p-Nitrotoluol in einem Gemisch aus 80 g Eisessig, 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 7 g Wasser als Anodenflüssigkeit; der ganze Apparat wird im Wasserbade auf 100° erwärmt. Die Stromdichte an der Anode darf höchstens 1·5 Ampère auf 1 qdm betragen. Doch ist auch unter diesen Umständen die Ausnutzung des Sauerstoffs nur unvollkommen, und man muß mindestens die dreifache Menge Strom zuführen, als der Theorie entspricht.

Die dunkelbraune Anodenflüssigkeit wird mit Dampf destilliert; es geht außer Essigsäure das noch unveränderte p-Nitrotoluol über, sowie etwas p-Nitrobenzylalkohol, dessen Gewinnung sich aber nicht lohnt. Der Kolbeninhalt wird heiß durch ein doppeltes nasses Filter filtriert, das zurückbleibende Harz noch zweimal mit Wasser ausgekocht und diese Lösungen dem ursprünglichen Filtrate beigefügt; beim Erkalten krystallisiert roher p-Nitrobenzylalkohol in langen, gelbbraunen Nadeln aus. Der Mutterlauge wird durch Ausschütteln mit Äther außer p-Nitrobenzylalkohol und etwas p-Nitrobenzylessigester eine geringe Menge einer schwerer löslichen Substanz entzogen, wohl der Äther des p-Nitrobenzylalkoholes. Beim Auskochen des durch Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstandes mit wenig Alkohol löst sich nur der p-Nitrobenzylalkohol und sein Essigester. Im Mittel erhält man 40 % der auf Nitrotoluol berechneten Ausbeute an p-Nitrobenzylalkohol. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt am besten durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Elektrolytischer Vorgang: Der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff oxydiert p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzylalkohol nach der folgenden Gleichung:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + O = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Zweites Kapitel.

Die Wanderung der Ionen.

§ 1. Theoretische Einleitung.

Wenn man eine Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden mit schwachen Strömen elektrolysiert, so tritt zwar keine Gasentwickelung, wohl aber eine elektromotorische Gegenkraft, eine

Polarisation auf, welche von Konzentrationsänderungen an Kathode und Anode herrühren. Die Ursache der letzteren sind die ungleichen Geschwindigkeiten, mit welchen Kationen und Anionen die Elektrizität durch die Flüssigkeit transportieren; die Wanderungsgeschwindigkeit der Cu-Ionen stimmt nicht mit derjenigen der SO_4-Ionen überein. Es hat sich ergeben, daß jedes Kation und jedes Anion eine ganz bestimmte, ihm eigentümliche Wanderungsgeschwindigkeit besitzt, deren Verhältnis in einer Lösung von den an den Elektroden herrschenden Potentialdifferenzen und innerhalb gewisser Grenzen auch von der Konzentration der Lösung, nicht aber von der Temperatur unabhängig ist.

Hittorf hat in den Jahren 1854—1859 die an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen untersucht und die Wanderungen der Ionen in folgender Weise festgestellt.

Die Untersuchung besteht in der analytischen Feststellung der Konzentrationsänderungen an Anode und Kathode. Denkt man sich zwischen den beiden Elektroden einen Querschnitt so durch die Flüssigkeit gelegt, daß in ihm Änderungen der Konzentration nicht eintreten, ein Fall, der experimentell darstellbar ist, so ist vor Durchgang des Stromes die Konzentration der Lösung zu beiden Seiten des Querschnittes die gleiche. Nach beendigtem Versuch findet man aber auf den beiden Seiten Zunahmen oder Abnahmen der entsprechenden Ionen. Diese Zuwüchse oder Abnahmen entsprechen denjenigen Mengen negativer oder positiver Ionen, welche durch den Querschnitt gegangen sind.

Bestimmt man das Verhältnis der durch den Querschnitt gegangenen Anionen zu der Gesamtzahl der aus den zersetzten Molekülen stammenden Ionen, so erhält man eine Größe n, welche Hittorf als Überführungszahl des Anions bezeichnet. Die Überführungszahl des Kations ist mithin $1-n$ und das Verhältnis der Überführungszahlen ist das der Geschwindigkeiten u und v, mit welchen Kationen und Anionen durch die Lösung wandern.

