleineren Versuchen	119
Ehemalige Einrichtung des elektrochemischen Institutes zu Aachen	122
Jetzige Einrichtung des elektrochemischen Institutes der Technischen Hochschule	135

Zweite Abtheilung.

Specieller Theil.**Quantitative Bestimmung der Metalle.**

Eisen	148
Kobalt	152
Nickel	154
Zink	156
Mangan	160
Aluminium, Chrom, Uran, Beryllium	164
Kupfer	165
Wismuth	174
Kadmium	174
Blei	178
Thallium	182
Silber	184
Quecksilber	186
Gold	189
Antimon	190
Platin	193
Palladium	194
Zinn	195
Arsen	200
Kalium. Ammoniak. (Stickstoff)	201
Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten	201
Bestimmung der Halogene	203

Trennung der Metalle.		Seite
Eisen		204—217
Eisen — Kobalt		204
Eisen — Nickel		205
Eisen — Zink		206
Eisen — Mangan		207
Eisen — Aluminium		210
Eisen — Uran		211
Eisen — Chrom		212
Eisen — Aluminium — Chrom		213
Eisen — Chrom — Uran		213
Eisen — Beryllium		214
Eisen — Beryllium — Aluminium		214
Eisen — Kupfer		215
Eisen — Blei		217
Kobalt		217—218
Kobalt — Zink		217
Kobalt — Aluminium		217
Kobalt — Uran		217
Kobalt — Chrom		217
Kobalt — Uran — Chrom		217
Kobalt — Kupfer		217
Kobalt — Wismuth		218
Kobalt — Blei		218
Kobalt — Quecksilber		218
Nickel		219—220
Nickel — Mangan		219
Nickel — Aluminium		219
Nickel — Uran		219
Nickel — Chrom		219
Nickel — Kupfer		219
Nickel — Blei		220
Nickel — Quecksilber		220
Zink		220—223
Zink — Mangan		220
Zink — Aluminium		220
Zink — Kupfer		220
Zink — Kadmium		221
Zink — Blei		222
Zink — Silber		222
Zink — Quecksilber		223

	Seite
Mangan	223—224
Mangan — Kupfer	223
Mangan — Kadmiun	224
Kupfer	225—230
Kupfer — Kadmiun	225
Kupfer — Blei	225
Kupfer — Silber	228
Kupfer — Quecksilber	229
Kupfer — Arsen	229
Kadmiun	230
Kadmiun — Blei	230
Kadmiun — Quecksilber	230
Blei	231—232
Blei — Silber	231
Blei — Quecksilber	231
Blei — Antimon	231
Silber	232
Silber — Antimon	232
Silber — Arsen	232
Quecksilber	232—233
Quecksilber — Antimon	232
Quecksilber — Arsen	233
Antimon	233—240
Antimon — Zinn	233
Antimon — Arsen	236
Antimon — Zinn — Arsen	237
Zinn und Phosphorsäure	240
Platin — Iridium	241
Trennung des Goldes von andern Metallen	241
Kalium und Natrium	241
Natrium und Ammoniak	242
Tabellen zur Berechnung der Analysen	243
Die Reagentien	247—249
Kaliumoxalat	247
Ammoniumoxalat	247
Oxalsäure	248
Ammoniumsulfat	248
Schwefelnatrium	248
Alkohol	249

Erste Abtheilung.

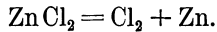
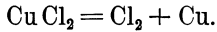
Allgemeiner Theil.

Einleitung.

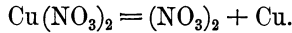
Schaltet man in den Schliessungsbogen eines galvanischen Stromes mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ein, so wird dasselbe in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt; in ähnlicher Weise verhält sich eine ganze Anzahl von zusammengesetzten Substanzen. Man bezeichnet den Vorgang der galvanischen Zersetzung mit dem Namen Elektrolyse und die durch den Strom zersetzbaren Körper als Elektrolyte. Durch die galvanische Zersetzung wird der Elektrolyt in zwei Gruppen gespalten, die auf der positiven Elektrode, Anode (mit dem + Pol des Stromerregers verbunden), sich ausscheidende, den elektro-negativen Bestandtheil bildende nennt man das Anion, die auf der negativen Elektrode, Kathode (mit dem — Pol des Stromerregers verbunden), sich ausscheidende, den elektro-positiven Bestandtheil bildende nennt man das Kation.

