IV. Ueber *Electrostenolyse*; von *Ferdinand Braun*.

(Hierzu Taf. IV Fig. 6–10.)

1. In einer ersten Mittheilung¹⁾ hatte ich von einer Anzahl von Salzlösungen das folgende Verhalten nachgewiesen: theilt man einen mit der Flüssigkeit gefüllten Trog durch eine isolirende dünne Wand, in welcher eine schmale Spalte angebracht ist, so scheidet sich an diesem Spalt das Metall der Salzlösung ab, sobald man einen electrischen Strom durch die Flüssigkeit schickt, sodass es den Anschein hat, als wirke der Spalt selber wie eine Electrode. Die Erscheinung ist aber von allen seither bekannten electrolytischen Vorgängen dadurch charakteristisch unterschieden, dass nicht die hindurchgehende Electricitätsmenge, sondern die Intensität der Strömung ausschlaggebend ist. Hält man sich unterhalb einer gewissen Stromstärke, so bleiben die Wirkungen selbst bei stundenlangem Stromdurchgange aus. Erst wenn ein gewisser Werth überschritten ist, entsteht das Metall und dann meist so rasch, dass schon nach wenigen Secunden sichtbare Mengen vorhanden sind. Diese kritische Stromstärke habe ich als Grenzdichte bezeichnet. Bei günstigen Verhältnissen lässt sie sich recht scharf nachweisen. Es ist mir öfter vorgekommen, dass ein Strom von der relativen Intensität 100 über eine Stunde lang durch den Spalt floss, ohne dass Metallausscheidung an ihm eintrat, während eine Steigerung auf 105 sie herbeiführte. Es ist bekannt, dass die gewöhnliche Electrolyse eine solche Discontinuität, ob- schon man sie erwarten sollte, jedenfalls unter den bisher erreichten Versuchsbedingungen factisch nicht aufweist.

Um eine kurze Bezeichnungsweise, welche nur an die Thatsache sich anschliesst, zu haben, werde ich mir gestatten, die in Rede stehende Erscheinung *Electrostenolyse* (*το στενόον*, die Enge) zu nennen. Wo keine Verwechslungen zu befürchten sind, genügt es auch, von *Stenolyse* und *stenolytischen* Producten zu reden.

1) F. Braun, Sitzungsber. d. Berl. Acad. 47. p. 1211. 1890. Wied. Ann. 42. p. 450. 1891.

2. Die früher benutzten Scheidewände waren Glas, von ca. 1 mm Wanddicke, in welchem sich ein Sprung befand; ferner Glimmerblättchen von verschiedener Dicke, bis zu ca. 0,04 mm herunter, in die eine Spalte bis zu 0,06 mm Breite geschnitten war. Die Lösungen, bei denen Stenolyse beobachtet wurde, waren: Silbernitrat, Bleiacetat und Bleinitrat; Goldchlorid; Cobaltnitrat; Palladiumnitrat; Platinchlorid; Eisensulfat. — Keine Wirkung hatte ich gefunden bei Salzen von Nickel, Zink, Kupfer¹⁾, Wismuth, verschiedenen Lösungen von Alkalimetallen, ebensowenig bei Schwefelsäure und Salzsäure.

3. Die Grenzdichten sind, namentlich für verdünnte Lösungen, im allgemeinen nicht hoch. Sehr beträchtlich sind aber im Gegensatz dazu die Potentialgefälle, denen die Flüssigkeit unterworfen sein muss. Die Zahlen, welche ich p. 459 meiner ersten Abhandlung gab, will ich in der Weise erweitern, dass ich die auf den Electroden herrschende Potentialdifferenz hinzufüge. Der grösste Theil dieses Potentialgefälles liegt in dem engen Flüssigkeitscanale. Ich habe es nicht direct gemessen. Da es aber zunächst nur auf ein ungefähres Bild ankommt, so will ich das im weiteren Flüssigkeitsraume auftretende Gefälle vernachlässigen, ferner annehmen, dass es im Canale gleichmässig sei und in der letzten Spalte der folgenden Tabelle das aus der Dicke des Glimmerblättchens berechnete Gefälle, welches auf eine 1 mm lange Schicht kommen würde, anführen.

Tabelle I. Silbernitrat.

Gehalt an Salz in 100 Lösung	Grenzdichte		Potentialgefälle	
	relativ	absolut	wirkliches	auf 1 mm ber.
50	nicht erreicht	—	—	—
20	0,420 Amp.	6,88 Amp./mm ²	37,6 Volt	940 Volt
10	0,210	3,44	30,1	752
5	0,110	1,80	27,7	692
2	0,032	0,524	26,1	652
1	0,0090	0,147	21,4	535
0,5	0,0030	0,049	26,8	670
0,1	0,0015	0,0246	32,2	805
0,05	0,0009	0,0147	32,0	800
0,01	0,0002	0,0041	36,0	900

1) Für eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür hat inzwischen Hr. Cantor (von der Annahme ausgehend, dass die Oxy salze zwar primär Stenolyse erleiden möchten, sich aber dadurch in Oxydulsalze ver-

Die Zahlen zeigen, dass die zur Stenolyse nöthige electromotorische Kraft ein Minimum hat für eine ca. einprocentige Lösung, um, wahrscheinlich sehr stark, anzuwachsen beim Uebergang zum ganz salz- oder ganz wasserfreien Zustande des Electrolyten.

Für die Salze, welche ich bisher überhaupt zerlegen konnte, scheinen die Grenzdichten immer von wesentlich gleicher Grössenordnung zu sein. Zum Vergleich gebe ich eine Beobachtungsreihe mit Eisensulfat; ein in Glimmer gebohrtes Loch, 0,113 mm lang und 0,0659 mm breit, diente zum Versuch. Der Flächeninhalt des Loches wurde unter der Annahme, es sei elliptisch, berechnet.

Tabelle II.

Eisensulfat, verglichen mit Silbernitrat.

Gehalt der Lösung an Salz	relativ	absolut
21 % = 1 Mol. auf 32 Mol. H ₂ O	0,0055 Amp.	0,234 Amp./mm ²
10,5 = 1 " " 72 " "	0,0061 "	0,260 "
5,25 = 1 " " 152 " "	0,0035 "	0,149 "
2,62 = 1 " " 314 " "	0,0024 "	0,102 "
1,31 = 1 " " 636 " "	0,0012 "	0,051 "
0,5 % AgNO ₃ d. h. 1 Mol. auf 1880 Mol. H ₂ O	0,0004 "	0,017 "

4. Die Aufgabe, welche ich mir zunächst stellte, war, die Bedingungen der Stenolyse näher zu untersuchen, um daraus womöglich eine zu einer Erklärung führende Vorstellung ableiten zu können.

Aus den Zahlen der Tab. I kann man schliessen, dass die Ionen im Spalt sich mit grosser Geschwindigkeit bewegen müssen. Nach den Berechnungen von F. Kohlrausch¹⁾, denen die Annahme zu Grunde liegt, dass alle Salztheilchen des Electrolyten gleichmässig an der Stromleitung betheiligt sind, würde die Geschwindigkeit (oder richtiger die Weglänge), welche die Ionen Ag und NO₃ durch

wandeln) im hiesigen Institut Stenolyse nachgewiesen. Auch bei Thalliumsulfat habe ich sie erhalten.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 206. 1879.

die Kraft 1 Volt/mm annehmen, resp. = 0,043 und 0,049 mm/Sec. betragen. Im obigen Versuche würden die Silberatome sich im Spalt pro Secunde um rund 26 mm von ihrer Stelle entfernt haben. Bei den darnach vielleicht sehr grossen Geschwindigkeiten, welche den Ionen zukommen, könnte man geneigt sein, die Electrostenolyse wie eine chemische Dissociation aufzufassen. Wenn ein gasförmiger Körper, z. B. HJ, beim Erhitzen sich zersetzt, ohne dass die Molecülzahl eine Aenderung erfährt, so scheinen mir zwar unsere Anschauungen über den Gaszustand nichts zu enthalten, wodurch ein Zusammengehen gleichartiger Atome a priori verlangt würde. Aber da erfahrungsmässig gesteigerte Temperatur, wenigstens im allgemeinen, die Bedingung für diese Umsetzung ist, so ist dies identisch mit Zunahme der Moleculargeschwindigkeit und der intramolecularen Bewegung. Entscheidend dürfte gerade die letztere sein; und während wir durch Wärmezufuhr gleichzeitig beide Bewegungen vergrössern, können wir bei Electrolyten durch den Strom vorzugsweise auf die intramoleculare Bewegung allein wirken. Nach dieser Auffassung würde der Strom einen dem thermischen Dissociationszustand ähnlichen schaffen. Die Producte der Dissociation würden sich, wie auch sonst, mit Vorliebe an rauhen Flächen abscheiden, und die Stenolyse gäbe vielleicht ein Mittel an die Hand, die Grösse der zur Dissociation nöthigen intramolecularen Bewegung zu schätzen.

