

6. Svante Arrhenius: Ueber die Gültigkeit der Clausius-Williamson'schen Hypothese. Beleuchtung einiger von Hrn.

Dr. Hans Jahn gemachten Einwürfe.

(Eingegangen am 22. December.)

Die unter den Chemikern am meisten verbreitete Ansicht über die Constitution der Moleküle ist die folgende. Wenn man der Einfachheit wegen annimmt, dass die Moleküle aus zwei verschiedenen Theilen zusammengesetzt sind, so üben diese Theile eine gegenseitige Attraktion auf einander aus, in derselben Weise wie zwei schwere Massen. Diese Theile seien A und B, wo A und B äquivalent sind. Wenn dann 2 B mit einem A zusammengeführt sind, so muss das A auf die beiden B dieselbe Einwirkung haben, woraus folgt, dass A beide B attrahirt und ein Molekül AB_2 gebildet wird. Man sieht leicht ein, dass nach dieser Auffassung die Zusammensetzung eines aus den Theilen A und B bestehenden Körpers nicht unveränderlich sein kann, ein Schluss, zu dem auch Berthollet von denselben Prämissen geführt wurde. Da nun die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung chemischer Körper allgemein angenommen ist, so sagt man, um diese Schwierigkeit zu vermeiden, dass die Attraktion der Körpertheilchen eine elektive sei, so dass z. B. A nur ein einziges B zur Zeit anziehen kann. Dies ist aber eine *Contradictio in adjecto*, denn es ist unmöglich einzusehen, wie die Attraktion zwischen zwei Körpern durch die Anwesenheit eines dritten aufgehoben werden kann. Wenigstens streitet es gegen die Principien der Mechanik.

Nehmen wir dagegen an, dass die Theile A und B die Ionen des Elektrolyten AB sind, so gestaltet sich die Sache ganz anders. A und B sind dann mit Elektrizitätsmengen $+e$ und $-e$ vereinigt. Befinden sich nun zwei B in der Nähe von einem einzigen A, so wird sich A mit dem einen B, gleichgültig welchem, vereinigen; und da im Innern eines Körpers keine freie Elektrizität bestehen kann, so wird das andere B seine Elektrizität abgeben, und diese geht dann nach der Oberfläche der Flüssigkeit, in welcher sich A und B im allgemeinen befinden. Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der Elektrolyten ist die Folge einer solchen Anschauung.

Wenn zwei solche Moleküle A_iB_i und $A_{ii}B_{ii}$ ihre Ionen unter sich vertauschen, so bilden sich die Körper A_iB_{ii} und $A_{ii}B_i$. Ist dann A_i von derselben Art wie A_{ii} , und ebenso B_i von derselben Art wie B_{ii} , so wird der schliessliche Zustand derselbe sein wie der anfängliche, und es kann keine Arbeit nöthig sein, um diese Veränderung hervorzubringen. Dass eine solche Vertauschung der Ionen im Innern des Elektrolyten ohne Arbeitsleistung vorgeht, ist bekanntlich der Inhalt der Clausius-Williamson'schen Hypothese. Auf Grundlage solcher

Ansichten habe ich eine Theorie der chemischen Vorgänge in Elektrolyten aufgebaut, und eine hierauf bezügliche Abhandlung befindet sich gegenwärtig in der Presse und wird bald in dem Bihang tilk Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar Bd. 8 N^{ris} 13—14 erscheinen.

Was mich jetzt veranlasst, mich über diese Frage zu äussern, ist die Thatsache, dass Hr. Dr. Hans Jahn in zwei Schriften, nämlich »Die Elektrolyse« (Wien 1883) und »Elektrolytische Studien« (diese Berichte XVI, 2449) die Richtigkeit der genannten Hypothese angezweifelt hat. Die Gründe seines Zweifels sind hauptsächlich die folgenden. Die Hypothese sei im Streit mit dem Verlaufe der chemischen Reaktionen, wie diese nach der Guldberg-Waage'schen Theorie dargestellt sind. In meiner citirten Arbeit habe ich im Gegentheil gezeigt, dass diese Hypothese mit den wirklichen chemischen Vorgängen in vollem Einklang steht. Weiter sagt Hr. Jahn: »Das Argument, das man gewöhnlich ins Feld führt, der Strom könne keine Arbeit zur Ueberwindung der Affinität leisten, da schon die schwächsten Ströme eine Zersetzung bedingen können, beweist nichts« (l. c. p. 107). Da es aber unläugbar sein dürfte, dass schon die geringste Potentialdifferenz hinlänglich ist, um die Moleküle des Elektrolyten zu zersetzen, so scheint das von Hrn. Jahn angegriffene Argument nichtsdestoweniger vollgültig zu sein. Er gründet seine besten Beweise auf die Thatsache, dass die an den Polplatten des Voltameters ausgeschiedenen Ionen eine elektromotorische Kraft erregen; und dies streitet keineswegs gegen die erwähnte Hypothese, welche sich nur auf das Verhalten der unzersetzten Elektrolyten bezieht. — Andere Einwände gegen die Gültigkeit der Hypothese sind von Hrn. Hittorf hervorgehoben, aber in meinem citirten Aufsätze bereits widerlegt.

Zuletzt wollen wir die in der Arbeit »Elektrolytische Studien« von Hrn. Jahn ausgesprochenen Ansichten ein wenig näher betrachten. Der Strom muss zwei Arten von Arbeit leisten, erstens »chemische Arbeit, insofern der Strom die Affinität der Ionen zu einander so weit zu lockern hat, dass sie sich von einander trennen können, und zweitens »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 Electricität 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.«

Der von Hrn. Jahn wiederholt begangene Fehler besteht darin, dass er annimmt, eine Electricitätsmenge sei einer Arbeit oder einer Wärmemenge analog.

