

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band V. Jahrgang 1875.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1875.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 6. März 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr W. Beetz sprach:

„Ueber die voltasche Polarisation des
Aluminiums“.

Herr Tait hat das Thomsonsche Quadrantelectrometer benützt, um einige Bestimmungen der voltaschen Polarisation an Platin-, Palladium-, Eisen- und Aluminiumplatten in verdünnter Schwefelsäure auszuführen¹⁾. Seine Angabe, dass die früheren Messungen der Polarisationsgrössen stets unter der, vielleicht noch nicht hinreichend bewiesenen Voraussetzung gemacht seien, dass die ganze electromotorische Kraft eines Stromkreises gleich der Summe der Kraft der zersetzenden Batterie und der der Electroden sei, ist zwar nicht ganz richtig, da die von mir²⁾ nach der Compensationsmethode, sowie die von Gaugain³⁾ nach der Oppositionsmethode ausgeführten Messungen von jeder solchen Annahme frei waren; jedenfalls aber ist es interessant, zu sehen, dass die mit dem Quadrantelectrometer erhaltenen

1) Philos. Mag. 4. Ser. XXXVIII. p. 243. 1869.

2) Pogg. Ann. LXXI. p. 108. 1850; XCV. p. 198. 1850; vergl. auch CXXXII. p. 432. 1867.

3) Compt. rend. XLJ. p. 1166. 1855; LXIV. p. 364. 1867.

Resultate, welche Herr Tait übrigens nur als vorläufig erhaltene Annäherungen bezeichnet, recht gut übereinstimmen mit denen, welche die früher angewandten Methoden geliefert haben.

Unter den mitgetheilten Zahlen sind diejenigen, welche die Polarisation des Aluminiums betreffen, höchst überraschend. Dieselbe betrug, wenn die electrolysirende Batterie aus 6 Groveschen Elementen bestand, 5,20 D, wenn mit D die electromotorische Kraft eines Daniellschen Elementes bezeichnet wird. Da das Polarisationsmaximum von Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure nur ungefähr 2,3 D beträgt⁴⁾, so schienen mir Aluminiumelektroden weit günstiger, als diese zur Herstellung von Polarisationsbatterien, wie sie von Poggendorff⁵⁾ und von Jacobi⁶⁾ vorgeschlagen worden sind. Ich hielt es deshalb wohl der Mühe werth, das Verhalten des Aluminiums bei der voltaschen Polarisation näher zu untersuchen.

Wenn man die electromotorische Kraft einer Polarisation mit der eines gegebenen Elementes, z. B. des Daniellschen, vergleichen will, sei es mittelst des Galvanometers oder des Electrometers, so hat man vor allen Dingen dafür Sorge zu tragen, dass die Ablösung der Electroden von der electrolysirenden Batterie und die Verbindung derselben mit der messenden Kette und dem Messapparate möglichst gleichmässig und in möglichst kurzer Zeit geschieht. Herr Tait hat schon in seinen vorläufigen Versuchen sich bemüht, durch Anwendung einer Wippe diese Bedingung zu erfüllen und gibt an, dass in den sorgfältiger ausgeführten Apparaten, mit denen die Versuche durch Herrn Dewar fortgesetzt werden würden, den Bedingungen noch mehr

4) Wiedemann, Lehrb. d. Galvanismus. 2. Aufl. I. 691.

5) Pogg. Ann. LX. p. 568. 1843.

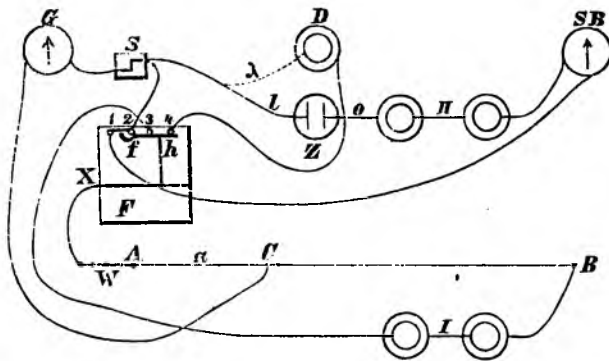
6) Pogg. Ann. CL. p. 590. 1873.

