VII. *Untersuchungen über die Elektrolyse;*
von Hrn. P. A. Favre.

(*Compt. rend. T. LXVI, p. 252.* Vom Hrn. Verf. übersandt.)

Ich beehre mich, der Akademie die Fortsetzung meiner thermischen Untersuchungen über die Säule als Zersetzungsagens mitzutheilen. Ich hoffe, daß die neuen Resultate, welche ich kennen lernen werde, eine Idee von dem geben werde, was von den auf diesem Wege unternommenen Arbeiten zur Aufklärung der chemischen und dynamischen Theorie der Säule zu erwarten ist, und daß sie wiederum zeigen werden, daß die Calorimetrie, welche der Chemie schon so große Dienste geleistet hat, berufen ist, ihr noch größere zu leisten. Möchten diese Untersuchungen ahnen lassen, welche Zukunft der kaum gebornen Thermochemie bevorsteht! Ich hoffe endlich dazu beizutragen, die Wichtigkeit der Rolle der Säule bei dem noch so wenig vorgerückten Studium der molecularen Arbeit begreiflich zu machen, einer Arbeit, welche, besser gekannt, erlauben wird, sich von der Constitution der Körper und der Art, wie sie aufeinander einwirken, eine genauere Idee zu machen.

In der That, wenn die Waage, welche in den Händen von Lavoisier und seinen Nachfolgern zur Schöpfung der neuern Chemie gedient hat, indem sie die relativen Gewichte der aufeinander wirkenden Körper bestimmte, ein für die Chemiker unentbehrliches Instrument geworden ist, so steht ihr das Calorimeter an Wichtigkeit nicht nach; es mißt, es wägt, so zu sagen, die bei den chemischen Reactionen in Thätigkeit gesetzte Kraft und giebt den thermodynamischen Ausdruck für die Bildung der Körper. Dasselbe gilt von der Säule, welche bei diesen fast immer verwickelten Reactionen erlaubt, die Vertheilung der durch sie entfalteten bewegenden Arbeit zu verfolgen und zu messen.

Bereits habe ich den Apparat beschrieben (*Compt. rend. T. LXIII, p. 369*¹), mittelst dessen ich die Vertheilung der

1) Siehe den vorhergehenden Aufsatz.

von der Säule als chemisches Zersetzungsagens entwickelten bewegenden Arbeit messe; ich begnüge mich daher, hier kurz die angewandten Vorrichtungen anzugeben.

Ein erstes Quecksilbercalorimeter (*thermomètre à calories*) mit sieben Muffeln mißt die Wärme, die in der darin enthaltenen Säule verbleibt. Diese Säule besteht aus fünf gleichen Elementen (amalgam. Zink und Platin), welche in hinreichend verdünnte Schwefelsäure tauchen. Sie nimmt fünf Muffeln ein.

Der physische Widerstand der Säule und des die Bussole enthaltenden Schließungsbogens wird ausgedrückt durch ungefähr 50 Millimeter meines normalen Platindrahts. Ich suchte diesen Widerstand, so wie den Widerstand gleicher Ordnung der Voltameter, welche einen Theil des Schließungsbogens ausmachten, zu vernachlässigen, indem ich Rheostate einschaltete, deren Platindraht einen Widerstand von 500 bis 6000 Millimeter darboten. Diese Rheostate wurden in eine mit Wasser gefüllte und in der sechsten Muffel des Calorimeters befindliche Eprouvette gesteckt, so daß alle zum Calorimeter hinausgeführte und verbrauchte Wärme angenähert als alleinig zur Elektrolyse der Körper verwandt angesehen werden konnte.

Ein zweites Quecksilbercalorimeter mißt die Wärme-Entwicklung in dem Theile der Kette, welcher auferhalb des die Säule und den Rheostat einschließenden Calorimeters befindlich ist. Zu dem Ende bekommt dieß Calorimeter in einer seiner Muffeln jedes der Voltameter, die successive in die Kette gebracht werden.