Eine Consequenz dieser Anschauung würde sein, dass die Stenolyse bei gleicher Stromdichte eintreten müsste, unabhängig von der Weite der Oeffnung. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass dies nicht der Fall ist. Die oben gegebene Tabelle zeigt das Gleiche, wenn man berücksichtigt, dass für einen engeren Spalt (Riss in Glasröhre von ca. 0,0₃4 mm Breite) ein Potentialgefälle von ca. 30 Volt/mm zur Zersetzung genügt, während bei dem weiteren Spalt etwa der 20fache Betrag gefordert wird.

Ein anderer hierher gehöriger Versuch ist der folgende: In ein dünnes Mikroskopdeckgläschen wurde vor der Lampe ein kleines Loch geschmolzen; es war von nahezu elliptischer Gestalt (0,46 mm breit, 0,66 mm lang). Dieses diente in 0,5procentiger AgNO₃-Lösung als Diaphragma, nachdem

quer vor die Oeffnung ein 0,014 mm dickes Glasfädchen gespannt war. Als der Strom von 22 Accumulatoren hindurchgeleitet wurde, schied sich weder an den Seiten des Glasfadens, noch im allgemeinen an den Rändern der Oeffnung Silber aus. Nur in einer Ecke, da, wo der Glasfaden dem Rande dicht auflag, entstand Metall. Diese Beobachtung zeigt, dass der dünne Glasfaden einen Flüssigkeitsspalt nicht ersetzt.

In einem anderen in Deckglas angebrachten Loche von 0,171 mm Breite (an der schmalsten Stelle) war auch keine Stenolyse mehr zu erhalten. Aehnliches findet sich bei Löchern ungefähr gleicher Grösse in Glimmer. Gehen aber von einer solchen Oeffnung Risse aus, so scheidet sich in letzteren Silber ab, auch wenn die Oeffnung selber noch metallfrei ist. Wächst dasselbe allmählich bis zum Rande des Loches und entsteht dort eine Gasblase, welche sich allmählich soweit vergrössert, dass sie fast die Oeffnung ausfüllt, so erfolgen nun in dem verengten Canale rasch starke Ausfällungen von Metall.

In einem derartigen Loche (besonders auffallend fand ich es mit Eisensulfat) erscheint, wenn man es unter dem Mikroskop betrachtet, bisweilen ganz plötzlich mitten in der Oeffnung ein kleines, rasch wachsendes Gasbläschen und nachher zwischen Blase und Rand Metall. Bei aufmerksamer Beobachtung überzeugt man sich aber, dass das Gasbläschen erst entsteht, wenn schon seitlich, etwa in Rissen, Metall ausgeschieden ist, dass es von ihm in die Flüssigkeit hineinschiesst und sich nun, aus der wahrscheinlich mit Gas übersättigten Lösung, vergrössert.

5. Immerhin könnte man noch denken, der feste Rand begünstige, wenn nicht die Abscheidung, so doch das Haften des Metalles; dasselbe entstehe auch in der freien Flüssigkeit, falle aber zu Boden, ehe es zu einer deutlich sichtbaren Masse angewachsen sei. Um darüber eine Entscheidung treffen zu können, wurden Lösungen hergestellt, welche ausser 0,5 Proc. AgNO_3 , resp. 1, 2 und 5 Proc. Gelatine enthielten. Tröge, welche dünne Glimmerplatten als Scheidewände enthielten, wurden mit der erwärmten und dann leicht flüssigen Gelatine gefüllt. Nach dem Abkühlen bis nahe auf 0° war

der Inhalt starr, während die Leitungsfähigkeit, wenigstens bei geringem Gelatinegehalt, keine wesentliche Verschlechterung erfahren hatte. Die Oeffnungen waren Spalten der gewöhnlichen Form, oder auch sehr spitzwinkelige Dreiecke. Das Metall schied sich auch hier immer an denselben Stellen aus, wo man es bei einer gleichviel Salz enthaltenden Lösung beobachtet hatte. Das Silber bleibt jetzt an seinem Entstehungsorte; da Strömung der Flüssigkeit und damit eine mechanische Fortführung von Metalltheilchen von den Electroden aus, vollständig ausgeschlossen ist, so ist das Auftreten des Metalles mitten in der durchsichtigen festen Masse ganz besonders überraschend. In der freien Oeffnung selber fand auch hier niemals Stenolyse statt. — Lässt man den Strom längere Zeit geschlossen, so schmilzt allmählich am Spalt die Gelatine, und es zieht sich von ihm aus in einem halbrunden Bogen ein Kranz von Gasbläschen in die Höhe.

Der Versuch war noch in einer anderen Absicht angestellt. Er lehrt uns, dass nicht die Beweglichkeit der ganzen Flüssigkeit in Betracht kommt, sondern dass nur die Geschwindigkeit derjenigen Theile, welche auch für die Diffusion und electriche Leitfähigkeit maassgebend sind, eine Rolle spielt.

7. Wenn ich nach dem Mitgetheilten eine Erklärung durch Analogie mit thermischer Dissociation fallen lasse, so möchte ich, ehe ich weiter gehe, zuvor einen Einwand beseitigen. Als Wände wurden bisher immer Silicate (Glas, Glimmer) verwendet. Von diesen ist der eine sicher ein electrolytischer Leiter. Bei den grossen Potentialgefällen, welche gebraucht werden, könnte nun ein Theil des Stromes durch die Wand seinen Weg nehmen, speciell durch die rechtwinkelige Ecke, welche die Aussenfläche und der Canal miteinander bilden, dort Spuren Metall ausscheiden, und diese könnten durch den Strom fortwachsen.

Man beobachtet die Erscheinungen aber auch in anderen Wänden; z. B. wenn feine Oeffnungen angebracht sind in paraffinirtem Papier oder noch besser in altem, gut ausgetrocknetem Pauspapier; in Häutchen von Collodium und Guttapercha (Traumaticin), ferner in Rissen in Quarzplatten.

8. Noch besser werden diese Bedenken hinweggeräumt durch die Versuche, welche ich anstellte, um zu erkennen, wo eigentlich die Stenolyse beginne und zu deren Beschreibung ich mich jetzt wende. — Dass in einem gleichmässig dicken Canal gleichzeitig an allen Punkten die Flüssigkeit zersetzt werden sollte, hatte ich schon in meiner ersten Mittheilung nach allgemeinen Erwägungen als nicht wahrscheinlich bezeichnet. Eher könnte man denken, die Zerlegung beginne an Stellen, wo die Geschwindigkeit der Ionen rasch wechselt; wenn z. B. der Strom aus einem engen Canal in einen weiten Raum tritt, so würden die Kationen mit grosser Geschwindigkeit an die Discontinuitätsstelle hingetrieben, mit kleiner weitergehen. Es könnte daher eine Stauung derselben eintreten. Dass diese Annahme eine Störung des stationären Zustandes involvirt, dürfte nicht entscheidend sein bei der Frage, ob sie zulässig ist.

Ob eine solche Querschnittsänderung bestimmend sei, habe ich in verschiedener Weise zu prüfen gesucht; z. B. wurden mittelst eines besonders geschliffenen Bohrers conisch zulaufende Löcher in Glimmerblättchen gebohrt und in diesen die Stenolyse untersucht. Es konnte kein Unterschied mit geänderter Stromrichtung in der Grösse der Grenzdichte aufgefunden werden.

Die folgenden Beobachtungen zeigen dies noch deutlicher und führen in der Kenntniss der Bedingungen weiter. Ein Steinheil'sches Hohlprisma mit angesprengten Glasplatten wurde benutzt; der enge Raum zwischen dem Prismenkörper und der aufgelegten Glasplatte diente zur Stenolyse (Fig. 8); der mit Salzlösung gefüllte Hohlraum des Prismas nahm die eine Electrode, ein Becherglas, in welches das Prisma gestellt war, ebensolche Lösung und die andere Electrode auf. Da weder die mir damals zur Verfügung stehenden 22 Accumulatoren, noch die Spannung meiner Dynamomaschine (80 Volt) für Stenolyse unter diesen Bedingungen ausreichten, so habe ich die 22 Accumulatoren mit einer Batterie von 160 kleinen Latimer-Clark-Elementen der früher beschriebenen Form¹⁾ combinirt; der Strom, welcher etwa die vierfache Intensität des blossen Accumu-

1) F. Braun, Wied. Ann. 31. p. 870. 1887.

latorenstromes erreichte und sich Stunden lang leidlich constant hielt, genügte nun zur Stenolyse.