genügt werden solle. Für meine, nach der Compensationsmethode ausgeführten Messungen habe ich den angedeuteten Zweck sehr vollständig durch einen, von Herrn Edelmann construirten Fallschlüssel erreicht, dessen ich mich jetzt statt des früher beschriebenen Federschlüssels⁷⁾ bediene, weil er zuverlässiger und billiger herzustellen ist. Die Aufgabe dieses Schlüssels ist⁸⁾: 1) die Verbindung der Electroden mit der electrolysirenden Batterie auf kurze Zeit zu lösen, und 2) die Electroden als compensirtes Element einer compensirenden Batterie in der bei der Compensationsmethode nach du Bois-Reymonds Anordnung üblichen Weise entgegenzustellen. Der Fallschlüssel besteht aus einem schweren Messinghebel, welcher auf eine gewisse Höhe gehoben und durch einen Daumen festgestellt wird. Der electrolysirende Strom ist geschlossen. Sobald man den Hebel auslöst, fällt derselbe so gegen eine Feder, dass er sie zurückdrückt und dadurch den electrolysirenden Strom unterbricht. Im weiteren Fallen legt er sich an eine zweite Feder, schliesst durch diesen Contact die Leitung, welche den Compensatordraht und die compensirende Batterie enthält und streift endlich eine dritte Feder, wodurch er momentan, während die vorige Leitung noch geschlossen ist, auch diejenige Leitung schliesst, welche die zu compensirende Kette und das Galvanometer enthält. Der Fall des Hebels wird durch Federkraft beschleunigt, nimmt also nur einen sehr kleinen Bruchtheil einer Secunde in Anspruch. Sobald der Fallhebel wieder aufgehoben wird, schliessen die Federn den electrolysirenden Strom wieder, während compensirende und compensirte Batterie geöffnet bleiben.

7) Carls Repert. VIII. p. 317. 1872; Wiedemann, Lehrb. d. Galvan. 2. Aufl. III. p. 667.

8) Vergl. meine ursprüngliche Angabe darüber in Poggend. Ann. CXLII. p. 575. 1871.

Die electromotorische Kraft der Polarisation wurde immer mit der eines Daniellschen Elementes verglichen, welches selbst in einem zweiten Versuche als compensirtes Element angewandt wurde, weil, wie ich schon bei einer anderen Gelegenheit erwähnt habe⁹⁾, die compensirende, stets länger geschlossene Batterie, durch Polarisation geschwächt ist. Die ganze Anordnung der Versuche, welche ich für die Messung von Polarisationen ebenso bequem, wie zuverlässig gefunden habe, geht aus der beigegebenen Zeichnung hervor.



Die mit I bezeichnete Batterie ist die compensirende, die mit II bezeichnete die electrolysirende. Die Electroden, zwischen denen die Zersetzung stattfindet, befinden sich in der Zelle Z. Der electrolysirende Strom wird an der Sinusbussole SB gemessen, G ist das Spiegelgalvanometer, welches die Compensation beobachten lässt. AB ist der Compensatordraht, welcher durch den Stöpselwiderstand W

9) Sitzungsber. d. Münch. Akad. 1873. p. 96.