Das erste Calorimeter gestattet die Wärme zu bestimmen, welche der Säule entzogen wird, um die Körper zu elektrolysiren.

Das zweite Calorimeter giebt den somit von der Säule entlehnten Wärmetheil an, welcher, nachdem er zur Elektrolyse gedient hat, von den in Freiheit gesetzten Elementen restituirt wird, sobald diese Elemente unmittelbar nach ihrer chemischen Trennung und in Folge eines wesentlich lokalen Vorgangs, sich modificiren, indem sie aus dem *Entstehungs-*

zustand (worin sie in den Verbindungen sich befinden) in den *gewöhnlichen Zustand* übergehen.

Es ist einleuchtend, daß die Untersuchung der Wärmevertheilung in der Volta'schen Kette die Anwendung einer noch größeren Anzahl von Calorimetern erfordern kann.

Ich bemerke noch, daß die Platten der Voltameter bis auf ihre Natur denen der Säule in Gestalt, GröÙe und gegenseitigem Abstand völlig gleich sind, und daß die Elektrolyte in solchen Verhältnissen angewandt wurden, daß ein gleiches Wasservolum Mengen enthielt, die der Menge der in der Säule enthaltenen Schwefelsäure chemisch äquivalent waren.

In das Calorimeter, welches schon die Säule und den Rheostat enthielt, und in die siebente Muffel kann man das Voltameter bringen, welches einen Theil des Schließungsbogens ausmacht. In diesem Falle schließt dasselbe Calorimeter die gesammte Kette ein.

Schon früher habe ich gesucht, die Gesammtheit der Wärme, welche in einem Smee'schen Elemente oder in einer Säule aus zwei oder mehrern Smee'schen Elementen entwickelt wird, in den Schließungsbogen überzuführen. Seit langer Zeit habe ich, um dieses Resultat zu erlangen, in dem Schließungsbogen und außerhalb des Calorimeters, welches die Säule enthält, bis an 7000 Millimeter meines normalen Platindrahts aufgewickelt auf eigends dazu construirten Rheostat angebracht. Diese Einrichtung läßt den physischen Widerstand der Säule und des die Bussole enthaltenden Schließungsbogens fast vernachlässigen, da dieser Widerstand, ausgedrückt in Drahtlänge, nur ungefähr 50 Mllm. beträgt. Ich bemerke jedoch, daß ich bei diesem Verfahren niemals mehr als etwa drei Viertel der von der Säule entwickelten Wärme zu ihr hinaus verpflanzen konnte. Eine Wärmemenge von ungefähr 6000 Einheiten blieb hartnäckig darin zurück. Dies unerwartete Resultat, welches mir lange hinderlich war, hat mich darauf gebracht, den gegenwärtigen Weg bei meinen Untersuchungen einzuschlagen, da ich ver-

muthete, dafs secundäre Phänomene die Reactionen verwickelt machen.

Versuche.

Betrachten wir die folgenden Zahlen, geliefert durch die Reaction der Schwefelsäure und des schwefelsauren Kupfers auf verschiedene Metalle:

Wärme-Einheiten

I. 1 Aeq. Zink eintretend für 1 Aeq. Wasserstoff in SO^4H giebt	19834
1 Aeq. Zink eintretend für 1 Aeq. Kupfer in SO^4Cu	27346
1 Aeq. Eisen eintretend für 1 Aeq. Kupfer in SO^4Cu	19025
1 Aeq. Kadmium eintretend für 1 Aeq. Kupfer in SO^4Cu	16265

Dies führt zu der Annahme dafs:

II. Wenn das Radikal SO^4 sich verbindend mit H giebt	x
es geben mufs bei Verbindung mit Zn	$x + 19834$
„ „ „ „ „ „ Fe	$x + 19025 - 7512$
„ „ „ „ „ „ Cd	$x + 16265 - 7512$
„ „ „ „ „ „ Cu	$x - 7512$

