

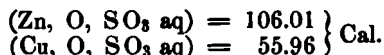
## 446. Hans Jahn: Elektrolytische Studien.

[Der kais. Akad. d. Wissensch. vorgelegt in der Sitzung vom 12. Juli 1883.]  
 (Eingegangen am 3. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Faraday'sche elektrolytische Gesetz, welches bekanntlich aussagt, dass Ströme von gleicher Intensität innerhalb verschiedener Elektrolyte gleich viele Valenzen aufzulösen im Stande sind, ist der einzige feste Punkt, der bisher in der Lehre von der Elektrolyse gewonnen ist, und gerade dieses Gesetz bietet bei der einheitlichen Beschreibung der elektrolytischen Phänomene die grössten Schwierigkeiten.

Wenn wir uns fragen, welcher Art die verschiedenen Leistungen sind, die dem Strom beim Durchfliessen eines Elektrolyten auferlegt werden, so können wir im Wesentlichen zweierlei Arbeitsleistungen unterscheiden: chemische Arbeit, insofern der Strom die Affinität der Ionen zu einander so weit zu lockern hat, dass sie sich von einander trennen können, und physikalische Arbeit, insofern der Leitungswiderstand des Elektrolyten zu überwinden ist. Das Faraday'sche Gesetz verlangt nun, dass bei der Zerlegung chemisch äquivalenter Mengen verschiedenartiger Elektrolyte gleich grosse Mengen von Elektrizität verbraucht werden, die Batterie muss mithin in allen Fällen gleich grosse Verluste an lebendiger Kraft erleiden, gleichviel welchen Elektrolyten der Strom durchfliesst, so lange die Mengen der an den Elektroden abgeschiedenen Ionen chemisch äquivalent sind. Nun lehrt aber die Thermochemie, dass bei der Vereinigung der verschiedenen Ionen mit einander ganz verschiedene Bewegungsgrössen zerstört oder richtiger gesagt, in Wärme verwandelt werden, es müssen also auch bei der Trennung der halben Ionen verschiedene Ausmaasse an lebendiger Kraft, sei es nun in Gestalt von Wärme, oder wie in unserem Falle von Elektrizität, von Aussen her zugeführt worden. Dieser Schluss scheint mir bündig zu sein, will man nicht mit Clausius die Existenz einer bestimmten Affinität zwischen den Ionen in Zweifel ziehen, eine Annahme, zu welcher sich wohl die Mehrzahl der heutigen Chemiker schwer verstehen würde.

Wenn uns also z. B. die Thermochemie lehrt, dass bei der Vereinigung von Zink, Sauerstoff und Schwefelsäure zu Zinksulfat nahezu noch einmal so viel Wärme entwickelt wird, wie bei der Vereinigung von Kupfer, Sauerstoff und Schwefelsäure zu Kupfersulfat, da nach J. Thomsen:



ist, so wird also zu der rein chemischen Leistung bei der Zerlegung

des gelösten Zinksulfates jedenfalls auch nahezu noch einmal soviel Elektrizität verbraucht werden, als bei der Zerlegung des Kupfersulfates. Der Gesamtverbrauch ist nun aber nach dem Faraday'schen Gesetze in beiden Fällen derselbe, es muss also jedenfalls der durch den Leitungswiderstand und etwaige sekundäre Prozesse bedingte Energieverlust im umgekehrten Verhältniss zu der Affinität der Ionen stehen, wie der durch die chemische Arbeit herbeigeführte Verlust an lebendiger Kraft. Schon Faraday hat eine Annahme derart gemacht, indem er meinte, der Leitungswiderstand innerhalb eines Elektrolyten müsse der chemischen Verwandtschaft der Ionen umgekehrt proportional sein.

Erwägungen, wie die in den obigen Sätzen angedeuteten, veranlassten mich, eine Untersuchung zu unternehmen, deren vorläufige Resultate ich mir erlaube, in den nachfolgenden Zeilen der Gesellschaft vorzulegen. Ich verweise betreffs der angewendeten Versuchsmethode auf meine in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien erschienene Abhandlung<sup>2)</sup>. Ich möchte noch bemerken, dass ich meine bisherigen Versuche nur als Orientirungsversuche betrachten kann, und dass ich die Resultate derselben schon heute der Oeffentlichkeit übergebe aus dem einzigen Grunde, um mir das Recht ungestörter Arbeit in der angedeuteten Richtung zu wahren.

Der Versuch musste, falls die obigen Schlussfolgerungen richtig sind, zweierlei ergeben.

Erstens musste die bei der Elektrolyse gelöster Salze in der Zersetzungszelle frei werdende Wärmemenge der Wärmeabsorption umgekehrt proportional sein, welche durch die Zerlegung des gelösten Salzes bedingt wird, so dass die gesammte, der Kette in Gestalt von Wärme entzogene lebendige Kraft in allen Fällen dieselbe ist, vorausgesetzt, dass immer nur äquivalente Mengen der Salze zersetzt werden.

Zur Prüfung dieser Folgerung elektrolysirte ich gelöstes Kupfersulfat und Zinksulfat, und bestimmte die Wärmemengen, welche während der Abscheidung äquivalenter Mengen von Kupfer beziehlich Zink frei wurden.