Hier änderte sich, wenn auch nicht plötzlich, so doch sehr rasch der Querschnitt des Flüssigkeitsraumes. Man beobachtete für eine bestimmte Stromrichtung die Stellen, wo sich Silber niederschlug. Dasselbe scheidet sich nicht etwa gleichmässig ab, wie es bei einem chemischen Process geschieht, sondern bevorzugt gewisse Orte, und in einer ganz besonderen Weise scheinen freilich die Uebergangsstellen zur Ausscheidung geeignet. Entfernte man dann aber mit Salpetersäure wieder das Metall, saugte mit der Wasserluftpumpe destillirtes Wasser und nachher Silbernitratlösung in den Zwischenraum und schickte durch ihn den Strom in der entgegengesetzten Richtung, so begann die Stenolyse wesentlich an den gleichen Punkten. Die Metallabscheidung schreitet von den ersten Ansatzstellen an durch die Flüssigkeit gegen die Stromrichtung fort; dadurch werden natürlich die Bilder, welche man nach längerem Stromdurchgang erhält, je nach der Stromrichtung verschieden.

Man kann kaum etwas Sicheres auf Grund weniger Beobachtungen sagen. Ich glaube aber aus zahlreichen und in verschiedenen Formen angestellten Versuchen schliessen zu dürfen, dass 1) nicht gerade die Stelle, wo die Strombahn sich erweitert oder verengert (wenn man im Sinne des Stromes geht) für den Beginn der Stenolyse entscheidet; es bleibt vielmehr, auch wenn die Stromrichtung umgekehrt wird, also an Stelle einer Erweiterung eine Verengung tritt, wesentlich der gleiche Punkt bevorzugt; 2) man kann nicht durch eine rasche Querschnittsänderung bewirken, dass die Stenolyse an dieser Stelle beginnt. Ich habe z. B. vergebens versucht, dem sich niederschlagenden Metall einen bestimmten Ort anzuweisen, indem ich in eine ebene Glasplatte eine Anzahl Striche der verschiedensten Formen und Zusammenhänge einkratzte, eine zweite ebene Platte darauf legte, den Zwischenraum mit dem Electrolyten füllte und Stenolyse einleitete. Es war kein Einfluss der Ecken, der Querschnittserweiterungen oder dergleichen zu bemerken. Ebenso wenig gelang es in Glasschliffen, als Rinnen in den vorher untadelhaften Schliff eingedreht waren, dorthin den

Beginn der Stenolyse zu verlegen. Wenn einzelne Beobachtungen einmal auf einen Einfluss hindeuteten, wurde durch andere dem widersprochen. Auch als auf eine Planplatte eine zweite, deren Schmalseite eben geschliffen und möglichst scharfkantig war, unter schwacher Neigung (Fig. 6) aufgesetzt wurde, fand sich die Metallabscheidung zwar immer von der engsten Stelle ausgehend; bei umgekehrter Stromrichtung fing sie aber immer genau an denselben Punkten an. Dass nicht die ganze Kante gleichmässig wirkte (vgl. Fig. 7), rührte, das scheint mir jetzt unbedenklich anzunehmen, davon her, dass der Rand stellenweise ausgesprungen war.

9. Die Beobachtungen mit dem Hohlprisma lehren nun auch, wie die Stenolyse von den Querdimensionen des durchflossenen Leiters abhängt. Fig. 8 ist eine ziemlich genaue Abbildung der Metallabscheidungen; man liess den Strom, damit man die Anfangsstellen gut unterscheiden könne, nur einige Minuten geschlossen. Die nummerirten gebogenen Linien sind die Newton'schen Ringe; der mit 0 bezeichnete Raum ist vom schwarzen Fleck ausgefüllt; der Pfeil bezeichnet die Stromrichtung. Das Silber wächst immer wesentlich radial, und man beobachtete weder im hier wiedergegebenen Versuch, noch in anderen einen deutlich ausgesprochenen Einfluss der Dicke. Wenn die Stenolyse auch mit Vorliebe am Rande anfängt, so kommen doch auch Abscheidungen mitten im capillaren Raume vor; es sind also irgend welche locale Einflüsse da, aber es ist mir nicht gelungen, sie zu beherrschen. Die Platten waren im obigen Versuch sorgfältig gereinigt.

Indem ich ein sehr dünnes Glimmerblättchen zwischen Prisma und Planglas schob und mit Kitttropfen alles aneinander befestigte, habe ich Silberabscheidung noch im sechzehnten, selbst im zwanzigsten Ring (rund 0,003 mm Dicke) erhalten können; andererseits auch im dunkeln Raum an Stellen, wo die Dicke, gleichmässige Neigung der Lamelle vorausgesetzt, etwa zu dem zehnten Theil einer Viertelwellenlänge, d. h. zu 0,0414 mm sich berechnen würde. Erinnert man sich, dass in Spalten noch von 0,06 mm Weite Stenolyse eintritt, so übersieht man, in wie weiten Grenzen die Breite variiren kann.

Da Stenolyse in solchen Versuchen auch mitten unter dem Planglase erfolgt, so beweist dies unzweideutig, dass Leitung durch die Wand keine Rolle spielt.

10. Es ergeben sich nun verschiedene bequeme Versuchsformen zum Nachweis und Studium der Erscheinungen; z. B. man benutzt den Raum, welchen man erhält, wenn man auf eine Planplatte eine zweite, mit ihrer schmalen und eben polirten Seite aufsetzt. — Bequemer ist es, auf den ebenen Boden eines Glastroges oder eine eingelegte Planplatte ein unten eben geschliffenes, eventuell polirtes Glasrohr zu stellen. Die Röhre scheint sich mit grosser Regelmässigkeit aufzusetzen, wenigstens differirten die Widerstände der Flüssigkeit in verschiedenen Versuchen gewöhnlich nur um einige Procent voneinander. Sind Platte und Röhre gut eben, so hält sich eine Niveaudifferenz der Flüssigkeit tagelang, scheinbar sogar ohne Aenderung, sodass man geneigt sein könnte, eine statische Reibung der Flüssigkeit anzunehmen. Ich überzeugte mich aber, als Fuchsin der inneren, höher stehenden Flüssigkeitssäule hinzugefügt war, dass nach mehreren Stunden wenn auch schwache, so doch unverkennbare Rothfärbung im Wasser des äusseren Gefässes eingetreten war.

Auch hier findet die Zersetzung nicht gleichzeitig an allen Stellen statt. — Man beobachtet am bequemsten, indem man die Unterseite des Glasgefässes freistellt, in einem untergelegten Spiegel.

11. Die bis jetzt angeführten Thatsachen schliessen eine Wirksamkeit der Ränder als Leiter oder Krystallisationspunkte aus; es könnten aber die durch den Contact mit der Flüssigkeit entstehenden electrischen Wandschichten eine Rolle spielen. Dass alle Wände, unabhängig von der Substanz, sich gleich verhalten, würde nichts dagegen beweisen; denn nach den seitherigen Erfahrungen fällt bei allen wässerigen Lösungen und den verschiedensten Wänden der positive Theil der an ihnen gebildeten Doppelschicht in die Flüssigkeit. Dieser der Flüssigkeit nähere Theil könnte den Eintritt des Kations in den Raum erschweren, während das einmal eingetretene Ion, kurz nachdem es die Uebergangsstelle passirt hat, nicht mehr beeinflusst würde. Man

kann nun wenigstens einen Rand leicht eliminiren durch die folgende Versuchsanordnung.

