

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLII.

I. *Ueber das Verhalten dünner Niederschlags-
schichten gegen den electricischen Strom;
von A. Oberbeck.*

1. Die weitgehenden Schlüsse, welche man in neuester Zeit aus der Thatsache allein, dass es halbdurchlässige Wände oder Niederschlagsmembranen gibt, gezogen hat, haben auf dieselben die allgemeine Aufmerksamkeit gelenkt. Von verschiedenen Seiten sind weitere Untersuchungen ihrer Eigenschaften ausgeführt oder in Aussicht gestellt worden. Auch das Verhalten dieser Membranen gegen einen hindurchgehenden electricischen Strom wurde vor kurzem untersucht.

Zunächst hat W. Ostwald¹⁾ durch einen Versuch den Nachweis geliefert, dass eine Niederschlagsmembran von Ferrocyan kupfer zwischen den Lösungen von Ferrocyankalium und Kupfersulfat keineswegs isolirt, dass aber der electricische Strom nach kurzer Zeit erheblich geschwächt wird und dass ferner infolge des Stromdurchganges durch die Membran in derselben eine electricische Gegenkraft sich ausbildet. Ostwald entwickelt im Anschluss an diesen Versuch seine Anschauung von dem ganzen Vorgang, wobei er von dem Satz ausgeht, dass „von einer Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Membranen für bestimmte Salze nicht wohl die Rede sein kann, wohl aber von einer solchen für bestimmte Ionen“.

Ferner hat G. Tammann²⁾ den Widerstand von Niederschlagsmembranen mit Hülfe von Wechselströmen untersucht und gefunden, dass derselbe bei Membranen von Ferro-

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 70. 1890.

2) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 237. 1890.

cyankupfer und Ferrocyanzink, welche für die Membranbildner undurchlässig sind, verschwindend klein ist und lange Zeit unverändert bleibt, dass dagegen der Widerstand durchlässiger Membranen verhältnissmässig gross ist und mit der Zeit noch erheblich wächst.

Es schien mir von Interesse, den angeregten Gegenstand eingehender an einer grösseren Zahl von Niederschlagschichten, — undurchlässigen und durchlässigen — zu untersuchen, besonders auch die Bildung electromotorischer Gegenkräfte an solchen Grenzsichten näher zu verfolgen. Die Beobachtung ergab, dass dieselben in einer grossen Zahl von Fällen wirklich vorhanden und zum Theil von recht erheblicher Grösse sind.

2. Bevor ich zu einer Beschreibung meiner Versuche übergehe, erwähne ich noch eine Reihe früher beobachteter Thatsachen, welche mit den hier untersuchten Erscheinungen in Beziehung stehen.

Polarisationserscheinungen an der Grenze ungleichartiger Electrolyte sind zuerst von Du Bois-Reymond¹⁾ beobachtet worden. Hier handelte es sich aber um Flüssigkeiten, welche keine Niederschläge an ihrer Grenze bilden. Auch waren die unter dem Einfluss einer starken Kette entstandenen electromotorischen Kräfte stets sehr klein.

Näher verwandt mit dem untersuchten Gegenstand ist wahrscheinlich die ebenfalls von Du Bois-Reymond²⁾ entdeckte „innere Polarisation“. Geht ein starker Strom durch poröse, mit electrolytischen Flüssigkeiten getränkte Substanzen, so entstehen in denselben electromotorische Gegenkräfte. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Annahme, dass die festen Substanzen eine, allerdings nur geringe Leitungsfähigkeit besitzen und daher bei Eintritt und Austritt des Stromes Anlass zur Ausscheidung polarisirender Ionen geben.

Endlich sind die mannigfaltigen qualitativen älteren Versuche über den Durchgang des electrischen Stromes durch

1) Du Bois-Reymond, Monatsber. d. Berl. Acad. 1856. p. 395.

2) Du Bois-Reymond, Monatsber. d. Berl. Acad. 1856. p. 450. 1359. p. 68.

verschiedene, aneinandergrenzende Flüssigkeiten hier zu erwähnen. Dieselben sind von G. Wiedemann¹⁾ zusammengestellt worden. In einigen Fällen grenzen Flüssigkeiten aneinander, welche bei Berührung feste Niederschläge bilden, die durch den Strom verändert werden. Als Beispiel will ich den Versuch Nr. 43 anführen. Die Strombahn besteht aus Kupfersulfat und Kalilauge, getrennt durch eine feste Membran. An derselben findet sich nach dem Stromdurchgang ausser Kupferoxydhydrat auch metallisches Kupfer.