Nimmt man für den Werth x die Wärme, welche der Bildung eines andern Sulfats, z. B. des schwefelsauren Kupfers entspricht, so ergibt sich, dafs

III. Wenn das Radikal SO^4 sich verbindend mit Cu giebt	x
es geben mufs bei Verbindung mit Zn	$x + 27346$
„ „ „ „ „ „ Fe	$x + 19025$
„ „ „ „ „ „ Cd	$x + 16265$
„ „ „ „ „ „ H	$x + 7512$

Es reicht also hin, den Werth von x zu kennen, um die Bildungswärme für andere Sulfate zu berechnen.

Es ist besser, den auf die Bildung des schwefelsauren Kupfers bezüglichen Werth von x zu nehmen, als den für die Bildung des schwefelsauren Wasserstoffs, weil bei der

Zersetzung des letzteren Sulfats das thermische Phänomen, welches von dem in Freiheit gesetzten und vom *Entstehungs-*zustand in den *gewöhnlichen Zustand* übergehenden Metalls H herrührt, auf eine viel hervorstechendere Weise angegeben wird als bei den übrigen Metallen.

Den somit auf das schwefelsaure Kupfer bezogenen Werth von x erhält man, wenn man die Wärmemenge aufsucht, welche das schwefelsaure Kupfer von der Säule entlehnt, um sich in einem Voltameter mit Platinplatten außerhalb des Calorimeters, welches die Säule und einen Rheostat von hinlänglichem Widerstand enthält, zu zersetzen. Diese Menge beträgt 38950 Einheiten (IV).

Ersetzen wir x durch seinen Werth, so giebt die Tabelle III:

Als ich die *thermische Analyse* anderer Salze machte, d. h. sie auf dieselbe Weise wie das schwefelsaure Kupfer zersetzte¹⁾, erhielt ich die in folgender Tafel angegebenen Wärme-Einheiten:

welche sich beziehen auf die Trennung der Bestandtheile der Salze, genommen in den Zustand, in welchem sie sich in diesen Verbindungen befinden.

Die drei ersten, direct vom Versuch gelieferten Zahlen stimmen genügend mit denen der Tabelle V, welche alleinig aus dem Resultat der Elektrolyse des schwefelsauren Kupfers berechnet wurden. Die Zahl, welche sich auf die Bildung des schwefelsauren Wasserstoffs bezieht, macht allein eine

1) Ausgenommen das schwefelsaure Eisen, dessen Elektrolyse Schwierigkeiten darbietet, die mich das Studium derselben vertagen ließen.

Ausnahme und dies ist nicht das Resultat, dessen Auslegung das wenigste Interesse darbietet.

Addirt man zu der Wärmemenge, welche die folgenden Oxyde bei ihrer Bildung mittelst gewöhnlichen Sauerstoffs entwickeln:

die Wärmemenge, welche bei der Verbindung dieser wasserfreien Oxyde (das Eisenoxyd ausgenommen) mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird:

so bewerkstelligt man die *thermische Synthese* der Sulfate des Zinks, Eisens, Kadmiums, Kupfers und Wasserstoffs, indem man ihre Bestandtheile, genommen im gewöhnlichen Zustand, vereinigt, und erhält die folgenden Wärme-Einheiten:

IX. Oxydation des Zinks und Sulfatation seines	
Oxyds	= 54296
Oxydation des Eisens und Sulfatation seines	
Oxyds	= 45975
Oxydation des Kadmiums und Sulfatation	
seines Oxyds	= 43215
Oxydation des Kupfers und Sulfatation	
seines Oxyds	= 26950
Oxydation des Wasserstoffs und Sulfatation	
seines Oxyds	= 34462.

Diese Zahlen sind die der Tabellen V und VI, aber jede geringer um etwa 12000 Wärme-Einheiten, mit Aus-

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. 37, p. 405.*

nahme der sich auf den Wasserstoff beziehenden in Tab. VI, für welche der Unterschied etwa 18000 beträgt.