Ein kurzes Glasröhrchen wird auf eine Platte gekittet; sein oberes, offenes Ende ist eben geschliffen. Man setzt es in einen Glastrog und gibt in diesen, sowie in das Röhrchen den Electrolyten. Man kann der Oberfläche der Flüssigkeit eine Form geben, wie sie die Fig. 9 zeigt. Die Flüssigkeit ist dabei zusammenhängend, ohne dass die Kuppe abfließt¹⁾; leitet man nämlich einen Strom von der Electrode *A* nach *B* oder umgekehrt, so zeigt der Multiplicator einen Ausschlag und es bilden sich an der scharfen Kante α die stenolytischen Producte; die Ausscheidung beginnt immer an der dünnsten Stelle des Flüssigkeitskeiles; das Metall wächst dem Strom entgegen. Man kommt hier mit verhältnissmässig kleinen electromotorischen Kräften aus. — Die Metalle, namentlich Silber, legen sich vorzugsweise der Flüssigkeitsoberfläche an; dies kann von der voluminösen Beschaffenheit des Silbers herrühren. In der That beobachtet man bei grossen Stromstärken das früher beschriebene Leuchten, welches eingeschlossenen Wasserstoff andeutet.

12. Mit dieser Versuchsform lässt sich auch die Frage erledigen, ob etwa einer raschen Aenderung in der Richtung der Stromfäden eine Bedeutung zukommt. Wenn electrolytische Leitung an den Transport materieller Theilchen geknüpft ist, so ist die Annahme einer Trägheit der electrischen Bewegung eine natürliche Consequenz und man kann sich Vorstellungen bilden (in Analogie zu der Gastheorie), welche zu einer localen Vergrösserung der Dichte einzelner Ionen (in der Volumeneinheit) führen. Der folgende Versuch lässt aber nichts derartiges erkennen.

Benutzt man ein schräg abgeschliffenes Glasrohr (Fig. 10), so tritt die Metallabscheidung, obschon die Tangente an die Flüssigkeitsoberfläche auf der einen Seite fast stetig, auf der anderen Seite dagegen sehr plötzlich ihre Richtung ändert, doch überall mit merklich der gleichen Leichtigkeit auf.

1) Es scheint dies aber nur möglich zu sein, wenn beiderseits vom Rande Flüssigkeit von gleicher Beschaffenheit, bezw. gleicher Capillarcostante sich befindet.

13. Die zuletzt angeführten Versuche machen einen Einfluss der Doppelschichten an der Wand sehr unwahrscheinlich. Um aber den Kreis der zur Erklärung verwendbaren Umstände möglichst einzugrenzen, schien es mir höchst wünschenswerth, die Wände ganz zu beseitigen, und ich habe darauf viel Mühe verwendet. Mit freihängenden Membranen konnte ich keine Resultate erzielen; auch freie Flüssigkeitscylinder waren von stabiler Form nicht in der nöthigen Dünne herzustellen; endlich gaben feste Electrolyte, wie AgJ , Ag_2S keine Entscheidung. Ich versuchte es daher wieder mit gelatinösen Substanzen (0,5 Proc. AgNO_3 , 2 Proc. Gelatine). Als ich eine ebene Fläche dieser Gallerte mit der möglichst scharfen Kante eines zweiten Stückes sich berühren liess und einen Strom hindurchschickte, war jedoch keine Stenolyse zu bemerken. Die Masse ist aber auch noch weit vom eigentlich festen Zustande entfernt; die anfangs kleine Berührungsfläche zweier Gelatineklumpen verbreitert sich von selber, und wenn gar die Wärmewirkung des Stromes hinzukommt, so sind die dünnsten Stellen bald so ausgeflossen, dass ein negativer Erfolg nicht mehr auffallen kann. Ich versuchte daher kurz dauernde Ströme von möglichst hoher electromotorischer Kraft; es gelang, wenigstens in einigen Versuchen ein unzweifelhaftes Resultat zu erhalten, und zwar in der folgenden Weise: Eine Leydener Batterie von 16 grossen Flaschen wurde von einem Inductionsapparat durch eine gegenüber gestellte Spitze geladen; sie entlud sich durch ein Funkenmikrometer und den Electrolyten. Die Kugeln des Mikrometers waren 0,1 mm voneinander entfernt, dem Entladungspotentiale von 700 Volt entsprechend. Bei dieser kleinen Funkenstrecke erfolgt die Entladung continuirlich; in einem Glastrog mit Glimmerwand und Spalte treten am letzteren keine Funken auf, aber bald an den Electroden und im Spalt Metallabscheidung.

In den Schliessungskreis der Batterie wurde nun die Silbergelatine gebracht, und zwar in der folgenden Weise vorbereitet. In einen flachen Glastrog hatte man die erwärmte Masse gegossen, diese abgekühlt und bei Frostwetter einige Zeit vor das Fenster gestellt. Es friert dann eine Reihe spiessförmiger Eiskrystalle aus; dadurch wird die Oberfläche

mit scharfen Kanten durchsetzt, und diese Rauhigkeit bleibt, auch wenn die Gelatine wieder ins Warme gebracht wird. Solche feine scharfe Erhebungen habe ich auf mechanischem Wege nicht herstellen können. Man legt nun auf die Gelatine einen zweiten, etwa 1 ccm grossen Gallertbrocken von unregelmässiger Gestalt auf, sodass er nur durch sein eigenes Gewicht sich aufdrückt. Die Electrode soll ihn eher heben als pressen. Die Gelatinemassen werden sich im allgemeinen zunächst einmal in grösseren Flächen berühren; dies wird schon deshalb zugelassen, dass sicher keine Entladungsfunken zwischen ihnen entstehen; man wird es aber, wenigstens nach einigen Wiederholungen treffen, dass sie ausserdem auch in wenigen, recht schmalen Stellen zusammenstossen. Nachdem die Entladungen eine Zeit lang hindurchgegangen waren, habe ich deutliche Silberabscheidung, meist an mehreren Stellen, gefunden; in einem Versuch hatte sich auf der unteren Gelatinescheibe ein 1,5 mm langer dendritischer Silberkrystall ausgeschieden. Unter dem Mikroskop waren keine festen Partikelchen in der Nähe zu sehen. Funkenentladung zwischen der Gelatine war während des Versuches im verfinsterten Raume nicht zu bemerken gewesen und ist nach den angegebenen Vorsichtsmaassregeln auch wohl mit Sicherheit ausgeschlossen.

Ich nehme demnach an, dass auch in einer freien Flüssigkeitsmasse die Stenolyse auftritt.

14. Die Versuche mit der Leydener Flasche lehren gleichzeitig, dass auch kurz dauernde Stromstösse wirksam sind; ferner sollte geprüft werden, ob Substanzen, für welche ich keine Zersetzung bei den geringen Potentialdifferenzen der galvanischen Kette erhalten hatte, nicht so hochgespannten Strömen gegenüber sich stenolysirbar erweisen würden; endlich ob man für stenolytische Leiter nicht die Weite des Flüssigkeitscanales vergrössern kann, wenn man die Potentiale entsprechend erhöht. Alle diese Versuche haben aber keine Erweiterung der Thatsachen nach der positiven Seite hin ergeben; z. B. habe ich mit verdünnter Kupfervitriollösung und einem Glimmerspalt, in welchem Silberlösung bald deutlich zersetzt wurde, trotz starker Abscheidung von Kupfer an der Electrode keine stenolytische Wirkung beobachtet.

Desgleichen, um auf die zweite Frage zu kommen, konnte ich mit 0,5procentiger Silbernitratlösung in einem Glimmerloche von 0,14 mm weder bei 0,1, noch bei 0,3 mm Schlagweite (d. h. resp. 700 und 2100 Volt) Metallabscheidung erzielen.

Waren in denselben Entladungskreis als stenolytische Oeffnungen 1) ein Glimmerloch der angegebenen Weite; 2) ein Glasröhrchen von resp. 0,32 und 0,210 mm Durchmesser geschaltet, alles mit 0,5procentiger AgNO_3 -Lösung gefüllt, so konnte in keinem Falle Stenolyse constatirt werden, selbst nachdem die Schlagweite bis auf 2 mm gesteigert war. Bei diesem hohen Potentiale schossen aus dem Glimmerloche mit jeder Entladung Gasblasen heraus. In einem nur 0,16 mm weiten Rohre fanden sich zwar nach dem Versuche an einzelnen Stellen schwache Metallringe; da sich aber im Rohre dann auch immer Gasbläschen gebildet hatten, so kann daraus nicht gefolgert werden, dass durch Vergrößerung des Potentials auch in weiteren Oeffnungen Stenolyse zu erreichen sei. Es bestätigen sich vielmehr lediglich die früheren Thatsachen und die Gesamtheit derselben führt zu dem Schluss, dass 1) eine gewisse Stromdichte erreicht sein muss; 2) der Querschnitt des Flüssigkeitscanales eine gewisse absolute Grösse nicht überschreiten darf; 3) dass die Wände lediglich das Mittel sind, in bequemer Weise den engen Canal herzustellen.