Hierzu bemerkt G. Wiedemann: „Dies konnte davon herrühren, dass das in den Poren der Blase durch die Kalilauge gefällte Metalloxyd sich wie ein metallischer Leiter verhält, an welchem sich einerseits aus dem Metallsalz das Metall, andererseits aus dem Kali Sauerstoff abscheidet.“ Bei einem derartigen Vorgang muss man erwarten, dass die Niederschlagsschicht der Sitz einer electromotorischen Polarisation wird. Letztere würde sogar ein sehr empfindliches Mittel sein, das Vorhandensein derartiger Ausscheidungen festzustellen, auch wenn dieselben noch nicht sichtbar geworden sind.²⁾ Hiernach schien es wünschenswerth, eine grössere Zahl derartiger Combinationen mit Rücksicht auf die entstehende Polarisation zu untersuchen und besonders auch festzustellen, ob undurchlässige und durchlässige Schichten in dieser Beziehung sich verschieden verhalten.

3. Da es sich um längere Durchleitung stärkerer Ströme durch die Niederschlagsmembranen handelt, so konnte eine freie Membran, wie bei den Versuchen von Tammann, nicht benutzt werden. Vielmehr musste dieselbe durch einen festen Träger fixirt werden.

In den meisten Fällen habe ich hierzu, wie Ostwald Pergamentpapier benutzt. Einige Versuche wurden auch nach dem Vorgange von Pfeffer mit Thonzellen als Trägern der Membranen angestellt.

Gewöhnlich wurde die folgende Versuchsanordnung benutzt. Die eine der beiden Flüssigkeiten befand sich in einem Becherglas. Mit der anderen Flüssigkeit wurden zwei

1) G. Wiedemann, *Lehre von der Electricität*. 2. p. 597.

2) Vgl. A. Oberbeck, *Wied. Ann.* 31. p. 337. 1887.

unten durch Pergamentpapier verschlossene Glasröhren von etwa 20 mm Durchmesser gefüllt. Dieselben tauchten in die erste Flüssigkeit soweit ein, dass die freien Oberflächen gleich hoch standen. Bei gutem Verschluss der Röhren entstand in den meisten Fällen weder innen noch aussen eine Trübung durch den Niederschlag, welcher sich nur in der trennenden Papierschicht ausbildete.

Da nur die Polarisation an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten gemessen werden sollte, so mussten unpolarisierbare Metallelektroden benutzt werden. Hierzu konnten zunächst amalgamirte Zinkstäbe in Lösungen von Zinksulfat und Zinkchlorid dienen. Aus geeigneten Vorversuchen ergab sich indess, dass auch Kupferelektroden in den Lösungen verschiedener Kupfersalze bei den angewandten Strömen so schwach polarisirt wurden, dass man von der Berücksichtigung dieser Polarisation absehen konnte.

Da es sich zunächst um eine allgemeine Orientirung auf diesem Gebiet handelte, so wurde die Polarisation nach schnellem Umlegen einer Wippe gemessen. Die in dem secundären Stromkreis vorhandene electromotorische Kraft wurde durch den Zweigstrom einer Kette von drei Daniell compensirt. Neben diese war ein grosser Widerstand eingeschaltet. Ein Widerstandskasten bildete die Zweigleitung. In demselben wurde der Widerstand so regulirt, dass bei dem Umlegen der Wippe an einem Spiegelgalvanometer eben noch ein kleiner Ausschlag von 1 bis 2 Scalentheilen im Sinne der zu messenden Polarisationskraft entstand. Nach dieser ersten Zuckung ging die Nadel schnell durch den Nullpunkt nach der anderen Seite. Die entstandene Polarisation verhielt sich ganz wie diejenige gewöhnlicher Metallelektroden, welche unmittelbar nach Unterbrechung des primären Stromes mehr oder weniger schnell abnimmt. Die beobachteten Werthe sind daher etwas zu klein. Doch zeigte ein langsames oder schnelleres Umlegen der Wippe, dass der Unterschied jedenfalls nur sehr gering war. Selbstverständlich wurde bei der eigentlichen Beobachtung die Umschaltung so schnell wie möglich bewerkstelligt. Durch einen anderen Umschalter konnte ein Clarkelement an Stelle der Polarisationszelle gesetzt und durch dieselben drei Daniell

compensirt werden. Hiernach wurde die electromotorische Kraft der Polarisation in Volt umgerechnet.

