

**9. Untersuchung
des Überganges elektrischer Ströme zwischen
Flüssigkeiten und Gasen;
von Karl Klüpfel.**

(Aus der Marburger Dissertation vom 14. November 1903.)

Über die Untersuchung hat Hr. Prof. Richarz schon kurz berichtet in der Sitzung vom Juli 1903 der Naturforschenden Gesellschaft zu Marburg.¹⁾

Hr. J. Gubkin²⁾ hat auf Veranlassung von Hrn. Warburg untersucht, ob beim Übergang eines Stromes aus einer Salzlösung in eine Dampf- oder Gasatmosphäre an der Oberfläche der Flüssigkeit Metall abgeschieden wird, und dies für Silber, Zink und Platin nachgewiesen. Hr. John E. Myers³⁾ hat ferner auf Veranlassung von Hrn. F. Kohlrausch untersucht, ob bei Strömen, die von einer Influenzmaschine geliefert waren, bei im übrigen aber regulärer Elektrolyse mit eintauchenden Elektroden das Faradaysche Gesetz erfüllt sei; es fand sich in der Tat bestätigt. Die Möglichkeit jener von Gubkin nachgewiesenen metallelektrodenlosen Elektrolyse an der Grenzfläche von flüssigem Elektrolyt und Gas haben implicite Otto Berg und Karl Knauthe⁴⁾ angenommen, obwohl sie für den von ihnen behandelten interessanten und wichtigen Fall des Einflusses der Elektrizität auf den Sauerstoffgehalt unserer Gewässer nachwiesen, daß dieser Einfluß nicht durch gewöhnliche Elektrolyse zustande kommt.⁵⁾

In meiner Arbeit habe ich untersucht, welche Prozesse beim Übergang eines Stromes zwischen Jodkaliumlösung und Luft, sowie zwischen verdünnter Schwefelsäure und Wasser-

1) F. Richarz, Marburger Sitz.-Ber. Nr. 7. p. 47—53. 1903.

2) J. Gubkin, Wied. Ann. **32**. p. 114. 1887.

3) John E. Myers, Wied. Ann. **55**. p. 297. 1895.

4) O. Berg u. K. Knauthe, Naturwiss. Rundschau **13**. Nr. 51 u. 52. 1898; insbesondere p. 661 u. p. 675.

5) O. Berg u. K. Knauthe, Mittheilungen des Naturwiss. Vereins zu Greifswald, 33. Jahrg. p. 16. 1901.

dampf vor sich gehen an der Grenzfläche und im Gas- bez. Dampfraum, und ob dabei die Faradayschen Gesetze erfüllt seien.

I. Für die Versuche mit wässriger *Jodkaliumlösung* waren die *Anordnungen* folgende: In ein weiteres Becherglas von 6,8 cm Durchmesser und 8,5 cm Höhe wurde ein zweiter Glaszylinder von 4,5 cm Durchmesser und 9,7 cm Höhe hineingesetzt, dessen Boden durch eine poröse Tonplatte verschlossen war. Beide Gefäße waren mit der Jodkaliumlösung gefüllt. In die äußere Flüssigkeit tauchte als Elektrode ein Platinblech ein; in die innere Flüssigkeit bei Vorversuchen mit *eintauchender* Elektrode ein Platindraht, der bis auf eine Spitze von 1,2 mm Länge in Glas eingeschmolzen war. Mit dieser Zelle zusammen war in denselben Stromkreis ein Silbervoltmeter eingeschaltet. In Hinblick auf die folgenden Versuche wurde auch bei diesen Vorversuchen der Strom von einer zwanzigplattigen Toepler-schen Influenzmaschine geliefert, welche durch einen Elektromotor betrieben wurde. Es ergab sich vollkommen genügende Äquivalenz der gewogenen Silbermenge mit der durch Titration gemessenen Jodmenge, die an der Anode der Jodkaliumzelle abgeschieden wurde. Bei Beobachtung von etwas schwierigeren Vorsichtsmaßregeln wurde auch die äquivalente Kalimenge gefunden. Eine analoge Kontrolle wurde auch durch Vergleich einer Zinkjodidzelle¹⁾ mit der Jodkaliumzelle ausgeführt.

