Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band V. Jahrgang 1875.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1875.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 5. November 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr Beetz legte eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung vor

„Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Electrolyse, von Emil Bucherer aus Basel".

Mit dem Einflusse, welchen eine Erhöhung der Temperatur des Electrolyten auf den Vorgang der Electrolyse hat, haben sich besonders zwei Beobachter beschäftigt, nämlich Geuther[1]) und Warburg[2]). Indem der Verfasser sich vorgesetzt hatte, die Gültigkeit des von Faraday aufgestellten electrolytischen Gesetzes auch bei höheren Temperaturen zu prüfen, wählte er zunächst als Electrolyten dieselben beiden Flüssigkeiten, welche in den eben erwähnten Arbeiten angewendet worden waren, nämlich die Schwefelsäure und die Kupfervitriollösung.

I.

Electrolyse der Schwefelsäure.

In den Stromkreis, der je nach der Stromstärke, welche ich anwenden wollte, von 4—10 Meidinger'schen Elementen geliefert wurde, schaltete ich ein Voltameter und einen Zersetzungsapparat ein. Das Voltameter war mit angesäuerten Wasser gefüllt und wurde stets auf nahezu gleicher Temperatur (15 C.) erhalten; oft schaltete ich noch

1) Geuther, Ann. der. Chem. u. Pharm. CIX. p. 129.
2) Warburg, Poggend. Ann. CXXXV. p. 114.

ein Silbervoltameter ein. Der Zersetzungsapparat bestand aus einem Becherglas, den Elektroden von Platinblech, deren Zuleitungsdrähte von Glasröhren umschlossen waren, und graduirten Röhren, die zum Zwecke des Aufsaugens der Flüssigkeit mit Glashähnen versehen waren. Diese Röhren kamen über die Elektroden, dazwischen aber ein Thermometer zu stehen. Die Stromstärke wurde während eines jeden Versuches durch eingeschaltete Widerstände constant erhalten. Es ist leicht ersichtlich, dass von einer allgemeinen Gültigkeit der beobachteten Werthe keine Rede sein kann, da die chemisch reine Schwefelsäure, die bei der Elektrolyse verwandt wurde, nicht immer die gleiche Concentration hatte und auch die Temperatur im Gefässe beim Erwärmen an verschiedenen Stellen eine verschiedene ist.

a) Concentrirte Schwefelsäure.

Werden blanke Platinbleche als Elektroden in concentrirter Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur angewendet, so entwickelt sich beim Elektrolysiren äusserst wenig Wasserstoffgas, dagegen Schwefel und Schwefelwasserstoff[3]), an der negativen Elektrode. Kühlt man die Flüssigkeit bis auf 0° ab, so kann die Wasserstoffentwicklung im Momente der Schliessung des Stromes eine kräftige genannt werden; erst nach einiger Zeit, etwa nach 3 bis 5 Min., beginnt dieselbe abzunehmen und an ihre Stelle tritt dann die Schwefelausscheidung[4]). Wird hierauf die Flüssigkeit bis auf 15° erwärmt, so ist die Dauer der Wasserstoffentwicklung schon eine geringere und bei 30° hört dieselbe ganz auf; es tritt sogleich die Schwefelausscheidung ein.

---

3) Faraday, Experim. researches in Electr. I. No. 681, 757 etc.
Henry, Nichols. Journ. B. IV. S. 224. Gilb. Ann. VI. 370.
Simon, Gilb. Ann. VIII. 35.
Hiesinger u. Berzelius Gilb. XXVII. 301.

4) Geuther, a. a. O.

Erwärmt man die Flüssigkeit bis auf 150°, so löst sich der ausgeschiedene Schwefel allmählich auf und bei 180° ist die Flüssigkeit vollkommen klar. Der Schwefelwasserstoff, der sich bei der Elektrolyse entwickelt, nimmt bei zunehmender Temperatur ebenfalls zu. Wird die Flüssigkeit über 180° erhitzt, so kann der stechende Geruch der schwefligen Säure bemerkt werden.