Bei einer weiteren Reihe von Versuchen sollte ausschliesslich die an der *einen* oder an der *anderen* Niederschlagsmembran erregte Polarisation einzeln gemessen werden. Dann wurde noch eine dritte, unten durch eine Papiermembran geschlossene Glasröhre, mit der entsprechenden Salzlösung gefüllt und mit der Zink- oder Kupferelectrode versehen, in die Flüssigkeit eingeführt und die Verbindung so hergestellt, dass durch Umlegen der Wippe diese Röhre mit einer der beiden anderen, polarisirten Röhren zu einem Stromkreis combinirt wurde.

Endlich wurde auch die Stärke des primären Stromes bei allen Versuchen verfolgt. Hierzu diente dasselbe Spiegelgalvanometer. Durch eine weitere Rolle desselben ging ein schwacher Zweigstrom des primären Stromes. Aus der Ablenkung konnte nach vorangegangener Vergleichung mit einem Ampèremeter auf die Stärke des Hauptstromes geschlossen werden. Selbstverständlich war dieser Zweig offen, wenn die Polarisationsbeobachtungen angestellt wurden.

Der primäre Strom wurde durch eine Kette von sieben Daniell'schen Elementen geliefert; derselbe hatte also nahezu eine electromotorische Kraft von 8 Volt.

4. Nach dem Plane der Untersuchung sollten ausser den bekannten, Membranen bildenden Flüssigkeiten noch weitere Combinationen angewandt werden, bei denen an der Grenze Niederschläge entstehen, welche jene Eigenschaft nicht besitzen. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass man dabei zwei Gruppen unterscheiden kann.

Der galvanische Strom durchläuft von der Anode aus zunächst eine Flüssigkeit (Lösung von Kupfer- oder Zinksalzen), deren Ionen A (Anion) und K (Kation) sein mögen, sodann eine zweite Flüssigkeit, deren Ionen mit A' und K' bezeichnet werden, schliesslich wieder die erste Lösung. Je nach der Natur der Lösungen kann nun der feste Niederschlag aus K und A' oder aus A und K' sich bilden, während in beiden Fällen die beiden anderen Bestandtheile zu löslichen Salzen sich verbinden. Als Beispiel der ersten Gruppe würde Kupfersulfat und Ferrocyankalium dienen,

aus welchen sich das unlösliche Ferrocyan kupfer bildet. Als Beispiel der anderen Gruppe mag Kupfersulfat und Bleinitrat genannt werden, wobei sich das unlösliche Bleisulfat bildet. In dem ersten Fall werden durch die Electrolyse an die der Anode nächstliegende Grenzfläche diejenigen Ionen herangeführt, welche dort den Niederschlag verstärken. Im zweiten Fall geschieht das gleiche an der der Kathode näher liegenden Grenzschicht.

Zur Abkürzung will ich diese beiden Grenzschichten als Anoden- und als Kathodenmembran bezeichnen. Dann kann man die beiden Gruppen von Flüssigkeitscombinationen dadurch unterscheiden, dass bei der ersten durch Electrolyse die Anodenmembran, bei der zweiten die Kathodenmembran verstärkt wird.

Wie schon bemerkt, wurde die Polarisation sowohl bei der Grenzschichten als auch diejenige jeder einzelnen untersucht. Im letzten Fall ergab sich durchgängig, dass die Polarisation nur an derjenigen Grenzschicht ihren Sitz hat, welche durch die Electrolyse verstärkt wird. Es wird daher genügen, wenn hier nur diejenigen Versuche mitgetheilt werden, bei denen die Gesamtpolarisation bestimmt wurde.