An der positiven Elektrode scheiden sich also die Metalloide bezw. elektronegativen Säuregruppen aus, während an der negativen Elektrode die Metalle ausgeschieden werden.

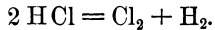
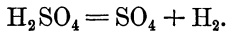
Leitet man z. B. durch die Lösung eines Haloidsalzes einen galvanischen Strom, so scheidet sich das Halogen an der Anode, das Metall an der Kathode aus:



Die Sauerstoffsalze verhalten sich ähnlich:



Ebenso werden auch mehrere Säuren zerlegt*):



Die durch Elektrolyse zersetzten Körper erleiden indes in den meisten Fällen chemische Einwirkungen oder Einwirkungen der Elektroden; es vollziehen sich in der Zelle verschiedene sekundäre Reaktionen.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kupfersulfat zwischen Platinelektroden besteht der sekundäre Process darin, dass die ausgeschiedene Säuregruppe SO_4 , welche für sich nicht existiren kann, mit Wasser sich umsetzt:

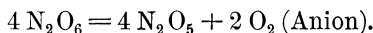


Man beobachtet also am positiven Pol Auftreten von Sauerstoffgas, welches zum Theil erst durch diese sekundäre Reaktion gebildet wird. Primär spaltet das Wasser selbst bei der Elektrolyse wässriger Lösungen Sauerstoff ab. Bei der Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure zersetzt das an der Anode freiwerdende Chlor sich mit Wasser unter Bildung von unterchloriger Säure, Chlorsäure, Unterchlorsäure u. s. w. Aehnliche sekundäre Erscheinungen beobachtet man auch bei der Elektrolyse von Chloriden. Unterwirft man z. B. eine Lösung von Chlorammonium der Elektrolyse, so wirkt u. A. das freiwerdende Chlor auf noch unzersetztes Salz, unter Bildung von Stickstoff bezw. Chlornstickstoff ein. Haloidsalze der alkalischen Erden verhalten sich ähnlich.

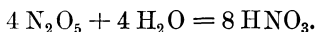
*) Einzelne Säuren sind durch den Strom nicht zersetzbar, z. B. Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure u. a. m.

Salpetersäure liefert bei der Elektrolyse in erster Linie
 $8 \text{HNO}_3 = 4 \text{H}_2$ (Kation) + 8NO_3 (Anion).

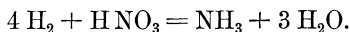
Letzteres zerfällt dann weiter



Der Sauerstoff entweicht, während das Anhydrid mit Wasser die Salpetersäure zurückbildet:



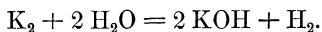
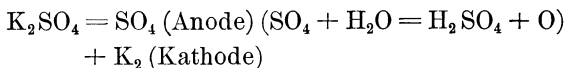
Der als Kation auftretende Wasserstoff entweicht hingegen nicht, sondern wirkt seinerseits reducierend auf die vorhandene Salpetersäure:



Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder eines Sulfats ist diese Umsetzung eine vollständige, es bildet sich als Endprodukt Ammoniumsulfat.

Die Zersetzung von Salpetersäure hat für die chemische Analyse praktische Bedeutung. Es wird nämlich aus einer mit Salpetersäure versetzten Lösung, welche Kupfer und Zink enthält, nur das erstere Metall reducirt, so dass dieses Verhalten zur Trennung beider Metalle benutzt werden kann. Lässt man nun den Strom noch längere Zeit nach der Reduktion des Kupfers einwirken, so wird nach und nach alle Salpetersäure in Ammoniak übergeführt und dementsprechend auch Zink aus der Lösung ausgeschieden.