Bei den definitiven Versuchen wurde die Platindrahtspitze aus der Flüssigkeit herausgezogen, so daß die Entladung einen $1-6\frac{1}{2}$ mm langen Weg durch die Gas- bez. Dampfschicht von der Elektrode zur Flüssigkeit zurücklegen mußte. In denselben Stromkreis war immer ein Jodometer (l. c.) für gewöhnliche Elektrolyse eingeschaltet. Alle Leitungen mußten sorgfältigst isoliert werden. Zunächst ergab sich, daß in der Zelle mit nicht eintauchender *Anode* unterhalb letzterer ebenfalls Jodabscheidung stattfand, welche aber die im Jodometer stark übertraf: z. B. in ersterer Zelle Jodmenge 30,1 ccm der Meßflüssigkeit gegen 2,4 ccm im Jodometer. Der Überschuß ergab sich ferner als wachsend mit wachsendem Abstand der

1) Vgl. Jodvoltmeter von F. Kohlrausch, Leitfaden, 9. Aufl. p. 379. 1901.

Anode von der Flüssigkeitsoberfläche; er war auch vorhanden, wenn die Luft durch den Raum oberhalb der Anode durchgesogen wurde. Er war ferner auch vorhanden in einem Stickstoffstrom, im letzteren Falle aber geringer: 20,5 ccm gegen 4 ccm im Jodometer. Es schien also wahrscheinlich, daß die Bildung von Ozon und durch dieses veranlaßte Jodabscheidung bei dem Überschuß beteiligt war, daß aber außerdem auch der Wasserdampf durch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder der Stickstoff durch salpetrige Säure mit zu der überschüssigen Jodabscheidung beitrug.

Aus diesen Gründen wurde versucht, den Überschuß zu beseitigen, indem erstens ein kräftiger Wasserstoffstrom durch den Zwischenraum zwischen Anode und Jodkaliumlösung geblasen wurde, und indem zweitens durch Anbringung eines Diaphragmas aus Glas bez. Glimmer, welches auf der Unterseite von der Flüssigkeit benetzt wurde, auf der Oberseite trocken blieb, die Berührungsfläche zwischen Jodkaliumlösung und Dampfraum möglichst verkleinert wurde. Indem beide Maßregeln fortschreitend in verstärkter Weise zur Anwendung gebracht wurden, ergaben sich bei einer Reihe von aufeinander folgenden Versuchen für die Jodabscheidung in der Versuchszelle Zahlen, die immer näher gleich denjenigen im Jodometer wurden und schließlich innerhalb der Grenzen der tritrimetrischen Sicherheit mit diesen übereinstimmten. . . . *Es befolgt also die Jodabscheidung an der Grenze von Lösung und Dampf das Faradaysche Gesetz von den festen elektrolytischen Äquivalenten.*

Eine dieser Versuchsreihe analoge wurde ferner in der Art angestellt, daß mit derselben Versuchsanordnung und mit den nämlichen getroffenen Vorsichtsmaßregeln an Stelle der Anode die *Kathode* als die außerhalb des Elektrolyten befindliche Elektrode angewandt wurde. Es ergab sich auch hier vollkommene Äquivalenz der nach dem Faradayschen Gesetze zu erwartenden Kalilaugenmenge mit der im Voltameter abgeschiedenen Jodmenge.

