V. Ueber die Abscheidung von Niederschlägen an der Grenze von Electrolyten; von G. Kümmell.

Wenn man in den beiden Schenkeln einer U-Röhre über eine gesättigte MgSO_4 -Lösung reines Wasser schichtet, so, dass die Flüssigkeiten sich nicht mischen, so entsteht beim Durchleiten des elektrischen Stromes unter dem negativen Pole an der Grenze von MgSO_4 -Lösung und Wasser ein Niederschlag von $\text{Mg}(\text{OH}_2)$.

Dieser Versuch wurde zuerst angestellt von Faraday¹⁾ und später von Gmelin²⁾ wiederholt, welcher ihn als nicht vereinbar mit der Davy'schen Theorie betrachtet. Diese Versuche werden in neuerer Zeit erwähnt von G. Wiedemann³⁾, welcher die Erklärung darin findet, dass die Säure mit geringerer Geschwindigkeit zum positiven Pole wandert, als das Magnesium zum negativen. F. Kohlrausch⁴⁾ sucht die Erklärung dieser Erscheinung darin, dass das Wasser selbst mit-leitet. Schliesslich liegen noch Untersuchungen von Hermann⁵⁾ vor, der nachwies, dass der Versuch auch mit ZnSO_4 gelingt.

Die folgenden Versuche sollen einen weiteren Beitrag zur Erklärung dieser Erscheinung liefern.

Zunächst schien es mir von grosser Bedeutung, eine scharfe Grenze zwischen Salzlösung und Wasser zu gewinnen. Denn wenn man auch noch so vorsichtig das Wasser über die Salzlösung giesst, so ist doch nicht zu vermeiden, dass ein recht erheblicher Theil des Salzes in das Wasser gelangt. Ich erreichte meinen Zweck dadurch, dass ich die Salzlösung durch einen Gelatinezusatz zum Erstarren brachte. Die verwendete Gelatine war solche, wie sie hauptsächlich zu photographischen Zwecken benutzt wird, sie ergab einen Aschenrückstand von 0,9 Proc. bei der Verbrennung und wurde durch

1) Faraday, Exp. Res. 5. § 494. 1833.

2) Gmelin, Pogg. Ann. 44. p. 29. 1838.

3) G. Wiedemann, Electricität. 2. p. 599 u. 602. 1883.

4) Kohlrausch, Wiedem. Ann. 26. p. 208 u. f. 1885.

5) Hermann, Götting. Nach. p. 342 u. f. 1887.

sorgfältiges, mehrere Tage lang fortgesetztes Auswaschen mit destillirtem Wasser von allen in Wasser löslichen Bestandtheilen befreit. Ein Zusatz von 6 Proc. Gelatine genügt in allen Fällen, um eine 10 procentige Salzlösung zum Erstarren zu bringen, durch mehrmaliges Umschmelzen und Filtriren wird die Lösung so klar, dass sie durch das Auge nicht von einer Flüssigkeit zu unterscheiden ist.

Mit dieser Lösung wird eine U-Röhre bis auf 50 mm Abstand vom oberen Rande gefüllt, und zwar so, dass man dieselbe in denjenigen Schenkel hineingiesst, in welchen nachher der positive Pol tauchen soll. Ist die Lösung erstarrt, so kann man den anderen Schenkel mit destillirtem Wasser auffüllen, ohne ein Eindringen des Salzes in das Wasser befürchten zu müssen. Erst nach längerem Stehen diffundirt die Salzlösung etwas in das Wasser, jedoch nur etwa zur Höhe von 2 mm, während im höher gelegenen Theil des Wassers sich keine Spur Salz nachweisen lässt. Der Widerstand dieser Säule destillirten Wassers von etwa 40 mm Höhe, ist ein ausserordentlich grosser; um ihn nicht zu vermehren, wurde der für die positive Electrode bestimmte Schenkel, an dem sich ja doch niemals auffallende Erscheinungen zeigen, mit gelatinefreier Salzlösung aufgefüllt. Trotzdem ist der Widerstand noch so gross, dass eine Säule von 4 Bunsen'schen Bechern kaum ein Bläschen an den Electroden hervorzubringen vermag.

Ich griff deshalb zum Maschinenstrom, der mir geliefert wurde von einer Schuckert'schen Flachring-Nebenschlussmaschine, welche im Stande ist, zwei grosse Bogenlampen zu speisen. Dabei zeigte das Galvanometer, während die Klemmenspannung an der Maschine 60 Volt betrug, nur eine Stromstärke von 0,0015—0,004 Ampère an, wechselnd nach den einzelnen Versuchen.