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

Zur näheren Erläuterung des Ganges der Versuche und der Berechnung folge zunächst die Beschreibung eines Hittorf'schen Versuches.

Es handelt sich um die Elektrolyse von Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden. Der Strom hatte im Voltameter 1·008 g Silber ausgeschieden, welche 0·2955 g Kupfer äquivalent sind. Die ur-

sprüngliche Lösung enthielt soviel Kupfersulfat, als 2.8543 g Kupferoxyd entsprechen. Nach beendigtem Versuch fand HITTORF an der Kathode eine Lösung von 2·5897 g Kupferoxyd, auf das gleiche Volum bezogen; die Lösung hatte also an der Kathode 0·2646 g Kupferoxyd oder 0·2112 g Kupfer verloren. Aus dem Werte des Silbervoltameters folgt, daß 0·2955 g Kupfer der Gesamtmenge des zersetzten Kupfersulfates entspricht, daß mithin der Verlust an Kupfersulfat an der Kathode zu der Gesamtmenge des zersetzten Kupfersulfates in dem Verhältnis $\frac{0 \cdot 2112}{0 \cdot 2955} = 0 \cdot 715$ steht, und dieses Verhältnis ist gleich der relativen Geschwindigkeit des Anions SO_4, während die Überführungszahl des Kations $1 - 0 \cdot 715 = 0 \cdot 285$ darstellt.

Man kann die Berechnung auch in folgender Weise führen. Wären die beiden Ionen des Kupfersulfates mit gleicher Geschwindigkeit gewandert, so hätte der Kupferverlust an der Kathode genau 0·2955 g betragen müssen. Die Differenz $0 \cdot 2955 - 0 \cdot 2112$ (der analytisch festgestellte Kupferverlust an der Kathode) $= 0 \cdot 0843$ giebt die infolge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit an der Kathode zurückgebliebene Kupfermenge. Das Verhältnis

$$\frac{0 \cdot 0843}{0 \cdot 2955} = 0 \cdot 285$$

giebt mithin $1 - n$ die Überführungszahl des Kations.

Ebenso wie den Kupfergehalt hätte man den Schwefelsäuregehalt an einer der Elektroden bestimmen können.

§ 2. Versuche.

Versuch 58. Überführungszahlen einiger Silbersalze.[1] Der bei den Bestimmungen der folgenden Aufgaben in Verwendung kommende Apparat besitzt im wesentlichen die Form einer GAY-LUSSAC'schen Bürette und ist in umstehender Fig. 68 dargestellt. Um das lästige Herabfallen des an der Kathode sich niederschlagenden Silbers zu vermeiden, ist ein seitliches Ansatzrohr von derselben Weite wie das Hauptrohr angeschmolzen, welches in einer Kugel endigt, die zur Aufnahme der Kathode dient. Eingeführt wird dieselbe durch das engere Rohr *B*; sie besteht aus einem, an einem Silberdraht befestigten und cylindrisch gerollten Silberblech.

[1] M. LÖB und W. NERNST, Ztschr. f. physik. Chemie II, S. 950.

Die Anode, ein an seinem unteren Ende spiralförmig gewickelter Silberdraht, wird durch *A* eingeführt und reicht bis auf den Boden des Gefäßes. Um den Eintritt des Stromes in die Lösung nur am untern Ende zu ermöglichen, ist der gerade Teil des Drahtes mit einer dünnwandigen Glaskapillare überzogen, die unmittelbar über der Silberspirale mit dem Silberdraht zusammengeschmolzen ist. Die Öffnungen *A* und *B* tragen durchbohrte, von kurzen Glasröhrchen durchsetzte Korke. Das Röhrchen bei *A* läßt den Elektrodendraht einfach hindurchgehen, während dasjenige bei *B* einen seitlich eingeschmolzenen Platindraht besitzt, an welchem die Elektrode angehängt wird. Es kann so *A* durch ein über Draht und Röhrchen gezogenes Endchen Gummischlauch mittels Quetschhahn verschlossen, bei *B* mittels eines Gummischlauches gesaugt oder geblasen werden, ohne die Elektroden zu erschüttern.