Elektrolysiert man Salze mit Metallen, welche Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, wie die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden, so treten auch an der negativen Elektrode sekundäre Reaktionen auf:



Die Zersetzungsprodukte sind demnach Schwefelsäure und Sauerstoff einerseits, Kaliumhydroxyd und Wasserstoff andererseits.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass ein Theil des gebildeten Wasserstoffs und Sauerstoffs seine Entstehung der primären Elektrolyse des Wassers selbst verdankt.

Die an der negativen Elektrode ausgeschiedenen Metalle können durch Einwirkung auf die Lösung auch sekundäre Produkte erzeugen. So setzt sich z. B. bei der Elektrolyse von Kupferchlorid das ausgeschiedene Kupfer mit demselben zu Kupferchlorür um; Kupferacetat liefert an der Kathode ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd (oder Oxydul).

Die bei der Elektrolyse organischer Verbindungen an einer Elektrode freiwerdenden Gruppen können analog wie die anorganischen zersetzt werden und verschiedene Produkte liefern.

Die Elektrolyse von Kaliumacetat müsste als Endprodukte Kalium (Kaliumhydroxyd) und Essigsäure liefern. Statt dessen spaltet sich die Essigsäure entweder in Kohlensäure und Aethan, oder es wird noch durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Aethan Aethylen gebildet.

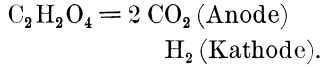
Baldriansaures Kalium liefert neben Baldriansäure Kohlensäure und Dibutyl; letzteres wird durch fortgesetzte Elektrolyse zu Isobutylen und Wasser oxydirt.

Bernsteinsaures Natrium liefert u. A. Aethylen und Kohlensäure; milchsaures Kalium zerfällt in Kohlensäure und Acetaldehyd.

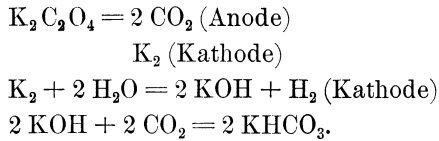
Für die Zwecke der quantitativen chemischen Analyse eignen sich, wie aus Vorstehendem hervorgeht, überhaupt nur solche Lösungen, welche ganz glatt ohne Bildung störender Zwischenprodukte durch den Strom zersetzt werden. Der Natur der Sache nach sind Lösungen, welche eine freie Mineralsäure enthalten, des grossen Leitvermögens wegen zur Elektrolyse sehr geeignet.

Von allen anderen Verbindungen dürften die oxalsauren Doppelsalze die geeignetsten für die quantita-

tive Analyse sein*). Die Oxalsäure zerfällt durch den Strom:



Unterwirft man oxalsaures Kalium der Elektrolyse, so sind die hauptsächlichsten Zersetzungsprodukte:



Bei Anwendung von Ammoniumoxalat enthält die zersetzte Lösung Ammoniumhydrokarbonat; letzteres zerfällt partiell wiederum in Ammoniak und Kohlensäure.

Bei der Elektrolyse von oxalsauren Doppelverbindungen, so beispielsweise des Zinkammoniumoxalats, tritt Zersetzung in der Art ein, dass das Zinkoxalat in Zink und Kohlensäure, das Ammoniumoxalat in Ammonium und Kohlensäure zerfällt. Die am positiven Pole auftretende Kohlensäure vereinigt sich mit dem Ammonium zu Hydrokarbonat, wie oben erläutert.

Bei der Zersetzung oxalsaurer Verbindungen treten keine störenden sekundären Prozesse auf. Sämmtliche oxalsaurer Verbindungen werden durch den Strom mehr oder weniger leicht zersetzt, und die reducirten Metalle werden durch die sich bildenden Zersetzungsprodukte nicht angegriffen, selbst dann nicht, wenn während der Zersetzung der Strom schwächer wird. Nach beendeter Reduktion kann man ohne Weiteres die zersetzte Flüssigkeit abgessen und das Gewicht des ausgeschiedenen Metalls bestimmen. (Siehe weiter unten.)

*) Siehe Classen: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft Band XIV 1622, XIV 2771, XVII 2467, XVIII 1104, XVIII 1687, XIX 323, XX 504, XXI 2900.

Die IONENTHEORIE.

