Die Untersuchung der Elektrolyse mit dem Ultramikroskop.¹⁾

Von J. J. Kossonogow.

Vorläufige Mitteilung²⁾.

Der Verfasser versuchte die ultramikroskopische Methode zur Untersuchung der Vorgänge, die sich bei der Elektrolyse abspielen, anzuwenden. Die Versuchsanwendung bestand in üblicher ultramikroskopischer Anordnung, nur kam ein kleiner, mit Lösung gefüllter Glastrog mit zwei Elektroden auf das Mikroskopischchen, der schmale Lichtkegel ging durch die Lösung zwischen den beiden Elektroden hindurch; das von einzelnen Teilchen zerstreute Licht wurde im Mikroskop beobachtet. Die in die Flüssigkeit tauchenden Elektroden-teile waren mit einer isolierenden Schicht bedeckt; frei davon waren die einander gegenüberstehenden Enden der Elektroden. Durch besondere Anordnung konnte die Elektrolytenzelle nach jeder Richtung verschoben werden. So konnte man immer das ganze Gebiet zwischen den Elektroden durch das Gesichtsfeld hindurchführen.

Es wurde zuerst das gewöhnliche ultramikroskopische Bild einer Lösung gesehen; einzelne leuchtende Teilchen sind in Brownscher Bewegung begriffen; es kommt oft noch eine fortschreitende Bewegung längs des Lichtstrahls dazu. Die letztere rührt von Wärme-konvektionsströmen her. Die Einschaltung des Wärmefilters in den Strahlengang schließt die fortschreitende Bewegung fast völlig aus. Deshalb wurde immer mit einem Wärmefilter gearbeitet.

Das Bild ändert sich sehr auffallend, sobald man den Strom hindurchschickt. Die hellen Punkte bewegen sich meistens zu einer Elektrode, ihre Trajektorien sind zum Lichtstrahl ungefähr senkrecht und fallen anscheinend zusammen mit der Stromlinienrichtung. Bei der Stromumkehr kehren sie auch um. Die Anzahl der beobachtbaren Körperchen vergrößert sich bedeutend, wenn der Strom einige Sekunden geschlossen war. Zwischen diesen charakteristischen Körperchen befinden sich auch in einer kleinen Menge die fremden

Beimischungen (Staub, Produkte der Beschmutzungen). Die letzteren unterscheiden sich aber so scharf von den ersteren ihrer Größe und ihrem Benehmen nach, daß man schon bei kleiner Uebung die beiden leicht voneinander unterscheiden kann.

Durch mannigfaltige Beobachtungen und Versuche wird die Ansicht gewonnen, daß diese hellen Körperchen keine Beimischungen sind, daß sie vielmehr im engen Zusammenhang mit den Trägern der Elektrizität (Ionen) stehen.

Es mögen einige wichtigere Beobachtungen hervorgehoben werden:

1. Wenn man aufmerksam die hellen Körperchen (z. B. in einer AgNO_3 Lösung, silberne Elektroden) während des Stromdurchgangs beobachtet, so sieht man Körperchen (ähnlich denen, die sich im Zwischenraum bewegen), die sich an der Kathode niedersetzen und dabei feine kristallinische Verzweigungen — Produkte der Elektrolyse — bilden.

2. Die regelmäßigen Bewegungen in der Richtung der Stromlinien finden nur dann statt, wenn der Strom hindurchgeht; wird jetzt ein magnetisches Feld erzeugt, dessen Kraftlinien zu den Stromlinien ungefähr senkrecht verlaufen, so wird eine Biegung der Trajektorien der hellen Punkte (in Uebereinstimmung mit der Ampère'schen Regel) sichtbar; die Biegung tritt unmittelbar nach der Erregung des Elektromagneten auf und verschwindet sofort nach dem Entfernen des Magnetfeldes. Diese Bewegungen wurden auch photographisch registriert. Beim Hindurchschicken eines Wechselstromes schwanken die hellen Punkte in der Nähe der Elektroden, nähern und entfernen sich, bilden Anhäufungen und bewegen sich bienenartig.