Was die Sauerstoffentwicklung an der positiven Elektrode betrifft, so ist die Quantität immer gleich der im Voltameter entwikelten Sauerstoffmenge.

b) Verdünnte Schwefelsäure.

Die verdünnte Schwefelsäure bestehe aus 3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O. Die Erwärmung geschehe immer von 5° zu 5° und der Strom sei bei einer jeden dieser constanten Temperaturen circa 20 Min. lang geschlossen. Scheidet sich während dieser Zeit Sauerstoff und Wasserstoff im richtigen Verhältnisse, wie im Voltameter, aus, so nehme ich an, dass bei dieser Temperatur keine Aenderung in der Electrolyse auftritt. Bei einer Stromstärke, die in einer Minute 1.9540 mgr. Silber aus einer Silberlösung schied, ergab es sich, dass das Verhältniss von Sauerstoff und Wasserstoff bis zu 110° das nämliche blieb, wie im Voltameter; erst von 110° an nahm die Wasserstoffentwicklung ab, es trat Schwefelwasserstoff auf und bald nachher zeigte sich die Schwefelausscheidung. Bei steigender Temperatur nahmen diese Ausscheidungsprodukte zu, die Wasserstoffentwicklung ab und bei 130° hörte letztere ganz auf. Von 150° an, begann der Schwefel sich in der Flüssigkeit aufzulösen; jedoch erst bei 180° wurde dieselbe vollkommen klar. Die Schwefelentwicklung ist daher kaum sichtbar, da der ausgeschiedene Schwefel sich grösstentheils auflöst, ein Theil aber an der Elektrode schmilzt und krystal-

linisch erstarrt [5]). Die Flüssigkeit selbst färbt sich sehr stark gelb.

Bei sorgfältiger Beobachtung nimmt man wahr, wie von der negativen Electrode Bläschen aufsteigen, die immer kleiner werden; ein Beweis, dass sie von der Flüssigkeit absorbirt werden. Die Flüssigkeit riecht dann nicht nur sehr stark nach Schwefelwasserstoff, sondern der stechende Geruch nach schwefliger Säure ist nicht zu verkennen. Es scheint, als ob die Bläschen aus schwefliger Säure bestünden.

Schliesst man während des Erkaltens der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit den Strom, so zeigt sich die Schwefelentwicklung bei niedrigeren Temperaturen, als im Anfange des Versuches. So konnte man in dem obigen Beispiele eine Schwefelentwicklung noch bei 70° wahrnehmen, während sie im Anfange des Versuches erst bei 110° bemerkt werden konnte.

Diese Schwefelausscheidung bei niederen Temperaturen, wenn die hohen schon vorangegangen sind, beruht wahrscheinlich auf Folgendem: Bei hinreichender Concentration wird Schwefelwasserstoff aus der Säure ausgeschieden; bei hohen Temperaturen erst die schweflige Säure. Wenn nun diese in der Flüssigkeit gelöst ist, und man elektrolysirt bei niederen Temperaturen, so findet der sich bildende Schwefelwasserstoff die schweflige Säure vor und bildet mit ihr den Schwefel.

Ausserdem tritt beim Erkalten immer mehr und mehr eine starke Trübung auf, die theils von dem aufgelösten und beim Erkalten sich wieder ausscheidenden Schwefel herrühren mag, anderntheils aber auch von der oben besprochenen chemischen Entstehung des Schwefels kommen kann. Ist die Flüssigkeit vollkommen erkaltet und man stellt den gleichen Versuch noch einmal an, so tritt die

5) Warburg, a. a. O.

Schwefelentwicklung statt bei 110° schon bei 80—90° auf, obschon das spec. Gewicht der Flüssigkeit nach dem ersten Versuch geringer geworden ist.

Vergrössert man die Stromesdichtigkeit, was durch Verkleinern der Elektroden oder durch grössere Elementenzahl erreicht werden kann, so tritt der Punkt der Schwefelausscheidung erst bei einer höheren Temperatur auf, als im umgekehrten Falle[6]). Bei concentrirteren Lösungen tritt die Schwefelausscheidung früher auf, als bei verdünnten.