Für den Fall, daß sich die Anode außerhalb des Elektrolyten befand, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die negativ geladenen Jodanionen geben an dieser Grenzfläche ihre Ladungen an den Dampfraum ab und werden selbst

im elektrisch-neutralen Zustand abgeschieden. Ob die negativen Elementarquanten der Elektrizität in den Dampfraum hinein als freie Elektronen oder verbunden mit Atomgruppen (Atomionen) hineindringen, bleibt vorläufig dahingestellt, soll aber noch untersucht werden. Man kann sich vorstellen, daß diese negativen Ionen und die von der Anode ausgehenden positiven Ionen die Molekeln des Gases bez. Dampfes durch „Ionenstoß“¹⁾ weiter ionisieren. Von den so gebildeten Ionen tritt dann ein Teil zu anderen als den ursprünglichen, neutralen Verbindungen zusammen, z. B. zu Ozon, salpetriger Säure, Wasserstoffsuperoxyd. Die Menge dieser Produkte ist nach diesen Vorstellungen um so größer zu erwarten, je größer der Weg ist, auf welchem die Ionisation durch Ionenstoß stattfindet, wie in der Tat gefunden (s. oben). Der Überschuß an negativen Ionen, der aus der Lösung in den Dampf eintritt, wird an der Anode elektrisch neutralisiert.

Wenn sich die Kathode außerhalb befindet, finden ganz analoge Beziehungen wie oben statt. Die von der Kathode ausgeschleuderten freien Elektronen würde man dann Kathodenstrahlen nennen. Nur kann in diesem Falle der positive Elektrizitätsübergang von Flüssigkeit zu Dampf gar nicht durch Elektronionen, sondern nur durch Atomionen bewirkt sein, wenn wenigstens freie positive Elektronen, die man bisher nicht kennt, überhaupt nicht existieren.

Während des Druckes meiner Dissertation erschienen die Arbeiten der Herren E. Warburg²⁾ und A. W. Gray³⁾, welche die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen behandeln. Ich bemerke von vornherein, daß die Verfasser dieser Arbeiten hinsichtlich der Ozonbildung, soweit auch ich sie in meiner Untersuchung berührt habe, zu keinen von den meinigen tatsächlich verschiedenen Resultaten kommen (vgl. auch meine Dissertation p. 21, 24 u. p. 25). Hr. E. Warburg verglich die Anzahl von Coulomb, die in seinen drei Versuchsreihen zur Erzeugung von einem Grammäquivalent Ozon

1) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* (5) 50. p. 279. 1900.

2) E. Warburg, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin* vom 11. Nov. 1903. p. 1011—1015; *Ann. d. Phys.* 13. p. 464. 1904.

3) A. W. Gray, *l. c.* p. 1016 ff. bez. p. 477.

verbraucht wurden, mit der zur elektrolytischen Abscheidung derselben Quantität nach dem Faradayschen Gesetz erforderlichen und fand, daß im letzteren Falle 193—1000 mal soviel Coulomb erforderlich waren. D. h. die Ozonbildung bei der Ausströmung aus Spitzen war stärker als nach dem Faradayschen Gesetz. Daraus zieht Hr. E. Warburg den Schluß, daß die Ozonbildung bei der Spitzenausströmung *nicht* auf einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang beruhe.

Bei meinen Versuchen wurde die Jodabscheidung durch Ozonbildung und ähnliche Produkte aus der Dampfstromstrecke (vgl. Dissertation p. 21 u. p. 25) gleichfalls bedeutend stärker gefunden, als dem Faradayschen Gesetze entsprechen würde. Dementsprechend habe auch ich sie nicht als durch direkte Elektrolyse, sondern als durch „Ionenstoß“ der in dem Dampfraum oberhalb des Elektrolyten vorhandenen Ionen gegen die Sauerstoffmolekeln entstanden angenommen (vgl. Dissert. p. 25).