Bringt man das Voltameter, worin die Zersetzung der Sulfate geschieht, nicht mehr außerhalb der Säule enthaltenden Calorimeters an, sondern versetzt es in das Innere der siebenten Muffel, so bekommt man folgende Zahlen:

X. Elektrolyse d. schwefelsauren Kupfers . . = 26568
do. do. Wasserstoffs . = 34204

Zahlen, welche von denen der Tab. IX nicht abweichen, wohl aber sehr von denen der Tab. VIII, welche sich auch auf die Elektrolyse des schwefelsauren Kupfers und des schwefelsauren Wasserstoffs beziehen.

Wenn man, die Bedingungen des vorstehenden Versuchs verändernd, das Voltameter nicht mehr in das Calorimeter der Säule, sondern in ein zweites Calorimeter stellt, so erhält man Zahlen, welche den eben bezeichneten Unterschied zwischen den Resultaten der Versuche VI und denen der Versuche X erklären.

Hier die Zahlen:

	Wärme entlehnt von der Säule und angegeben vom Calorimeter No. 1, welches Säule und Rheostat enthält.	Wärme, restituirt dem Calorimeter No. 2 (welches das Voltameter enthält) durch die Elemente der zersetzten Salze.
XI. Elektrolyse des schwefels. Kupfers	38530	12445
do. des schwefels. Wasserstoffs	54235	20335.

Bei diesen Versuchen XI wird die Wärme, welche sich im Voltameter entwickelt, von dem speciellen Calorimeter, welches dasselbe einschließt, angegeben, während sie bei den Versuchen X sich in das Calorimeter der Säule selbst ergießt und sich gezwungen der Wärmemenge hinzufügt, welche die in der Säule selbst zerstörte Arbeit ausdrückt.

Was ist die Ursache, daß dem Calorimeter No. 2 eine so beträchtliche, der Säule entlehnte Wärmemenge wieder erstattet wird, eine Wärme, die man nicht von dem physischen Widerstand des Voltameters herleiten kann, weil dieser Widerstand fast zu vernachlässigen ist, da in eine der

Muffeln, des die Säule enthaltenden Calorimeters der Rheostat von hinlänglichem Widerstand eingeschaltet war?

Welcher Ursache hat man es zuzuschreiben, daß die thermischen Resultate bei den Versuchen VI, IX und X so verschieden werden, wenn man die Umstände, unter welchen man die Körper gleiches Namens vereint und trennt, variirt?

Dieß werde ich in einer ausführlicheren Abhandlung erörtern, von der ich weiterhin bloß die Schlusfolgerungen geben werde. Ich sage hier bloß, daß man die Ursache dieser Unterschiede in dem eigenthümlichen Zustand der ins Spiel gesetzten Körper (Sauerstoff, Wasserstoff etc.) suchen muß, die man bald im *Entstehungszustand*, bald im *gewöhnlichen Zustand* betrachtet.

Bei den Versuchen, bei welchen ich eine hinreichende Wärmemenge ins Spiel setze, um ein Aequivalent Zink in einem Voltameter zu zersetzen, gewahrte ich bald, daß die Plattenpaare der Säule mehr oder weniger als Voltameter wirken, um einen Theil des von ihnen erzeugten schwefelsauren Zinks zersetzen zu können. Wirklich lagert sich auf das Platin eine Menge Zink ab, die zwar anfangs gering ist, aber in dem Maasse wächst als die Menge des schwefelsauren Zinks in der Flüssigkeit der Säule zunimmt, eine Menge, die immer ein aequivalentes Gewicht Wasserstoff ersetzt, dessen Bildung nicht von der Elektrolyse herrührt. Das solchergestalt in der Säule selbst abgesetzte Zink, von der es die zu seiner Ablagerung nöthige Wärme entlehnt, löst sich sogleich nach Maafsgabe seiner Erzeugung und restituiert auf der Stelle die entlehnte Wärme. Diese Wirkung ist in der That ganz local und kommt nicht dem Strom zu gut, dessen Schwächung durch die geringere Ablenkung der Bussolnadel und die Verzögerung der chemischen Action angegeben wird.