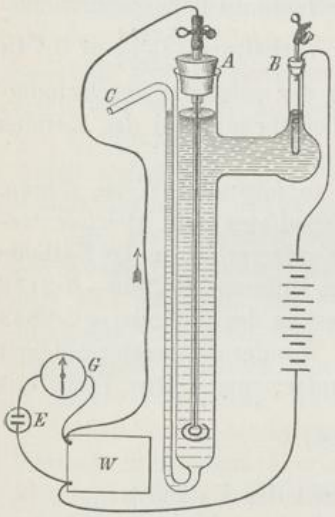

Fig. 68. Überführungs-Apparat.

Bei Ausführung eines Versuches wird nun ein solcher Apparat samt Elektroden und Korken, aber ohne die Gummiverbindungen, gewogen; *A* alsdann in der erwähnten Weise geschlossen und bei *B* gesogen, während die Mündung von *C* unter die Oberfläche der betreffenden Lösung taucht. Der Apparat füllt sich so bis zur Höhe der oberen Wand des Ansatzrohres und enthält, je nach der Größe, 40 oder 60 ccm Lösung. Nunmehr wird das Ausflußrohr ebenfalls durch ein Gummikäppchen verschlossen, der Apparat aufrecht in einen Ostwald'schen Wasserthermostaten gehängt und, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hat, die Stromleitung angelegt. Sofort nach Beendigung der Elektrolyse wird durch Anblasen bei *B* ungefähr die Hälfte der Lösung in ein tariertes Gefäß gefüllt, gewogen und analysiert. Die zurückbleibende Flüssigkeitsmenge wird durch Wägung des ganzen Apparates ermittelt, und gleichfalls analysiert. Man kann diese einfache Form der Teilung wählen, weil M. Löb und W. Nernst ermittelt haben, daß während des Versuches keine Mischung

durch Diffusions- oder Konvektionsströme stattgefunden hat, so daß die konzentriertere Lösung an der Anode bleibt, die verdünntere an der Kathode, während die mittleren Schichten ihre Konzentration unverändert behalten. Wenn, wie häufig geschieht, ein Wachsen des niedergeschlagenen Silbers von der Kugel aus das Ansatzrohr entlang stattfindet, so wird der Versuch unterbrochen, ehe das Hauptrohr erreicht ist.

Die Analysen werden mittels Titration durch Rhodanammoniumlösung ausgeführt, deren Gehalt (etwa $^1/_{100}$ normal) durch Vergleich mit einer bekannten Silbernitratlösung ermittelt wird.

In die Überführungszelle geht außer der Menge des übergeführten noch die des gleichzeitig ausgeschiedenen Silbers ein, zu deren Bestimmung man sich eines eingeschalteten Silbervoltameters bedienen kann. Bei sehr geringen Quantitäten ist aber häufig die genügende Genauigkeit nicht zu erreichen, so daß man sich zweckmäßig galvanometrischer Messungen bedient. In den Stromkreis wird zu diesem Zweck ein Stöpselrheostat eingeschaltet, an dessen Enden sich ein Nebenkreis anschließt, welcher ein Galvanometer mit direkter Ablesung und ein Clarkelement enthält. Durch richtige Wahl des aus dem Rheostaten eingeschalteten Widerstandes W, sowie passende Schaltung des Elementes, kann bekanntlich das Galvanometer stets stromlos gehalten werden; dann ist die Intensität im Hauptkreis $i = \frac{E}{W}$, wo E die elektromotorische Kraft des Normalelementes bedeutet. Da während der Dauer der Elektrolyse, gewöhnlich 4—5 Stunden die Stromintensität sich wenig und außerordentlich stetig ändert, so genügt es, eine derartige Strommessung, welche sich in wenigen Sekunden ausführen läßt, alle 10 Minuten vorzunehmen, um das Stromintegral mit weitaus genügender Sicherheit zu berechnen.