Hr. E. Warburg nimmt die Ozonbildung bei der Spitzenausströmung als vielleicht durch die ozonisierende Wirkung der Kathodenstrahlen und der kurzwelligen, ultravioletten Strahlen hervorgerufen an, die beide bei der stillen Entladung auftreten und die Ursache der Ozonbildung sein können. Was nun zunächst die ionisierende und ozonisierende Wirkung ultravioletten Lichtes betrifft, die zuerst von R. v. Helmholtz und F. Richarz¹⁾ vermutet wurde, damals gegen die Annahme der Zerstäubung durch Hrn. P. Lenard und M. Wolf²⁾, welche ionisierende und ozonisierende Wirkung dann aber später von anderen und von P. Lenard³⁾ selbst bewiesen wurde, so ist die ultraviolette Strahlung, die bei der Entladung auftritt, doch wohl als so entstanden zu denken, daß bei der Ionisation diejenigen Erschütterungen der Elementarquanten erfolgen, welche ultraviolette Strahlung hervorrufen. Insofern wäre dann die sekundäre Ionisation und Ozonisation durch ultraviolettes Licht eine Folge der primären Ionisation bei der Entladung, welche Ionisation aber auch direkt primär zur Ozonbildung führen kann.

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40**. p. 186 bis 188. 1890.

2) P. Lenard u. M. Wolf, Wied. Ann. **37**. p. 447—451. 1889.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. **1**. p. 486; **3**. p. 298. 1900.

Was zweitens die ozonisierende Wirkung der Kathodenstrahlen betrifft, so ist diese ein spezieller Fall und nur der Bezeichnung nach verschieden von der im vorstehenden angenommenen Ozonisation durch Ionenstoß. Denn die Kathodenstrahlen sind ja eine Art von Ionen, nämlich speziell freie negative Elektronen.

Die Möglichkeit des Zutreffens der Warburgschen Erklärung ist also teils als einer sekundären Folge der Ionisation ohne weiteres zuzugeben, teils stimmt sie mit der vorstehenden überein. Andererseits ist jedoch kein Grund vorhanden, weshalb nicht auch primäre Ionisierung einiger Sauerstoffmolekeln und dann weiter sekundär der Ionenstoß gegen die Sauerstoffmolekeln an der Ozonerzeugung beteiligt sein solle. Vielleicht trifft sowohl die Warburgsche Heranziehung des ultravioletten Lichtes als die vorstehende Erklärung durch Ionisation und Ionenstoß im allgemeinsten Sinne gleichzeitig zu.

II. Der zweite untersuchte Fall knüpft an die von F. Richarz untersuchte, dem Leidenfrostschen *Phänomen* ähnliche Erscheinung an, daß bei großer Stromdichtigkeit eine elektrolytische Flüssigkeit *an der Elektrode* bis zum Verdampfen erhitzt wird,¹⁾ so daß sich um die Elektrode herum eine Dampfhülle bildet, und der Strom weiterhin, um von der Flüssigkeit zur Elektrode zu gelangen, diese Dampfhülle durchsetzen muß. Daß also hier eine Elektrolyse durch die Dampfhülle hindurch stattfindet, darauf hat Hr. F. Richarz²⁾ auch schon früher aufmerksam gemacht. Hr. W. Ziegler³⁾ hat durch Temperaturmessungen nachgewiesen, daß die Bildung der Dampfhülle in der Tat immer gerade dann eintritt, wenn der Siedepunkt erreicht ist. Dabei ist es gleichgültig, welches die Ursachen der starken Erhitzung der Flüssigkeit sind: Ob bloß die Stromwärme, oder auch Peltierwärme, auf welche Hr. F. Richarz⁴⁾

1) F. Richarz, Sitzungsber. Niederrhein. Ges. p. 84. Bonn 1890; Wied. Ann. 39. p. 231. 1890; 47. p. 579. 1892.

2) F. Richarz, Beibl. 15. p. 596. 1891.

3) W. Ziegler, Inaug.-Dissertation, Greifswald 1897; Wied. Ann. 63. p. 261. 1897.

4) F. Richarz, Wied. Ann. 63. p. 266. 1897.

ebenfalls schon hingewiesen hat. Bekanntlich liegt das erwähnte Phänomen den selbsttätigen elektrolytischen Stromunterbrechern zugrunde.