Wenn die Operationen ohne Erneuerung der Säure fortgesetzt werden, nimmt die Menge des schwefelsauren Zinks in der Lösung unaufhörlich zu und die erwähnte Elektrolyse geschieht bei immer mehr geschwächtem Strom. Es tritt sogar ein Zeitpunkt ein, wo das Zink in zu großer

Menge abgesetzt wird, als dafs es sich sogleich in der immer schwächer werdenden Schwefelsäure wieder auflösen könnte, und dann mufs man die Operation beenden.

Ist die Verbindung SO^3 (wasserfreie Schwefelsäure) sehr rein, so entwickelt sie mit einem grofsen Ueberschufs an Wasser 18639 Wärme-Einheiten (XII). Diefs experimentelle Datum und die folgenden Data sind zur Beurtheilung der Elektrolyse der Schwefelsäure nothwendig.

	Wassermenge ausgedrückt in Aequivalente	Wärme- Einheiten
XIII. Lösung des wasserfreien schwefelsauren Zinks	162	9553
Lösung des wasserfreien schwefelsauren Kupfers	160	8465
Lösung des wasserfreien schwefelsauren Kadmiums	208	5432
Lösung des wasserfreien schwefelsauren Wasserstoffs	110	8821
XIV. Lösung des krystallischen schwefelsauren Zinks	144	— 2240
Lösung des krystallischen schwefelsauren Kupfers	125	— 1393
Lösung des krystallischen schwefelsauren Kadmiums	140	1493.

Ich habe gesucht mich darüber aufzuklären, welchen Einfluss die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeiten auf die Wärmevertheilung in der Volta'schen Kette ausüben. Zu dem Ende studirte ich die Wirkung in Bezug auf 1) den Concentrationsgrad, 2) den Abstand der eingetauchten Platten, 3) die Gröfse der benähten Fläche, und 4) die Natur der Flüssigkeiten.

Um z. B. den Einfluss des Concentrationsgrades der Flüssigkeit zu studiren, operirte ich mit 100 Cubikcentm. Flüssigkeit, welche 101,55 Grm. Schwefelsäure (SO^4H) auf das Liter enthielt, welche mir als Vergleichungsglied diente, und mit gleichen Volumen dieser zuvor immer mehr ver-

dünnten Flüssigkeit. Ich bin bis zur Verdünnung $\frac{1}{138}$ gegangen, wo die Flüssigkeit nicht mehr als 0,0793 Grm. Schwefelsäure, SO^4H , in den angewandten 100 Cubikcentm. enthielt. Ich traf die Vorsorge, daß ich den Versuchen mit der mehr oder weniger verdünnten Säure andere mit der als Vergleichspunkt dienenden Säure folgen oder vorangehen liefs.

Ich veränderte den Abstand, um auszumitteln, welchen Theil an der erzeugten Wärme die Orientierungsarbeit der Molecüle des Elektrolyten im Innern der die Platten benässenden Flüssigkeit habe.

Um den Einfluß der Natur der Flüssigkeit zu studiren, verfuhr ich folgendermaassen.

Ich verzögerte so viel wie möglich die chemische Action der Säule, indem ich in das Calorimeter, welches sie enthielt, einen Rheostat mit grossem Widerstand brachte, und versetzte in den äufsern Theil der Kette die Voltameter mit Kupfer-, Kadmium- oder Zinkplatten. Ich liefs jedem dieser Versuche einen anderen, bei welchem das Voltameter fortgenommen war, entweder vorangehen oder folgen. Bei einer zweiten Versuchsreihe brachte ich die Voltameter in ein zweites Calorimeter; und bei einer dritten Reihe endlich liefs ich den Rheostat fort.