Durch besondere Versuche ergab sich, daß, wenn Widerstandskasten und Element eine Temperatur von 18° besaßen, die ausgeschiedene Silbermenge f sich aus der Formel:

$$f = 96 \cdot 29 \frac{z}{w}$$

berechnen läßt; hier bedeutet z die Zeitdauer der Elektrolyse in Minuten und w den berechneten Widerstand, der, wenn während dieser Zeit die gleiche Elektricitätsmenge in konstantem Strome den Apparat durchflossen hätte, eingeschaltet werden müßte, um das Galvanometer stromlos zu machen. Beträgt die Temperatur

von Element und Kasten t, so ist obige Zahl mit $1-\tau\,(t-18)$ zu multiplizieren, wobei τ sich aus dem Temperaturkoëffizienten des Elementes und des Kastens zusammensetzt. Bei den Versuchen von Löb und Nernst betrug der Temperaturkoëffizient des Elementes $-0{\cdot}0008$, der des Kastens $+0{\cdot}0004$, so daß $\tau = 0{\cdot}0012$, die Formel demnach

$$f = 96{\cdot}29 \cdot \frac{x}{w} \cdot (1 - 0{\cdot}0012(t-18)$$

wird.

Die Lösungen der Silbersalze werden am besten durch Neutralisation der freien Säuren mit einem Überschuß von reinem, feuchten Silberoxyd bereitet; die neutralen Lösungen durch Asbest filtriert und auf die gewünschte Verdünnung gebracht.

Ausführliche Mitteilung eines Versuches als Beispiel. Derselbe wurde bei einer Temperatur von 26° mit etwa $^1/_{100}$ normaler Silbernitratlösung ausgeführt, welche nach Beendigung in beschriebener Weise geteilt und analysiert wurde. In der folgenden Tabelle findet sich unter I die Gewichtsmenge, unter II die darin gefundene Menge Silber, unter III die Silbermenge, welche darin ohne Elektrolyse enthalten wäre, und sich aus der Angabe berechnet, daß 1 g Lösung 1·139 mg Ag enthielt. Der Versuch ist mit einer Teilung in 4 Schichten angestellt.

	I	II	III	Diff.
Anodenschicht . .	20·09 g	39·66 mg	22·88 mg	+ 16·78
Mittlere Schicht I .	5·27 „	5·96 „	6·00 „	− 0·04
Mittlere Schicht II .	5·33 „	6·04 „	6·07 „	− 0·03
Kathodenschicht .	27·12 „	14·14 „	30·89 „	− 16·75
	57·81 g	65·80 mg		− 16·82

Wie man sieht, ist der Gehalt der beiden mittleren Schichten innerhalb der Analysenfehler unverändert geblieben. Die Gesamtsilbermenge hat sich natürlich nicht verändert und berechnet sich aus 65·80 mg Ag in 57·81 g Lösung zu 1·138 pro mg Ag pro 1 g Lösung, während der direkte Versuch, wie angegeben 1·139 ergab.

Aus der Strommessung in der angegebenen Weise berechnet sich die Silbermenge, welche der durch den Apparat geflossenen Elektricitätsmenge äquivalent ist, zu 32·10 mg.

Die Überführungszahl ist nun folgendermaßen zu berechnen.

In die Lösung um die Anode sind 32·1 mg Ag ein-, aus der um die Kathode ebensoviel ausgetreten. Vor der Elektrolyse führten $(1 - 0{\cdot}001139\,\nu)$ g Wasser laut der obigen Angabe 1·139 g Ag, wo ν das Verhältnis des Molekulargewichtes des Silbernitrates zu dem Atomgewicht des Silbers $\frac{170}{108} = 1{\cdot}57$ bedeutet.

Nach der Elektrolyse waren an der Anode $(20{\cdot}09 - 0{\cdot}03966\,\nu)$g Wasser mit 39·66 mg Ag, an der Kathode $(27{\cdot}12 - 0{\cdot}01414\,\nu)$ g Wasser mit 14·14 mg Ag verbunden. Die Lösung an der Anode ist somit um

$$39{\cdot}66 - \frac{(20{\cdot}09 - 0{\cdot}03966\,\nu)}{1 - 0{\cdot}001139\,\nu} \cdot 1{\cdot}139$$
$$= (39{\cdot}66 - 20{\cdot}09 \cdot 1{\cdot}139)(1 + 0{\cdot}001139\,\nu)\ \text{mg}$$

