

Uebergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode.

Von

Franz Fischer.

1. Beobachtungen und Erklärungsversuche.

Schon lange beschäftigt die Forschung¹ ein eigentümliches Verhalten des Aluminiums, das gewöhnlich als Ventilwirkung der Aluminiumelektrode bezeichnet wird. Es besteht darin, dass das Aluminium in manchen Elektrolyten, z. B. in den Lösungen der Sulfate, der Phosphate und ferner in Seifenlösungen, wenn es als Anode dient, den Stromdurchgang beinahe vollständig verhindert, als Kathode jedoch den Strom fast unbehindert passieren lässt. Infolge dieses Verhaltens wird, wenn man durch eine, etwa aus einer Kohlenplatte und einer Aluminiumplatte in Alaunlösung zusammengestellte Zelle, Wechselstrom zu senden versucht, nur die eine Stromrichtung durchgelassen, die andere wie durch ein nur nach einer Seite sich öffnendes Ventil aufgehalten. Diese Eigenschaft des Aluminiums hat man zur Konstruktion von Gleich-

¹ BUFF, Liebigs Annalen (1857) **102** S. 269 ff. — WÖHLER, ibidem (1858) **103** S. 218. — BEETZ, Wied. Ann. N. F. (1877) **2** S. 95. — DUCRETET, Journ. de phys. (1875) **4** S. 84. — POLLAK, C. R. (1897) **124** S. 1443. — GRAETZ, Wied. Ann. (1897) **62** S. 323. — GRAETZ, Zeitschr. f. Elektrochemie (1897) **4** S. 67. — ASKENASY, Zeitschr. f. Elektrochemie (1897) **4** S. 70. — WILSON, Electrical Review (1898) **43** S. 371. — KOHLRAUSCH, Wied. Ann. (1873) **148** I 143. Jubelband (1874) S. 290. — OBERBECK, Wied. Ann. (1883) **19** S. 625. — STREINTZ, Wied. Ann. (1888) **34** S. 751. — SCOTT, Wied. Ann. (1899) **67** S. 388. — NACARI, Atti di Torino (1901) **36** S. 468. — STRANEO, L'Elettricità (1901) **10** S. 228. — BARTORELLI, Phys. Zeitschr. (1901) **2** S. 469. — BERTI, L'Elettricità (1902) **11** S. 101.

richten, d. i. zur Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom benützt.

In anderen Lösungen wieder fehlt dies Verhalten des Aluminiums vollständig. In den Lösungen der Chloride, Bromide, Jodide und in freier Phosphorsäure u. s. w. geht Aluminium als Anode in Lösung, gleichzeitig entwickelt sich und im wesentlichen nur während des Stromdurchgangs an derselben Aluminiumanode Wasserstoff, dessen Entstehung man der Einwirkung des Metalls auf das stets stark hydrolytisch gespaltene eben entstehende Aluminiumsalz zuschreibt. Am besten lassen sich diese Erscheinungen an Chloridlösungen beobachten.

Das Auftreten der Ventilwirkung ist fast ausschliesslich in den Lösungen von Schwefelsäure, von sauren und neutralen Sulfaten studiert worden. Hier hätte man in Analogie zum Kupfer, Nickel, Eisen, Kadmium, Zink u. s. w. wenigstens bei nicht übermässig hohen Stromdichten die glatte Auflösung des Aluminiums zu dem so leicht löslichen Aluminiumsulfat und glatten Stromdurchgang erwartet, anstatt dessen wird der Stromdurchgang verhindert, ohne dass man auf dem Aluminium besonders auffällige Veränderungen bemerken könnte. Es entwickelt sich dabei an der Anode Gas, jedoch sehr wenig. Dasselbe besteht aus Sauerstoff, dessen Entwicklung einen Teil der anodischen Stromarbeit ausmacht, und aus etwas Wasserstoff.

Mit diesem verschiedenen Verhalten der Aluminiumelektrode, insbesondere in Chloridlösungen im Gegensatz zu dem in Sulfatlösung, hängt wohl auch die Tatsache zusammen, dass das an und für sich wasserzusetzende Aluminium von Schwefelsäure kaum angegriffen, von Salzsäure hingegen unter stürmischer Wasserstoffentwicklung gelöst wird.

Diese Ventilwirkung hat jedoch ihre Grenzen, so vermag eine Aluminiumanode in Form eines Blechstreifens in saurem Elektrolyten den Stromdurchgang nur bis etwa 20 Volt hinauf zu verhindern, bei höherer Klemmenspannung versagt sie. Dagegen liegen die Verhältnisse bei Anwendung von neutralem oder alkalischem Elektrolyten günstiger, man hat dort die Ventilwirkung bis gegen 100 Volt beobachtet und verwendet.

Es ist durch die neueren Untersuchungen von LECHER¹ und

¹ E. LECHER, Aluminiumanoden in Alaunlösung. Ber. Wien. Akad. (1898) 107 2 a S. 739.

von NORDEN¹ sehr wahrscheinlich geworden, dass der hohe anodische Spannungsverbrauch (in saurem Elektrolyten nur 20, in neutralem bzw. alkalischem gegen 100 Volt) im wesentlichen durch einen Uebergangswiderstand in Form einer schlecht leitenden Oxydschicht verursacht wird.

LECHER, der die physikalische Seite des Problems untersucht hat, stellt fest, dass mit steigender Klemmenspannung bei Verwendung einer Zelle, die Platin bzw. Aluminium als Elektrode, 10 % Kalialaunlösung als Elektrolyt enthält, die wachsenden Stromstärken für beide Richtungen einem gemeinschaftlichen Wert sich nähern, d. h. dass mit steigender Stromdichte das besondere anodische Hemmnis zurückgeht. An einer Anode in Form einer Aluminiumdrahtspirale verschwindet das Hemmnis, sobald durch die Spirale ein starker Hilfsstrom zur Heizung gesandt wird. Den Rückgang des anodischen Hemmnisses mit steigender Stromdichte erklärt deshalb LECHER als Folge der Erhitzung einer schlecht leitenden Schicht durch JOULEsche Wärme und deren dadurch beschleunigte Auflösung. Eine Bestätigung dieser Auffassung liegt darin, dass ein Thermometer, dessen Quecksilbergefass in einer als Anode dienenden Aluminiumhülse steckt, beim Anschalten von 20 Akkumulatoren sofort 80°, bei 30 Akkumulatoren sofort 105° anzeigt, wobei die Lösung an der Anode siedet.

Den chemischen Teil des Problems behandelt eine Arbeit von K. NORDEN. Das Ergebnis derselben ist, dass die nach mehrmaligem Wenden der Stromrichtung von der Aluminiumanode losgelösten Häute je nach dem Grad der Acidität des Elektrolyten aus Aluminiumhydroxyd bzw. aus basischem Aluminiumsulfat bestehen. Diese, den Uebergangswiderstand verursachenden Häute würden dann, solange sie noch auf der Anode haften, auf der Aussenseite vom Elektrolyten z. B. zu Aluminiumsulfat gelöst, auf der Metallseite durch Stromarbeit stetig ergänzt. Die geringe Wasserstoffentwicklung entsteht nach NORDEN durch die Einwirkung des Elektrolyten auf die feinen, in der Haut enthaltenen und allmählich blossgelegten Metallfitterchen. Er verwirft damit die von BEETZ aufgestellte Suboxydhypothese, wonach der Wasserstoff durch Einwirkung des Elektrolyten auf primär gebildetes Aluminiumsuboxyd entwickelt werden soll.

¹ K. NORDEN, Aluminiumanode. Zeitschr.f. Elektrochemie (1899) 4 S. 159 ff. und 188 ff.

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Widerstand der Aluminiumhydroxydhäute im wesentlichen die Ursache des hohen anodischen Spannungsverbrauchs bildet, ist, wie schon erwähnt, sehr gross; indessen liegt ein vollwertiger Beweis hierfür noch nicht vor.

Man hat versucht, das durch Uebergangswiderstand verursachte Spannungsgefälle von der Polarisation im engeren Sinne zu trennen.