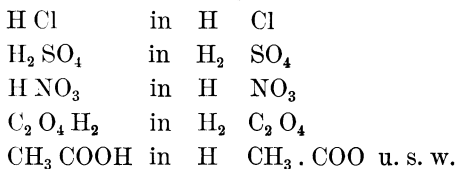
Bevor die speciellere Beschreibung der Hilfsmittel und Methoden der quantitativen Elektrolyse erfolgt, ist es nothwendig, sich über die Vorgänge in den Lösungen während ihrer Zersetzung und die hierbei in Betracht kommenden Grössen Klarheit zu verschaffen. Ein anschauliches Bild derselben giebt uns die von dem schwedischen Forscher Arrhenius, im Anschluss an die Untersuchungen von van't Hoff, aufgestellte IONENTHEORIE. Nach derselben findet in den wässrigen Lösungen ein theilweiser Zerfall der gelösten Verbindungen in die sie bildenden Bestandtheile statt, eine DISSOCIATION, welche man im Gegensatz zu der bekannten als elektrolytische DISSOCIATION bezeichnet. Hat man z. B. eine Lösung von Chlornatrium, so machen viele Erscheinungen, wie die des osmotischen Druckes, der Gefrierpunktserniedrigung u. a., die Annahme nothwendig, dass ausser den unzersetzten NaCl-Theilen sowohl Na- wie Cl-Theilchen getrennt sich in Lösung befinden. Diese letzteren sind nun vollständig verschieden von den Atomen Na und Cl, wie es denn unmöglich ist, sich z. B. ein Na-Atom, welches unter Feuererscheinung mit Wasser reagirt, im freien Zustande in der wässrigen Lösung vorzustellen. Der Unterschied dieser elektrolytischen Dissociationsprodukte von den Atomen besteht in einem verschiedenen Energiegehalt, welcher natürlich auch wesentlich andere Eigenschaften bedingt. Während das Atom in seinen Elementen an und für sich als unelektrisch (ebenso viel positive wie negative Elektrizität enthaltend) betrachtet werden muss, ist man gezwungen, den elektrolytischen Dissociationsprodukten eine bestimmte elektrische Ladung zuzuschreiben. Man nennt diese elektrisch geladenen Theilchen nach einem von Faraday gegebenen Namen Ionen (*ἰόντες*: die wandernden).

Die vorhin erwähnten Erscheinungen des osmotischen

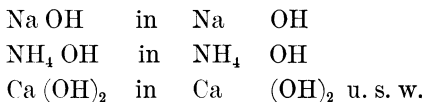
Druckes und der Gefrierpunktserniedrigung haben nun die Nothwendigkeit der elektrolytischen Dissociation und mithin der Ionen nur für bestimmte chemische Körperklassen nahegelegt und zwar für Säuren, Basen und Salze, nicht aber für die indifferenten organischen Stoffe. Als sich nun gezeigt hat, dass gerade die ersteren Verbindungen und zwar nur diese und keine anderen in wässriger Lösung den Strom leiten, brachte man die Existenz der Ionen mit der Zersetzbarkeit durch den elektrischen Strom in kausalen Zusammenhang. Man nannte die Stoffe, welche in Lösungen elektrolytisch dissociirt sind, mithin den elektrischen Strom leiten: Elektrolyte, die, welche nicht in Ionen dissociirt werden und dem Strome keinen Durchgang gestatten: Nichtelektrolyte. Elektrolyte sind also Säuren, Basen und Salze, Nichtelektrolyte alle anderen Stoffe, wie Chloroform, Aether, Benzol, Zucker etc.

Bezüglich der Ionenbildung zeigen alle Säuren ein gemeinsames Merkmal, die Wasserstoffionen, ebenso alle Basen, in den Hydroxylionen.

Eine Säure ist demnach in folgender Weise dissociirt:



Durch die elektrolytische Dissociation der Säuren werden also alle die Wasserstoffatome in den Ionenzustand gebracht, welche bei der Neutralisation mit Basen durch Metall ersetzbar sind; ebenso geht der übrig bleibende „Säurerest“ in den Ionenzustand über. Analog ist die Dissociation der Basen:



Alle diejenigen Hydroxylgruppen treten in den Ionenzustand, welche bei der Neutralisation mit Säuren durch den Säurerest ersetzbar sind, gleichzeitig die „Basenreste“, die Metalle.