Silber reicher, diejenige um die Kathode um

$$\frac{(27{\cdot}12 - 0{\cdot}01414\,\nu)}{1 - 0{\cdot}001139\,\nu} \cdot 1{\cdot}139 - 16{\cdot}82$$
$$= (27{\cdot}12 \cdot 1{\cdot}139 - 16{\cdot}82)(1 + 001139\,\nu)\text{mg}$$

Silber ärmer geworden; indem das kleine Defizit der mittleren Schichten zu dem Mindergehalte von Nr. 4 hinzugefügt ist. Nach Ausrechnung der obigen Werte erhält man die Überführungszahl bezogen auf das Anion NO_3

$$\frac{16{\cdot}78}{32{\cdot}10} 1{\cdot}0017 \text{ resp. } \frac{16{\cdot}82}{32{\cdot}10} \cdot 1{\cdot}0017 \text{ im Mittel } 0{\cdot}524$$

und hieraus für das Kation Ag

$$1 - n = 1 - 0{\cdot}524 = 0{\cdot}476.$$

Als Versuchsaufgaben sind die Überführungszahlen des Silbernitrates in konzentrierteren und verdünnteren Lösungen festzustellen. Man beginne mit einer ca. 20prozent. Lösung und gehe bis zu der im Beispiel erwähnten Verdünnung in die Höhe.

Man wird finden, daß bereits bei mäßiger Konzentration (ein Grammmolekül $AgNO_3$ in 2·47 l) Konstanz der Überführungszahl eintritt.

Bei Wiederholung der Versuche unter Verwendung von Kupfersulfat[1] und Kupferelektroden tritt erst bei etwas höherer Verdünnung (ein Grammmolekül $CuSO_4$ in 6·35 l) Konstanz ein.

Ähnlich diesen Ergebnissen sind die an anderen Elektrolyten

[1] S. w. u. die Versuche von Hittorf.

erhaltenen: Die Überführungszahlen sind bei größeren Konzentrationen veränderlich, um bei geringeren konstant und unabhängig von der Verdünnung zu werden.

Der Einfluß der Temperatur auf das Verhältnis der Überführungszahlen läßt sich in der Regel aussprechen, daß mit steigender Temperatur alle Überführungsverhältnisse dem Werte 0·5 zustreben. Jedoch sind die Änderungen bei Temperaturwechsel so unerheblich, daß eine sorgfältige Berücksichtigung desselben nicht notwendig ist.[1]

Tabelle von Überführungszahlen.

In der Tabelle sind unter v die Verdünnungen in Litern auf ein Grammmolekül, unter n die Überführungszahlen des Kations verzeichnet.

	v	n
HCl	0·10	0·681
	1·42	0·832
	11·7	0·782
	77·6	0·790
HBr	0·7	0·822
HJ	0·61	0·799
	15	0·742
H_2SO_4	0·055	0·600
	0·53	0·826
	15·8	0·794
HNO_3	0·7	0·852
	1·3	0·858
KOH	1·75	0·255
	9·7	0·258
KCl	0·36	0·484
	18·9	0·485
	33·5	0·497
	73	0·491
	u. s. w.	u. s. w.

Versuch 59. Einfluss der Konzentration auf die Überführung.[2] Die im folgenden beschriebenen Versuche können in dem bereits beschriebenen Nernst-Löb'schen Apparat zur Ausführung gebracht

[1] Ostwald, Allgemeine Chemie. II, S. 606.
[2] Hittorf, Pogg. Ann. **89**, 1853, S. 193.

werden. Bei seinen grundlegenden Versuchen benutzte HITTORF die folgende Anordnung.