ISENBURG¹ hat mit der modifizierten Methode von LE BLANC gefunden, dass kurz nach Stromunterbrechung bei Klemmenspannungen von 60 Volt Polarisationsspannungen bis 47 Volt sich messen lassen. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass bei längerer Zeitdauer zwischen Stromunterbrechung und Messung geringere Werte für die Polarisationsspannung gefunden werden. Die hohen Polarisationsspannungen nach Stromunterbrechung deuten nach ISENBURG auf eine kondensatorische Wirkung hin, indem die beiden Leiter, Aluminium und Elektrolyt, durch das äusserst dünne Dielektrikum, das $Al(OH)_3$ -Häutchen auf der Oberfläche des Aluminiums, getrennt sind. Aus dem Umstand, dass die Badspannung die Polarisationsspannung um grosse Beträge übersteigt, schliesst er, dass mit der kondensatorischen Wirkung die Bildung eines schlechtleitenden Niederschlages Hand in Hand geht. „Es ist eben ein grosser Vorzug der angewandten Methode, dass sie den durch Widerstand verursachten Potentialabfall von den an den Elektroden auftretenden Potentialsprüngen zu scheiden gestattet.“

Einem gewöhnlichen Uebergangswiderstand würde demnach in obigem Beispiel nur ein Spannungsverbrauch von 13 Volt zuzuschreiben sein, während man nach LECHER eher das Umgekehrte erwarten sollte.

K. E. GUTHE² nimmt an, dass eine dünne, poröse Oxydhaut auf dem Aluminium die Ausbildung einer die Poren erfüllenden und den Elektrolyten absperrenden Gashaut begünstige. Aus den Poren der Oxydhaut entweiche der Wasserstoff leicht und rasch, der Sauerstoff schwer. Letzterer schliesst dadurch das Aluminium vom Elektrolyten ab im Gegensatz zu dem schnell entweichenden Wasserstoff; damit wäre die Ausbildung eines Widerstands auf der Anode, sein Fortfall auf der Kathode erklärt. Den Widerstand der Oxydhaut selbst hält GUTHE nicht für das Wesentliche, wie

¹ ISENBURG, Zeitschr. f. Elektrochemie (1903) 9 S. 278—280.

² K. E. GUTHE, Physical Review (1902) 15 I 327.

aus den Worten hervorgeht: „that the high resistance in the aluminium rectifier is due to a thin film of gas, probably oxygen.“

Auf der Grundlage der Arbeit von NORDEN entwickeln TAYLOR und INGLIS¹ eine neue Anschauung über das Wesen der Aluminiumanode. Sie setzen voraus, die nach NORDEN aus $Al(OH)_3$ bestehende Haut bleibe unverletzt auch auf dem kathodischen Aluminium erhalten. Dann kann es sich nicht um einen „toten“ Uebergangswiderstand handeln, dann muss die Haut semipermeabel, d. i. in diesem Falle durchlässig für die Ionen der einen, undurchlässig für die Ionen der andern Stromrichtung sein. Das Verhalten der Anode verlangt Undurchlässigkeit für Al -, OH - und SO_4 -Ionen, Durchlässigkeit z. B. für H - und Cl -Ionen. Nach der vorläufigen Mitteilung (eine erschöpfende Behandlung des Themas ist angekündigt) scheinen Diffusionsversuche, die mit in Gelatine erzeugten $(AlOH)_3$ -Häutchen angestellt sind, die Annahme der Semipermeabilität zu bestätigen. Es müsste aber der Nachweis erbracht werden, dass es sich im Falle der Permeabilität um wirkliche Diffusion durch das unverletzte $Al(OH)_3$ -Häutchen, nicht aber etwa um Auflösung des Häutchens und Diffusion durch die Gelatine allein handelt. Dass die Widerstandsbestimmungen der $Al(OH)_3$ -Trennungsmembranen, die auf ihren beiden Seiten einmal mit Lösungen von KCl , bei anderer Gelegenheit durch solche von $AlCl_3$ bzw. $Al_2(SO_4)_3$ gespült sind, die erwarteten grossen Unterschiede nicht ergeben haben, mag einesteils an den von TAYLOR und INGLIS angenommenen Gründen liegen, anderseits aber könnte die Ursache auch eine andere sein. Aluminiumhydroxyd ist in Lösungen von Aluminiumsulfat, besonders aber von Aluminiumchlorid leicht löslich, es ist daher nicht zu erwarten, dass ein $Al(OH)_3$ -Häutchen in direkter Berührung mit den genannten Lösungen haltbar ist.

Diese neue Anschauung, über deren Berechtigung sich vorerst noch nicht urteilen lässt, ist im übrigen eine Modifikation derjenigen, die als Ursache des anodischen Spannungsverbrauchs einen Uebergangswiderstand annimmt.

Man sieht aus dem Vorstehenden, dass die Auffassungen über das Wesen der Ventilwirkung, wie sie insbesondere in den letzten Jahren von GUTHE, ISENBURG und TAYLOR und INGLIS vertreten worden sind, sich von der einfachen Deutung, die durch LECHER

¹ TAYLOR and INGLIS, Philos. Mag. (1903) 5 No. 27 S. 301 ff.

und dann durch NORDEN angebahnt war, nach den verschiedensten Richtungen entfernen.

Ich habe deshalb im folgenden die Frage abermals in Angriff genommen, ob es sich nicht doch nur um die Ausbildung eines abnorm grossen, durch Oxydationsprodukte des Aluminiums gebildeten Uebergangswiderstands handelt. Insbesondere habe ich der Frage nach der Herkunft des Aluminiumhydroxyds bzw. des basischen Sulfates Beachtung geschenkt, denn von chemischem Standpunkt ist es nicht wahrscheinlich, dass das Aluminiumhydroxyd, wie NORDEN sich ausdrückt, in schwefelsaurer Lösung sich dadurch an der Anode bilden soll, dass ein durch Schwefelsäurezersetzung sekundär abgeschiedener Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers aus dem Elektrolyten eine Schicht von $Al_2(OH)_6$ bildet.

2. Ausbildung und Ueberwindung der Ventilwirkung.

Das Auftreten der Ventilwirkung und einer Schicht aus $Al(OH)_3$ bzw. basischem Sulfat überrascht am meisten und ist am interessantesten in Schwefelsäurelösungen als Elektrolyt. Da anderseits die gut leitende Schwefelsäure die Ausbildung von Uebergangswiderständen besonders scharf erkennen lassen muss, habe ich, wenn nichts anderes bemerkt ist, verdünnte Schwefelsäure und zwar solche vom spez. Gew. 1,175 ($K_{18} = 0,698$) als Elektrolyt benützt. Dieselbe, sog. Akkumulatorenfüllsäure, stand in vorzüglicher Reinheit stets zur Verfügung.

Als Anode diente zunächst jeweils ein 2 mm starker, 10 mm tief eintauchender Aluminiumdraht, als Kathode ein Platinblech, der Elektrolyt hatte Zimmertemperatur. Das Verhalten der Aluminiumanode wurde in folgender Weise beobachtet.

Die Klemmenspannung zwischen der Aluminiumanode und der Platinkathode wurde jeweils nach fünf Minuten erhöht. Gleich nach jeder Erhöhung wurde die Spannungsdifferenz zwischen der Aluminiumanode und einer mittelst Heber angeschlossenen Quecksilber-Merkurosulfat-Vergleichselektrode¹ gemessen und ferner die Stromstärke ermittelt. Nach vier Minuten wurden diese Messungen wiederholt und lieferten so die zeitliche freiwillige Aenderung der Spannung π und der Stromstärke i . Beim Beginn der fünften Minute wurde die Klemmenspannung wieder erhöht, und dann zu

¹ Die Vergleichselektrode enthielt Quecksilber unter Merkurosulfat und mit Merkurosulfat gesättigte Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,175, die gleiche, die als Elektrolyt diente.

Beginn und zu Ende des Beobachtungsintervalles wieder π und i ermittelt.

Die Messungen von π und i geschahen mittelst der Kompensationsmethode mit Telephon und vorgeschalteter Unterbrechungsstelle als Nullinstrument¹, die spezielle Anwendung für solche Messungen ist an anderer Stelle beschrieben².

Tabelle 1.

Zeit	π Volt	i Amp.	t	
11 ²⁵ 11 ²⁹	3,6 3,6	0,002 0,002	13,6 —	— —
11 ³⁰ 11 ³⁴	5,3 5,3	0,003 0,003	— —	Anode wird dunkel.
11 ³⁵ 11 ³⁹	7,3 7,3	0,0044 0,0044	— —	— —
11 ⁴⁰ 11 ⁴¹	7,7 7,7	0,0054 0,0054	13,8 —	— —
11 ⁴⁵ 11 ⁴⁹	8,95 8,95	0,0064 0,0064	— —	Anode blank und weisslich.
11 ⁵⁰ 11 ⁵⁴	10,37 10,38	0,0084 0,0082	— —	Einzelne Gasblasen und Schlieren.
11 ⁵⁵ 11 ⁵⁹	12,4 12,4	0,0110 0,0106	14,3 —	— —
12 ⁰⁰ 12 ⁰⁴	13,4 13,41	0,014 0,0134	— —	Sehr schwache, aber regelmässige Gasentwicklung.
12 ⁰⁵ 12 ⁰⁹	16,4 16,4	0,020 0,019	14,5 —	— —
12 ¹⁰ 12 ¹⁴	19,1 19,15	0,030 0,026	14,6 —	{ Rollendes Geräusch im Telephon.
12 ¹⁵ 12 ¹⁹	22,4 22,4	0,042 0,040	— —	Umkehrpunkt für den Sinn der freiw. Aenderung.
12 ²⁰ 12 ²⁴	27,25 27,20	0,073 0,098	15 —	
12 ²⁵ 12 ²⁹	30,8 17,4	0,144 > 3 Amp.	— 15,5	
				Gas und Schlieren. Der Draht ist heiss, die Lösung an demselben scheint zu sieden.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass bis zu einem gewissen Punkte, den ich „Umkehrpunkt für den Sinn der freiwilligen Aenderung von π und i “ genannt habe, die Ventilwirkung sich noch weiter

¹ FRANZ FISCHER, Messung von Potentialdifferenzen mittelst Telephon als Nullinstrument. Zeitschr. f. Elektrochemie (1903) 9 S. 18.