So verhält es sich aber durchaus nicht, denn eine Arbeit (und somit eine Wärmemenge) ist dem Produkte von einer Elektrizitätsmenge und einer elektromotorischen Kraft analog, wie dies jedem Physiker wohlbekannt ist.

Sei nun P die elektromotorische Kraft der Polarisation, die durch das Ausführen der Ionen an den Polplatten erregt wird, und r der Widerstand des Elektrolyten. Es bezeichne ferner i die Intensität des Stromes, und dm eine den Elektrolyten durchströmende elementare Elektrizitätsmenge. Die im Zeitelemente geleistete Arbeit dW ist alsdann:

$$dW = \lambda(P + ir)dm^1)$$

und die Arbeit in einem beliebigen Zeitraume t_0 bis t_1

$$W = \lambda \int_{t_0}^{t_1} (P + ir) \frac{dm}{dt} dt,$$

wobei m und $(P + ir)$ im Allgemeinen Funktionen der Zeit sind. Nimmt man der Einfachheit wegen $\frac{dm}{dt}$ und ebenso $(P + ir)$ constant an, so ist

$$\frac{dm}{dt} = i \quad \text{und} \quad W = (P + ir)i(t_1 - t_0)\lambda.$$

Sollen nun äquivalente Mengen von den Elektrolyten zersetzt werden, so muss, nach dem Faraday'schen Gesetze, die Quantität $\lambda i(t_1 - t_0)$ constant (= K) sein. Die totale Arbeit wird dann:

$$W = (P + ir)K.$$

Da nun P nahezu constant ist, dagegen i und r innerhalb der weitesten Grenzen variiren können, so ist es wohl möglich, dass in einem einzelnen Falle W constant ist, wie Hr. Jahn es fordert; im Allgemeinen verhält es sich aber nicht so. Ein sehr einfaches Beispiel wird dies verdeutlichen.

Wenn man in die Strombahn einer kräftigen Batterie einmal ein einziges Voltmeter, und das zweite Mal zwei Voltmeter nach einander einschaltet, in beiden Fällen dieselbe elektrolytische Flüssigkeit anwendet, und ferner die Widerstände so regulirt, dass theils der Gesamtwiderstand beider Voltmeter im letzteren Falle derselbe ist, wie der Widerstand des einzigen Voltmeters im ersteren Falle, theils auch die Stromstärke in beiden Fällen dieselbe wird (was immer möglich ist), so wird folgendes eintreffen. In derselben Zeit wird dieselbe Elektrizitätsmenge im ersteren Falle ein Aequivalent, im letzteren zwei Aequivalente desselben Elektrolyten zersetzen. Und doch ist die physikalische Arbeit in beiden Fällen dieselbe, da der

¹⁾ Wo λ eine absolute Constante ist, abhängig von den Einheiten, in welchen die in dieser Gleichung vorkommenden Grössen ausgedrückt sind.

Widerstand sich nicht geändert hat. Sodann muss, nach Hrn. Jahn's Ansichten, dieselbe Arbeit erforderlich gewesen sein, um die beiden Aequivalente des letzteren Falles, wie um das einzige Aequivalent des ersteren Falles zu zerlegen. Dies ist aber, wie Jedermann ersieht, ungereimt.

Das Gesagte könnte genügen um den Werth der Ansichten des Hrn. Jahn richtig schätzen zu lehren; und mehr der Curiosität wegen citiren wir noch folgenden Ausspruch (S. 2452). »Da nun der erste (physikalische) Antheil der Wärmeentwicklung nach unseren ersten Versuchen der Affinität der Ionen zu einander umgekehrt proportional ist, der letztere (chemische) dagegen jedenfalls direkt proportional, so muss die Summe beider, d. h. gesammte in der Zersetzungszelle frei werdende Wärmemenge für alle Salze constant sein.«

Wenn die Affinität der Ionen zu einander (d. h. die durch die Vereinigung beider Ionen frei werdende Wärmemenge) mit A bezeichnet wird, so ist nach dem Vorhergehenden die erste Wärmemenge $= \frac{K}{A}$, und die zweite gleich $K_1 A$, wo K und K_1 Constanten sind. Dann ist nach Hrn. Jahn:

$$\frac{K}{A} + K_1 A = K_2$$

wo K_2 eine dritte Constante ist. Disse Gleichung, nach A aufgelöst, giebt

$$A = \frac{K_2}{2K_1} \pm \sqrt{\frac{K_2^2}{4K_1^2} - \frac{K}{K_1}}$$

Vorausgesetzt nun, dass A nicht imaginär (!) wird, so kann A nur den einen oder anderen von zwei reellen und constanten Werthen (A_1 oder K_2) annehmen. Das heisst: Die durch die Vereinigung zweier Ionen zu einem Molekül frei werdende Wärmemenge ist entweder gleich A oder gleich A_2 , wo A_1 und A_2 zwei Constanten sind, der Elektrolyt sei ein beliebiger. Dass dies mit der einfachsten Erfahrung im Widerspruch steht, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

Hiermit glaube ich gezeigt zu haben, dass die von Hrn. Jahn aus solchen Voraussetzungen gefolgerten Einwendungen gegen die Clausius-Williamson'sche Hypothese auch nicht die aller geringste Bedeutung haben können. Im Gegentheil wird diese Hypothese ohne Zweifel auch von den Chemikern allgemein angenommen werden, wie sich bereits die meisten Physiker derselben anschliessen, und wird voraussichtlich ein mächtiger Hebel zur Entwicklung und Hebung der chemischen Wissenschaft sein.