Salze sind demnach in Metall- und Säurerest-Ionen dissociirt.

Ein Theil der Ionen wandert bei dem Durchgang des elektrischen Stromes zur positiven, ein Theil zur negativen Elektrode. Da die Ionen eine elektrische Ladung besitzen, so müssen nach dem elektrostatischen Grundgesetz die von der positiv geladenen Elektrode angezogenen Ionen negativ elektrisch sein (die Anionen), die von der negativen Elektrode angezogenen positiv elektrisch (die Kationen).

Elektropositiv sind Wasserstoff und alle Metalle, elektronegativ die Halogene und Säurereste, erstere sind Kationen, letztere Anionen. Daher scheidet bei der Elektrolyse eines Metallsalzes das Metall sich an der negativen, der Säurerest sich an der positiven Elektrode ab.

Es hat sich nun gezeigt, dass die elektrolytische Dissociation mit der Verdünnung wächst und ihr proportional auch die elektrische Leitfähigkeit der Ionen. Da zog Arrhenius den Schluss, dass nur die Ionen die Leitung des Stromes besorgen, dass der nicht dissociirte Antheil sich bei der Elektrolyse überhaupt nicht betheilige. Dieser Schluss hat sich als richtig erwiesen, und durch ihn erhält die elektrolytische Zersetzung ein ganz anderes Bild. Die primär an den Elektroden ausgeschiedenen Produkte sind nicht durch den Strom zersetzt, sondern waren bereits im Ionenzustande als Kationen und Anionen getrennt in der Lösung. Da sich an den Elektroden die Stoffe im atomistischen unelektrischen Zustande abscheiden, die Ionen aber eine elektrische Ladung besitzen, so muss an den Elektroden eine Entladung der Ionen stattfinden. Das ist auch thatsächlich der Fall. Die negativ geladene Elektrode zieht das positiv

geladene Kation an, bei ihrer Berührung findet aus aliquoten Theilen positiver und negativer Elektrizität ein Ausgleich, ein Verschwinden von Elektrizität statt und die Ausscheidung im atomistischen Zustand ist ermöglicht. Die Arbeit des elektrischen Stromes besteht also in der Anziehung und Entladung der Ionen, nicht aber in der Zersetzung der gelösten Produkte.

Was von dem Kation gesagt ist, gilt auch natürlich in gleicher Weise vom Anion.

Die elektrolytische Dissociation ist für jeden Stoff bei bestimmter Koncentration eine ganz bestimmte. Da könnte man den Einwand machen, dass in einer Kupfersulfatlösung z. B., in welcher $\frac{1}{3}$ in Cu- und SO_4 -Ionen gespalten, $\frac{2}{3}$ aber als unzersetztes Salz vorhanden ist, nachdem der dritte Theil des Kupfers ausgeschieden ist, die Elektrolyse zum Stillstand kommen müsste, da keine Kupferionen mehr vorhanden seien. Das Experiment zeigt, dass alles Kupfer durch den Strom zur Ausscheidung gebracht wird. Diese Erscheinung erklärt sich durch das Massenwirkungsgesetz. Nach demselben bleibt bei bestimmter Koncentration das Produkt der Ionenkoncentrationen konstant, d. h. sind Kupferionen durch metallische Abscheidung aus der Lösung verschwunden, so dissociirt sich das vorhandene unzersetzte Salz und liefert neue Kupferionen; diese Neubildung dauert so lange, bis alles Kupfersulfat in Ionen gespalten und alle Kupferionen durch atomistische Fällung verschwunden sind. Wie das Kupfersulfat verhalten sich in dieser Beziehung alle Säuren, Basen und Salze und zwar in gleicher Weise die Kationen wie die Anionen.

Das Faraday'sche Gesetz.

Das nach seinem Entdecker genannte Gesetz, welches allen elektrolytischen Erscheinungen zu Grunde liegt, sagt zweierlei aus:

1. Die während gleicher Zeiträume an den Elektroden abgeschiedenen Mengen der Ionen sind der Stromintensität direkt proportional.