² FRANZ FISCHER, Zeitschr. f. phys. Chemie (1904) 48 S. 177 ff., besonders S. 185.

ausbildet, da die Stromstärke zeitlich ab- und π im allgemeinen zunimmt. Geht man mit der Spannungserhöhung weiter, so kehrt sich der Sinn der freiwilligen Aenderung von π und i um, von jetzt ab beginnt die Ueberwindung der Ventilwirkung. In Tabelle 1 liegt der Umkehrpunkt zwischen 22 und 27 Volt.

Bringt man gar π auf 30 Volt, so wächst die Stromstärke rapid über 3 Ampère an, π selbst fällt von 30 auf 17 Volt, bis zu 30 Volt reicht also unter den gewählten Bedingungen die Ventilwirkung nicht aus.

Dabei fühlt sich das herausragende Ende des Drahtes warm an und die Lösung am eintauchenden Ende des Drahtes scheint zu sieden. Dass die erhöhte Temperatur des Drahtes zur Ueberwindung der Ventilwirkung notwendig ist, nicht aber etwa eine bestimmte Minimalspannung, zeigte sich auf folgende Weise.

Ein frischer Anodendraht wurde eingesetzt, π auf 16 Volt gebracht, hierbei nahm die Ventilwirkung zeitlich zu. Erhitzte ich das herausragende Drahtende mit einem Streichholz, so wuchs sofort die Stromstärke an, π fiel. Diese Tatsache deutet in Uebereinstimmung mit den Befunden von LECHER (l. c.) darauf hin, dass die Ueberwindung der Ventilwirkung von einer Temperaturerhöhung zum mindesten begünstigt wird. Ob es sich dabei um eine allmählich wirkende Ursache oder eine plötzliche Auslösung handelt, musste sich dadurch ergeben, dass man den Einfluss der Elektrolyttemperatur auf diese Erscheinung untersuchte.

3. Einfluss der Temperatur.

Der Einblick in die vorliegenden Verhältnisse wird erleichtert, wenn man einerseits bei möglichst konstanter Stromstärke die Aenderung von π , anderseits bei annähernd konstantem π die Aenderung der Stromstärke mit der Temperatur beobachtet.

Eine annähernd konstante Stromstärke wurde durch Anwendung von 220 Volt und einer Vorschaltglühlampe von rund 550 Ω erzielt. Das Elektrolysiergefäß konnte mittelst eines Bunsenbrenners geheizt werden. Sobald die Elektrolyttemperatur die gewünschte Höhe hatte, wurde die Anode eingetaucht, der Stromkreis geschlossen und nach Eintritt stationärer Verhältnisse π und i gemessen. Zu lange durfte die Anode, sollte ihre Oberfläche konstant bleiben, nicht eingetaucht werden, da sie ja angegriffen wird. Sie bestand, wie bisher, aus 2 mm starkem, 10 mm eintauchendem Draht, dessen übriger Teil mit Asphalt überschmolzen war.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse eines solchen Versuches.

Tabelle 2.

t ° C.	π Volt	—	t ° C.	i Amp.	Konstante Stromstärke
22,2	14,7	—	21,8	0,36	— —
43,2	12,0	—	43,5	0,37	Schlieren und wenig Gas an der Anode.
59,8	10,0	—	60,0	0,37	— —
79,8	7,3	—	80,0	0,38	— —
100	5,3	—	99,8	0,38	Wasserstoffentwicklung an der Anode (Einwirkung der H_2SO_4).

Mit steigender Temperatur des Elektrolyten nimmt, wie wir haben erwarten müssen, der Wert für π ab, die Ventilwirkung geht zurück, jedoch keineswegs plötzlich, sondern ganz allmählich. Der anodische Spannungsverbrauch ist selbst dann, wenn die Elektrolyttemperatur 100° Celsius beträgt, erst auf 5,3 Volt, also auf etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen bei Zimmertemperatur gesunken. Bei dieser Temperatur entwickelt das Aluminium durch die Einwirkung der heissen Schwefelsäure gleichzeitig Wasserstoff.

Das entsprechende Resultat erhalten wir, wenn wir die Klemmenspannung möglichst konstant lassen und dann die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur beobachten.

Zu diesem Zwecke dienten als Stromquelle drei hintereinander geschaltete Akkumulatoren, die eine Klemmenspannung von 6 Volt lieferten. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse eines solchen Versuches.

Tabelle 3.

t ° C.	i Amp.	—	t ° C.	π Volt	Klemmenspannung 6 Volt
20,4	<0,01	—	20,3	5,56	— —
30,5	<0,01	—	30,3	5,46	— —
40,6	<0,01	—	40,6	5,34	— —
50,5	<0,01	—	50,4	5,26	— —
61,2	c. 0,03	—	61,3	5,20	— —
70,2	0,06	—	70,3	5,14	— —
80	0,13	—	80,1	5,06	Wasserstoffentwicklung an der Anode.
89	0,27	—	89	5,00	— —
100,2	0,41	—	100	5,00	Sieden am Draht. Minimum schwankt.
	↓ 0,67			↓ 4,94	— —

Trotz konstanter Klemmenspannung bleibt der Wert für π nicht konstant, sondern fällt, da mit dem Anwachsen der Stromstärke im Stromkreis und durch die steigende Stromdichte an der Kathode immer mehr Spannung verbraucht wird. Dies hindert jedoch nicht, zu erkennen, dass die Stromstärke mit zunehmender Elektrolyttemperatur anwächst und zwar sehr rasch, beweist also ebenfalls, dass mit zunehmender Temperatur die Ventilwirkung kontinuierlich überwunden wird.

Es wäre jedoch nicht richtig, zu glauben, dass der Schichtwiderstand, wenn wir einen solchen als die Ursache des anodischen Spannungsverbrauchs ansehen wollen, nur durch die Temperatur des äusseren Elektrolyten beeinflusst werde. Die Temperatur in der Nähe dürfte meist höher als die gemessene Elektrolyttemperatur sein, wie der Energieverbrauch an der Anode vermuten lässt.

Bei dem Versuch der Tabelle 2 nimmt offenbar die Differenz zwischen Elektrolyt- und Schichttemperatur mit steigender Elektrolyttemperatur ab, da bei gleichbleibender Stromstärke das Spannungsgefälle und damit auch das der Wärmeentwicklung proportionale Produkt $i \cdot \pi$ geringer wird. Es ist also eine andere Temperatur als die des Elektrolyten und zwar im allgemeinen eine höhere, welche die Ventilwirkung beeinflusst. Beim Siedepunkt des Elektrolyten sind Schicht- und Elektrolyttemperatur praktisch gleich geworden.

Etwas anders liegen die Verhältnisse für Tabelle 3.

Danach würde dort die Differenz zwischen Elektrolyt- und Schichttemperatur mit steigender Elektrolyttemperatur grösser werden, bis der Elektrolyt an der Anode siedet. Von diesem Augenblick ab dient der Energieverbrauch an der Anode in wachsendem Masse zur Verdampfung; die Temperaturdifferenz zwischen Elektrolyt und Schicht nimmt mit weiter steigender Elektrolyttemperatur wieder ab. Sobald auch der äussere Elektrolyt durch Heizung auf den Siedepunkt gebracht ist, sind die Temperaturen praktisch gleich geworden, der Siedevorgang erfolgt an der Anode besonders heftig.

Die Elektrolyttemperatur ist demnach von grossem Einfluss auf die Ventilwirkung. Der Umstand, dass die Temperatur der Anode jedoch eine andere ist als die des Elektrolyten, veranlasste mich, die Anodentemperatur und ihre Aenderungen gesondert zu verfolgen.