Bei den Vorversuchen trat der Niederschlag an der Trennungsstelle ausser bei Anwendung von MgSO_4 und ZnSO_4 auch bei $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und CdSO_4 auf, bei Sulfaten anderer Metalle war derselbe nicht zu bemerken. Es wurde daher nur auf die genannten vier Rücksicht genommen.

I. Eine U-Röhre wurde in der angegebenen Weise mit der gelatinehaltigen Salzlösung gefüllt, auf welche in dem für

die negative Electrode bestimmten Schenkel destillirtes Wasser, in dem andern gelatinefreie Salzlösung gegossen wurde. Sobald der Strom geschlossen wurde, traten an der Spitze der negativen Electrode — beide Electroden bestanden aus Platin — feine Wasserstoffbläschen auf. Dieselben stiegen anfangs sofort in die Höhe, blieben aber bald ziemlich festsitzen. Bei genauerem Zusehen entdeckte ich feine Spuren eines Niederschlages, des Hydroxyds des betreffenden Metalles, die die Bläschen am Aufsteigen hinderte.

Die Menge dieses Niederschlages nahm allmählich zu und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war die Ausscheidung von Hydroxyd am negativen Pole bei Anwendung von MgSO_4 oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ deutlich, bei ZnSO_4 ziemlich bedeutend, bei CdSO_4 so stark geworden, dass die ganze Electrode von demselben wie von einem weissen Sack eingehüllt erschien. Erst jetzt zeigte sich ein fein vertheilter Niederschlag an der Trennungsstelle der Flüssigkeiten und zwar zuerst am Rande der Röhre. Derselbe schritt mehr und mehr nach der Mitte der Röhre fort und erfüllte den ganzen Querschnitt derselben an der Trennungsstelle. Schliesslich erfüllte sich das gesammte Wasser von der Trennungsstelle bis zur negativen Electrode mit einem Nebel von fein vertheiltem Hydroxyd. Eine irgend wie erhebliche Erwärmung des Wassers fand dabei nicht statt.

II. Eine Röhre in der Form der beistehenden Figur 1 wurde von *b* bis *c* mit gelatinehaltiger Salzlösung, nach deren Erstarren von *b* bis *a* mit gelatinefreier Salzlösung und von *c* bis *d* mit destillirtem Wasser ge-

Fig. 1.

füllt. Bei *a* tauchte der positive, bei *d* der negative Pol ein. Auch hier trat zuerst Abscheidung von Wasserstoff am negativen Pole auf, dann wurde Hydroxyd sichtbar und erst, nachdem der Strom $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden hindurchgegangen war, fanden sich Spuren eines Niederschlages über *c* an der Trennungsstelle der beiden Flüssigkeiten.

III. Die negative Electrode wurde in einer Glasröhre angebracht (siehe die Figur 2), welche wiederum sich in einem Glasnäpfchen befand, dessen Ränder etwa 1 cm über die untere Oeffnung der Glasröhre hinaufgriffen. Mit dieser Vorrichtung versehen tauchte die negative Electrode in den mit destillirtem Wasser gefüllten Schenkel der U-Röhre, die im übrigen genau wie bei I vorgerichtet war.

Fig. 2.

Die Abscheidung von Hydroxyd erfolgte wieder zuerst an der Electrode bei *a*, in geringer Menge bei Mg SO_4 und $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$, mehr bei Zn SO_4 , am meisten bei Cd SO_4 . Bei letzterem erfüllte schliesslich der Niederschlag den unteren Theil der Glasröhre und das Näpfchen bis zur halben Höhe. Erst nach $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden zeigte sich der Niederschlag unterhalb des Näpfchens an der Trennungsstelle der Flüssigkeiten und erfüllte schliesslich den ganzen Raum von der Salzlösung bis zur Electrode.

Wie II und III zeigen, entsteht also der Niederschlag an der Trennungsstelle nicht durch blosses Herabsinken von der Electrode.

IV. Wurde bei der Anordnung I eine Membran aus Filtrir- oder Pergamentpapier zwischen die negative Electrode und die Salzlösung gebracht, so blieb der Erfolg im wesentlichen derselbe. Nur fand sich ein Theil des Niederschlages auf der Membran und der an der Trennungsstelle der Flüssigkeiten entstehende Niederschlag schien noch feiner vertheilt, gleich einem schwachen Nebel.