Hiemit sind also die Ergebnisse, zu denen Warburg gelangt ist, vollständig bestätigt worden; die quantitative Bestimmung der verschiedenen secundären Produkte aber war unmöglich, so dass die Elektrolyse der Schwefelsäure sich als unbrauchbar erwies, um durch sie die gestellte Aufgabe zu lösen. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der einzelnen Versuche, welche den vorstehenden Erörterungen zu Grunde liegen:

No.	Mischungsverhältniss von H_2SO_4 zu H_2O.	Spec.-Gew. bei Temp.		Temp. bei welcher sich S ausscheidet.	Stromstärke, gemessen in mgr. Silber in 1 min.
1.	10 : 0	1.843	15°	0°	verschieden
2.	9 : 1	1.813	13°	15°	1.9540
3.	"	"	"	25°	4.5600
4.	8 : 2	1.765	17°	30°	2.0800
5.	"	"	"	40°	5.6021
6.	7 : 3	1.681	15°	60°	2.0591
7.	"	"	"	70°	5.5102
8.	6 : 4	1.598	14°	110°	1.9540
9.	"	"	"	120°	2.2300
10.	"	"	"	130°	4.4791

6) Warburg a. a. O.

II.

Elektrolyse der Kupfervitriollösung.

a) Verdünnte Kupfervitriollösung.

Aehnliche Verhältnisse, wie bei der verdünnten Schwefelsäure treten auch hier beim Elektrolysiren zu Tage.

Wird die Kupfervitriollösung so verdünnt, dass die Flüssigkeit nur schwach bläulich erscheint, so scheidet sich bei der Elektrolyse ausser Kupfer auch noch Wasserstoffgas an der negativen Elektrode ab. Erwärmt man nun den Zersetzungsapparat, so nimmt die Wasserstoffentwicklung ab und hört nahe beim Siedepunkt der Flüssigkeit ganz auf; beim Erkalten erscheint dieselbe wieder.

Geht man dagegen mit der Verdünnung der Kupfervitriollösung so weit, dass bei gewöhnlicher Temperatur während der Elektrolyse kein Kupfer, sondern nur Sauerstoff und Wasserstoff erscheint, wobei dann die Flüssigkeit wie Wasser aussieht, und säuert dieselbe mit Schwefelsäure an, so verhält sich diese Flüssigkeit, wie die verdünnte Schwefelsäure. Erhitzt man dieselbe und schliesst von Zeit zu Zeit den Strom, so bemerkt man die Wasserstoffabnahme nicht, sie tritt aber sogleich zu Tage, sobald sich an der Elektrode der schwammige Kupferniederschlag zeigt; die Kupferausscheidung fällt zwischen die Temperaturen von 80°—100°. Beim Abkühlen der Flüssigkeit tritt die Wasserstoffentwicklung wieder auf.

b) Concentrirte Kupfervitriollösung.

Zwei Zersetzungsapparate von gleicher Grösse, beide gefüllt mit concentrirter Kupfervitriollösung, wurden in den Strom eingeschaltet, der, je nach der Stromstärke, welche

man anwenden wollte, von 10 Meidinger'schen oder 2 bis 4 Grove'schen Elementen erzeugt wurde.

Die negativen Elektroden bildeten zwei blanke Platinbleche von gleicher Grösse, während als positive Kupferelektroden verwendet wurden, damit sich die Concentration während des Versuches nicht änderte. Es wurde ferner Sorge getragen, dass die Elektroden in beiden Zersetzungsapparaten gleich weit von einander abstünden. Nachdem die Elektroden gewogen waren, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Beide Zersetzungsapparate erhielt man auf gewöhnlicher Temperatur. Der Strom wurde geschlossen und nach einiger Zeit wieder geöffnet; dabei schied sich an der negativen Elektrode kein Wasserstoff, sondern nur Kupfer aus. Die Elektroden wurden sorgfältig gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, darauf wieder gewogen. Die Zunahme ergab, dass an beiden Elektroden gleich viel Kupfer sich während der gleichen Zeit ausschied.