4. Temperatur der Aluminiumanode.

Zur Messung der Anodentemperatur bedurfte ich besonders geformter Aluminiumanoden. Hierzu dienten Hülzen aus Aluminiumrohr. Sie wurden unten mit Kork verschlossen und mit Asphalt überschmolzen, dann mit Quecksilber gefüllt. In diesem steckte das Quecksilbergefäß eines dünnen Thermometers (Fig. 1). Die Hülse hatte 5 mm Wandstärke und 9 mm äusseren Durchmesser, war 22 mm lang und tauchte bis an eine genau fixierte Marke ein.

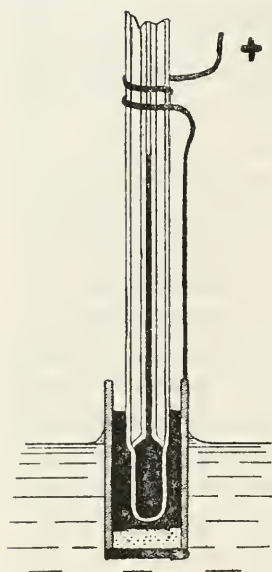


Fig. 1.

Tabelle 4 gibt einen Versuch wieder, dessen Zahlen in dergleichen Weise gewonnen sind wie die der Tabelle 1, als Elektrolyt diente wie bisher Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,175 und von Zimmertemperatur. Unter *ta* findet man die Angaben des Anodenthermometers und unter *tv* diejenigen eines Thermometers, das die Durchschnittstemperatur des Elektrolyten angibt.

Tabelle 4.

Zeit	π Volt	i Amp.	ta °C.	tv °C.	$\frac{i}{qcm}$	
3 ⁵⁵ 3 ⁵⁹	1,7 1,7	0,009 0,008	17,2 —	16,7 16,7	0,0032 —	Umkehrpunkt
4 ⁰⁰ 4 ⁰⁴	5,7 5,7	0,024 0,020	18 18,3	16,7 16,7	0,0085 —	
4 ⁰⁵ 4 ⁰⁹	9,0 8,9	0,034 0,032	18,8 19,8	16,7 16,8	0,0122 —	
4 ¹⁰ 4 ¹⁴	10,9 10,9	0,044 0,046	20,9 21,1	16,8 16,8	0,0156 —	
4 ¹⁵ 4 ¹⁹	13,8 13,8	0,086 0,102	25,3 26,6	16,8 16,8	0,0305 —	
4 ²⁰ 4 ²⁴	16,5 16,2	c. 0,250 c. 0,450	39 53	17 18	0,0890 —	
4 ²⁵ 4 ²⁸	18,2 12,0	c. 0,900 > 2,00	81 109	18,2 20	0,320 > 0,720	Elektrolyt siedet an der Anode

Man bemerkt, wie die Temperatur der Anode erst langsam, vom Umkehrpunkt ab immer rascher bis auf 109° ansteigt. Bei 109° bleibt die Temperatur konstant. Die verwendete Schwefelsäure siedet bei 105° Celsius; berücksichtigt man, dass die Säure an der Anode konzentrierter wird und auch Aluminiumsalz enthalten muss, so ergibt sich, dass die Temperatur an der Anode bei Ueberwindung der Ventilwirkung den Siedepunkt des dortigen Elektrolyten erreicht.

Dass die Anode mit einer Haut überzogen ist, steht heute fest. Stellt man sich vor, dass diese Haut, aus der doch stets Gasblasen heraus entweichen, durchfeuchtet sei, so wird, sobald der Elektrolyt in ihr zum Siedepunkt erhitzt ist, die Haut durch Wasserdampf zerblasen. Ob aber bei dieser Gelegenheit auch eine besonders hohe Gaspolarisation oder dergleichen, die sich unter dem Schutz der Haut hat ausbilden können, verschwindet, sei vorerst dahingestellt. Das Versagen der Ventilwirkung des Aluminiums bei zu hoher Klemmenspannung beruht auf der Zerstörung der Haut durch Temperatursteigerung, ist also ein rein thermischer Effekt.

Der Umstand, dass die Siedetemperatur dauernd aufrecht erhalten bleibt und dass trotzdem immer noch eine gewisse, wenn auch stark verminderte Ventilwirkung bestehen bleibt, kann sehr wohl die Annahme einer intermittierenden Schichtzerblasung nahelegen, in der Weise, dass der Wasserdampf lokal die Schicht abbläst, dann berührt der Elektrolyt wieder, Schichtbildung, Erhitzung und Zerblasung erneuern sich. Ein eigentlicher Wehneleffekt zeigt sich aber erst, wenn man die Elektrode aus dem Elektrolyten so weit herauszieht, dass sie ihn noch eben berührt. Dann können die sonst an verschiedenen Orten zu verschiedenen Zeiten stattfindenden Zerblasungen sich nicht mehr gegenseitig verdecken und dadurch einen annähernd kontinuierlichen Stromdurchgang herstellen. Die Beobachtungen LECHERS (l. c.) werden demnach durch diesen Abschnitt bestätigt und erweitert.

5. Gekühlte Aluminiumanoden.

Wenn der Eintritt der Siedetemperatur in oder an der anodischen Schicht allein der Grund ist, weshalb die Ventilwirkung des Aluminiums beim Ueberschreiten gewisser Spannungen versagt, so muss dies verhindert werden können, wenn man durch geeignete Kühlung die JOULEsche Wärme entfernt. Hierzu wurde die in Fig. 2 angedeutete Vorrichtung benützt. Als Anode diente ein

Aluminiumrohr von 5 mm äusserem Durchmesser und 0,5 mm Wandstärke. Der im Elektrolyten steckende Teil der Rohranode war mit Ausnahme eines 10 mm langen Stückes mit Asphaltlack über-
schmolzen. Die Verhältnisse zur Abführung der JOULEschen Wärme sind bei Verwendung eines Rohres statt eines Drahtes auch ohne Wasserdurchfluss schon günstiger, so dass man von einer gewissen Selbstkühlung der Elektrode sprechen kann, anderseits bietet die Verwendung von Röhren neben der Möglichkeit der Kühlung noch den Vorteil, dass scharfe Ecken und Kanten, wie z. B. an Blechen,

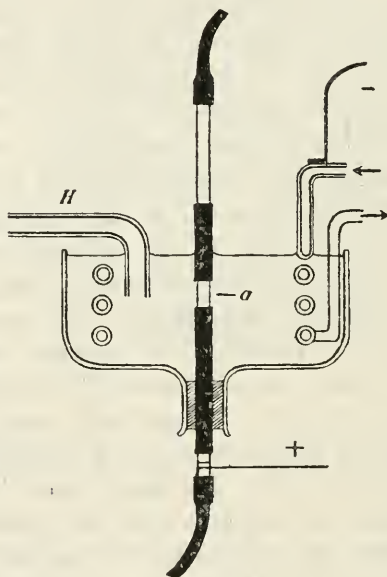


Fig. 2.

vermieden sind, wodurch ebenfalls die Schichtzerblasung weniger leicht eintritt.

Als Kathode diente eine Spirale aus Bleirohr, diese, sowie die Anode konnte durch Wasserdurchfluss gekühlt werden.

Der Heber *H* führte zur Vergleichselektrode, Elektrolyt und Messmethode waren die gleichen wie bisher.

Tabelle 5 gibt die Ergebnisse eines Versuches wieder, bei der lediglich die erwähnte Selbstkühlung der Elektrode, also kein Wasserdurchfluss wirksam war.

Tabelle 5.
Aluminium ohne Wasserdurchfluss.