Ein Glascylinder, Fig.69, welcher die Lösung des Elektrolyten aufnimmt, besteht aus zwei Teilen, einem grösseren *a* und einem kleineren *b*. Ersterer ist in ein Gefäss *c* eingekittet, das am besten aus Porzellan gewählt wird, und enthält die Anode *d*. Diese hat die Form einer runden durchlöcherten Platte und ist aus demselben Metalle angefertigt, dessen Salz der Elektrolyse unterliegt. Der Stift, der in ihrer Mitte befestigt, geht durch einen kleinen Kork in die Glasplatte, welche den Boden des Cylinders bildet und durch einen Schraubendeckel gehalten wird, hindurch und gestattet die Verbindung mit der galvanischen Kette. Man lässt die Anode nicht auf dem Boden aufliegen, sondern stellt sie etwas höher, damit die konzentriertere Lösung, die sich auf ihrer Oberfläche während der Elektrolyse bildet, durch die Löcher nach unten abfliessen kann.

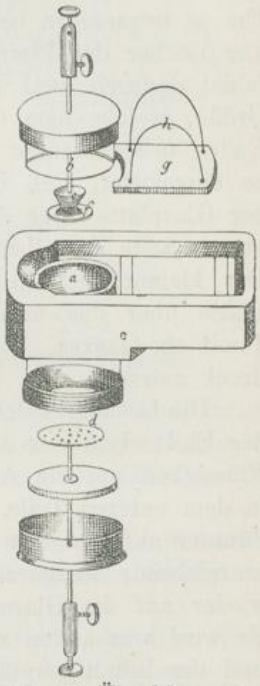

Fig. 69. Überführungsapparat.

Der kleinere Teil des Cylinders *b* ist oben durch eine ähnliche durchbohrte und verkorkte Glasplatte geschlossen und enthält die Kathode *e*, die ebenfalls an einem Stift befestigt ist, der nach außen hervorragt. Als Kathode dient ein Metallkegel, der mit seiner Spitze auf die Mitte einer horizontalen, runden Glasplatte *f* aufgekittet ist. Die Glasplatte *f* ist viel kleiner, als der Querschnitt des Cylinders und annähernd so gewählt, daß die Punkte ihres Randes gleich weit von der Basis, wie von der Spitze des Kegels abstehen. Dadurch kommen die Punkte der Kegeloberfläche ziemlich in dieselbe Entfernung von der Anode, und das ausgeschiedene Metall lagert sich auf alle annähernd gleich stark ab. Die Basis des Kegels stößt dicht gegen die Deckplatte. Die Höhe desselben ist so gewählt, daß die angekittete Glasplatte *f* ungefähr in die Mitte der Höhe des Cylinders fällt. Der Kegel nebst dem Stifte besteht am besten aus Platin oder Gold oder auch aus Silber.

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

Die Lösung, welche der Cylinder einschließt, erfährt während der Elektrolyse nur an den Elektroden eine Veränderung. Die Flüssigkeit um die Anode wird konzentrierter und bleibt daher in dem unteren Teile, die Flüssigkeit um die Kathode wird verdünnter und sammelt sich an der Decke an. Hat der Strom eine hinreichende Menge zerlegt, so schiebt man den oberen Cylinder wieder auf die Glasplatte zurück und hebt ihn damit heraus. Er wird von außen von der anhängenden Flüssigkeit gereinigt, und der Inhalt sorgfältig in ein anderes Gefäß zur Analyse entleert. Wird nun der obere Cylinder mit der unveränderten Lösung gefüllt und diese Quantität ebenfalls analysiert, so erhält man neben der Menge des ausgeschiedenen Metalles die Data, aus denen sich die Überführung bestimmt.

Die Kathode ragt absichtlich nur bis zur Mitte des oberen Cylinders, damit die Flüssigkeit an der Öffnung unverändert bleibt, und die Mischung, welche beim Zurückschieben auf die Glasplatte an dieser Stelle mit der Flüssigkeit des Gefäßes *c* eintritt, keinen Nachteil bewirkt. Damit diese Flüssigkeit während der Elektrolyse sich nicht durch Verdunstung konzentriere, ist die Vorrichtung

in eine große mattgeschliffene Glasplatte *i* eingelassen und wird während des Versuches durch eine Glasglocke bedeckt. Die Fig. 70 stellt einen Durchschnitt des vollständig zusammengestellten Apparates dar. Die Dimensionen des HITTORF'schen Apparates waren folgende: Der innere Durchmesser des Cylinders maß 54 mm, die innere Höhe des unteren Teiles 70 mm, die innere Höhe des oberen 25 mm. Die Wandstärke des Glases betrug 4·5 mm.