Als ich in dem Voltameter mit Platinplatten die Lösung der Schwefelsäure durch eine aequivalente Lösung von Salpetersäure ersetzte und abwechselnd mit der einen und der anderen Lösung operirte, fand ich, daß die Salpetersäure, um sich zu zersetzen, ungefähr 1062 Wärme-Einheiten weniger borgt als die Schwefelsäure, und daß folglich das Radikal NO^6 bei seiner Verbindung mit Wasserstoff entwickelt: 46462 Einheiten (Bildungswärme der Schwefelsäure) — 1062 d. h. 45400 Wärme-Einheiten.

Sey es mir schliesslich erlaubt, folgende Betrachtungen hinzustellen:

Die in dieser Abhandlung niedergelegten Resultate schwächen in nichts die Schlüsse, welche ich geglaubt habe, aus

den Resultaten meiner früheren Versuche ziehen zu dürfen (*Compt. rend. T. LXIII, p. 369*)¹⁾.

Die chemischen Reactionen (Verbindungen oder Zersetzungen) sind verwickelte Vorgänge, d. h. die ins Spiel gesetzten Molecüle erleiden Modificationen, welche den Verbindungen vorangehen oder den Zersetzungen folgen. Diese Modificationen werden durch eine Absorption oder Entwicklung von Wärme angezeigt, welche ganz unabhängig ist von dem die chemische Verbindung oder Zersetzung begleitenden Wärmephänomene.

Diese Modificationen, welche die noch unzersetzten Molecüle der Körper selbst erleiden, und welche sich durch die Kraft verrathen, welche sie ins Spiel setzen, erklären die nothwendige Wirkung der Wärme, des Lichts und der Elektricität als bedingende Ursachen der Verbindung, z. B. bei Bildung von Wasser, Chlorwasserstoff usw.

Die Sauerstoffsäuren sind nur darin von den Wasserstoffsäuren verschieden, daß das Metalloid in ihnen ein zusammengesetztes ist.

Die von mir studirten Wasserstoffsäuren, in welchen das Metalloid ein zusammengesetztes ist, scheinen constituit wie die Wasserstoffsäuren, deren einfaches Metalloid zu der Familie gehört, welche Chlor, Brom und Jod begreift. Sie scheinen gebildet zu seyn aus zwei Volumen von jedem Bestandtheil ohne Verdichtung.

Ich werde die Bildungswärme dieser Säuren und einige ihrer Salze kennen lehren.

Die Bestandtheile befinden sich in diesen Verbindungen nicht so wie man sie im freien Zustande kennt, weil sie Wärme entwickeln, um aus dem *Entstehungszustand* in den *gewöhnlichen Zustand* überzugehen.

Was ich eben von dem Zustand der Bestandtheile der salzigen Verbindungen sagte, gilt auch von dem Zustand der Bestandtheile des Wassers und der Metalloxyde.

Das Wasser ist kein Elektrolyt, weil es *direct* nicht von dem stärksten Volta'schen Strom zersetzt wird, der *direct* viel stabilere chemische Verbindungen wie dasselbe zu zer-

1) S. 293 dieses Hefts.

setzen vermag. Es ist also nicht der entstehende Wasserstoff, welcher das Metall der Salze, die das Wasser im Voltameter gelöst enthält, in Freiheit setzt.

Angenommen, das Wasser könnte durch den Volta'schen Strom zersetzt werden, so wäre das secundäre Phänomen der Reduction der Salze unannehmbar z. B. für das schwefelsaure Zinkoxyd. In der That kann im Voltameter der entstehende Wasserstoff nicht das Zink im schwefelsauren Zinkoxyd ersetzen, wenn in der Säule das umgekehrte Phänomen der Ersetzung des Wasserstoffs des schwefelsauren Wasserstoffs durch Zink den Strom erzeugt.

