

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band VII. Jahrgang 1877.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1877.

In Commission bei G. Franz.

Herr W. von Beetz sprach:

„Ueber den electrochemischen Vorgang an einer Aluminiumanode.“

Am Schlusse meiner (in diesen Sitzungsberichten 1875 p. 59 enthaltenen) Mittheilung über die galvanische Polarisation des Aluminiums hatte ich die Bemerkung gemacht, dass die Menge des bei der Electrolyse von verdünnter Schwefelsäure an einer Aluminiumanode abgeschiedenen Sauerstoffes stets zu klein erscheine. Dieser Sauerstoff wird theils gasförmig abgeschieden, theils ist er in der durch Auflösung des Aluminiums entstandenen Thonerde enthalten, theils endlich in einer Oxydschichte, welche das Aluminium überzieht; denn als solche glaubte ich den äusserst schlecht leitenden Ueberzug ansehen zu müssen, welcher sich auf der Aluminiumanode bildet und dadurch die Stromstärke auf eine sehr geringe Grösse hinabdrückt. In welcher dieser drei Gestalten der Sauerstoff in grösserer Menge auftritt, hängt von den besonderen Umständen ab, unter denen die Electrolyse vor sich geht. In der ersten Zeit nach Schluss des Stromes wird vorzugsweise Aluminium aufgelöst; in dem Maasse, als sich die schlechtleitende Oxydecke bildet, wird die Anode mehr und mehr gegen die Auflösung geschützt und tritt eine grössere Sauerstoffmenge frei auf. Ich habe eine Reihe von Electrolysen angestellt, bei welchen die Gestalt und das Gewicht der Anode, die Art der electrolysirenden Batterie und die Stromstärke, sowie die Dauer

des Processes mannigfach abgeändert wurden. Die Leitungsflüssigkeit war immer im Verhältniss 1 : 12 verdünnte Schwefelsäure, die Kathode eine Platinplatte. Das Gewicht der Anode wurde bestimmt, dann wurde sie, in einen Kautschuepfropf eingesteckt, von unten durch einen im Boden der Zersetzungszelle befindlichen Tubulus in diese eingeführt und ein ebenfalls mit der verdünnten Säure gefülltes Eudiometerrohr dartübergestürzt. Das in diesem Rohre aufgefangene Gas zeigte sich immer als reiner Sauerstoff, falls nicht, durch später zu erwähnende Umstände, auch etwas Wasserstoff entwickelt worden war. Das Gasvolumen wurde auf 0° und 760^{mm} Barometerstand reducirt und daraus sein Gewicht berechnet. Die in der Lösung enthaltene Thonerde wurde durch Ammoniumcarbonat niedergeschlagen und das in ihr enthaltene Aluminium berechnet. Wiewohl die angewandten Aluminiumdrähte und Platten nicht eisenfrei waren, zeigte sich die Thonerde doch rein, weil in der Electrolyse das Aluminium zuerst aufgelöst wird. Nach Beendigung des Versuches war unterdess die Aluminiumanode sorgfältig abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden. Ihr Gewichtsverlust hätte gleich dem Gewichte des in der Thonerde enthaltenen Aluminiums sein sollen, es fiel aber immer zu gering aus, so dass die Differenz dieser beiden Grössen als das Gewicht des Sauerstoffes betrachtet werden musste, welcher in der das Aluminium bedeckenden grauen (auf Platten irisirenden) Schichte enthalten ist.

In den Strom war gleichzeitig ein Silbervoltmeter eingeschaltet.¹⁾ Die in dem Voltmeter niedergeschlagene Silber-

1) Als solchen bediene ich mich einer sehr bequemen Abänderung des Poggendorff'schen Silbervoltameters. Es besteht aus einem kleinen Statif mit Schieferfußplatte, in welchem ein Platingefäss mit Ausguss festgeklemmt ist. In diesem hängt, mit seinem breiten Rande von Ebonit aufliegend, ein poröses Porzellangefäss, das ebenso wie das Platingefäss mit Silbernitratlösung gefüllt ist. Dann wird ein dicker, spiral-

menge müsste nun aequivalent sein dem in den genannten drei Gestalten auftretenden Sauerstoff. Meine früheren Versuche hatten gezeigt, dass dies nicht der Fall sei, es fehlte immer ein beträchtliches Sauerstoffquantum. Es hat sich nun aber ergeben, dass dieser Mangel Nebenumständen zuzuschreiben ist, wie aus den Zahlen der umstehenden Tabelle hervorgeht. Alle Gewichte in derselben sind in Grammen angegeben.