3. Die Bestimmungen der absoluten Geschwindigkeiten der hellen Körperchen während des Stromdurchganges hat die Resultate von derselben Größenordnung ergeben, wie die von F. Kohlrausch für die elektrolytischen Ionen gefundenen Geschwindigkeiten. Die Messungen wurden nach einer sehr einfachen Methode ausgeführt. Es wurde die Zeit bestimmt, in der ein fixierter heller Punkt eine gewisse Anzahl Teilstriche der Okularmikrometerskala passierte; aus der scheinbar zurückgelegten

¹⁾ Siehe auch Physik. Zeitschr. 10, 976 (1909). Ferner Journ. Russ. Physik. Chem. Ges. 41, 373 (Januar 1909).

²⁾ Anm. d. Red.: Bei dem außergewöhnlichen Interesse, das die vorliegenden Untersuchungen beanspruchen können, hat die Red. den Verf. um einen besonders ausführlichen Eigenbericht gebeten. Wo. O.

Länge wurde die wahre bestimmt, und aus dieser und der betreffenden Zeit wurde die wahre Geschwindigkeit der Bewegung ermittelt. Aus den in dieser Weise ermittelten Geschwindigkeitswerten wurden diejenigen für $1 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

Potentialgradient berechnet.

4. Sehr auffallende Erscheinung wird beobachtet, wenn man die an die Elektrolytzelle angelegte Spannung allmählich steigert. Es mag hier ein Versuch ausführlich beschrieben werden.

Eine wässrige Lösung AgNO_3 , 0,01 normal, Elektroden aus chemisch reinem Silber, die freie Elektrodenoberfläche etwa 0,4 qmm, die Entfernung der Elektrodenenden 1,5 mm, Objektiv *B*, Kompensationsokulare 2, 4, 8, 18. Vor dem Stromschluß in der Schale sieht man im Gesichtsfelde, bei einer Spaltbreite S_p (Fig. 1) von 0,05 mm, nur wenige helle Punkte. Nach dem Einschalten des Stromes, bei einer Potentialdifferenz bis zu 1 Volt, sieht man eine deutliche einseitige Bewegung heller Punkte zur negativen Elektrode; die Anzahl der hellen Punkte bei derselben Spaltbreite vergrößert sich bedeutend nach dem Stromschluß; diese Punkte sind ziemlich gleichmäßig im Elektrodenzwischenraum verteilt. Bei einer bestimmten Potentialdifferenz, die wir als „kritische“ bezeichnen wollen, ändert sich das Bild sehr stark: bei der Kathode, fast unmittelbar nach dem Stromschluß (nach einer oder zwei Sekunden), erscheinen in kolossaler Anzahl (bis 10 auf 0,001 mm) feine helle Körperchen. Infolge einer vielfachen Beobachtung dieser Erscheinung habe ich den Eindruck gewonnen, daß die zahlreichen Körperchen nicht von irgendwo herkommen, sondern plötzlich in der Nähe der Elektrode entstehen. Die Gesamtheit dieser Körperchen bildet eine dünne dichte Schicht (im Durchschnitt mit der Ebene des Gesichtsfeldes eine enge Zone), parallel der Elektrodenoberfläche und um 0,05–0,08 mm von ihr entfernt. Im Gebiete dieser Schicht führen die Körperchen lebhafteste Vibrationsbewegungen aus; wir sehen hier eine Art Schlacht der Körperchen untereinander. Im Raum zwischen der Elektrodenoberfläche und der ihr zugewandten Grenze der dichten Körperschicht sieht man dagegen keinen einzigen hellen Punkt. Dieser leere Zwischenraum bleibt unverändert bei einer Potentialdifferenz, die höher als die kritische ist und erinnert auffallenderweise an den Kathodendunkelraum in den Geißleröhren. Wir wollen also auch nur

diesen dunklen leeren Raum als „Kathodendunkelraum“ bezeichnen. In dem Raume zwischen der Kathodenschicht der Körperchen und der Oberfläche der Anode ist die Anzahl der hellen Punkte erheblich kleiner, als in der Kathodenschicht, sie sind ziemlich gleichmäßig in diesem Raume verteilt und haben anscheinend eine zweiseitige Bewegung: die einen bewegen sich zur Anode, die anderen aber zur Kathode. Die Fig. 1 schildert uns schematisch dieses Bild.