Nimmt man ebenso an, daß, dem Faraday'schen Gesetze zuwider, die Volta'sche Bewegung die doppelte Electrolyse des Wassers in seine Bestandtheile und die des von ihm gelösten Salzes in seine Bestandtheile (Säure und Metalloxyd) bewirken könnte, so würde die Reduction des Metalloxyds durch den entstehenden Wasserstoff (streng genommen für das Kupferoxyd begreiflich) unzulässig seyn für das Zinkoxyd und um so mehr für das Kaliumoxyd.

Das Wasser ist also das sehr bewegliche Medium, in welchem der Elektrolyt sich frei bewegen und gemäß der Erklärung, die Grotthus von der Ueberführung zu den beiden Polen gegeben hat, sich orientiren kann. Dieses Wasser kann nur in dem Fall von der Säule (*indirecterweise*) zersetzt werden, wo die Spannung dieser so stark wird, daß der Strom den Raum zwischen den Elektroden zu durchdringen und die Temperatur des Wassers hinreichend zu erhöhen vermag, um die Bedingungen des Grove'schen Experiments hinsichtlich seiner Zersetzung durch glühendes Platin zu erfüllen.

Es scheint, daß die in der Säule stattfindende chemische Action, welche die molecularen Bestandtheile der salinischen Verbindungen ins Spiel setzt, in der Kette eine sehr einfache Bewegung hervorruft, welche sich nur auf die molecularen Bestandtheile der Verbindungen gleicher Ordnung verpflanzen kann. So kann die chemische Zersetzung dieser Verbindungen eintreten, wenn man die Zahl der Plat-

tenpaare so vermehrt, daß die Volta'sche Bewegung eine hinreichende Amplitude erreicht, um die molecularen Bestandtheile aus ihrem Wirkungskreis zu versetzen.

Die Salpetersäure z. B., die nicht *direct* von der Volta'schen Kette desoxydirt werden kann (obgleich sie dazu keine große Wärmemenge von derselben zu entlehnen brauchte), zersetzt sich *direct* mit Entlehnung einer viel beträchtlicheren Wärmemenge, aber als Salzverbindung d. h. unter Abscheidung des Metalloids, NO^6 , und des Metalls H.

Ich habe gezeigt, daß ein Druck von ungefähr 85 Atmosphären die zersetzende Wirkung des Stroms nicht aufhebt ¹⁾.

Die Ablenkung der Bussolnadel, sowie die Dauer der Operationen, kann wohl die Größe der chemischen Action, die in gleichen Zeiten in jedem Plattenpaar stattfindet, kennen lehren; allein es ist nur das Calorimeter, welches die in der Säule entwickelte Wärmemenge nachweist, eine Wärmemenge, welche in derselben Zeit und bei derselben Ablenkung der Nadel mit der Anzahl der Plattenpaare wächst. Die Anwendung mehrerer Calorimeter in der Säule und den verschiedenen Theilen des Schließungsbogens erlaubt die von der Säule entwickelte bewegende Arbeit in der Volta'schen Kette zu messen.

Will man daher annehmen, daß die Bussole die *Anzahl der elektrodynamischen Vibrationen* mißt, so wird man zu der Annahme geführt, daß das Calorimeter die *Amplitude* und die *Geschwindigkeit dieser Vibrationen* messe.

Die zusammengesetzten metalloïdischen Radikale zersetzen entweder das Wasser im umgekehrten Sinn wie die alkalischen Metalle, um sich mit dessen Wasserstoff zu verbinden und somit die zersetzte Säure wieder herzustellen, oder auch zersetzen sich in Sauerstoff, der entweicht und in einen Körper (wie SO^2 für das Radikal SO^1), welcher sich mit dem Wasser verbindet, um gleichfalls die zersetzte Säure wieder herzustellen.

1) *Recherches sur l'influence de la pression sur quelques phénomènes physiques et chimiques* (Compt. rend. T. LI, p. 827 et 1027.)