2. Gleiche Elektrizitätsmengen scheiden die Ionen im Verhältnisse ihrer chemischen Aequivalentgewichte ab.

Die erste Gesetzmässigkeit lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man z. B. eine Kupfersulfatlösung 10 Minuten lang mit einem Strom von bestimmter Stärke elektrolysiert, das ausgeschiedene Kupfer bestimmt und nun in einer zweiten Operation wieder während 10 Minuten einen doppelt so starken Strom durch die Lösung sendet. Das Gewicht des abgeschiedenen Kupfers ist nun doppelt so gross, wie das bei dem ersten Versuch niedergeschlagene.

Das zweite, kurz das Faraday'sche benannte Gesetz wird in der Weise experimentell bestätigt, dass man durch eine Reihe von Metallsalzlösungen gleichzeitig den gleichen Strom hindurchschickt und die ausgeschiedenen Metallmengen wägt. Man findet dann, dass die Gewichte im Verhältnisse der chemischen Aequivalentgewichte stehen. Silbernitrat-, Kupferchlorid- und Eisenchloridlösung, durch denselben Strom zersetzt, geben demnach Metallniederschläge, deren Gewichte sich wie

$$108 : 63/2 : 55,9/3$$

verhalten. Das Verhältnis ist bei Anwendung von Silbernitrat-, Kupferchlorür- und Eisenchlorürlösung natürlich

$$108 : 63 : 55,9/2,$$

so dass stets das von der Werthigkeit des Metalls in der angewandten Verbindung gekennzeichnete Aequivalentgewicht zur Geltung kommt. Was der bequemeren experimentellen Ausführung halber für Metalle, für die Kationen, ausgeführt ist, gilt in gleicher Weise für die Anionen.

Das Faraday'sche Gesetz, im Lichte der Ionentheorie betrachtet, giebt eine Reihe neuer Folgerungen. Es sagt aus, dass durch gleiche Ströme stets gleiche Mengen ein-

werthiger, die Hälfte zweiwerthiger, ein Drittel dreiwerthiger Ionen zur Abscheidung gebracht wird. Nun besteht diese Abscheidung in einer Entladung der elektrisch geladenen Ionen. Daraus folgt also, dass gleiche Mengen einwerthiger Ionen Träger gleicher elektrischer Ladungen sind, dass dieselbe Menge zweiwerthiger Ionen die doppelte, dieselbe Menge dreiwerthiger Ionen die dreifache Ladung besitzt. Mithin tragen alle einwerthigen Ionen unabhängig von ihrer chemischen Natur gleich grosse Elektrizitätsmengen, alle zweiwerthigen die doppelte Menge u. s. w. Die Grösse dieser Ladung ist beträchtlich. Der Versuch hat nämlich erwiesen, dass durch Einwirkung von 96500 Coulomb auf einen Elektrolyten, die Ionen, unabhängig von ihrer chemischen Beschaffenheit, stets die durch ihre Valenz ausgedrückte Anzahl Gramme in den atomistischen Zustand übertreten lassen, dass, wie man es ausdrückt, durch 96500 Coulomb stets ein Grammäquivalent Ionen entladen, oder besser an den Elektroden neutralisirt wird. Zu dieser Neutralisation müssen die Ionen die gleich grosse, aber entgegengesetzte Elektrizitätsmenge tragen, wie die durch die Stromquelle den Elektroden zugeführte, d. h. ein Grammäquivalent Ionen ist Träger von 96500 Coulomb. Diese von Helmholtz gegebene Anschauung gipfelt in dem Satze, dass jeder Valenzwerth eines elementaren oder zusammengesetzten Ions mit der nämlichen Menge positiver oder negativer Elektrizität geladen ist, welche gleichsam wie ein elektrisches Atom sich nicht weiter theilen lässt.

Das Ohm'sche Gesetz.

Wie der gesammten Elektrizitätsleitung in Metallen, so liegt auch den Erscheinungen bei der Elektrolyse das Ohm'sche Gesetz zu Grunde

$$I = \frac{E}{W}, \quad E = I \cdot W.$$