Mit einer Versuchsanordnung, welche in meiner Dissertation näher beschrieben ist, habe ich die aus 40 proz. *Schwefelsäure* abgeschiedenen elektrolytischen Produkte gemessen, wenn an einer der Elektroden *bei großer Stromdichtigkeit* das Phänomen erzeugt war. Es ergab sich jedesmal, daß an *dieser* Elektrode außer dem der normalen Elektrolyse entsprechenden Gase ein Überschuß entwickelt war, der nach den Untersuchungen von Wehnelt¹⁾ vermutlich aus Knallgas bestand. Um diesen zu beseitigen und die Menge des Restes bestimmen zu können, wurden in das obere Ende der Eudiometerröhre, in welcher das Gas aufgefangen wurde, zwei Platindrähte eingeschmolzen, die mit den Polen eines kleinen Induktoriums verbunden wurden. Wenn nach beendigter Elektrolyse die Entladungen des letzteren in Tätigkeit traten, fand zwar keine Explosion des Knallgasüberschusses statt; denn er war dazu zu stark verdünnt durch die Menge des normalen elektrolytischen Gases. Aber der Funkenstrom des Induktoriums verbrannte langsam das Knallgas.

Es wurden Versuche gemacht, sowohl wenn das Phänomen an der Anode als auch wenn es an der Kathode hervorgerufen war. Bei allen Versuchen ergab sich, daß durch die fortschreitende Beseitigung des Knallgasüberschusses die Gasvolumina an beiden Elektroden asymptotisch sich der Äquivalenz näherten; völlige Äquivalenz war nicht zu erwarten, da die Verbrennung des allerletzten Restes der Knallgasbeimischung nur außerordentlich langsam geschehen kann.

In meiner Dissertation p. 37 habe ich durch die starke Fluoreszenzerregung (auch durch eine Woodsche Platte hindurch) schon die starke Erzeugung von ultravioletttem Licht in der Dampfhülle der Elektrode nachgewiesen.

Eine interessante Beobachtung kann man häufig an der

1) A. Wehnelt, *Elektrotechn. Zeitschr.*, Heft 4. p. 76. 1899; *Wied. Ann.* 68. p. 232. 1899; A. Voller u. B. Walter, *Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen* 2. p. 181. 1898/99; *Wied. Ann.* 68. p. 526. 1899.

Elektrode machen, die von der Dampfhülle umgeben ist. An der Stelle, welche der Versuchsanordnung zufolge Sitz der größten Stromdichtigkeit und damit der stärksten Erhitzung ist, tritt von Zeit zu Zeit lebhafteres Leuchten auf, welches sich von dieser Stelle aus langsam längs des ganzen Drahtes fortpflanzt, um dann wieder für einige Zeit dem nur im Dunkeln gut erkennbaren, schwachen beständigen Leuchten der stromdurchflossenen Dampfhülle Platz zu machen. Vermutlich sind dies wohl Entzündungen des in der Dampfhülle gebildeten Knallgases.

Wir können die Versuche über die Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure bei großer Stromdichtigkeit ganz ähnlich deuten, wie die Versuche mit der Jodkaliumlösung. Es kann dabei aber gegenüber jenen der Unterschied vorhanden sein, daß die Neutralisierung der Flüssigkeitsionen nicht an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Dampf stattfände, sondern an der Metallelektrode selbst. Daß in dem Dampfraum um die Elektrode herum nicht bloß Wasserdampf vorhanden ist sondern Schwefelsäuredampf, riecht und sieht man an den entweichenden weißen Dämpfen, die besonders stark sind, wenn das Phänomen an der Anode hervorgerufen ist, an welcher also SO_4^- - oder SO_4H^- -Ionen anzunehmen wären. Der Knallgasüberschuß ist als durch Ionisation durch „Ionenstoß“ entstanden zu denken (vgl. p. 577), analog der im ersten Teil besprochenen Bildung von Ozon etc.