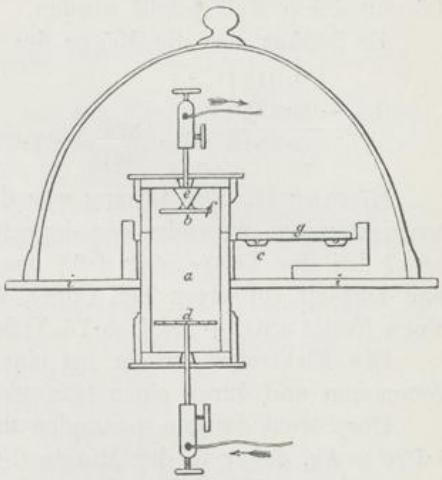

Fig. 70. Überführungsapparat.

Neben den Apparat wird ein Silbervoltameter in den Strom eingeschaltet, um die Gesamtmenge der verbrauchten Elektricität zu bestimmen.

Um den Einfluß der Konzentration auf die Überführung festzustellen, unterwarf HITTORF sechs Lösungen sehr verschiedener Konzentration in der beschriebenen Anordnung der Elektrolyse. Die von ihm verwandten GROVE'schen Elemente können natürlich durch jede andere geeignete Stromquelle ersetzt werden.

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

Sie hatte alsdann bei der Temperatur 4·5° C. das spez. Gew. 1·1521 und enthielt auf ein Teil $CuSO_4$ 6·35 Teile Wasser, oder auf ein Teil $CuSO_4 + 5H_2O$ 3·69 Teile Wasser.

Der Strom eines GROVE'schen Bechers reduzierte bei der Temperatur 5·5° C. in 4 Stunden 1·0783 g Ag. Dies entspricht 0·3161 g Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0·3168 g Cu. Der Überschuß von 0·0007 rührt ohne Zweifel von einer Oxydation des Kupfers her; wir legen bei der Berechnung stets die Zahl zu Grunde, welche aus den Angaben des Silbervoltameters abgeleitet ist.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 4·2591 g CuO
nach der Elektrolyse: 3·9725 g CuO
Sie verlor: 0·2866 g CuO oder 0·2288 g Cu.

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

Es beträgt also die Menge des übergeführten Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{\cdot}3161 \\ -\ 0{\cdot}2288 \\ \hline 0{\cdot}0873 \end{array} \text{ oder } \frac{873}{3161} = 27{\cdot}6\,\%\ \text{des Äquivalents.}$$

Lösung II. Die Lösung war durch Verdünnung einer konzentrierten auf ungefähr das doppelte Volumen hergestellt. Sie besaß bei der Temperatur 4·9° das spezifische Gewicht 1·1036 und enthielt auf einen Teil $CuSO_4$ 9·56 Teile Wasser, oder auf einen Teil $CuSO_4 + 5H_2O$ 5·75 Teile Wasser.

Die Elektrolyse wurde bei einer Temperatur 4·70° C vorgenommen und durch einen Grove'schen Becher bewirkt.

Der Strom dauerte 4 Stunden und reduzierte im Voltameter 1·008 g Ag, daher in der Minute 0·0042 g Ag.

Diese Silbermenge ist äquivalent 0·2955 g Cu.

Um den Silberkegel fanden sich aber 0·2975 g Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 2·8543 g CuO
nach der Elektrolyse: 2·5897 g CuO
Sie verlor: 0·2646 g CuO oder 0·2112 g Cu.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt demnach:

$$\begin{array}{r} 0{\cdot}2955 \\ -\ 0{\cdot}2112 \\ \hline 0{\cdot}0843\ \text{g} \end{array} \text{ oder } \frac{843}{2955} = 28{\cdot}5\,\%\ \text{des Äquivalents.}$$

Lösung III. Spezifisches Gewicht bei der Temperatur 3·6° C = 1·0553.

Sie enthält auf einen Teil $CuSO_4$ 18·08 Teile Wasser, oder auf einen Teil $CuSO_4 + 5H_2O$ 11·19 Teile Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reduzierte bei der Temperatur 5·5° in 5 Stunden 45 Minuten 0·8601 g Ag. Dies entspricht 0·2521 g Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0·2520 g Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 1·5026 g CuO
nach der Elektrolyse: 1·2895 g CuO
Sie verlor: 0·2131 g CuO oder 0·1701 g Cu.