In den Versuchen 1 und 2 fehlen bezüglich 10,1 und 8,5 p. C. von der, dem ausgeschiedenen Silber aequivalenten Sauerstoffmenge. Die Anoden bestanden hierbei einmal aus einem dünnen Draht, das andere Mal aus einer schmalen Platte, beide von kleiner Oberfläche. Die Stromstärke J (immer nach absolutem magnetischen Maasse angegeben) war sehr klein, die Dauer der Zersetzung sehr gross, die Gasentwicklung äusserst spärlich. Bei den folgenden Versuchen vergrösserte ich die wirksame Aluminiumfläche, indem ich den Aluminiumdraht zu einer Spirale rollte. Hierdurch wurde die Sauerstoffentwicklung viel lebhafter, wenn an der Batterie nichts geändert wurde, wie in Versuch 3, bei welchem wie bei 1 und 2 zur Zersetzung 6 Meidinger-Elemente dienten; der Sauerstoffverlust wurde geringer, nämlich 5,4 p. C. Wurde die Stromstärke aber bedeutend vermehrt, wie in Versuch 4 durch Anwendung von 6 Grove- oder in Versuch 5 von 10 Bunsenelementen, so verminderte sich die Menge des frei abgeschiedenen Sauerstoffes wieder, die Gesamtmenge des erhaltenen Sauerstoffes aber näherte sich immer mehr der dem Silber aequivalenten, so dass in

förmig gerollter und mittelst eines Armes am Statif verschiebbarer Silberdraht in das Porzellangefäss gesenkt. Das auf der inneren Platinfläche niedergeschlagene Silber wird in der bekannten Weise abgewaschen, getrocknet und gewägt. Der kleine Apparat war im Kensington-Museum ausgestellt.

Batterie	1 6 Meidinger		2 6 Meidinger		3 6 Meidinger		4 6 Grove		5 10 Bunsen	
Gestalt der Anode . .	Draht		Platte		Spirale		Spirale		Spirale	
Gewicht der Anode . .	0,0506		0,5725		1,7230		1,9565		1,9398	
Zeit, Minuten . . .	1740		2420		1845		466		100	
Silber im Voltmeter .	0,1470		2,9815		3,7555		3,6213		3,2465	
Stromstärke	0,018		0,188		0,311		1,168		4,837	
Thonerde	0,0170		0,3690		0,3293		0,4164		0,4720	
Sauerstoff in ders . .	0,0075	68,8%	0,1722	78,8%	0,1588	55,3%	0,1944	75,4%	0,2204	91,8%
Aluminium in ders. .	0,0085		0,1968		0,1755		0,2220		0,2516	
Aluminium verloren .	0,0080		0,1900		0,1688		0,2100		0,2458	
Sauerstoff im Oxyd . .	0,0005	4,6	0,0063	2,6	0,0067	2,4	0,0120	4,6	0,0058	2,4
Sauerstoff frei . . .	0,0018	16,5	0,0230	10,4	0,1028	36,9	0,0396	15,3	0,0173	7,2
Summedes Sauerstoffes .	0,0098		0,2020		0,2633		0,2460		0,2485	
Sauerstoff aequiv. Silber	0,0169		0,2209		0,2783		0,2583		0,2406	
Zu wenig Sauerstoff .	0,0011	10,1	0,0189	8,5	0,0150	5,4	0,0123	4,7	—	

W. v. Beetz: Elektrochemischer Vorgang an einer Aluminiumanode. 93

Versuch 5 beide Mengen innerhalb der erlaubten Fehlergrößen einander gleich sind.