verlängert werden kann ¹⁰⁾ und C die Stelle, an welcher der Schlitten den Compensatordraht berührt. S ist ein du Bois'scher Schlüssel und F der Fallschlüssel, dessen Axe X mit W verbunden ist. Die beiden Federn 1 und 2 des Fallschlüssels sind für gewöhnlich mit einander verbunden und schliessen daher den electrolysirenden Strom solange, bis der Fortsatz f des Fallhebels h diese Verbindung unterbricht. Der weitere Fall des Hebels stellt dann zuerst die Verbindung der Axe X mit der Feder 3 und dann momentan die mit 4 her. Ist durch Verschieben des Schlittens C die Compensation erreicht, so wird dieselbe Batterie I benützt, um das Daniellsche Maasselement (das, wie früher angegeben ¹¹⁾, aus zwei gesonderten, durch einen Heber mit einander verbundenen Zellen besteht) ebenfalls zu compensiren. Zu dem Ende wird nun die Leitung l von der Zersetzungszone abgelöst und in der Lage λ mit dem Elemente D verbunden und die Leitung O fortgenommen, während das andere Metall des Elementes D von vorn herein mit dem gleichnamigen der Zelle Z in Verbindung steht. Nachdem die Compensationslage wieder gefunden ist, gibt das Verhältniss der unter sonst gleichen Bedingungen gefundenen Längen von a unmittelbar die electromotorische Kraft der Zelle Z, gemessen durch die von D, an.

Die Polarisation der Aluminiumelectroden wurde sowohl für beide gemeinschaftlich, als für eine jede gesondert gemessen. Um das Letztere zu ermöglichen, war das Zersetzungsgefäss Z durch ein poröses Thongefäss in zwei Zellen getheilt; das Thongefäss enthielt die Aluminiumplatte in verdünnter Schwefelsäure (1 : 15) das umgebende Glasgefäss einen amalgamirten Zinkcylinder in concentrirter Zinksulphatlösung. Die Batterie II wurde bald in der

10) Poggend. Ann. CXLII. p. 575.

11) Poggend. Ann. CXLII. p. 583.

einen, bald in der anderen Richtung eingeschaltet, während die Zersetzungszone immer so gestellt wurde, dass ihre negative Platte mit S verbunden wurde. Demnach war, wenn die Polarisation einer einzelnen Electrode gemessen werden sollte, von der durch das Compensationsverfahren ermittelten electromotorischen Kraft noch die Kraft $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Al}$ (mit positivem oder negativem Vorzeichen) zu subtrahiren. Diese Kraft wurde im Mittel aus 6, an verschiedenen Tagen, mit verschiedenen, stets sorgfältig gereinigten Aluminiumplatten angestellten und fast genau gleiche Resultate gebenden Versuchen =

0,42 D

gefunden.

Die Sinusbussole konnte nur bei schwächeren Strömen in der Hauptleitung angewandt werden; bei stärkeren musste sie in eine Zweigleitung eingeschaltet werden. Für beide Aufstellungen wurden die Constanten der Bussole bestimmt, so dass im Folgenden die Stärke des electrolysirenden Stromes immer nach absolutem magnetischem Maasse angegeben ist. Der Uebersichtlichkeit wegen erinnere ich daran, dass ein nach diesem Maasse gemessener Strom von der Stärke 1 in einer Minute 1,044 Knallgas entwickelt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Anzahl der Groveschen Elemente, welche zur Electrolyse angewendet wurden, die Stromstärke und die gefundenen Polarisationsgrößen. Dabei ist noch zu bemerken, dass, wenn die Polarisation des Aluminiums durch Wasserstoff allein bewirkt werden soll, sich zur electromotorischen Kraft des Groveschen Elementes die der Zinkaluminiumkette addirt, wenn Polarisation durch Sauerstoff allein bewirkt wird, diese Kraft von der des Groveschen Elementes zu subtrahiren ist.

I. Polarisation durch Wasserstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
1	0	0,12	0,18
2	1	0,90	0,28
3	2	2,65	0,42
4	3	7,06	0,43
5	5	14,81	0,47
6	6	16,98	0,47.

Im Versuche 1 war die Zinkaluminiumkette allein wirksam.

Die Polarisation des Aluminiums durch Wasserstoff zeigt nichts Auffallendes. Sie steigt mit wachsender Stromstärke schnell an und erreicht sehr bald ihren Maximalwerth, der ungefähr gleich der electromotorischen Kraft der Zinkaluminiumkette ist. Bei Anwendung dreier Grove'scher Elemente neutralisirten sich in der That beide Kräfte.