Fig. 1

Um die Größe der eben erwähnten „kritischen“ Potentialdifferenz zu ermitteln, bei der diese Kathodenschicht der Körperchen vorhanden ist, habe ich die Potentialdifferenz der Elektroden sukzessive vergrößert und darauf verkleinert und notierte 1. die maximale Potentialdifferenz E , bei der die charakteristische Kathodenschicht noch nicht eintritt, und 2. die minimale Potentialdifferenz E' , bei der noch diese Schicht deutlich erkennbar war.

Bei dem oben erwähnten Versuche war $E = 1,029$ Volt und $E' = 1,105$ Volt (beide — Mittelwerte aus je sieben Messungen). Als Größe der „kritischen“ Potentialdifferenz ergibt sich daraus $\frac{1,029 + 1,105}{2} = 1,067$ Volt. Diese

kritische Potentialdifferenz hat sich von den Dimensionen der freien Elektrodenoberflächen unabhängig erwiesen.

Wird die Zelle anstatt der AgNO_3 -Lösung mit destilliertem Wasser gefüllt, so läßt sich auch jetzt die charakteristische dichte Schicht der hellen Punkte beobachten, nur befindet sie sich in diesem Fall dicht an der Anode. Ganz analoge Erscheinungen wurden bei der Verwendung der Cu-Elektroden einmal in CuSO_4 -Lösung, dann in destillierten Wasser beobachtet.

5. Eine weitere sehr auffallende Schichtung wird bei der Elektrolyse im destillierten Wasser beobachtet.

Bei einer Potentialdifferenz, welche etwas größer als die kritische ist, entstehen dicht an der Anode unzählige helle Punkte (S_a , schem.

Fig. 2), ganz ähnliche Punkte entstehen auch weiter von der Anode, deren Dichte sich aber mit der Vergrößerung der Entfernung von der Anode verkleinert. Weiter (von Anode zur Kathode das Auge bewegend) sieht man zwischen den Elektroden eine enge dichte Schicht, welche aus einer kolossalen Anzahl heller Punkte besteht (S_z , schem. Fig. 2). Die Vibrationsbewegung dieser hellen Punkte ist so groß, daß man von einer bevorzugten Richtung dieser Bewegung nicht reden kann. Von dieser Zwischenraumschicht bewegen sich die Punkte anscheinend zu beiden Elektroden, doch kann ich das letztere mit voller Sicherheit nicht behaupten, weil diese Bewegung nicht scharf genug ausgeprägt ist. Diese Zwischenschicht war in manchen Fällen sehr lange stabil (einmal habe ich sie eine Stunde lang beobachtet). In manchen Fällen blieb sie etwa 30 Minuten auf einer Stelle stehen und es gelang mir (in drei Fällen), ihre Lage zwischen den Elektroden zu bestimmen. Diese Zwischenschicht teilt nämlich den Elektrodenraum im Verhältnis 6 : 11.

Fig. 2

Die Dichte der Verteilung dieser Punkte verkleinert sich allmählich von der Zwischenschicht zur Kathode; von der Zwischenschicht zur Anode aber sehr scharf, als ob hier ein sekundärer Kathodendunkelraum vorhanden wäre. Man kann sich deshalb diese Zwischenschicht als ein sekundäres Elektrodenpaar vorstellen.

Manchmal, und zwar ziemlich oft, war auch die charakteristische Kathodenschicht mit dem Kathodendunkelraum sichtbar.