Es beträgt sonach die Menge des übergeführten Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{\cdot}2521 \\ -\,0{\cdot}1701 \\ \hline 0{\cdot}0820 \text{ g oder } \frac{820}{2521} = 32{\cdot}5\,\% \end{array}$$

Lösung IV. Spez. Gew. bei der Temperatur 3°C = 1·0254.

Sie enthielt auf ein Teil $CuSO_4$ 39·67 Teile Wasser, oder auf ein Teil $CuSO_4 + 5H_2O$ 24·99 Teile Wasser.

Der Strom zweier Grove'scher Becher reduzierte bei der Temperatur 4·5° C. in 5 Stunden 0·6969 g Ag. Dies ist äquivalent 0·2043 g Cu.

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

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 0·6765 g CuO
nach der Elektrolyse: 0·5118 g CuO
Sie verlor: 0·1647 g CuO oder 0·1315 g Cu.

Daher beträgt die Überführung des Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{\cdot}2043 \\ -\,0{\cdot}1315 \\ \hline 0{\cdot}0728 \text{ g oder } \frac{728}{2043} = 35{\cdot}6\,\% \end{array}$$

Lösung V. Spez. Gew. bei der Temperatur 4·8° C. = 1·0135.

Sie enthielt auf ein Teil $CuSO_4$ 76·88 Teile Wasser oder auf einen Teil $CuSO_4 + 5H_2O$ 48·75 Teile Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reduzierte bei der Temperatur 4·3° C. = 0·3592 g Ag. Dies entspricht 0·1053 g Cu.

Das Cu um den Silberkegel war schwammig.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 0·3617 g CuO
nach der Elektrolyse: 0·2758 g CuO
Sie verlor: 0·0859 g CuO oder 0·0686 g Cu.

Daher beträgt die Überführung des Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0{\cdot}1053 \\ -\,0{\cdot}0686 \\ \hline 0{\cdot}0367 \text{ g oder } \frac{367}{1053} = 34{\cdot}9\,\% \end{array}$$

Lösung VI. Spezifisches Gewicht bei der Temperatur 4·4° C. = 1·0071.

Sie enthielt auf ein Teil $CuSO_4$ 148·3 Teile Wasser, oder auf einen Teil $CuSO_4 + 5H_2O$ 94·5 Teile Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reduzierte bei der Temperatur 4·4° C in 16 Stunden 25 Minuten 0·3859 g Ag. Dies entspricht 0·1131 g Cu.

Das Kupfer um den Silberkegel war schwammig.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 0·1867 g CuO
nach der Elektrolyse: 0·0964 g CuO
Sie verlor: 0·0903 g CuO oder 0·0721 g Cu.

Die Überführung des Kupfers beträgt:

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

Der Übersicht wegen stellen wir die einzelnen Resultate zusammen:

Nr.	Spez. Gew.	Gehalt der Lösung	Überführung des Kupfers	
I.	1·1521	1 Teil $CuSO_4$ auf 6·35 T·H_2O	27·6 %	
II.	1·1036	„ „ „ 9·56 „	28·5 %	
III.	1·0553	„ „ „ 18·08 „	32·5 %	
IV.	1·0254	„ „ „ 39·67 „	35·5 %	35·6 % als Mittel
V.	1·0135	„ „ „ 76·88 „	34·9 %	
VI.	1·0071	„ „ „ 148·3 „	36·2 %	

Der Einfluß der Wassermenge auf die Größe der Überführung tritt deutlich aus der Versuchsreihe hervor. In dem Maße, als die Verdünnung zunimmt, wächst die Überführung des Kations Cu und nimmt die des Anions SO_4 ab. Bei der Lösung IV scheint die Grenze des Einflusses erreicht zu sein. Von da wird die Zahl annähernd konstant.

Daß die Temperatur ohne wesentlichen Einfluß auf den Wert der Überführungszahlen ist, wurde bereits zu Beginn des Kapitels betont.