Wenn nämlich die bei vorhandenem Phänomen in den Dampfraum gelangenden Säurerest- bez. Wasserstoff-Ionen infolge ihrer mitgeführten Wucht auf die Wasserdampfmolekeln auftreffen, so setzen sie nach Zertrümmerung derselben Knallgas in Freiheit.

Dieser Vorgang im Dampfraum ist als ein eigentlich elektrolytischer nicht zu betrachten.¹⁾ Nach Beseitigung des von ihm herrührenden Knallgasüberschusses zeigen nach meinen obigen Messungen die von dem eigentlichen elektrolytischen Prozeß herrührenden Sauerstoff- bez. Wasserstoffmengen ebenfalls wiederum Bestätigung des Faradayschen Gesetzes.

1) Prinzipiell ihm ganz ähnlich wäre übrigens die durch Radiumstrahlung hervorgerufene Dissoziation von Wasser.

Die galvanische Polarisation, welche das Äquivalent der Freienergieänderung darstellt, muß durch die Bildung eines Knallgasüberschusses vergrößert werden. Ihr Nachweis wird indessen durch die gleichzeitig stattfindenden Widerstandsänderungen der Zelle sehr erschwert sein.

An dieser Stelle möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß, wie Hr. E. Warburg¹⁾ zuerst fand, bei der Elektrolyse von verdünnter H_2SO_4 bei hoher Temperatur neben den normalen Abscheidungsprodukten Sauerstoff und Wasserstoff Schwefelbildung und Schwefelwasserstoffentwicklung auftreten.

A. Geuther²⁾, der eine Elektrolyse mit *konzentrierter* Schwefelsäure vornahm, erhielt ebenfalls neben Wasserstoff an der Kathode Schwefel. Auch er glaubt, diese Erscheinung dem Einflusse erhöhter Temperatur zuschreiben zu müssen.

Die vor kurzem von Hrn. E. Gehrcke³⁾ in dieser Hinsicht angestellten Versuche ergaben, daß bei der Elektrolyse mit verdünnter Schwefelsäure unter gewissen Umständen neben den normalen Abscheidungsprodukten auch Schwefelwasserstoff, Schwefel und schweflige Säure entstehen können.

Auch bei meinen oben beschriebenen Versuchen trat an der Elektrode, die das Phänomen zeigte, einerlei ob dieselbe Anode oder Kathode war, Abscheidung von Schwefel auf, der sich in Gestalt eines feinen, schmutziggelben Pulvers am Boden des elektrolytischen Behälters absetzte.

Die Abscheidungen von Schwefel bez. Schwefelwasserstoff sind vielleicht wie der oben erwähnte Knallgasüberschuß infolge des Ionenstoßes im Dampfraum entstanden, wenn dort, wie wahrscheinlich, Schwefelsäuredampf vorhanden ist.

Zwischen den Versuchen von Hrn. Gehrcke und den von mir angestellten besteht insofern ein wesentlicher Unterschied, als Hr. Gehrcke mit sehr geringen Stromintensitäten (etliche Tausendstel von Amp.) experimentierte, während meine Ver-

1) E. Warburg, Pogg. Ann. 135. p. 114—120. 1868.

2) A. Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. 109. p. 129—135. 1859.

3) E. Gehrcke, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. Nr. 15. 1903; ausgegeben am 15. August, am gleichen Tage wie der Bericht über den Vortrag von F. Richarz; s. oben p. 574.

suche mit verhältnismäßig großen Stromintensitäten (ca. 1 bis 2 Amp.) ausgeführt wurden. Auch sind die von Hrn. Gehrcke erhaltenen Schwefelabscheidungen in anbetracht der geringen Stromstärke relativ bei weitem größer als die von mir bei großer Stromintensität gefundenen. Bei meinen Versuchen waren daher die Schwefelmengen ganz unerheblich gegenüber den großen Mengen abgeschiedenen Knallgases, und meine Resultate werden keineswegs durch die geringe Schwefelabscheidung berührt.

(Eingegangen 2. Februar 1905.)