Zeit	π Volt	i Amp.	t °C.	$\frac{i}{\text{qcm}}$	Bemerkungen.
9 ¹⁵	3,55	0,0036	15,8	0,0023	Oberfläche 1,57 qcm.
9 ¹⁹	3,55	0,0036	—	—	
9 ²⁰	12,65	0,0226	—	0,0144	
9 ²⁴	12,85	0,020	—	—	
9 ²⁵	18,15	0,068	—	0,0433	
9 ²⁹	18,20	0,059	—	—	
9 ³⁰	24,4	0,174	—	0,1110	
9 ^{23 1/2}	—	0,120	—	—	
9 ³⁶	—	0,100	—	—	
9 ³⁹	24,8	—	17,3	—	
9 ⁴¹	—	0,080	—	—	Al mit weisslich-oliv- farbener Schicht überzogen. Schwa- che Gasentwick- lung.
9 ⁴⁵	—	0,069	—	—	
9 ⁴⁸	—	—	—	↓	
9 ⁵⁰	25,1	0,060	—	0,0382	
9 ⁵¹	30,05	0,072	—	0,0458	
9 ⁵⁴	30,20	0,068	—	—	
9 ⁵⁵	39,35	0,092	—	0,0586	
9 ⁵⁹	39,45	0,074	—	—	
10 ⁰⁰	46,8	0,084	—	0,0535	
10 ⁰⁴	46,9	0,068	18,2	—	Unruhe im Telephon.
10 ⁰⁵	55,8	0,078	—	0,0497	
10 ⁰⁸	—	0,069	—	—	
10 ¹⁰	—	0,0652	—	—	
10 ¹²	—	0,058	—	↓	
10 ¹⁴	—	0,054	—	0,0344	
10 ¹⁵	59,9	0,058	—	0,0369	
10 ¹⁹	59,9	0,053	—	—	
10 ²⁰	63,6	0,051	—	0,0363	
10 ²⁴	63,7	0,0544	—	—	—Umkehrpunkt.
10 ²⁵	70,2	0,060	20 ⁰	0,0382	
10 ²⁹	70,3	0,0586	—	—	
10 ³⁰	71,85	0,060	—	0,0382	
10 ³⁴	72,25	0,0596	20,6 ⁰	—	
10 ³⁸	—	0,0604	—	—	
10 ³⁹	—	0,0608	—	—	
10 ⁴⁰	—	0,0616	—	—	
10 ⁴¹	—	0,0622	—	—	
10 ⁴²	72,25	0,0630	—	—	Minimum schwankt periodisch.
10 ⁴⁴	—	0,0660	—	—	
10 ⁴⁵	—	0,0682	—	—	
10 ^{47 1/2}	—	0,0760	—	—	
10 ⁴⁹	—	0,0830	—	—	
10 ⁵⁰	—	0,0880	—	—	
10 ⁵¹	—	0,0960	—	—	
10 ⁵²	—	0,102	—	0,0650	
10 ⁵⁴	—	0,124	—	—	
10 ⁵⁵	—	0,138	22,7 ⁰	—	Schichtzerblasung. Unterbrechung des Stromes.
10 ⁵⁶	—	0,156	—	—	
10 ⁵⁷	—	0,176	—	—	
10 ⁵⁸	—	0,210	—	0,134	
10 ⁵⁹	—	<0,320	—	0,204	
11 ⁰⁰	—	?	25 ⁰	—	

In Tabelle 1 hatte die Ventilwirkung beim Anschalten von 30 Volt sofort versagt, hier, wo statt der Drahtform die Form eines Rohres benützt ist, bildet sie sich bei 70 Volt noch weiter aus. Der „Umkehrpunkt“ liegt über 72 Volt, das lange Beobachtungsintervall von 10³⁰ ab gestattet den Rückgang der Ventilwirkung besonders gut zu beobachten. Erst langsam, dann immer rascher steigt die Stromstärke an, bis schliesslich zur Schonung der Messvorrichtungen ausgeschaltet werden musste.

War nun lediglich durch die veränderte Form der Anode schon eine derartige Begünstigung der Ventilwirkung erzielt worden, so musste bei der Wasserkühlung selbst die Ueberwindung der Ventilwirkung bei noch höheren Spannungen verhindert werden können.

Zu einem derartigen Versuche diente nun ein vollkommen blankes Aluminiumrohr, also ohne jeden Asphaltbelag, die übrige Anordnung war die gleiche, wie Fig. 2 angibt. Die mit dem Elektrolyten in Berührung befindliche Fläche betrug 12,6 qcm. Als Stromquelle wurde die Lichtleitung mit 220 Volt benützt, in den Stromkreis waren Glühlampen als Widerstände eingeschaltet.

Die Wasserkühlung wurde in Tätigkeit gesetzt und dann der Strom geschlossen. Im ersten Augenblick betrug die Stromstärke gegen 2,5 Amp. und ging dann allmählich im Sinne der Tabelle 6 zurück.

Tabelle 6.

Aluminium mit Wasserdurchfluss.

Zeit	π Volt	i Amp.	t °C.	$\frac{i}{\text{qcm}}$	
2 ⁴⁰	?	1,4—1,1	9,3 ⁰	0,111—0,087	Oberfläche 12,56 qcm.
2 ^{42 1/2}	114	0,8	—	0,064	—
2 ⁴⁵	130	0,67	—	0,053	220 Volt und Vor-
2 ⁴⁸	152,4	0,48	—	0,038	schaftwiderstand.
2 ⁵⁵	167,4	0,37	—	0,029	—
3 ⁰⁰	173	0,33	9,3 ⁰⁰	0,026	—
3 ²¹	185,2	0,27	—	0,022	—
3 ⁴⁸	189,2	0,22	9,2 ⁰	0,018	—
4 ⁴²	195,2	0,17	—	0,014	Gelblichweisse Haut,
6 ³³	>200	0,11	9,2 ⁰	0,0088	wenig Gasblasen.

Nach Ablauf einer Stunde war von der metallischen Oberfläche des Aluminiums nichts mehr zu sehen, das Maximum der Ventilwirkung und damit der Schichtdicke ist nach drei Stunden noch nicht erreicht, die Schicht ist gelblichweiss und lässt wenige Gasblasen entweichen.

Nach Schluss des Versuches ist das getrocknete Aluminiumrohr mit einer sehr festhaftenden, einige Zehntelmillimeter dicken Schicht überzogen, die nach K. NORDEN aus Aluminiumhydroxyd bzw. basischem Sulfat besteht.

Fig. 3 gibt die graphische Darstellung zu Tabelle 6.

Die Abnahme der Stromstärke und die Zunahme der Spannung erfolgt durchaus regelmässig. Die obere Grenze der erreichbaren Spannung scheint lediglich von der Güte der Kühlung abhängig zu sein. Während an Elektroden der gewöhnlichen Form die Schichtzerblasung schon unter 30 Volt in verdünnter Schwefelsäure beobachtet wird, lässt sie sich so über 200 Volt hinaus verhindern.

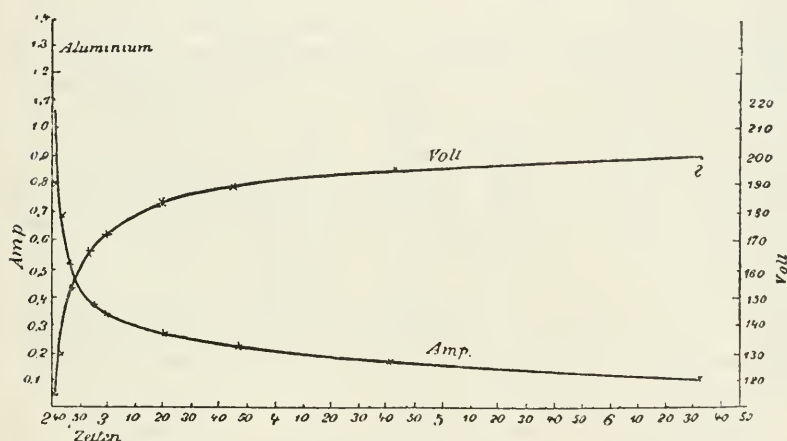


Fig. 3.

Weshalb in andern Elektrolyten, z. B. Alaunlösung, das Versagen der Ventilwirkung erst zwischen 60 und 100 Volt bei gewöhnlichen Elektroden auftritt, liegt wohl daran, dass dort die Durchlässigkeit für Strom noch geringer ist als in Schwefelsäure, da der Elektrolyt die Schichtsubstanz weniger angreift. Damit ist dann dort die Schichttemperatur für gleiche Spannungen dauernd niedriger, die zur Zerblasung nötige Siedetemperatur wird deshalb erst bei höheren Spannungen erreicht als in Schwefelsäure.

6. Polarisation oder Uebergangswiderstand?

Der durch Tabelle 6 dargestellte Versuch hat ergeben, dass bei Anwendung von 220 Volt und Vorschaltglühlampe innerhalb einiger Stunden die Schicht an der gekühlten Anode eine Stärke von mehreren Zehntelmillimetern erreicht. Gleichzeitig steigt der

anodische Spannungsverbrauch an. Vielleicht ist es unter den neuen Verhältnissen möglich, zu entscheiden, wieviel von diesem Spannungsverbrauch durch Polarisierung, wieviel durch Uebergangswiderstand verursacht wird.

Unter Polarisierung ist im folgenden nicht die gesamte, durch Stromfluss erzeugte Veränderung des zwischen Elektrode und Elektrolyt ursprünglich vorhandenen Spannungsunterschiedes, sondern nur derjenige Teil derselben verstanden, der durch Beeinflussung des anodischen Potentialsprungs durch entladene Ionen hervorgerufen ist.