15. Nachdem wir diese Resultate erhalten haben, werden Versuche, wie der folgende, beweiskräftig und durch ihre Bequemlichkeit angenehm. Man tränke eine Thonzelle mit einer stenolysirbaren Flüssigkeit; ein Stück einer ebenso durchfeuchteten Thonzelle wird mit einer scharfen Kante auf die erste gestellt. Man bringe nun an die Berührungsstelle noch so viel Flüssigkeit, dass daselbst ein Tropfen hängen bleibt und leite einen Strom von entsprechender electromotorischer Kraft hindurch. Man wird keine Wirkung beobachten. Allmählich wird der Tropfen von den Zellen aufgesaugt, und sobald er ganz oder fast ganz verschwunden ist, d. h. die Flüssigkeiten nur noch in einer ganz schmalen Linie zusammenhängen, entsteht ein (bei Silber tief-schwarzer) Metallstrich auf der Zelle.

16. Wenn nun auch die Contactladungen der Wände ohne Wirkung sind, so bleiben doch noch die Ladungen derselben mit freier Electricität zu berücksichtigen. Nimmt man an, freie Electricität in Electrolyten sei gleichbedeutend mit freien Ionen, so muss man der electrischen Oberflächenschicht eine Dicke zugestehen, welche mit den Maassen des Spaltes, wenigstens in manchen Fällen, einigermaassen vergleichbar wird, und wenn es sich um Wirkungen auf moleculare Abstände handelt, so könnten diese Schichten doch einen aus der Theorie nicht ohne weiteres ersichtlichen Einfluss haben. Dagegen spricht aber der Umstand, dass sich an den Erscheinungen nichts ändert, wenn man die Oberfläche (durch geeignet vorgeschaltete Widerstände) einmal mit freier positiver, das andere mal mit negativer Electricität geladen hat. Auch eine Ladung des ganzen Systems sollte keinen Einfluss haben. Als selbstverständlich ist dies zu betrachten, sobald man zugiebt, dass die electrostatischen Kräfte auf das Innere des Leiters sich aufheben. Da aber die Wirkungen doch immer von der Oberfläche anfangen, so schien mir ein Versuch nicht ganz ohne Werth. Mit steigendem Potentialgefälle, d. h. auch steigender freier Ladung, nehmen die stenolytischen Wirkungen zu: eine erhöhte Ladung könnte also, wäre sie in Betracht zu ziehen, diese nur begünstigen. Ob dies der Fall ist, lässt die Beobachtung entscheiden. Es fand sich, als neun kleine Grove'sche Elemente ihren Strom durch eine stenolytische Zelle schickten, mit der relativen Intensität 67, welche allmählich auf 70 anwuchs, keine Stenolyse; auch nicht als das ganze vom Boden isolirte System mit einer Electricitätsmaschine oder einem Inductionsapparat bis zu 10 cm Schlagweite geladen wurde; als aber die Stromstärke im nicht geladenen System auf 72 erhöht wurde, trat Stenolyse ein. Es ist also offenbar nur derjenige Differentialquotient des Potentials, welcher für die Strömung entscheidend ist, in Betracht zu ziehen.

17. Ich komme nun zu den, wie mir scheint, sonderbarsten Erscheinungen. Es liegt nahe, auffälliger Wirkungen durch Anwendung von Membranen herbeizuführen; der Versuch zeigt aber, dass sie in denselben ausbleiben. Weder

in Filtrirpapier, noch in Pergamentpapier, auch nicht in Thonzellen, in einfach oder mehrfach zusammengelegter Leinwand habe ich, wenn alles gut durchfeuchtet war, Stenolyse beobachtet. Tritt sie ausnahmsweise einmal auf, so darf man annehmen, dass mehrere nicht durchtränkte Theilchen (grössere Holzfasern, Luftbläschen oder Luftcanälchen und dergl.) sich dicht gegenüber stehen. Es ist kaum anzunehmen, dass in allen diesen Stoffen die Dimensionen der Oeffnungen nicht passend seien; z. B. gehen durch Filtrirpapier bekanntlich sehr feine Niederschläge noch hindurch; andererseits findet man Stenolyse in dünnen Löchern, welche man in paraffinirtes oder geöltes Papier gestossen hat. Auch dass die Wanddicke etwa zu gering sei (es wäre ja möglich, dass eine gewisse Dicke überschritten sein muss) wird durch diese Thatsache ausgeschlossen. Endlich kann das Material, nach dem, was wir gesehen haben, auch nicht bestimmend sein. — Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass viele dicht neben einander gelegene Oeffnungen sich gegenseitig beeinflussen. Das poröse Material, namentlich wenn aus Pflanzenfasern zusammengefüllt, ist nun schlecht definirt. In geöltem oder paraffinirtem Papier feine Oeffnungen so dicht nebeneinander anzubringen, dass je in einer einzelnen Stenolyse einträte, sie aber ausbliebe, wenn sie alle gleichzeitig dem Stromdurchgang frei gegeben sind, gelang nicht. Dagegen lieferten Versuche mit Hydrophan ein sicheres Ergebniss.

Dieser Körper, bekanntlich aus Kieselsäure bestehend, nimmt nach den Bestimmungen von Reusch ¹⁾ 16 Proc. seines Gewichtes an Wasser auf; ein mit Flüssigkeit durchtränktes Stück desselben würde rund 25 Volumenprocent Flüssigkeit, 75 Proc. feste Masse enthalten. Um von der Grösse der Oeffnungen im Hydrophan ein ungefähres Bild zu bekommen, habe ich durch eine Platte von 1,95 mm Dicke, welche auf eine Glasröhre von 10,7 mm Durchmesser aufgekittet war, Wasser unter gemessenem Druck hindurchgepresst. Derselbe betrug im Mittel 49,8 cm Quecksilber; bei einer Temperatur von 16° C. gingen in 24 Stunden hindurch 0,08696 g Wasser. Rechnet man nun nach der Pois-

1) Reusch, Pogg. Ann. 124. p. 436. 1865.

seuille-Hagen'schen Formel unter der Annahme, die Platte sei von kreisförmigen Canälen durchsetzt, welche alle in der Richtung des Druckgefälles lägen, so ergibt sich für den dadurch erhaltenen mittleren Werth der Oeffnungen ein Durchmesser von $7 \cdot 10^{-6}$ mm, d. h. ca. $\frac{1}{80}$ Wellenlänge. Die Zahl ist, abgesehen von den willkürlichen Annahmen der Rechnung, nicht sehr zuverlässig, weil die Platte an einer Kante etwas abgeschrägt und zweitens die freie Oeffnung auf beiden Seiten der Platte nicht gleich gross war. Immerhin gibt sie eine Vorstellung. Es ist anzunehmen, dass einzelne Oeffnungen unterhalb der berechneten Grösse, andere aber darüber maassen. Eine directere Controle für die grösste Oeffnung, etwa mit Quecksilber, das man gegen seinen Capillardruck hindurchzupressen versucht hätte, hatte nicht wohl Aussicht auf Erfolg; es würde ein mittlerer Druck von 175 Atmosphären verlangt, und es ist kaum zu hoffen, dass die Platte einen solchen aushält.

Es gelang nun, weder in der eben erwähnten, noch in anderen Hydrophanplatten, selbst mit den grössten mir zur Verfügung stehenden electromotorischen Kräften Stenolyse herbeizuführen. Dass der Strom die nöthige Stärke besass, lehrte aber der Versuch selber. Die Hydrophanplatte war nämlich auf das abgeschliffene Ende eines Glasröhrchens mit Siegelack aufgekittet. In der auf die Platte geflossenen Schicht desselben waren fast regelmässig kleine Oeffnungen (von geplatzten Bläschen); während in diesen bald Metall erschien, blieb der Hydrophan frei. Da ich in Quarzrissen Stenolyse erhielt, so kann das Material als solches nicht wohl hindernd sein. Man könnte aber noch denken, die Oeffnungen seien zu klein. Dass die Hohlräume des Hydrophans nicht zu eng sind, um chemische Processe überhaupt darin zu Stande kommen zu lassen, geht jedoch einmal aus der Reinigungsart der Hydrophanplatten hervor ¹⁾, ferner daraus, dass Silbersalze in Hydrophan durch das Licht geschwärzt werden; auch kann man Silber von einer Electrode aus in denselben electrolytisch hineinwachsen lassen. Freilich, ob Stenolyse in Räumen von $\frac{1}{80}$ Wellenlänge Dicke

1) Reusch. l. c. p. 432.

eintritt, kann ich nicht sagen, wenn ich auch im schwarzen Fleck der Newton'schen Ringe solche mit Bestimmtheit beobachtete bei Dicken, welche zu etwa $\frac{1}{40}$ Wellenlänge geschätzt wurden.