2. Der eine Zersetzungsapparat wurde auf 80° erwärmt, während der zweite auf gewöhnlicher Temperatur erhalten blieb. Nach geschehener Elektrolyse fand sich nun das merkwürdige Resultat, dass der Niederschlag an der erwärmten Elektrode um ein Bedeutendes schwerer war, als an der kalt gebliebenen. Aber nicht nur diess war der alleinige Unterschied, sondern auch in der Farbe und in der Bildung des Niederschlages differirten die beiden Elektroden sehr von einander. Während die erwärmte Elektrode einen prachtvoll dunkelrothen, grobkörnig krystallinischen (besonders wenn starke Ströme angewendet wurden) Niederschlag zeigte, hatte die kalt gebliebene einen schönen hellrosafarbenen, glatten Ueberzug. Die erwärmte Elektrode zeigte zu dem noch eine Ablagerung in Längsstreifen, die besonders bei starken Strömen sehr schön markirt hervor-

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

treten. Die Bildung dieser Streifen geschieht wahrscheinlich durch die an der Elektrode niederfliessende Flüssigkeit.

Die erwärmte Elektrode wurde gut in heissem, die kalt gebliebene in kaltem Wasser abgewaschen; beide Elektroden unter der Luftpumpe getrocknet, dann gewogen. Folgende Zusammenstellung einiger Versuche zeigt die Gewichtsverschiedenheit beider Elektroden.

Niederschlag an den Elektroden.					Verhältniss von warm zu kalt.	Zahl der Elemente.
No.	Zeit	kalt	warm	Temp.		
1	200′	323.6	410.1	80°	1.267	10 Meid.
2	200′	533.3	657.6	„	1.233	„
3	300′	284.8	347.6	„	1.219	6 „
4	30′	464.8	502.4	60°	1.087	4 Grove
5	50′	330.0	341.7	„	1.071	2 „
6	200′	513.3	537.7	„	1.047	10 Meid.

Aus dieser Tabelle ersieht man sogleich, dass die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt.

Die nächste Frage, die sich an die Verschiedenheit der Gewichtszunahmen der Elektroden anknüpft, ist: Bleibt das elektrolytische Gesetz dennoch für verschiedene Temperaturen richtig?

Um diese Frage zu beantworten, wird es nöthig sein, zu untersuchen, ob nicht noch andere Körper sich auf der erwärmten Elektrode niedergeschlagen haben, und die Quantität des Kupfers auf derselben zu bestimmen. Die erwärmt gewesene Elektrode, die unter der Luftpumpe getrocknet war, legte ich in eine von Feuchtigkeit befreite Glasröhre; durch dieselbe leitete ich einen Wasserstoffstrom, welcher, um ihn zu trocknen, zuerst durch concentrirte Schwefel-

säure, dann durch ein Aetzkali- und ein Chlorcalciumrohr ging. Am Ende der Glasröhre, wo der Wasserstoff austrat, wurde eine vorher gewogene Chlorcalciumröhre angebracht und darauf die Röhre bis zum Glühen erhitzt. Nach diesem Verfahren hatte die Elektrode die gewöhnliche Kupferfarbe angenommen, aber obschon sie an Gewicht verloren hatte, so übertraf sie immer noch die kalt gebliebene. Die Chlorcalciumröhre nahm, dem obigen Verluste entsprechend, an Wassergehalt zu; es folgt also hieraus, dass das Kupfer an der warmen Elektrode oxydirt war.

Niederschlag an den Elektroden.						Zunahme in CaCl	Daraus O berechnet.	Verlust an den Electroden.	Diff.
No.	Zeit	kalt	warm	Temp.	Diff.				
1	40′	92.2	108.6	91°	16.4	10.0	8.9	6.3	0.6
2	30′	70.8	88.5	90°	17.7	8.3	7.4	6·0	1.4
3	50′	98.6	118.2	90°	19.6	8.8	7.8	7.4	0.4

Ein Theil des Gewichtsüberschusses der Elektrode aus der warmen Lösung war also als Sauerstoff bestimmt worden. In Bezug auf den übrigen Theil dieses Ueberschusses waren drei Möglichkeiten vorhanden, entweder schützen die durch den Wasserstoffstrom schon reducirten Kupfertheilchen die darunter befindlichen vor weiterer Reduction, oder es schied sich überhaupt mehr Kupfer an der erwärmten Elektrode aus, oder es ist Kupfer mit Schwefel in Verbindung getreten, als Schwefelkupfer.