Soweit mir bekannt, ist noch keineswegs allgemein festgestellt, welche Niederschlagsmembranen für die Membranbildner undurchlässig sind. Ausser der bekanntesten Membran des Ferrocyan kupfers soll nach Tammann nur noch das Ferrocyanzink dieselbe Eigenschaft besitzen. Dagegen gibt es, wie schon M. Traube¹⁾ in der ersten Untersuchung dieses Gegenstandes gezeigt hat, jedenfalls noch viele Niederschläge, die Membranenform annehmen können.

Hiernach bildeten selbstverständlich die beiden erstgenannten Membranen den Ausgangspunkt der Untersuchung. Sie konnten durch Combinationen von Ferrocyan kalium mit allen löslichen Kupfer- und Zinksalzen hergestellt werden. Es lag nahe, im Gegensatz dazu dieselben Salzlösungen mit Ferrocyan kalium zu combiniren. Die dabei entstehenden Niederschläge zeigen äusserlich keine Neigung zur Membran-

1) B. Reichert u. E. du Bois-Reymond, Archiv für Anatomie u. Physiologie. 1867. p. 124.

bildung. Auch ist mir kein Versuch bekannt, aus welchem zu schliessen wäre, dass die entsprechenden Niederschlagsschichten undurchlässig wären. Es konnten ferner die Kupfer- und Zinksalze mit den Carbonaten der Alkalien combinirt werden. Alle diese Combinationen gehören der ersten Gruppe an. Um auch einige Beispiele für die zweite Gruppe zu untersuchen, wurden zwischen die Sulfate des Kupfers oder Zinks die Lösungen der Salze solcher Metalle eingeschaltet, welche unlösliche oder mehr oder weniger schwerlösliche Sulfate bilden. Solche Metalle sind Blei und Barium, dann auch Strontium und Calcium. Ferner wurde zwischen die Chloride des Zinks oder Kupfers Silbernitrat gebracht, wobei das unlösliche Chlorsilber die Grenzschicht bildete. Die Niederschläge dieser Gruppe gelten wohl allgemein als durchlässig.

5. Bekanntlich bildet sich die Polarisisation an Metall-electroden erst einige Zeit nach dem Stromschluss vollständig aus. Auch hängt dieselbe von der Stärke des polarisirenden Stromes oder genauer von der Stromdichtigkeit an der Electrode ab. Ein gleiches Verhalten zeigten auch hier die Polarisationen. Daher wurde die Zeit vom Stromschluss an gezählt und dann in gewissen Intervallen die Intensität des primären Stromes und die electromotorische Kraft der Polarisisation in der früher besprochenen Weise festgestellt. In den folgenden Tabellen ist stets die Zeit, welche seit dem Stromschluss verflossen war, in der Columnne *t* in *Minuten* angegeben. Unter *i* ist die Stärke des primären Stromes in *Milliampère* zu verstehen. Endlich geben die Zahlen unter *p* die beobachteten electromotorischen Kräfte der Polarisisation in *Volt*.

Ich theile zunächst in den beiden folgenden Tabellen vier Beobachtungsreihen ausführlich mit. Zum besseren Vergleich sind die Versuche mit den beiden Blutlaugensalzen nebeneinander gestellt.

Tabelle 1.

Kupfersulfat.

t	Ferrocyankalium		Ferricyankalium	
	i	p	i	p
0	27,1	—	8,5	—
5	7,1	0,61	4,0	0,96
15	4,3	0,89	3,1	1,09
25	4,0	0,93	2,9	1,20

Tabelle 2.

Kupfernitrat.

t	Ferrocyankalium		Ferricyankalium	
	i	p	i	p
0	14,3	—	18,6	—
5	3,4	0,70	7,1	0,63
15	2,7	0,87	5,7	0,66
30	2,4	0,91	3,7	0,85
40	2,3	0,93	—	—
60	—	—	2,1	0,92

Zu diesen Tabellen mag zunächst bemerkt werden, dass unmittelbar nach dem Stromschluss stets ein grosser Ausschlag beobachtet wurde. Bevor jedoch die Magnethadel — trotz starker Dämpfung — eine neue Gleichgewichtslage einnahm, war die Stromstärke noch erheblich kleiner geworden. Diese erste, langsam sich verändernde Einstellung ist unter $t = 0$ wiedergegeben. Die Stromstärke nimmt auch dann noch, zuerst schnell, später langsamer ab und erreicht nach einiger Zeit einen Werth, der jedenfalls nur ein ganz kleiner Bruchtheil des Anfangswerthes ist.