Entscheidend ist aber Folgendes: Als in eine 1 mm dicke, sehr gleichmässige und helle Platte (nach dem Aufkitten) Risse gemacht waren, welche die Platte der ganzen Dicke nach durchsetzten, war auch in den Sprüngen keine Stenolyse nachweisbar, selbst als ein Strom von 80 Volt benutzt wurde (Intensität = 0,028 Amp., in anderen Versuchen und dünneren Platten selbst 0,045 und 0,08 Amp.), während in den feinen Oeffnungen der darauf befindlichen Siegellackschicht Metall auftrat. Es verhalten sich demnach die Flüssigkeitsschichten in einem Hydrophanriss ebenso, als wenn sie von freier Flüssigkeit umgeben wären.

Auch Spalten in Pergamentpapier und Risse in Thonzellen (einem übrigens nicht sehr empfehlenswerthen Material) bestätigen dieses Resultat. Wo aber Hydrophan an eine undurchlässige Platte angrenzt, kann noch Stenolyse entstehen, ein Beweis, dass er nur die Wirkung schwächt, aber nicht vollständig hindert.

18. Durch diese Beobachtungen wird der Uebergang hergestellt vom Verhalten einer stenolysirbaren Flüssigkeit in enger Oeffnung zu dem in einem weiten Canale. Denkt man sich in eine freie Flüssigkeitsmasse, welche eine grosse Oeffnung erfüllt, isolirende Substanz eingelagert, derart, dass kleine, relativ weit voneinander entfernte Flüssigkeitscanäle entstehen, so findet in denselben Stenolyse statt. Vertheilt man aber die isolirenden Schichten zu immer dünneren Wänden, ohne an der Grösse der Oeffnungen selbst etwas zu ändern, so gelangt man zu einer Vertheilung, wo das ganze System sich wie eine nicht stenolysirbare Substanz verhält.

Ohne die Anschauungen schon jetzt in eine zu bestimmte und daher vielleicht den Erscheinungen nicht adäquate Form zu zwängen, darf man daher das Folgende sagen: Die einzelnen Theilchen einer stenolysirbaren Flüssigkeit üben auf eine, wenn auch kleine, so doch messbare Entfernung eine Wirkung aus, welche der stenolysirenden Kraft des Stromes

entgegen steht. Man denke sich den Querschnitt eines Flüssigkeitscanales zerlegt in Elemente ds und ds' , im Abstand r voneinander, welche mit Flüssigkeit erfüllt sind, und dazwischen Elemente $d\sigma$ mit isolirender Substanz bedeckt; es sei A die stenolysirende Kraft des Stromes, bezogen auf die Einheit des Querschnitts, $f(r)$ eine von der Entfernung abhängende Gegenkraft, so hängt der Erfolg (ob Stenolyse eintritt oder nicht) ab davon, dass

$$A ds - ds' \int f(r) ds' > \text{als eine gewisse Grösse ist.}$$

Man kann das „entgegenwirkende Kraftintegral“ klein gegen A machen: 1) indem man den Gesamtquerschnitt der ds' klein macht (gewöhnlicher Fall) oder 2) indem man durch häufig eingeschaltete grössere Stücke $d\sigma$ bewirkt, dass für die meisten ds' die Function $f(r)$ klein wird.

Ungemischte Electrolyte (wie geschmolzene Salze) sind wahrscheinlich nicht stenolysirbar, weil das entgegenwirkende Kraftintegral zu gross ist; Verdünnung derselben kann man auffassen wie das Einschieben isolirender Schichten; mit noch mehr wachsender Verdünnung nähert man sich wieder dem Fall eines ungemischten und daher nicht stenolysirbaren Körpers.

Dass die Zersetzung immer am Rande beginnt, ist damit auch unmittelbar gegeben; für ihn hat das Integral den kleinsten von allen in dem Querschnitt möglichen Werthen; dass sie mit Vorliebe an den Enden des Canales beginnt, hätte man als eine Zunahme von A für diese Stellen zu deuten.

19. Wenn Flüssigkeiten sich nicht als stenolysirbar erweisen, so wird man dies formal so auffassen können, als sei die Kraft A zwar vorhanden, derselben setze sich aber entgegen 1) ein Widerstand seitens des einzelnen Flüssigkeitsfadens (gleichsam intramolecularer) und 2) das entgegenwirkende Kraftintegral der benachbarten Fäden. Hat das letztere einen beträchtlichen Werth und behält ihn wenigstens qualitativ bei, auch wenn das in ds gelegene Element stenolysirbar ist, so kann ein Zusatz eines nicht stenolysirbaren Electrolyten zu einem stenolysirbaren die zersetzende

Wirkung des Stromes abschwächen. Beobachtungen an gemischten Lösungen werden darüber entscheiden lassen. Hat man nämlich eine Lösung eines einzigen stenolysirbaren Electrolyten 1 und werde derselbe zerlegt bei der Grenzdicke J_1 oder dem Potentialgefälle im Spalt V_1 , mischt man hinzu einen nicht stenolysirbaren Electrolyten 2 und denkt sich, wie es bei verdünnten, aber doch nicht zu salzarmen Lösungen angenommen werden darf, den Strom unter 1 und 2 vertheilt nach dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten, welche resp. λ_1 und λ_2 seien; sei J_2 die Stromstärke für den Leiter 2, wenn er allein da ist, J_{12} für den gemischten Electrolyten, so ist, abgesehen von einer Constanten, welche von den Dimensionen des durchströmten Electrolyten abhängt:

$$J_1 = \lambda_1 V_1; \quad J_2 = \lambda_2 V_1 \\ J_{12} = (\lambda_1 + \lambda_2) V_1 = J_1 + J_2.$$

Es entfällt daher auf den Electrolyten 1 auch nach der Mischung bei ungeändertem Potentialgefälle wieder der gleiche Partialstrom. Er sollte daher auch in der Mischung noch stenolysirt werden. Dies wird aber nicht mehr der Fall sein, wenn der zugefügte Leiter 2 auch eine hemmende Wirkung auf den Electrolyten 1 ausübt.

Beachtet man, dass bei gleichen Dimensionen des Electrolyten (und zu vernachlässigender Polarisirung) die obigen Gleichungen auch bestehen bleiben, wenn man unter V_1 die Potentialdifferenz der Electroden versteht, so übersieht man, dass eine Prüfung der Relation im Princip einfach ist. Da es aber sehr schwer ist, grössere Beobachtungsreihen zu erlangen, deren Zahlen untereinander vergleichbar sind, so beschränke ich mich auf die Bemerkung, dass nach meinen seitherigen Versuchen (AgNO_3 mit Zusätzen von resp. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und KNO_3) in erster Annäherung die Stenolyse wieder eintritt für den gleichen Partialstrom; wenn aber von dieser einfachen Regel Abweichungen vorhanden sind, wie es der Fall zu sein scheint, so gehen sie dahin, dass der zugesetzte, nicht stenolysirbare Leiter einen hemmenden Einfluss ausübt.

20. Die Erscheinungen lassen sich, auch wenn man lediglich auf dem bisher gewonnenen thatsächlichen Standpunkte stehen bleibt, zur Entscheidung mancher Fragen ver-

wenden; z. B. die Salze der Alkalien scheinen, wenigstens unter den günstigsten Bedingungen, die ich bislang herstellen konnte, nicht stenolysirbar zu sein. Jedoch ist eine Entscheidung auf directem Wege schwierig. Sicherer ist der Schluss aus den folgenden Beobachtungen. Cyansilbercyanalkalium besteht nach den Hittorf'schen Versuchen aus den Ionen Kalium einerseits, Cyansilbercyan andererseits. Alle Silbersalze, in denen Silber Kation ist, scheinen stenolysirbar; geprüft habe ich das Nitrat, Acetat und Sulfat; überhaupt dürfte nach allen seitherigen Erfahrungen nur das Kation entscheidend sein. Wäre Cyansilbercyanalkalium stenolysirbar, so könnte man daraus folgern, dass in ihm Silber Kation wäre. Da es aber nicht gelingt, dieses im Spalt zu zerlegen, so darf man daraus schliessen, dass Silber in ihm nicht Kation ist, und indirect des weiteren, dass die Kaliumsalze keine Stenolyte sind. — Eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak ist stenolysirbar und bei gleichem Procentgehalt an Metall ungefähr ebenso leicht, wie eine andere Silberlösung. Ich schliesse daraus, dass in ihm Silber Kation ist. — Platinchlorid ist stenolysirbar. Aber auch Natriumplatinchlorid, wenn es sicher keine freie Säure, ja selbst wenn es einen geringen Ueberschuss an Chlornatrium enthielt, zeigte die gleiche Eigenschaft. Ich folgere daraus (obschon diesmal gegen Hittorf), dass in ihm nicht Natrium Kation, wenigstens nicht alleiniges Kation ist, sondern gleichzeitig Platin electropositiven Bestandtheil desselben darstellt. Das ganze chemische Verhalten von Cyansilbercyanalkalium einerseits, Natriumplatinchlorid andererseits stimmt mit diesen Annahmen überein.