Der Uebergangswiderstand in Form einer dünnen, schlecht leitenden Schicht macht sich bei kontinuierlichem Stromdurchgang als OHMScher Widerstand geltend. Infolge ihres grossen Widerstandes kann die Schicht eine Art Stauung der Ionen verursachen, infolge ihrer geringen Dicke ist die Möglichkeit zur Ansammlung entgegengesetzt geladener Ionen zu ihren beiden Seiten gegeben. Nach Stromunterbrechung werden sich diese Ionen durch die Schicht hindurch wieder vereinigen; es wird damit lediglich von der Zeit abhängen, die zwischen Stromunterbrechung und Messung verstreicht, welche Potentialdifferenz man zwischen den Schichtseiten noch vorfindet. Die Schicht wirkt demnach noch in ähnlichem Sinne wie ein Kondensatordiëlektrikum, die Spannungsdifferenz zwischen ihren Belegungen ist naturgemäss gleich dem Spannungsgefälle in ihr, also gleich $i \cdot w$.

Man lasse nun unter den Bedingungen des Versuchs der Tabelle 6 die Grösse π bis über 200 Volt anwachsen. Ist die Schicht auf der Anode genügend stark geworden, so dass sie für kurze Zeit unverändert erhalten bleibt, und man kehrt die Stromrichtung um, so bleibt der Uebergangswiderstand der gleiche, an die Stelle der anodischen tritt jetzt die kathodische Polarisierung des Aluminiums, welche bekanntermassen klein ist. Führt man den Versuch aus, so scheint einen Augenblick die Stromstärke auch in der neuen Richtung die gleiche zu bleiben. Dann aber wächst sie rasch an, während Lichtbögen aus der Schicht hervorbrechen. Einer Beurteilung des elektrischen Verhaltens treten damit zu grosse Schwierigkeiten entgegen. Die störende Lichtbogenbildung fällt indessen bei niedrigeren Spannungen fort.

Es wurden Versuche mit 72, 36, 24 und 12 Volt angestellt. Als Anoden dienten wasserdurchflossene, blanke Aluminiumrohre von 12,6 qcm eintauchender Fläche in der durch Fig. 2 skizzierten

Anordnung. Der Elektrolyt bestand aus Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,175. Die Werte für π sind nach der Telephonmethode, diejenigen für i mit einem Ampèremeter gemessen.

Ein mit 72 Volt angestellter Versuch ist durch Tabelle 7 wiedergegeben. Zuerst dient das Aluminiumrohr als Anode. In einer Stunde etwa hat π 72,3 Volt erreicht, die Stromstärke ist auf 0,18 Ampères zurückgegangen, während die Haut auf der Anode sichtbar geworden ist.

Tabelle 7.
72 Volt.

Zeit	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$	i	π	t
11 ²⁰	Anode	>3	—	20 ⁰
11 ²¹	"	2,9	—	—
11 ^{23.2}	"	1,43	—	—
11 ²⁸	"	0,61	70,5	—
11 ^{40.5}	"	0,30	71,85	19,1
12 ⁵³	"	0,18	72,3	—
12 ³³	Kathode	0,18	71,9	—
12 ⁴¹	"	0,18	71,95	—
12 ⁴¹	Anode	0,18	—	—
2 ²⁷	"	0,14	72,4	16,5
2 ²⁷	Kathode	0,17	—	—
2 ²⁸	"	0,14	72	—
2 ⁵⁵	"	0,18	71,7	—
2 ⁵⁹	"	0,27	71,3	—
3 ⁰⁵	"	0,40	—	—
3 ³⁷	"	0,42	70,8	—
3 ³⁷	Anode	0,42	71,3	—
4 ¹⁵	"	0,21	72,5	—
4 ³²	"	0,19	72,6	17,1
4 ³²	Kathode	0,20	71,8	—
4 ³⁸	"	0,25	71,4	16,8

Kehrt man jetzt, 12³³, die Stromrichtung um, so bleibt $i = 0,18$ Ampères, π sinkt auf 71,9 Volt, also um 0,4 Volt. Volle 8 Minuten lang bleibt dies so, dann wird wiederum das Aluminium zur Anode gemacht, die Stromstärke bleibt 0,18 Ampères.

2²⁷ ist $i = 0,14$ Ampères und $\pi = 72,4$ Volt. Wendet man, so bleibt $i = 0,14$ Ampères. π sinkt auf 72,0 Volt, d. h. um 0,4 Volt.

Auch die mit 36 und 24 Volt angestellten Versuche der Tabellen 8 und 9 zeigen, sobald die Stromstärke einmal auf einen

bestimmten Betrag, rund 0,15 Ampères, gefallen ist, bleibt die Stromstärke beim Wenden des Stromes dieselbe, nur die zugehörigen Werte für π unterscheiden sich jeweils um 0,4—0,6 Volt. Der kleinere π -Wert ist stets derjenige, der bei Verwendung des Aluminiums als Kathode erhalten wird.

Tabelle 8.

36 Volt.

Zeit	$\frac{+}{-}$	i	π	t
5 ²⁰	Anode	>3	—	17 ⁰
5 ^{20.5}		1,7	—	—
5 ²³		0,98	—	—
5 ²⁴		0,83	33,6	—
6 ⁰⁵		0,27	35,7	17 ⁰
6 ⁵⁰		0,18	36,1	—
7 ¹²		0,17	36,2	—
7 ¹²	Kathode	0,17	35,8	—
7 ¹⁴		0,16	35,7	17 ⁰
7 ¹⁵		0,17	—	—
7 ¹⁷		0,18	35,6	—
7 ³⁰		2,5	—	17 ⁰

Tabelle 9.

24 Volt.

Zeit	$\frac{+}{-}$	i	π	t
12 ²⁸	Anode	>3	—	17 ⁰
12 ²⁹		0,67	—	—
12 ^{30.5}		0,53	22,3	—
12 ⁴²		0,36	23	—
3 ³⁴		0,14	23,8	—
3 ³⁴	Kathode	0,16	23,5	—
3 ^{36.5}		0,19	23,2	—
3 ^{35.5}		0,31	22,6	—
4 ⁰²		1,41	17,5	16,8 ⁰
4 ⁰²	Anode	1,4—>0,32	23,1	—
5 ⁰⁸		0,22	23,6	—
6 ¹⁰		0,18	23,7	—
6 ¹⁷		0,17	23,8	—
6 ¹⁷	Kathode	0,17	—	—
6 ¹⁸		0,18	23,2	—
6 ²³		0,36	22,2	—
6 ³⁷		0,55	21,6	—
6 ⁴⁵		1,18	18,5	—

Tabelle 10.
12 Volt.

Zeit	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$	i	π	t	
10 ⁰⁴	Anode	0,25	10,5	21 ⁰	Stets Rollen im Telefon.
10 ³¹	"	0,12	10,7	—	
10 ⁵⁸	"	0,11	10,7	—	
10 ⁵⁸	Kathode	0,76	7	—	
11 ⁰³	"	0,98	6	—	
11 ¹⁵	"	1,95	1,9	—	
11 ²⁷	"	2,03	1,7	17,1 ⁰	
11 ²⁷	Anode	0,12	—	—	
4 ⁰⁵	"	0,10	—	—	
4 ⁰⁵	Kathode	0,62	—	—	
4 ⁰⁶	"	0,4	8,7	—	
4 ²²	"	1,5	3,7	—	
4 ²⁹	"	1,95	2,0	17 ⁰	

Bei 72 und 36 Volt ist die Stromstärke fast immer beim Wenden unverändert, bei 24 Volt trifft dies erst nach langer Versuchsdauer zu, bei 12 Volt ist die Stromstärke, wenn Aluminium Kathode wird, stets grösser als vorher. Weshalb dies der Fall ist, wird sich später ergeben.

Was sagt nun die Tatsache, dass die Stromstärken z. B. in dem Versuch der Tabelle 7 in beiden Richtungen die gleichen sind, dass sich aber die Werte für π um den Betrag von 0,4 Volt unterscheiden? Man sieht sofort, dass der anodische Spannungsverbrauch im wesentlichen durch Uebergangswiderstand, nicht aber durch Polarisation erzeugt wird. Genauer erfährt man aus der Betrachtung der Messungen, welche in Tabelle 7 bei 12³³ angeführt sind.

Die Stromstärken sind im einen wie im andern Sinne gleich. Für π ergibt sich:

Al ist Anode: I. $\pi = + i \cdot w + Al_a/Hg = + 72,3$ Volt¹.

Al ist Kathode: II. $\pi = - i \cdot w + Al_k/Hg = - 71,9$ Volt.

$$\text{I.} + \text{II.} \quad Al_a/Hg + Al_k/Hg = 0,4 \text{ Volt d. h.}$$

Die Summe der Ketten: anodisch polarisiertes $Al/$ — feste Salzsäure — $H_2SO_4 - Hg_2SO_4 - /Hg$ und: kathodisch polarisiertes

¹ $/Hg$ bzw. Hg_2SO_4/Hg ist der Potentialsprung des Quecksilbers der Vergleichselektrode gegen den Elektrolyten. Vgl. Abschnitt 2. $Al_k = Al$ kathodisch polarisiert. $Al_a = Al$ anodisch polarisiert.