Die Polarisation wächst — anfangs schnell, später langsam — und erreicht einen Grenzwert von nahezu einem Volt (bei der einen Versuchsreihe von etwas mehr als einem Volt). Ein irgendwie charakteristischer Unterschied der vier Reihen tritt nicht hervor.

Hiernach wird es genügen, von sechs weiteren Reihen kurz die Hauptresultate anzugeben.

Tabelle 3.

	t	i	p
Kupferchlorid {	0	50,0	—
Ferrocyankalium }	15	14,3	0,93
Kupferchlorid {	0	52,9	—
Ferrocyankalium }	15	9,0	0,89
Zinksulfat {	0	20,0	—
Ferrocyankalium }	15	2,4	0,34
Zinksulfat {	0	28,6	—
Ferrocyankalium }	15	2,0	0,29
Zinkchlorid {	0	28,6	—
Ferrocyankalium }	20	4,4	0,43
Zinkchlorid {	0	17,1	—
Ferrocyankalium }	45	1,9	0,41

Der Verlauf der hier nur in den Anfangs- und Endbeobachtungen mitgetheilten Reihen ist im Ganzen derselbe, wie bei den Tabellen 1 und 2. Als bemerkenswerth mag zunächst die viel geringere Abnahme der Stromstärke bei Ersetzung des Kupfersulfats oder Nitrats durch das Chlorid hervorgehoben werden. Dagegen schliesst sich das Verhalten der Stromstärke bei den Zinksalzen wieder vollständig den ersten Reihen an, während die Grenzwerte der Polarisation hier stets sehr viel geringer sind, als bei dem Kupfer.

Da es bei allen bisher mitgetheilten Versuchen ganz ausgeschlossen ist, dass die bedeutende Abschwächung des Stromes von der Gegenkraft der Polarisation allein oder auch nur hauptsächlich herrührt, so kann dieselbe nur durch den schnell anwachsenden Widerstand der Niederschlagsschichten bewirkt werden.

Da ferner durch die Electrolyse nur eine Verstärkung der Anodenmembran stattfindet, so war anzunehmen, dass in dieser der grosse Widerstand zu suchen ist, welcher am Ende der Versuche meist mehr als das Zehnfache des Anfangswiderstandes des ganzen primären Stromkreises betrug. Die Veränderung der Anodenmembran mit der Zeit hängt wesentlich von der Stromdichtigkeit an derselben ab. Durch Verringerung der letzteren musste daher die Stromschwächung verlangsamt werden. Ich habe diese Schlussfolgerung ge-

prüft, indem ich als Träger der Anodenmembranen Thonzellen wählte, welche die kleinen Pergamentpapierschichten an Oberfläche ganz erheblich übertrafen. Zu diesem Zwecke wurden die zuerst längere Zeit mit destillirtem Wasser getränkten Thonzellen in Lösungen von Kupfer- oder Zinksulfat gestellt und mit den Lösungen von Ferrocyankalium oder Ferricyankalium gefüllt, sodass sich innerhalb der Wand die Niederschlagsmembran ausbildete. In diesem Zustande blieben dieselben 24 Stunden. Die Lösungen innen und aussen erwiesen sich auch nachher als ganz klar. In die Sulfate wurden Cylinder der entsprechenden Metalle gebracht, welche bei den späteren Veruchen stets als Anoden dienten. In die Ferrocyansalzlösung tauchte eine unten mit Pergamentpapier versehene Röhre, welche innen die entsprechende Salzlösung und die Kathode enthielt. Die Versuche wurden sonst ganz ebenso angestellt, wie früher beschrieben. Sie zeigten sämmtlich einen gleichen Verlauf, sodass ich hier nur eine Reihe mittheilen will.

Tabelle 4.
Kupfersulfat-Ferrocyankalium.