21. Ich habe im Vorstehenden die Thatsachen, soweit sie sicher festgestellt sind und zu einer Erklärung hinleiten können, im wesentlichen gegeben. Für die Auffassung des Vorganges entsteht nun zunächst die Frage: was heisst Metallabscheidung im Spalte? Man könnte denken, es bedeute, dass mehr Electricität einer Stelle zufliesst, als abfliesst, man also eine, wenn auch vielleicht nur vorübergehende Stauung derselben anzunehmen habe. Eine solche könnte durch irgendwie rückläufige Electricitätsbewegung hervorgebracht werden

etwa wie durch Wirbelbewegungen oder Wellen in fließenden Gewässern eine locale Anhäufung von Materie und erhöhter hydrostatischer Druck geschaffen werden. Die Durchführung einer solchen Auffassung führt aber zur Annahme ganz willkürlicher Unsymmetrien, zu denen kein Anhalt durch die thatsächlichen Bedingungen der Erscheinung gegeben ist.

Im unmittelbaren Anschluss an diese Erwägungen entsteht aber auch die Frage: wie gross ist eigentlich die beim Durchgange einer gegebenen Electricitätsmenge überhaupt frei gemachte Substanzmenge, speciell 1) wird neben dem augenscheinlich abgeschiedenen Kation auch primär das äquivalente Quantum Anion im Spalte frei? und 2) wird das nach dem Faraday'schen Gesetz verlangte Quantum Kation lediglich an der Kathode abgeschieden oder ist das im Spalt plus dem an der Electrode abgeschiedenen Metall das electrochemische Aequivalent?

Eine einwurfsfreie directe Beantwortung der ersten Frage ist fast ausgeschlossen, so lange man nur Stenolyte kennt, deren Kation das Wasser nicht zersetzt; vielleicht ist eine directe Prüfung bei den Cobaltsalzen möglich; doch erscheint mir die Entscheidung a priori einfacher und ebenso sicher. Sie ergibt sich mit der zweiten Fragestellung. Es scheint mir so in der Natur der Sache zu liegen, dass wo eine gewisse Electricitätsmenge eine Flüssigkeit verlässt, sie auch immer dort die gleichen Substanzmengen ausscheidet, ganz gleichgültig, was die Electricitätsmenge auf ihrem sonstigen Wege, ich möchte sagen, erfahren haben mag, dass wir an diesem Satze auch hier festhalten müssen. Es ist einfach eine Forderung des Causalitätsprincips oder der Eindeutigkeit der Naturerscheinungen, d. h. der Möglichkeit einer Erklärung derselben. Ich schliesse daher zunächst, dass an der Kathode die gleiche Electricitätsmenge, welche durch die Uebergangsstelle geht, auch die gleiche Metallmenge ausscheidet. Folglich ist das stenolytisch abgeschiedene Metall ein Quantum, welches zu diesem nach dem Faraday'schen Gesetz zu berechnenden noch hinzukommt. Die gleiche Schlussfolgerung gilt natürlich auch für das Anion, und daraus folgt: es trennen sich primär im Spalt Anion und Kation.

22. Damit werden auch die Thatsachen einfacher verständlich. Bei dem superoxydbildenden Silber könnte eine Abscheidung des Anions, die sich ja thatsächlich aus den Lichterscheinungen ergibt, durch secundäre electrolytische Processe erklärt werden. Bei Eisen würden schon neue Annahmen, für die bisher keine zwingenden thatsächlichen Gründe vorliegen, erforderlich sein. Dies fällt bei der so deducirten directen Spaltung weg. Die Ionen, welche auseinander gerissen sind, vermögen sich auch nicht mehr an ihrem Entstehungsorte zu vereinigen, so lange sie der electromotorischen Kraft des Stromes unterworfen sind. Dies schliesst natürlich nicht aus, dass sie an weiteren Stellen des Spaltes (eventuell in dem durch mechanische Kräfte erweiterten) wieder in der gewöhnlichen Weise aufeinander wirken. Auch dass aus einer Mischung zweier stenolysirbarer Substanzen, z. B. Eisenchlorür und Platinchlorid, im Spalte beide Metalle nebeneinander entstehen, während in freier Lösung nur Platin ausfallen würde (weil es durch gleichzeitig ausgeschiedenes Eisen sofort aus seiner Verbindung verdrängt wird), ist in Uebereinstimmung mit dieser Vorstellung. Endlich hat man auch Grund zu bezweifeln, ob selbst bei Silber das rasche Wachsen der stenolytischen Producte auf secundäre Wirkungen zu schieben sei, wenn man findet, dass am Spalt abgeschiedenes Metall aufhört zu wachsen (und gleichzeitig die Gasentwicklung), sobald man den Strom, ohne ihn zu öffnen, durch eingefügten Widerstand auf kleinere Intensität herabsetzt. Gesetzmässigkeiten zu finden, wird man freilich erst dann hoffen können, wenn es gelingt, die Metallabscheidung ganz zu vermeiden.

23. Der Vorgang selbst erscheint nach alledem genügend durchsichtig: ein directes Zerreißen des Molecüles in seine beiden Ionen, welches u. a. an die Bedingung gebunden ist, dass die treibende electriche Kraft eine bestimmte Höhe überschreitet. Es sieht also, was diesen Punkt betrifft, gerade so aus, als habe man denjenigen Process vor sich, den man früher immer als eine Consequenz aus der Vorstellung fest verknüpfter Molecüle betrachtete; der Umstand, dass die Erfahrung diese Folgerung nicht bestätigte, veranlasste bekannt-

lich Clausius zu der Annahme, die Ionen seien für sich beweglich und auch im nicht durchströmten Leiter, wenigstens theilweise, in einem stetigen Austausch begriffen. Es bleiben aber noch zwei Fragen zu erledigen: 1) welche Bedeutung hat die absolute Grösse der Oeffnung? Von allen Vorstellungen, welche ich mir bilden konnte, scheint mir die folgende am deckendsten zu sein. Es seien die Molecüle wenigstens theilweise nicht dissociirt; das wird wenigstens von den gerade sich begegnenden Theilmolecülen gelten; verhalten sie sich dann wie starre oder halbstarre Körper, so müssen sie andererseits auch durch ihre Ionenladungen Gebilde darstellen, welche wie Molecularmagnete aufeinander reagiren. Die Wirkung des Stromes wird daher in einem Richten derselben bestehen; dieser Richtkraft wirken aber entgegen die von den Molecülen auf sich selber gegenseitig ausgeübten Drehungsmomente — was man beim Magnetismus als die Quermagnetisirung bezeichnet. Die Thatsache der Stenolyse würde ich nun, indem ich mir des hypothetischen Charakters dieser Auffassung sehr wohl bewusst bin, dahin deuten: Stenolyse tritt nur ein, sobald die Molecüle ganz oder wenigstens bis zu einer gewissen Annäherung den Stromlinien parallel gerichtet sind. Da die desorientirende Wirkung selber zunimmt in dem Maasse, wie die Molecüle mehr und mehr gerichtet sind, so kann man sich wohl auch quantitative Ausdrücke bilden, welche die Eigenschaft besitzen, dass sie, sobald der Querschnitt eine gewisse Grösse überschreitet, immer grösser bleiben als die orientirende Kraft des Stromes. Diese Vorstellung erklärt, warum die Stenolyse am Rand beginnt und schliesst sich eng an die Beobachtungen mit dem Hydrophan an. Dass die Zersetzung immer nur an einzelnen Stellen beginnt, würde ähnlich sein wie bei dem Zerreißen eines Drahtes. Als Consequenz würde aus ihr fließen, dass Verlängerung des Canales caet. par. die Erscheinungen begünstigen müsste, umgekehrt sollte sehr starke Verkürzung desselben hemmend wirken; denkt man sich bei endlicher Spaltbreite die Wanddicke schliesslich nur von molecularen Dimensionen, so sollte die Stenolyse ausbleiben. Dies ist auch a priori nicht unwahrscheinlich, da man auf diesem Wege offenbar auch einen Uebergang zu

der gewöhnlichen Electrolyse (ohne sichtbare Spaltung inmitten der Flüssigkeit) muss herstellen können.