Der Versuch ergab für die während der Abscheidung eines Gramm Kupfer an der Kathode frei werdende Wärmemenge:

Concentration der Lösung:  $\text{CuSO}_4 + 200\text{H}_2\text{O}$

I. 1.822	}	Cal.
II. 1.902		
III. 1.733		
Mittel 1.807		

und gleiche Versuche mit Zinklösung,

$\text{ZnSO}_4 + 200\text{H}_2\text{O}$ ,

<sup>1)</sup> Sitzungsber., Bd. 88, II. Abth. Juliheft, Jahrg. 1883, pg. 385.

ausgeführt, ergaben für die während der Abscheidung eines Gramm Zink frei werdende Wärmemenge:

I. 0.977	}	Cal.
II. 0.893		
III. 1.060		
Mittel 0.977		

Diese beiden Versuchsreihen lehren also, dass während der Abscheidung eines Äquivalentgewichtes Kupfer, beziehlich Zink aus den Sulfaten die Wärmemengen:

57.372 Cal.

beziehungsweise:

31.608 Cal.

entwickelt werden. Es verhalten sich nun aber diese beiden Wärmemengen zu einander, wie:

1 : 1.81,

während sich die betreffenden Affinitäten

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} (\text{Zn, O, SO}_3 \text{ aq}) = 53.005 \\ \frac{1}{2} (\text{Cu, O, SO}_3 \text{ aq}) = 27.98 \end{array} \right\} \text{Cal.}$$

zu einander umgekehrt verhalten, wie:

1 : 1.89.

Es geht also daraus hervor, dass die durch den Leitungswiderstand oder sonstige sekundäre Einflüsse zerstörten, oder besser gesagt, in Wärme umgesetzten Elektrizitätsmengen sich zu einander umgekehrt verhalten, wie die Affinitäten der in Betracht kommenden Ionen.

Nehmen wir ferner an, die gesammten der Batterie entzogenen Elektrizitätsmengen würden in äquivalente Wärmemengen umgesetzt, so würden dieselben betragen:

für  $\text{ZnSO}_4$   $31.608 + 53.005 = 84.613$  Cal.

für  $\text{CuSO}_4$   $57.372 + 27.98 = 85.352$  Cal.

Es wäre also trotz der Verschiedenheit der durch den Strom zu leistenden chemischen Arbeit der gesammte Energieverlust der Kette in beiden Fällen derselbe, das Faraday'sche Gesetz wäre also vollkommen verständlich, die erste Folgerung, die wir aus demselben unter der Annahme einer bestimmten, durch den Strom zu überwindenden Affinität zwischen den Ionen zogen, wäre wenigstens für die beiden untersuchten Salze durch den Versuch bestätigt.

Es würde aber aus unseren obigen Betrachtungen des Weiteren folgen, dass bei der Elektrolyse der fraglichen Salze nicht zwischen Platinelektroden, wie bei den oben angeführten Versuchen, sondern zwischen Elektroden aus den fraglichen Metallen, die in den Zersetzungs-zellen entwickelten Wärmemengen in allen Fällen dieselben sein müssten. Auch diese Schlussfolgerung hat der Versuch bestätigt. Ich

elektrolysirte die beiden Sulfatlösungen von der oben angeführten Concentration zwischen Kupfer- beziehlich Zinkelektroden, und fand für die während der Abscheidung eines Grammes der betreffenden Metalle frei werdenden Wärmemengen:

Für  $\text{CuSO}_4$ :

I.	1.262	}	Cal.
II.	1.252		
III.	1.222		
Mittel 1.44			

Für  $\text{ZnSO}_4$ :

I.	1.234	}	Cal.
II.	1.242		
III.	1.243		
Mittel 1.239			

Berechnet man daraus die Wärmemengen, welche während der Abscheidung eines Aequivalentgewichtes der beiden Metalle frei werden würden, so erhält man:

für $\text{CuSO}_4$	39.497	}	Cal.
für $\text{ZnSO}_4$	39.958		

es ergeben sich also für beide Salze dieselben Werthe.

Dieses Resultat ist nach dem Obigen unmittelbar verständlich. Der Grund der Wärmeentwicklung in der Zersetzungszelle ist ein zweifacher, und zwar einestheils die Umsetzung der Elektricität in Wärme durch den Leitungswiderstand und andere Einflüsse, anderentheils die Auflösung der Anode durch das Anion. Da nun der erste Antheil der Wärmeentwicklung nach unseren ersten Versuchen der Affinität der Ionen zu einander umgekehrt proportional ist, der letztere dagegen jedenfalls direkt proportional, so muss die Summe beider, d. h. die gesammte in der Zersetzungszelle frei werdende Wärmemenge für alle Salze constant sein.

Es scheinen mir derartige Versuche nicht ungeeignet zu sein, um uns in den Mechanismus der elektrolytischen Phänomene einigen Einblick zu gewähren. Ich beabsichtige dieselben zunächst mit etwas vollkommeneren Methoden auf eine grössere Anzahl von Salzen auszudehnen. Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist, wie schon erwähnt, die Wahrung des Rechtes zur ungestörten Fortführung der Versuche in der angedeuteten Richtung.

Wien, September 1883. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.