Der Grund, weshalb bei den ersten Versuchen so viel Sauerstoff abhanden kam, liegt augenscheinlich in der spärlichen Entwicklung des gasförmigen Theils desselben. Die kleinen Gasblasen werden lebhaft von der Leitungsflüssigkeit in der Umgebung der Anode absorbirt und entweichen zum grossen Theil in die Luft. Bei den späteren Versuchen steigen die Blasen sofort lebhafter auf, bei Anwendung starker Ströme aber erhitzt sich die Flüssigkeit so stark, dass auch die Gasabsorption nur gering sein kann. Unterbricht man den Strom auch nur auf kurze Zeit, so enthält der Gas sofort Wasserstoff, der durch die rein chemische Auflösung des Aluminiums in der heissen Säure entsteht. Man muss deshalb bei der Beendigung eines Versuches und dem Auseinandernehmen des Apparates besonders sorgfältig und schnell verfahren. Der kleine Ueberschuss, den der Versuch 5 liefert, ist wohl auch einer solchen Beimengung einer geringen Wasserstoffmenge zuzuschreiben. Auch während des Stromschlusses entwickelt sich bei zu grosser Erhitzung der Leitungsflüssigkeit am Aluminium leicht Wasserstoff, so dass man gut thut, dieselbe kühl zu halten.

Ich glaube nach diesen Ergebnissen meiner Versuche jeden Zweifel an der Richtigkeit des electrolytischen Gesetzes bei der Electrolyse an Aluminiumelectroden als beseitigt ansehen zu dürfen.

Die schon von Buff²⁾ beobachtete Eigenschaft des die Aluminiumode bedeckenden Ueberzuges, dem Strom einen ungemein grossen Leitungswiderstand entgegenzusetzen, ist neuerdings wiederholentlich abermals entdeckt worden. Gleichzeitig mit meinen oben citirten Versuchen über diesen

2) Liebig und Wöhler. *Annalen der Chemie und Pharmazie*. CII, p. 296.

Gegenstand sind ähnliche angestellt von Ducretet³⁾, welcher sagt, dass ein Strom durch ein Voltmeter mit einer Platin- und einer Aluminiumelectrode nur in einer Richtung gehe; bei Umkehrung des Stromes höre die Zersetzung auf und fast gar keine Electricität werde hindurchgelassen. Er glaubt sogar, durch Anwendung solcher, als Ventile dienenden Voltmeter das Problem des gleichzeitigen Durchganges zweier Telegramme in entgegengesetzter Richtung durch denselben Draht in der einfachsten Weise lösen zu können; wie das erreicht werden soll, ist freilich nicht angegeben. Auch Ducretet hält den schützenden Ueberzug für ein Oxyd des Aluminiums und zwar für Thonerde, die sich freilich wohl in der Säure lösen dürfte. Eine Isolirung des Ueberzuges will nicht gelingen. Bei lange fortgesetzter Electrolyse trübt sich wohl die Leitungsflüssigkeit, und man kann eine kleine Menge des sich loslösenden Beschlages in sehr feinem Pulverzustande auf einem Filtrum sammeln. Die Menge betrug aber in meinen Versuchen nie mehr als einige Milligramm. Trotz sorgfältigstem Waschen mit heissem Wasser behielt ich auf dem Filtrum immer eine Substanz, welche vor dem Löthrohr auf Thonerde reagirte, während ich niemals Silicium darin nachzuweisen vermochte. Ich glaube daher ebenfalls, den Ueberzug bestimmt für ein Aluminiumoxyd halten zu müssen, um so mehr, als die siliciumreichsten wie die reinsten Aluminiumsorten sich in Bezug auf die beschriebenen electrolytischen Vorgänge ganz gleich verhielten. Ganz siliciumfreies Aluminium mir zu verschaffen ist mir freilich nicht gelungen, und dies ist die Hauptursache, weshalb ich diese zur Ergänzung meiner früheren Mittheilung dienende Notiz derselben so spät folgen lasse.

3) *Compt. rend.* LXXX p. 280 und *Sillim. Americ. Journ.* (3) IX p. 467, aus *Journ. d. Phys.* IV. p. 84.