<i>t</i>	<i>i</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>i</i>	<i>p</i>
0	37,1	—	60	14,6	1,23
10	30,7	0,93	100	11,1	1,37
20	25,0	1,04	210	6,9	1,49
40	18,7	1,17			

Erst nach einer Versuchsdauer von $3\frac{1}{2}$ Stunden war die Stromstärke hier so tief gesunken, wie bei der entsprechenden Reihe (Tab. 1) in fünf Minuten. Dass die Polarisation hier etwas schneller anwuchs als dort und nach langer Strömung grössere Werthe annahm, ist bei der viel stärkeren Strömung leicht erklärlich. Weitere Reihen mit den Combinationen Kupfersulfat-Ferricyankalium, Zinksulfat-Ferrocyankalium, Zinksulfat Ferricyankalium zeigten dieselbe langsame Abnahme des Stromes und der Werthe der Polarisation, welche sich von den früher gefundenen nicht wesentlich unterschieden. Es geht hieraus auch hervor, dass — abgesehen von dem erörterten Einfluss der Stromdichtigkeit —

die Natur des Niederschlagsträgers keinen merklichen Einfluss ausübt.

Das Resultat der bisherigen Versuche ist also dahin zusammenzufassen, dass infolge des andauernden electrischen Stromes in der Anodenmembran eine Verstärkung des Niederschlages und eine Bildung einer electromotorischen Gegenkraft stattfindet. Letztere hängt wesentlich von dem an der Anode anlangenden Kation (Kupfer oder Zink) ab. Für ersteres ist sie mehr als doppelt so gross, wie für letzteres. Dagegen ist sie nur wenig verschieden, wenn man das Ferrocyankalium durch das Ferricyankalium ersetzt.

Von anderen zu dieser Gruppe gehörenden Combinationen mag noch erwähnt werden: Natriumcarbonat-Kupfersulfat. Hier blieb bei abnehmender Stromstärke die Polarisation stets sehr klein. Grössere Werthe lieferte dagegen die Polarisation einer Schicht von Berliner Blau. Hierzu war Eisenchlorid mit Ferrocyankalium zusammengestellt. In die Eisenchloridlösungen tauchten aber an Stelle von Eisenelectroden (zur Vermeidung der starken Polarisation derselben) engere, unten mit einer Papiermembran verschlossene Röhren von Zinkchlorid mit Zinkelectroden. Die Polarisation war in diesem Falle erheblich grösser als bei directer Berührung des Ferrocyankaliums mit Zinkchlorid, dagegen kleiner als beim Kupferchlorid.

Ich gehe nun zu der zweiten Gruppe über und stelle an die Spitze die Versuche mit löslichen Bleisalzen zwischen den Sulfaten von Kupfer und Zink.

Tabelle 5.

Bleinitrat.

<i>t</i>	Kupfersulfat		Zinksulfat	
	<i>i</i>	<i>p</i>	<i>i</i>	<i>p</i>
0	—	—	51,4	—
5	28,6	2,03	56,6	2,00
10	30,0	2,08	62,9	2,03
15	31,4	2,11	67,1	2,09
20	31,4	2,11	—	—
25	—	—	71,4	2,10
40	—	—	77,1	2,13

Hier ist zunächst das eigenthümliche Verhalten der Stromstärke zu beachten. Soweit sich dies beobachten liess, war im ersten Augenblick der Strom ziemlich stark, sank dann schnell auf einen kleinsten Werth und stieg im weiteren Verlauf langsam wieder an. Die Polarisation ist sehr gross und hat jetzt ihren Sitz an der Kathodenmembran. Letztere war nach Beendigung des Versuches mit einer dicken Schicht von Bleisulfat und Blei überzogen. Ausserdem trat an derselben eine lebhafte Gasentwicklung — jedenfalls von Wasserstoff — auf. Im Laufe des Versuches lösten sich auch Metalltheile von der Membran los und fielen als schwärzliches Pulver auf den Boden des Gefässes. Die Ursache der starken electromotorischen Kraft kann hier nach nicht zweifelhaft sein: sie liegt in der Zwischenschaltung einer schwammigen Bleischicht, welche mit Wasserstoff bedeckt ist.

Die langsame Zunahme der Stromstärke findet vielleicht ihre Erklärung durch das Eindringen des metallischen Bleis in die schlecht leitende Niederschlagsschicht und die dadurch bewirkte Verbesserung der Strombahn.