$Al/$ — feste Salzschrift — $H_2SO_4 - Hg_2SO_4 - /Hg$ beträgt 0,4 Volt. Das bei gleichen Stromstärken und konstant bleibendem Uebergangswiderstand gleiche, nur verschieden gerichtete Spannungsgefälle $i \cdot w$ fällt bei Addition von Gleichung I und II heraus.

In der Gleichung I + II lässt sich nun die Kette Al_a/Hg nicht für sich ermitteln, da bei der anodischen Polarisierung gleichzeitig der Uebergangswiderstand auftritt, dagegen lässt sich der Wert Al_k/Hg bestimmen. Man kann die Kette: Al_k blank / — $H_2SO_4 - Hg_2SO_4 - /Hg$ messen, indem man 12,6 qcm blankes Aluminium in der stets verwendeten Schwefelsäure mit 0,18 Ampères kathodisch polarisiert und die Spannungsdifferenz der Al -Kathode gegen das Quecksilber der Vergleichselektrode misst. Dieser Wert darf dann für Al_k Schicht — $/Hg$ gesetzt werden, wenn sich zeigt, dass die Anwesenheit der Schicht elektromotorisch nicht von besonderem Einfluss ist.

Es wurde gefunden:

a) Al blank, kathodisch polarisiert

$$/H_2SO_4 - Hg_2SO_4/Hg = -1,3 \text{ Volt.}$$

b) Al blank, stromlos $/H_2SO_4 - Hg_2SO_4 - Hg$ — 1,08 „

c) Al mit Schicht, stromlos $/H_2SO_4 - Hg_2SO_4 - Hg$ — 1,0 „

gleichgültig, ob Al vorher als Anode oder Kathode benützt war.

d) Al in gesättigter $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung

$$- H_2SO_4 - Hg_2SO_4 - Hg \quad - 0,9 \quad "$$

e) Al blank / — H_2SO_4 — / Schicht — Al — 0,08 „

Die Anwesenheit der Schicht auf Aluminium ruft eine Aenderung von weniger als einem Zehntelvolt hervor, wie durch Vergleich von b und c, und wie unter e ersichtlich, und wirkt im gleichen Sinne wie die Anwesenheit von $Al_2(SO_4)_3$ (vgl. d).

Ich setze daher:

$$\text{III. } Al_k/Hg = -1,3 \text{ Volt.}$$

Dann ergibt sich

$$(I. + II.) - \text{III. } Al_a/Hg = +1,7 \text{ Volt.}$$

$$\text{Ferner } Al_k - Al_a = -3 \text{ Volt.}$$

$$\text{II.} - \text{III.} - i \cdot w = -71,9 + 1,3 = -70,6 \text{ Volt.}$$

$$i \cdot w = 70,6 \text{ Volt.}$$

Im vorliegenden Falle beträgt das durch Uebergangswiderstand verursachte Spannungsgefälle 70,6 Volt, die Aenderung in der Stellung des Aluminiums beim Uebergang von kathodischer zu anodischer Polarisierung 3 Volt.

Eine mit 0,18 Ampères auf 12,6 qcm als Anode verwendete Platinelektrode entwickelt Sauerstoff und zeigt gegen das Quecksilber der Vergleichselektrode rund + 1,6 Volt.

$$Pt_a/Hg = + 1,6 \text{ Volt.}$$

Vergleicht man hiermit

$$(I. + II.) - III. \quad Al_a/Hg = + 1,7 \text{ Volt,}$$

so darf man sagen:

Aluminium wird durch anodische Polarisation Sauerstoffelektrode wie das anodische polarisierte Platin.

Hierzu stimmt die Tatsache, dass die Aluminiumanode in Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt¹. (Vgl. S. 2).

Die vollkommene Kontinuität der angestellten Versuche ergibt allgemein für die Aluminiumanode:

Der hohe anodische Spannungsverbrauch der Aluminiumelektrode wird im wesentlichen durch Uebergangswiderstand erzeugt. Die anodische Polarisation ist an ihm nur mit einem Betrag beteiligt, wie er einer gewöhnlichen Sauerstoffpolarisation zukommt, der ganze Rest ist $i \cdot w$.

Ich habe eingangs angeführt, dass noch in jüngster Zeit von ISENBURG nach der modifizierten LE BLANCschen Methode festgestellt wurde, dass kurz nach Stromunterbrechung zwischen dem Aluminiummetall und dem Elektrolyten noch Potentialdifferenzen von 47 Volt bestehen, wenn Badspannungen von 60 Volt angewendet wurden. Diese Tatsache erkläre ich mir folgendermassen. Bei kontinuierlichem Stromdurchgang äussert sich die Anwesenheit der Oxydhaut auf dem Aluminium nur in ihrem OHMSchen Widerstand. Die durch ihre besonderen Eigenschaften begünstigte Ansammlung von Elektrizität zu ihren Seiten, die Anhäufung entgegengesetzt geladener Ionen bewirkt, dass man bei rasch nach Stromunterbrechung ausgeführter Messung noch Bruchteile des früheren, dem $i \cdot w$ gleichen Spannungsunterschiedes vorfindet. Solche Bruchteile, vermehrt um die volle oder auch schon verminderte Sauerstoffpolarisation, sind nach meiner Ansicht die von ISENBURG gemessenen Werte.

Es würde danach lediglich von der Messgeschwindigkeit abhängen, wie weit man sich dem vollen, dem $i \cdot w$ gleichen Werte

¹ Auch die Möglichkeit, statt der in konz. Salpetersäure in Bunsenelementen verwendeten Kohle Aluminium zu benützen, steht hiermit in Einklang. Hier ist die Aluminiumelektrode ebenfalls Sauerstoffelektrode. Vgl. z. B. WÖHLER, Liebigs Annalen 204 S. 118.

für die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Schichtseiten nähert, gleiche Ausgleichsgeschwindigkeit in den jeweiligen Versuchen vorausgesetzt. Eine indirekte Bestätigung dieser Auffassung erblicke ich darin, dass ISENBURG tatsächlich bei geringerer Messgeschwindigkeit niederere Werte für die zwischen Anode und Elektrolyt vorhandenen Spannungsdifferenzen findet.

Könnte die Messung unendlich rasch nach Stromunterbrechung vorgenommen werden, dann müsste man auch die volle Summe von Sauerstoffpolarisation und $i \cdot w$ beobachten.

7. Die Dicken der Schichten.

Ueberblickt man die in den Tabellen 7, 8, 9 und 10 niedergelegten Versuchsergebnisse, so bemerkt man, dass überall unabhängig von der angewendeten Klemmenspannung bzw. von dem Spannungsgefälle in der Schicht bei Verwendung des Aluminiums als Anode die Stromstärke schliesslich Werten zustrebt, die um 0,14 Amp. liegen, und da konstant bleibt. Diese gemeinschaftliche Endstromstärke verlangt, dass die Schichtwiderstände sich den Spannungen proportional verhalten. Durch mehrmaliges Wenden der Stromrichtung wurden die Häute von dem Aluminiumrohr losgesprengt, sobald i konstant geworden war. Mit Mikroskop und Okularmikrometer wurde bei 30facher Vergrösserung die Hautdicke an den verschiedensten Stellen gemessen. Wie Tabelle 11 zeigt, lagen die Werte der Hautdicken von den Versuchen mit 12,

Tabelle 11.

Spannung in Volt	Mittlere Hautdicke
12	0,048
24	0,105
36	0,145
72	0,290

24, 35 bzw. 72 Volt recht nahe den Zahlen 0,05, 0,1, 0,15 und 0,3 mm. Angesichts der Proportionalität der Spannungen in Volts und der Hautdicken in Millimetern darf man sagen: Die Dicken der ausgewachsenen Häute sind den Spannungen proportional. Ist die Hautsubstanz durchweg von gleichem Widerstand, so verhalten sich also tatsächlich, wie oben gefordert wurde, die Schichtwiderstände wie die Spannungsgefälle. Damit ist die

Aehnlichkeit der Endstromstärke aber noch nicht auf ihre tiefere Ursache zurückgeführt. Es ist nun bekannt, dass die Schichtsubstanz rein chemisch von dem Elektrolyten aufgelöst wird. Bei gleicher Angriffsfläche und gleicher durch die Innenkühlung des Rohres bewirkter Temperatur werden daher gleich zusammengesetzte, die Schicht bespülende Elektrolyte ganz unabhängig von dem im Innern der Schicht vorhandenen Spannungsgefälle in gleichen Zeiten gleiche Mengen Schichtsubstanz auflösen.