V. Wie bei I wurde wieder eine U-Röhre im unteren Theil mit gelatinehaltiger Salzlösung gefüllt, dann aber, nach dem Erstarren derselben, in den Schenkel, in den der negative Pol tauchen sollte, auf die Salzlösung eine 5 procentige Lösung von Gelatine in reinem Wasser in der Höhe von etwa 2 cm gegossen. Nachdem auch diese erstarrt war, wurde dieser Schenkel mit destillirtem Wasser gefüllt, während in den anderen wieder gelatinefreie Salzlösung gegossen wurde. Es befand sich also (siehe die Figur 3) in der U-Röhre von *a* bis *b* gelatinefreie Salzlösung, von *b* bis *c* gelatinehaltige Salzlösung,

von *c* bis *d* salzfreie Gelatine, von *d* bis *e* destillirtes Wasser. Wiederum zeigte sich zuerst, allerdings nur sehr wenig, Hydroxyd an der negativen Electrode, dann aber trat ein reichlicher Niederschlag nicht bei *c* an der Grenze von Salzlösung und reiner Gelatine, sondern bei *d* an der Grenze von Gelatine und Wasser auf. Der Niederschlag haftete an der Gelatine, er liess sich leicht lösen und analysiren, es war das Hydroxyd des verwendeten Metalles. Der obere Theil der völlig klar gebliebenen reinen Gelatine wurde ebenfalls auf das Metall hin untersucht, es liess sich jedoch mit den benutzten Reagentien nichts davon entdecken.

Fig. 3.

VI. Statt der bei IV benutzten Membran aus Filtrir- oder Pergamentpapier sollte eine Zwischenschicht von reiner Gelatine so zwischen der negativen Electrode und der Salzlösung angebracht werden, dass sich über und unter ihr destillirtes Wasser befand. Die Versuche misslangen mir anfangs, weil beim Durchleiten des Stromes die Gelatineschicht nach kurzer Zeit regelmässig zerrissen wurde, ein Umstand, der, wenn der Riss auch noch so klein war, jedesmal bewirkte, dass der Niederschlag an der Trennungsstelle der Flüssigkeiten auftrat. Endlich kam ich auf folgende Weise zum Ziele. Ich liess mir für die U-Röhren passende Glaseinsätze in der Form kleiner Becherchen machen, die im Boden ein rundes Loch von 5 mm Durchmesser hatten. In diesem Loch blieb ein Tropfen wässriger Gelatinelösung gerade hängen, ich liess ihn erstarren und goss innen und aussen noch eine Schicht Gelatine darüber. Nachdem die Gelatine über Schwefelsäure getrocknet war, hatte sie bei späterem Aufquellen in Wasser eine lederartige Beschaffenheit und zerriss nicht mehr. Die Versuchsanordnung war an der negativen Electrode demnach

folgende (siehe Figur 4): Bis *a* gelatinirte Salzlösung, von *a* bis *b* destillirtes Wasser, von *b* bis *c* reine Gelatine, von *c* bis zur Electrode destillirtes Wasser. Im anderen Schenkel befand sich wieder gelatinefreie Salzlösung. Wie bei V trat zuerst

Fig. 4.

wieder ein schwacher Niederschlag an der Electrode auf, dann an der Gelatine bei *c* und zwar in so erheblicher Menge, dass die Gelatine völlig weiss und undurchsichtig wurde und es leicht war, in dem Niederschlag das Hydroxyd des benutzten Metalles zu erkennen. An der Trennungsstelle von destillirtem Wasser und Salzlösung trat selbst bei langer Dauer des Versuchs kein Niederschlag auf. Das Warmlaufen der Dynamomaschine gestattete freilich den Versuch nur bis zur Dauer von 3 Stunden auszudehnen.