Die beschriebene charakteristische Zwischenschicht wird bei Verwendung beliebiger Elektroden im destillierten Wasser erhalten. Sie wurde beobachtet bei den Elektroden aus Bi, Zn, Cu, Cd, Pb; dabei immer in derselben Lage relativ zu den Elektrodenoberflächen. Frappierend deutlich und schön ist diese Schicht in der Zelle $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})\text{Pb}$. Die hier beobach-

teten Erscheinungen sollen deswegen besonders beschrieben werden.

Beim Durchschicken eines Stromes (wobei die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden eine gewisse Grenze übersteigen muß, die vom Abstand der Elektroden abhängig ist) wird folgende Erscheinung beobachtet: Von der Anode des Elektrodenpaares gehen in den Zwischenraum helle Körperchen weg; die Körperchen, die sich neben der Elektrode befanden, welche zur Kathode geworden ist, sammeln sich bei ihr und lagern sich darauf ab; im Raum zwischen den Elektroden ist folgendes Bild zu beobachten: in einiger Entfernung von der positiven Elektrode bemerkt man eine schmale Schicht von helleuchtenden und verhältnismäßig großen Körperchen; der Beobachter erhält den Eindruck, als ob die Körperchen, die in den Bereich dieser Schicht geraten, hell aufleuchteten, als ob sie sich entzündeten. Nicht selten konnte ich diese Schicht in Form einer fast geraden Kette helleuchtender Körperchen beobachten; überhaupt schlängelt sie sich, sich leicht krümmend, parallel der Oberfläche der Elektroden hin, in einem bestimmten Verhältnis den Raum zwischen ihnen teilend. In der Entfernung 0,02–0,04 mm von dieser schmalen Schicht beginnt ein breiterer Streifen von kleinsten und zartesten Körperchen, die sich der Farbe nach, nach ihrer scheinbaren Größe und bedeutenden Verteilungsdichtigkeit von den Körperchen der schmalen Schicht scharf unterscheiden. Der Zwischenraum zwischen dem Rand der schmalen Schicht und des breiten Streifens (0,02–0,04 mm breit) ist frei von hellen Körperchen, wenn nur die elektromotorische Kraft um eine unbedeutende Größe diejenige Minimale übertrifft, bei welcher entsprechend der Elektrodenentfernung zuerst die Erscheinung der beschriebenen Streifen und der Schicht beobachtet wird; bei Vergrößerung der elektromotorischen Kraft verliert die schmale Schicht ihre Gradlinigkeit, die Körperchen aus ihr dringen stellenweise in den Streifen kleiner Körperchen hinein und die Erscheinung verliert überhaupt ihren ruhigen Charakter. Die Enden der Schicht biegen gewöhnlich an den Ecken der positiven Elektrode um; dies scheint darauf hinzudeuten, daß die Oberfläche der Schicht eine äquipotentielle Oberfläche darstellt.

Da der dunkle Raum zwischen der Schicht und dem Streifen ersichtlich die Grenze zwischen zwei Gebieten bildet, die im physikalischen Sinne, dem Charakter der darin stattfindenden

Erscheinungen nach, verschieden sind, so hielt der Verfasser für notwendig, die Lage dieser Grenze zu bestimmen. Es wurden dazu die Entfernungen d und d' ihrer Mitte von der positiven und negativen Elektrode gemessen; die Entfernungen der Elektroden wurden in verschiedenen Messungsreihen von 0,5 bis 2 mm variiert. Das Verhältnis $\frac{d}{d'}$ war von der absoluten Entfernung der Elektroden unabhängig; aus sieben Messungsreihen wurde Mittelwert von $\frac{d}{d'} = 0,52$ erhalten, der der Größe nach dem Verhältnis $\left(\frac{18}{33} = 0,54\right)$ sehr nahesteht.

Alle mitgeteilten Ergebnisse wurden auch photographisch registriert.