Der Schichtwiderstand und damit die Schichtdicke nimmt anderseits so lange zu, bis die durch die Stromstärke repräsentierte Bildungsgeschwindigkeit der Schicht ihrer Auflösungs-geschwindigkeit gleichgeworden ist. Letztere ist aber unabhängig von der angewendeten Spannung, die Endstromstärke erscheint daher als Mass für die in allen Versuchen gleiche Auflösungsgeschwindigkeit der Schichtsubstanz durch den Elektrolyten.

Die Erklärung dafür, weshalb bei dem mit 12 Volt angestellten Versuch in Tabelle 10 die Stromstärke beim Aendern der Richtung nie gleichblieb, sondern, wenn Aluminium Kathode wurde, stets grösser war, bin ich bisher schuldig geblieben. Jetzt ist sie leicht zu geben. Die Haut, die mit 12 Volt erzeugt wurde, ist die dünnste von allen, sie wird als mechanisch schwächste von den unter ihr beim Wenden des Stromes entstehenden Wasserstoffblasen gelockert und verletzt, wodurch der Uebergangswiderstand grösstenteils beseitigt und ein Stromdurchgang erleichtert wird. Dass auch bei den dickeren Schichten, sobald Aluminium Kathode ist, durch die Arbeit der Wasserstoffblasen und die lösende Wirkung des Elektrolyten der Stromdurchgang zunimmt, zeigen die mit 72, 36 und 24 Volt angestellten Versuche.

Alle diese unter Kühlung auf der Elektrode angewachsenen Häute sind leicht sichtbar, die Anwesenheit der unter gewöhnlichen Umständen sich bildenden Häute ist insbesondere in nichtsaurem Elektrolyten mit blossem Auge kaum zu bemerken, kein Wunder daher, wenn sie bei Stromwendung gar nicht zu existieren scheinen; müssen diese dünnsten Häute doch äusserst verletzlich sein.

Dass sogar für die anodische Stromrichtung eine häufige Verletzung einer Haut eintritt, zeigt der mit 12 Volt angestellte Versuch. Stetiges Zucken der Ampèremeternadel und rollendes Nebengeräusch im Telephon lehren, dass Widerstandsänderungen stattfinden. Vielleicht spielt hier die allerdings schwache Sauerstoff-

entwicklung eine ähnliche zerstörende Rolle wie an der Kathode der Wasserstoff.

Die von der Anode losgetrennten Häute, die nach NORDEN aus $Al(OH)_3$ ¹ bzw. aus basischem Aluminiumsulfat bestehen, sind vollkommen starre, äusserst zerbrechliche Gebilde. Unter dem Mikroskop bei 300facher Vergrösserung besehen, machen sie den Eindruck, als bestünden sie aus verfilzten, kristallinen Stücken. Die Häute, die mit 12 Volt gewonnen wurden, sind gut durchscheinend, die von 24 Volt eben noch, die Häute von 36 und 72 Volt sind undurchsichtig und haben einen Stich ins Graugrüne.

Dass die Häute so starr und dicht sind, wie man es eigentlich von $Al(OH)_3$ nicht erwartet, lässt die Vermutung auftauchen, dass mit der Entstehung des $Al(OH)_3$ noch ein besonderer Austrocknungsprozess zusammentrifft. Ein solcher ist in Form elektrischer Endosmose sehr wohl denkbar², da, wie ich mich überzeugt habe, Aluminiumhydroxyd, das im Wasser suspendiert ist, ganz gleichgültig, ob das Wasser alkalisch bzw. angesäuert ist oder nicht, nach der Anode wandert³. Ich habe ferner feststellen können, dass eine Paste aus Wasser und Aluminiumhydroxyd konsequenterweise an der Anode antrocknet, an der Kathode wässriger wird, da in diesem Falle aus dem an der Anode bereits festliegenden Aluminiumhydroxyd das Wasser durch elektrische Endosmose fortgetrieben worden ist. Es erscheint deshalb nicht ausgeschlossen, dass die Ventilwirkung noch durch einen Vorgang unterstützt wird, der darin besteht, dass an der Anode die Schicht durch Endosmose austrocknet und sich anlegt, während sie an der Kathode quillt und sich lockert.

8. Zusammenfassung.

1. In Schwefelsäure nimmt für eine bestimmte Klemmenspannung der anodische Spannungsverbrauch infolge Zunahme des Schichtwiderstandes erst zeitlich zu, die Stromstärke dagegen sinkt.

¹ Die Entstehungsweise dieses Aluminiumhydroxyds berührt NORDEN (Zeitschrift f. Elchem. 6 S. 201) mit folgender Wendung: „Der bei der Schwefelsäurezersetzung sekundär abgeschiedene Sauerstoff erzeugt auf dem Aluminium der Anode unter Mitwirkung des Wassers aus dem Elektrolyten eine Schicht von $Al_2(OH)_6$.“ Eine Erklärung dieser Anomalie — das $Al(OH)_3$ entsteht auch in verdünnter Schwefelsäure an Stelle von Aluminiumsulfat — steht indessen bis heute noch aus.

² Vgl. BREDIG, Zeitschr. f. Elektrochemie (1903) 9 S. 738. — Graf SCHWERIN, Zeitschr. f. Elektrochemie (1903) 9 S. 739.

³ Bei kolloidalen Lösungen von $Al(OH)_3$ liegen die Verhältnisse anders.

Sobald jedoch durch die JOULEsche Wärme die Schichttemperatur ansteigt, überholt die Auflösungsgeschwindigkeit der Schichtsubstanz wieder deren Bildungsgeschwindigkeit, daher geht jetzt zeitlich der Spannungsverbrauch zurück, die Stromstärke steigt.

2. Das Temperaturmaximum der Schicht ist gleich dem Siedepunkt des Elektrolyten, dabei wird die Schicht durch Wasserdampf zerblasen.

3. Durch Innenkühlung der Elektroden mittelst Wasserdurchfluss wird die Schichtzerblasung, d. i. die Vernichtung der Ventilwirkung, in verdünnter Schwefelsäure bis zu 200 Volt hinauf verhindert, während sie bei ungekühlten Elektroden schon zwischen 20 und 30 Volt eintritt.

Das Versagen der Ventilwirkung oberhalb einer gewissen Klemmenspannung ist demnach ein rein thermischer Effekt.

4. An gekühlten Aluminiumrohranoden erreichen die Schichten erhebliche mechanische Festigkeit. Beim Wenden der Stromrichtung bleibt die Schicht unverletzt und die Stromstärke unverändert. Der Spannungsverbrauch der schichtumhüllten Kathode ist eine Kleinigkeit geringer als an der Anode.

Die anodische Polarisation des Aluminiums ist eine Sauerstoffpolarisation von derselben Grösse, wie sie am Platin bekannt ist. Hierzu stimmt die Tatsache, dass die Aluminiumanode in Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt.

Der ganze Rest des hohen anodischen Spannungsverbrauchs wird durch Uebergangswiderstand verursacht.

5. Die an den gekühlten Rohranoden anwachsenden Schichten lassen sich durch Wenden der Stromrichtung absprengen.

Die Dicken der abgesprengten Schichten sind dem Spannungsgefälle proportional, das in der Schicht während ihrer Entstehung herrschte.

Die Ursache hierzu liegt wohl in der gemeinsamen, von der Höhe der angewendeten Spannung unabhängigen Endstromstärke, die ergänzt, was der Elektrolyt rein chemisch auflöst, und damit ein Mass für die Auflösungsgeschwindigkeit der Schicht unter den gerade obwaltenden Bedingungen abgibt.

6. Die grossen Spannungsdifferenzen, die sich kurz nach Stromunterbrechung zwischen Aluminium und dem Elektrolyten messen lassen, sind aus zwei im Abklingen begriffenen Teilen zusammengesetzt. Der erste Teil ist eine Sauerstoffpolarisation,

der zweite eine Potentialdifferenz zwischen den Schichtseiten, die durch Stauung und Ansammlung entgegengesetzt geladener Ionen zu beiden Seiten der Schicht erklärt werden kann.

7. Im Gegensatz zu den Schichten auf gekühlter Anode bleiben diejenigen auf ungekühlten Elektroden äusserst dünn und kaum bemerkbar. Die Ventilwirkung der ungekühlten Aluminiumelektrode besteht dann wohl darin, dass der anodische Stromstoss die Haut bildet oder ergänzt, während der kathodische Stromstoss die zarte Haut durch die darunter entstehenden Wasserstoffblasen sofort verletzt und dann kaum behindert hindurchgeht.

Phys.-chem. Institut
der Universität Freiburg i. B.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [14](#)

Autor(en)/Author(s): Fischer Franz

Artikel/Article: [Uebergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode. 230-256](#)