Die Ersetzung des Bleinitrats durch das Bleiacetat änderte wenig an den Versuchsergebnissen. Die erreichte Polarisation war etwas schwächer. Die Sulfate des Bariums und Strontiums sind ebenfalls fast unlöslich; etwas besser löslich ist das Calciumsulfat. Die Untersuchung der Chloride dieser drei Metalle zwischen den Lösungen des Zinksulfats lieferte das folgende Resultat.

Tabelle 6.
Z i n k s u l f a t.

<i>t</i>	Chlorcalcium		Chlorstrontium		Chlorbarium	
	<i>i</i>	<i>p</i>	<i>i</i>	<i>p</i>	<i>i</i>	<i>p</i>
0	64,3	—	65,7	—	62,0	—
5	57,7	0,06	9,8	0,12	64,3	0,64
10	40,6	0,07	6,1	0,17	70,0	0,69
20	17,1	0,08	5,4	0,23	71,4	0,73
40	—	—	5,4	0,34	—	—
60	—	—	5,3	0,39	—	—

Während die Polarisation am Calciumsulfat klein bleibt, erreicht dieselbe merkliche Werthe bei dem Strontium und

noch erheblich grössere bei dem Barium. Da diese Metalle das Wasser zersetzen, so ist anzunehmen, dass es sich hier überall um Wasserstoffpolalisation gehandelt hat, wenn auch die Entwicklung von Blasen, wie bei dem Blei, nicht zu erkennen war.

An weiteren Combinationen wurde noch Silbernitrat untersucht und zwar sowohl zwischen Kupferchlorid- als auch zwischen Zinkchloridlösungen. In beiden Fällen war zwar die Polarisisation nicht bedeutend und entwickelte sich erst nach einiger Zeit. Sie unterschied sich aber von allen übrigen untersuchten Polarisationen dadurch, dass sie das entgegengesetzte Vorzeichen besass, also im Sinne des polarisirenden Stromes wirkte. Dass dieselbe, wie in allen Fällen der zweiten Gruppe, nur ihren Sitz an der Kathodenmembran hatte, wurde noch besonders festgestellt.

Tabelle 7.
Silbernitrat.

Kupferchlorid			Zinkchlorid		
<i>t</i>	<i>i</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>i</i>	<i>p</i>
0	54,3	—	0	54,3	—
10	34,3	—0,13	10	39,3	—0,03
30	21,3	—0,25	35	31,9	—0,10
40	17,9	—0,26	50	27,4	—0,20
			85	19,4	—0,24

6. Bei Durchmusterung der mitgetheilten Versuche ergibt sich das gemeinsame Resultat, dass viele dünne Niederschlagsschichten zwischen den Lösungen derjenigen Salze, aus welchen sie entstehen, infolge des Durchganges eines electrischen Stromes selbst electromotorisch wirksam werden, und dass der Sitz dieser electromotorischen Kraft stets in derjenigen Niederschlagsschicht sich befindet, welche durch den Strom verstärkt wird. Die nächste Ursache dieser Erscheinung kann nicht zweifelhaft sein. Sie liegt in der Ausscheidung von Ionen an den Niederschlagsschichten, also besonders von Zink und Kupfer an den Anodenmembranen, vielleicht auch von Wasserstoff, ferner von der Ausscheidung von Blei und Wasserstoff oder von Wasserstoff allein (bei den Salzen der Erdalkalimetalle), schliesslich von Silber an der Kathodenmembran.

Diese Schichten werden dann noch weiter dadurch electromotorisch wirksam, dass sie sich an der Grenze verschiedener Salze befinden.

Zum Theil sind die ausgeschiedenen Schichten an der Beschaffenheit und Farbe der Membranen nach Durchleitung des Stromes zu erkennen.

Viele der benutzten Membranen wurden nach Beendigung der Versuche zuerst längere Zeit in destillirtes Wasser gelegt, um alle löslichen Salztheile aus ihnen zu entfernen. Hierauf wurden sie getrocknet. In dieser Weise behandelt, erwies sich die Anodenmembran des Ferrocyankupfers erheblich dunkler als die Kathodenmembran, welche die charakteristische, rothbraune Farbe des Niederschlages zeigte. Bei dem Versuche mit Berlinerblau war die Anodenmembran gelbbraun gefärbt, während die Kathodenmembran die rein blaue Farbe zeigte. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass im ersten Falle die dunklere Färbung von oxydirtem Kupfer, im zweiten die gelbbraune Färbung von oxydirtem Eisen herrührt. Von dem eigenthümlichen Aussehen der mit Blei überzogenen Kathodenmembran war schon bei den entsprechenden Versuchen die Rede.