Diese mehrmals wiederholten Versuche würden sich sehr gut mit der Annahme vereinigen lassen, dass der Niederschlag an der Grenzfläche durch Wanderung fester Theilchen im Sinne des negativen Stromes entsteht. Beobachtungen über eine derartige mechanische Fortführung fester Theilchen in schlecht leitenden Flüssigkeiten durch den electrischen Strom, wie sie hier in Betracht kommt, wurden zuerst gemacht von Reuss ¹⁾, später von Jürgensen ²⁾ und von Quincke. ³⁾ Letzterer besonders hat durch zahlreiche Untersuchungen eine Wanderung materieller Theilchen in Wasser im Sinne des negativen Stromes nachgewiesen. Für meine Untersuchungen waren diese Beobachtungen nur dann von Werthe, wenn es mir gelang, sie in der gleichen Apparatanordnung bestätigt zu sehen, in der ich meine Versuche angestellt hatte. Ich brachte deshalb frisch gefülltes und sorgfältig ausgewaschenes Hydroxyd eines der 4 Metalle in das im 3. Versuch benutzte Näpfchen (siehe Figur 2), so, dass die Electrode von dem Niederschlag eingeschlossen war, oder über

1) Reuss, Mém. d. l. soc. impér. d. natural. de Moscou 2. p. 332.

2) Jürgensen, Reichert und du Bois-Reymond, Arch. f. Anat. u. Physiol. p. 573 u. f. 1860.

3) Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 565 u. f. 1861.

die im Versuch IV angewendete Membran, eine Wanderung des Niederschlages liess sich jedoch nicht beobachten. Es lag dies sicher daran, dass der auf diese Weise hergestellte Niederschlag sich in zu grossen Flocken zusammengeballt hatte. Schliesslich gelang mir der Beweis durch folgenden Versuch:

VII. Die Apparate wurden in der Anordnung des Versuches III aufgestellt, wobei sich im unteren Theil der U-Röhre gelatinirte Cd SO_4 -Lösung befand. Nachdem der Strom $1\frac{1}{2}$ Stunden hindurchgegangen war, war der Niederschlag über der Trennungsstelle der Flüssigkeiten im Entstehen begriffen, während in der Glasröhre und im Nöpfchen an der Electrode sich reichliche Mengen von Cd(OH)_2 angesammelt hatten. Jetzt wurde die Electrode herausgehoben und mit Glasröhre und Nöpfchen, sowie dem darin befindlichen Cd(OH)_2 in eins der in Versuch VI benutzten Becherchen gebracht. Das Becherchen, unten durch die Gelatineschicht verschlossen, war gefüllt mit destillirtem Wasser und stand in einer Schale, in welcher ebenfalls destillirtes Wasser vorhanden war. In diese wurde nach sorgfältiger Reinigung die positive Electrode getaucht. Nachdem der Strom eine Stunde hindurchgegangen war, konnte man eine Verminderung des Niederschlages an der Electrode bemerken, nach einer weiteren halben Stunde konnte man feine Flocken des Niederschlages sich über den Rand des Nöpfchens bewegen sehen und nach 2 Stunden war der grösste Theil des Niederschlages von der Electrode fortgewandert und befand sich in feinen Flocken über der Gelatineschicht.

Dieser Versuch gelang nur mit Cd SO_4 , weil es, wie oben bemerkt, nicht möglich ist, irgendwie bedeutendere Mengen von Mg(OH)_2 und Al(OH)_3 an der Electrode anzusammeln und weil die Ansammlung auch für Zink nicht hinreichend ist. Auch eine Durchführung durch eine der in IV benutzten Membranen war nicht nachzuweisen. Erklären lässt sich dies durch die Annahme, dass der Niederschlag gleich im Entstehungszustande, wo er fein genug ist, um die Poren der Membranen zu durchdringen, überführt wird. Dringt doch auch frisch gefälltes Ba SO_4 durch die Poren eines Filters.

Jedenfalls befestigt der Versuch VII die Annahme, dass der Niederschlag an der Trennungsfläche durch Zuführung

fester Theilchen von der Electrode entsteht. Auch würde der Umstand, dass der Niederschlag immer zuerst am Rande entsteht, sich mit dem Nachweis Quinckes (l. c.), dass die Fortführung an den Rändern schneller vor sich geht als in der Mitte, sehr gut vereinigen lassen. Ebenso findet eine Wanderung nur in schlecht leitenden Flüssigkeiten statt, woraus sich erklärt, weshalb der Niederschlag an der Grenzfläche Halt macht.

Man würde also bei der Erklärung dieser Erscheinung von einer Mitleitung des Wassers absehen können und die Davy'sche Hypothese, dass die Abscheidung, unabhängig von einer zwischen Electrolyt und Electrode eingeschalteten Flüssigkeit, immer an der Electrode vor sich geht, würde auch auf diesen Fall Anwendung finden.

Leipzig, Phys. Institut d. Univ. im Februar 1892.