Auf Grund aller Beobachtung glaubt der Verfasser mit Sicherheit aussagen zu können:

1. Das Ultramikroskop bietet dem Forscher eine neue Methode, um die Vorgänge bei der Elektrolyse unmittelbar zu beobachten.

2. Es werden dabei mit den beschriebenen Eigenschaften behafteten Körperchen beobachtet, die ein Bestandteil des Elektrolyten sind.

3. Charakteristische Erscheinungen, die man im Elektrolyten mit einem Ultramikroskop bei der Zersetzungsspannung beobachtet, gestatten diese Spannung leicht zu bestimmen.

Die Untersuchung der Elektrolyse mit dem Ultramikroskop.

Bemerkungen zu vorstehender Arbeit von J. J. Kossonogow.

Von Wolfgang Ostwald.

I.

Bei der ganz außerordentlichen Tragweite, welche die in vorstehendem Eigenbericht beschriebenen Versuche von J. J. Kossonogow haben würden, falls die ihnen gegebene Deutung wirklich zutreffen sollte, sei es gestattet, daß ich schon an dieser Stelle eine kurze Diskussion desselben vornehme, und einen Erklärungsversuch mitteile, der von dem des Autors etwas abweicht. Ich glaube hierzu um so eher berechtigt zu sein, als die erste (russische) Publikation bereits vor mehr als anderthalb Jahren (Januar 1909), die deutsche ebenfalls bereits vor neun Monaten (Dezember 1909) erfolgt ist¹⁾, ohne daß diese außerordentlich überraschenden Resultate inzwischen von den Fachgenossen einer theoretischen oder praktischen Diskussion unterzogen worden sind. Ein weiterer Grund für die Besprechung dieser Untersuchungen liegt darin, daß die letzteren zu einigen Betrachtungen und Verknüpfungen mit anderen, früheren Arbeiten anregen, Betrachtungen, die zu Schlüssen von allgemeinerem kolloidchemischen Interesse führen.

¹⁾ In der ausführlicheren Mitteilung (Physik. Zeitschrift I. c.) findet sich weiterhin die Bemerkung: „Die Resultate dieser Untersuchung habe ich mitgeteilt in den Sitzungen der Physikalisch-mathematischen Gesellschaft zu Kiew am 5. und 26. November 1907, 2. Juni 1908, 26. Januar 1909, und 13. Januar 1909 in der Sitzung der Russischen Physikalischen Gesellschaft.“

Zu Beginn schon möchte ich besonders hervorheben, daß ich keineswegs die tatsächliche Existenz der beschriebenen Erscheinungen bezweifle; im Gegenteil möchte ich weiter unten auf gewisse experimentelle „Bestätigungen“ derselben hinweisen. Nur bezüglich der Deutung der Versuche erlaube ich mir die folgende, in einigen Punkten abweichende Auffassung vorzutragen.

In Kürze sei betont, daß mir die Identifizierung der beobachteten ultramikroskopischen Teilchen mit Ionen im normalen Sinne des Wortes, also mit den elektrolytischen Spaltprodukten undissoziierter Moleküle (z. B. mit Ag^+ , Pb^{++} , H^+ , OH^- usw.) ausgeschlossen erscheint. Ich bin vielmehr der Ansicht, daß es sich hier um Erscheinungen der elektrischen Kolloidsynthese von Metallen und Metallhydroxyden, verbunden mit elektrophoretischen (kata- und anaphoretischen) Wanderungen handelt. Die wichtigsten Gründe für diese Auffassung sehe ich in folgenden Tatsachen.

1. Es erscheint von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß solche Ionen, deren körperliche Dimensionen jedenfalls kleiner sein müssen als die ihrer undissoziierten Ursprungsmoleküle, ultramikroskopisch sichtbar gemacht werden könnten. Auch für den Fall, daß die Ionen als Solvate eine ansehnliche Wasserhülle mit sich herumtragen, ist eine ultramikroskopische