Dass andererseits bei manchen anderen Versuchen, z. B. bei den Niederschlägen der Bariumsulfate etc., äusserlich nichts zu erkennen war, ist nicht zu verwundern.

Die Ausscheidung dieser Ionen ist indess weniger einfach zu erklären.

Am nächsten liegt es, anzunehmen, dass die Niederschläge metallisch leiten. Dann würde der Strom sich theilen zwischen den festen Leitern und den, dieselben durchziehenden, engen Canälen, welche mit sehr verdünnter Salzlösung erfüllt sind. Die Ausscheidung der Ionen wird dann von dem ersten Stromtheil so lange bewirkt, bis die Polarisation einen gewissen Grenzwertb erreicht hat. Andererseits wird man sich nur ungern entschliessen, den Salzen eine andere, als eine electrolytische Leitung zuzuschreiben. Einmal zeigen alle festen Salze bei erhöhter Temperatur zweifellos electrolytische Leitung. Ferner gibt es nach Gross¹⁾ eine ganze Anzahl

1) Gross, Monatsber. der Berl. Acad. 1877. p. 506.

von trockenen, festen Salzen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur electrolytisch leiten.

Durch eine Leitung, bei der die festen Niederschläge zersetzt werden, lassen sich aber die hier beobachteten Polarisationen nicht erklären, da dieselbe schliesslich nur eine Verstärkung des Niederschlages selbst herbeiführen kann.

Es bleibt noch eine andere Möglichkeit der Erklärung. Sind die festen Niederschläge Isolatoren, so bleiben in den Poren derselben noch leitende Bahnen, welche mit Wasser oder wahrscheinlicher mit den ausserordentlich verdünnten Lösungen der niedergeschlagenen Salze erfüllt sind, da man dieselben doch nicht für absolut unlöslich ansehen wird. Wir hätten es dann mit einer Strombahn zu thun, bei welcher zwei gut leitende Stücke von grossem Querschnitt durch eine dünne Schicht von sehr kleinem Querschnitt und sehr geringer Leitungsfähigkeit getrennt sind. Die von beiden Leitern herangeführten Ionen würden sich dann nur zum Theil durch die engen Canäle verbinden können, während ein anderer Bruchtheil sich zu Massen von endlicher Grösse vereinigt und an den festen Substanzen ablagert. Es wäre dies ein ähnlicher Vorgang, wie die Abscheidung von Ionen an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit, in welche die Funken einer Electrisirmaschine oder eines Inductoriums überspringen.

Ich habe die von mir beobachteten Erscheinungen zu erklären versucht ohne Rücksicht auf die Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Niederschlagsschichten gegen die Membranbildner oder die Ionen derselben. Es entspricht dies dem vielfach festgestellten Versuchsergebniss, dass ein charakteristisch verschiedenes Verhalten der durchlässigen und undurchlässigen Niederschläge nicht zu erkennen war. Die Ferrocyanakupfermembran ist zweifellos längere Zeit undurchlässig und behält diese Eigenschaft auch schnell wechselnden Strömen gegenüber (G. Tammann). Bei dem andauernden Durchgang eines constanten Stromes kann sie jedenfalls die Vereinigung eines grossen Theiles der herangeführten Ionen zu neuen Niederschlagsschichten nicht verhindern, da die Verstärkung des Niederschlages sich in

durchaus unzweideutiger Weise durch das Anwachsen des Widerstandes zu erkennen gibt.

Vielleicht bewirkt aber der electriche Strom selbst den Uebergang der anfangs undurchlässigen Membran des Ferrocyan Kupfers in eine durchlässige von Ferricyan Kupfer, da ja durch den Strom fortdauernd die Ionen $\text{Fe}(\text{CN})_6$ an die Membran herangedriven werden.

Jedenfalls schien es mir nothwendig, für die entstandenen Polarisationen eine andere Erklärung zu geben, als diejenige von W. Ostwald, welche ausschliesslich auf der Undurchlässigkeit der Niederschläge für die Ionen beruht.

Greifswald, den 24. November 1890.