24. Dies ist eine, wenn auch anfechtbare, so doch auf den Thatsachen aufgebaute Anschauung. Es bleibt aber noch die zweite Frage zu beantworten: Warum scheiden sich die durch Zerreissung des Molecüles frei gewordenen Ionen sichtbar aus? warum findet nicht etwa nur eine plötzliche Vermehrung der Leitungsfähigkeit statt? — „Sichtbar ausscheiden“ heisst soviel als „unelectrisch ausscheiden“. Mir scheint, und ich befinde mich damit in Uebereinstimmung mit den Anschauungen anderer Autoren, dass man den Ionen, solange sie ihre Ionenladung haben, die Eigenschaft zuerkennen muss, dass sie in diesem Zustande nicht mit ihren sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften auftreten, also thatsächlich Kalium ohne Reaction auf das Wasser, Silber unsichtbar ist etc. Erst sobald sie ihre Ladung abgeben, nehmen sie die uns sonst an ihnen bekannten Merkmale an. Lippmann¹⁾ hat meines Wissens dies zuerst scharf hervorgehoben, nachdem er schon vorher die durch die Strömung der Influenzelectricität entstehende Electrolyse mit seinem Capillarelektrometer nachgewiesen hatte.²⁾ Ostwald und Nernst³⁾ haben es in die Sprache der Dissociationshypothese übersetzt. Ich erlaube mir nochmals ein dem Lippmann'schen Beispiel ganz ähnliches zu gebrauchen, weil ich auf eine etwas andere Formulirung des Resultates hinziele. Eine isolirende Hohlkugel sei mit Silberlösung gefüllt; man führe durch einen Draht der Lösung etwa positive Electricität zu. Durch den Draht findet Strömung der Electricität statt, und es muss sich daher an ihm eine der durchgegangenen Electricitätsmenge proportionale Quantität Anion im gewöhnlichen Zustande abgeschieden haben; folglich muss auch die äquivalente Menge Silber sich im Electrolyten vorfinden. Diese ist da angesammelt, wo die Strömungslinien die isolirende Hülle treffen und je proportional der im Strom-

1) Lippmann, Compt. rend. 81. p. 280. 1875; Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 330. 1876.

2) Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 552. 1873.

3) Ostwald u. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 120. 1889.

faden bewegten Electricitätsmenge. Dieses Silber ist nicht im gewöhnlichen Zustande; es kann aber, solange der electriche Ladungszustand dauert, d. h. theoretisch unbegrenzt lange in diesem Ionenzustande bleiben. Entladet man aber die äussere Kugelfläche oder gibt man der dort angesammelten Electricität Gelegenheit, durch die Kugelfläche hindurchzuströmen, so geht das Silber in den gewöhnlichen Zustand über. Mit anderen Worten: es befindet sich das Ion in seinem „Ionenzustand“, sobald die Electricität nur hingeströmt ist zu dem Bildungsorte des Ions; sobald aber die Electricität hindurchströmt, geht es in den gewöhnlichen (metallischen etc.) Zustand über. Von was es aber abhängt, ob ein blosses Hinströmen oder Durchströmen stattfindet, ist eine andere, damit nicht beantwortete Frage. In der That ist dies rein erfahrungsmässig nicht zu entscheiden. Verfolgt man aber consequent, und ohne sich an die entstehenden Schwierigkeiten zunächst zu stossen, dieses grob mechanische Schema, so gelangt man etwa zu der folgenden Vorstellung der Electrolyse:

Die wegen der Polarisationserscheinungen schon gebildete Auffassung, dass (polarisirbare) Electroden wie Condensatoren von sehr grosser Capacität wirken, dehnen wir in der Weise aus, dass ein Electrolyt gedacht wird wie unendlich viele hintereinander geschaltete Condensatoren. Wir wollen uns etwa sehr viele grosse Metallblätter denken, deren Dicken vergleichbar sind mit ihren Abständen. Wir nähern nun der ersten Metallplatte eine gleich grosse, etwa positiv geladene. Dann erscheint auf der Aussenfläche der letzten eine gleiche Quantität positiver Electricität und wir können sie, etwa auf einen grossen Körper *A* vom Potential Null ableiten. Die letzte Platte bleibt jetzt negativ geladen; wir legen sie mit der ersten zusammen, lassen also eine Platte aus dem System verschwinden, indem wir gleichzeitig die erste wieder unelectrisch erhalten. Wir erhöhen jetzt das Potential der auf *A* abgeleiteten Electricität, indem wir etwa den Körper sich verkleinern lassen, so können wir nun die erste Platte damit wieder laden, den Vorgang wiederholen und so scheinbar einen Strom von Electricität erzeugen. Der Körper *A* repräsentirt im Bilde die galvanische Kette. Na-

türlich können wir die geradlinige Hintereinanderordnung der Platten auch in eine scheinbar geschlossene Curve abändern. Nehmen wir nun an, statt der Metallplatten hätten wir Platten aus AgNO_3 -Lösung; nur die erste Platte und der Körper A beständen aus Metall. Dann führt das Hinströmen zu A Metallausscheidung an der Uebergangsstelle herbei; dagegen sind alle Influenzwirkungen in den Flüssigkeitsplatten nur Strömungen von Electricität zur isolirenden Fläche, keine Durchströmungen und daher von keiner sichtbaren Zersetzung begleitet. Angenommen aber, das Zwischenmittel zwischen zwei Flüssigkeitsplatten werde infolge zu hoher Ladung durchbrochen, so hat man hier an den zwei sich gegenüberstehenden Flächen eine Durchströmung, und wir müssen consequenter Weise schliessen, dass die an ihnen seither unsichtbaren Ionen als „freie“ chemische Stoffe mit ihren gewöhnlichen Eigenschaften, wenn auch dicht nebeneinander, auftreten, während die an den abgekehrten Flächen der beiden Flüssigkeitsplatten angesammelten Ionen keine Aenderung ihres Ionenzustandes erfahren.

Geht man zu molecularen Dimensionen über, so braucht man offenbar gar nicht von Scheidung der Electricität durch Influenz in den AgNO_3 -Schichten zu reden; eine blosser Drehung der electricisch polarisirten Molecüle ist ausreichend.

Diese Hypothese gestattet die Erscheinungen der Electrolyse ohne die Annahme dissociirter Molecüle zu erklären; eine primäre Aenderung des Widerstandes infolge von Stenolyse, d. h. eine Zunahme der im Strom transportirten Electricitätsmenge bei ungeändertem Potential folgt nicht aus ihr; eine Arbeitsleistung des Stromes bei der Stenolyse bleibt selbstverständlich bestehen. Wie weit die Hypothese wahrscheinlich sei, wie sie sich mit der gleichzeitigen Annahme dissociirter Molecüle verträgt, sind Fragen, die ich zunächst unberührt lasse. Es kam mir nur darauf an, möglichst von sinnlich wahrnehmbaren Vorgängen oder sicher daraus abzuleitenden Schlüssen aus einen Uebergang zu den stenolytischen Erscheinungen zu finden.

Die Entladung der Electricität durch Gase und vielleicht auch die disruptive Entladung durch flüssige Isolatoren lässt sich mit den Vorgängen der Stenolyse in eine Parallele

stellen, welche vielleicht mehr als eine äusserliche Analogie ist. Die Funkenentladung tritt auch erst mit einem ganz bestimmten Potentialgefälle ein; ihr geht voraus dielectrische Polarisation, welche man auch als eine Richtung der Molecüle auffassen kann. Der Durchgang der Electricität, würde ich folgern, findet auch hier statt, sobald die Drehung der Molecüle eine gewisse Grenze überschritten hat und er erfolgt, indem die Theilmolecüle ihre natürlichen Ladungen verlieren. Dass Funkenentladungen dann mit chemischen Processen, wie lange bekannt, verknüpft sind, erscheint ebenso natürlich, wie die weitere Thatsache verständlich, dass diese Processe — im Gegensatze zu den electrolytischen — keine gerichteten sind.

Tübingen, Physik. Inst., Juli 1891.