Kennt man die Bildungswärme der verdünnten Schwefelsäure, indem man vom Schwefel ¹⁾, von der Verbindung SO^3 oder vom zusammengesetzten metalloïdischen Radical SO^1 ausgeht, so ist es leicht die Bildungswärme dieser beiden letzten Verbindungen zu berechnen.

Bei einer in das Calorimeter gebrachten Smee'schen Kette bleibt ein bedeutender Theil der durch die chemische Action entwickelten Wärme gezwungen in dem Calorimeter eingeschlossen und kann nicht in dem Schließungsbogen zur Ausübung einer nützlichen Arbeit verbraucht werden. Diese, durch ungefähr 6000 Wärme-Einheiten ausgedrückte Wärmemenge, welche in der Säule verschlossen bleibt, wird erzeugt durch den Uebergang des Wasserstoffs aus dem *Entstehungszustand* in den *gewöhnlichen Zustand*.

Dieselbe Bemerkung gilt für die aus Smee'schen Elementen gebildete Säule; nur dafs man zu dieser ersten Wärmemenge, welche gewaltsam für die nützliche Arbeit verloren geht, noch eine zweite hinzufügen mufs, die sich zufällig verliert in den Elementen selbst, wo sie erzeugt wird und wo sie zur partiellen Elektrolyse des darin entstandenen schwefelsauren Zinks angewandt wird.

Die in der Säule selbst verbleibende Wärmemenge, welche durch ungefähr 6000 Einheiten repräsentirt wird, würde ohne Zweifel noch gröfser seyn, wenn nicht der entstehende und zu gewöhnlichem gewordene Wasserstoff in den gasförmigen Zustand überginge.

Diese Wärmemenge, welche sich durchaus nicht aus der Säule fortschaffen läfst, kann nicht der Lösung des direct in der Säule gebildeten wasserfreien schwefelsauren Zinkoxyds in Wasser zugeschrieben werden, denn, wenn dem so wäre, würde die eingeschlossen bleibende Wärmemenge durch 9553 statt 6000 Einheiten repräsentirt seyn. Will man überdies annehmen, dafs die Hydratation des schwefelsauren Zinkoxyds und seine vollständige Lösung

1) *Recherches thermochimiques sur les combinaisons en proportions multiples* (Thèse 1853, et Journ. de Pharmacie et Chimie, Sér. III, T. XXIV (1853) p. 241, 311 et 412.)

ein Phänomen für sich ausmache, ganz unabhängig von den Phänomenen, welche direct in der Volta'schen Kette entstehen, so muß man auch annehmen, daß das umgekehrte Phänomen der Dehydratation des schwefelsauren Wasserstoffs (XIII), welches 8821 Wärme-Einheiten absorbiren würde, mit derselben Unabhängigkeit geschehe, woraus folgen würde, daß die in der Säule zurückbleibende Wärmemenge nicht mehr etwa 6000 Einheiten betragen würde, sondern $9553 - 8821 = 732$.

Was die Wärmemenge betrifft, welche man für die Arbeit der Orientirung der Molecüle des Elektrolyten reklamiren könnte, so ist sie so gering, daß man sie vernachlässigen kann.

Die Concentration der Flüssigkeiten, die Natur derselben und der gegenseitige Abstand der in sie eingetauchten Metallplatten üben keinen beträchtlichen Einfluß auf die Wärmevertheilung in der Kette aus und ändern daher auch nicht den Widerstand derselben sehr bedeutend ab. Die Größe der eingetauchten Platten scheint einen merklicheren Einfluß zu haben.

Ogleich ich nicht im Stande bin, heute alle Resultate meiner Versuche anzugeben, so glaube ich doch schließlicly folgern zu dürfen:

Die in den Volta'schen Elementen stattfindenden Phänomene und die im Schließungsbogen (circuit interpolaire) erzeugten Wirkungen lassen sich durch Berechnung der zerstörten lebendigen Kräfte und durch die entwickelte Bewegungsarbeit vollständig erklären.