Einen frischen, gut in heissem Wasser ausgewaschenen Niederschlag löste ich in chemisch reiner Salpetersäure auf und setzte Chlorbaryum zu; es entstand kein Niederschlag, ein Beweis also, dass kein Schwefelkupfer auf der Elektrode enthalten war.

Darauf löste ich einen solchen Niederschlag wiederum in Salpetersäure auf, setzte aber eine heisse Aetzkalilösung zu, worauf ein Niederschlag von Kupferoxyd erfolgte. Der Niederschlag wurde auf einem Filtrum sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Platintiegel geglüht. Nachdem dann das Gewicht des Platintiegels und der Asche des Filters vom Gewicht des Ganzen abgezogen war, erhielt ich für die Niederschläge No. 1, 2, 3 in der vorigen Tabelle folgende Resultate:

Niederschlag an den Elektroden.						Kupferoxyd.		Diff.
No.	Zeit.	kalt.	warm.	Temp.	Diff.	berech.	gefund.	
1	40′	92.2	108.6	91°	16.4	115.4	115.4	0.0
2	30′	70.8	88.5	90°	17.7	88.6	87.0	1.6
3	50′	98.6	118.2	90°	19.6	123.4	123.5	0.1

Hieraus folgt nun, dass die Reduction durch den Wasserstoffstrom keine vollständige war; dann zweitens, dass das elektrolytische Gesetz hier auch bei verschiedenen Temperaturen gilt.

Es frägt sich jetzt nur noch, woher das Kupferoxyd und -oxydul kommt?

Ich bildete mir einen Kupferniederschlag bei gewöhnlicher Temperatur; erhitzte dann denselben in der Kupfervitriollösung. Es ergab sich, dass das Kupfer oxydirt wurde. Darauf legte ich die Elektrode in die Verbrennungsröhre, leitete getrockneten Wasserstoff darüber und reducirte das Kupferoxyd. Es kam wieder das ursprüngliche Gewicht heraus:

Der Kupferniederschlag wog . . 14.3,
oberflächlich oxydirt 16.7,
nach geschehener Reduction . . 14.3.

Das während der Elektrolyse im erwärmten Zersetzungsapparate ausgeschiedene Kupfer wird durch die Flüssigkeit selbst oxydirt; die Gewichtszunahme und die Farbe der erwärmten Elektrode ist also blos dieser Oxydation zuzuschreiben. Während aber das kalt niedergeschlagene und nachher in der Lösung erhitzte Kupfer sich nur oberflächlich oxydirte und desshalb durch Wasserstoff vollkommen reducirt werden konnte, war das aus der warmen Lösung niedergeschlagene Kupfer durch und durch theilweise oxydirt und widerstand desshalb der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffes.

III.

Elektrolyse des salpetersauren Silbers.

Wenn ich wieder die gleichen Zersetzungsapparate nahm, statt der Kupferelektroden aber solche von Silber anwandte, die Gefässe mit ziemlich concentrirter Lösung von salpetersaurem Silber füllte, dann die eine Zersetzungszelle auf 80° erwärmte und den Strom 30′ lang schloss, so schied sich ohne Entwicklung von Wasserstoff an beiden Elektroden gleichviel Silber aus:

warm	bei	kalt
355.0	80°	356.3

Hiebei ist zu bemerken, dass der Niederschlag an der erwärmten Elektrode blätterig krystallinisch ist und leicht von derselben abfällt; daher wohl der obige kleine Unterschied zwischen warm und kalt.

Das elektrolytische Gesetz bleibt also auch hier in Kraft, und es ist zu erwarten, dass dasselbe auch bei anderen Elektrolyten bei verschiedenen Temperaturen seine Gültigkeit beibehält.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: 1875

Autor(en)/Author(s): Bucherer Emil

Artikel/Article: Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Electrolyse 273-283