II. Polarisation durch Sauerstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
7	1	0,016	1,06
8	2	0,075	2,25
9	3	0,135	3,53
10	4	0,286	3,90
11	5	0,444	4,96
12	6	0,565	5,04

III. Polarisation durch Wasserstoff und Sauerstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
13	1	0,031	1,29
14	2	0,076	2,23
15	3	0,252	3,37
16	4	0,304	4,28
17	5	0,378	5,07
18	6	0,457	5,30

Die Grössen der Gesamtpolarisation der Aluminiumplatten stimmen hiernach sehr gut mit denjenigen überein, welche Herr Tait gefunden hat, wenigstens in dem Maasse, als man es bei den zu Gebote stehenden Vergleichsmitteln erwarten darf. Die blosse Angabe der Zahl der electrolysirenden Elemente lässt nur eine sehr oberflächliche Vorstellung von der Stromstärke gewinnen; immerhin ist es wahrscheinlich, dass die Umstände, unter denen jene Elemente arbeiteten, in unseren beiderseitigen Versuchen nicht gar zu verschieden waren. Ausserdem aber ist es ganz unmöglich, zuverlässige Zahlen für die Polarisation des Aluminiums zu geben, denn dieselbe ändert sich wie auch Herr Tait angegeben hat, sehr schnell während der Electrolyse. Daher kommt es denn auch, dass eine bestimmte Gesetzmässigkeit des Anwachsens der Polarisation mit der Stromstärke aus den von mir gefundenen Zahlen nicht hervortritt. Die Stärke des electrolysirenden Stromes wurde jedesmal gemessen unmittelbar nachdem die Polarisationsgrösse bestimmt worden war; aber während der Messung selbst war sie stets im Abnehmen begriffen. Wollte man daher durch Interpolation die Polarisation des Aluminiums durch Wasserstoff, die durch Sauerstoff und endlich die durch beide Gase jedesmal für dieselbe Stromstärke aufsuchen, so würde sich die Relation $Al_0 | Al \text{---} Al | Al_H = Al_0 | Al_H$ sehr schlecht bestätigt finden. Mitunter würde die Polarisation durch Sauerstoff allein grösser erscheinen, als die durch beide Gase zusammen.

Herr Buff¹²⁾ hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass die hohe electromotorische Kraft, welche das Aluminium zeigt, wenn es als Anode in verdünnter Schwefelsäure gedeutet hat, nicht allein der Sauerstoffablagerung, sondern auch der Bildung einer festen, in hohem Grade electro-negativen Schicht zuzuschreiben sei, welche zugleich die

12) Liebig *Annalen d. Chem. u. Pharm.* CII. p. 269. 1857.

Eigenschaft eines sehr schlechten Leiters besitzt. Diese letztere Eigenschaft äusserte sich auch in den oben mitgetheilten Versuchen. Während nach Tabelle I. der Strom von 6 Groveschen Elementen (zu deren electromotorischer Kraft sich noch die der Zinkaluminiumkette addirt, von der sich aber wieder die fast gleich grosse Polarisation durch Wasserstoff subtrahirt) ungefähr die Stärke 17 hatte, ist er nach Tabelle II und III bis auf 0,5 hinabgesunken, wenn eine Anode von Aluminium eingeschaltet ist. Das kann natürlich nicht allein die Folge der entgegenstehenden electromotorischen Kraft sein, denn wenn man die Kraft eines Groveschen Elementes = $\frac{3}{5}$ D setzt, so sind 6 Gr = 10 D. Zieht man hiervon in runder Zahl die Polarisation = 5 D ab, so bleibt immer noch die electromotorische Kraft 5 D übrig. In der That ist die in Rede stehende Schichte ein eminent schlechter Leiter. Selbst als ich als electrolysirende Säule 36 Bunsensche Elemente anwandte, und in den Strom hintereinander ein Voltameter mit Platin-electroden und ein ganz gleich construirtes mit Platin-kathode und Aluminiumanode, beide mit gleichen Mengen derselben verdünnter Schwefelsäure gefüllt, einschaltete, erhielt ich nur eine Stromstärke 12,4, welche ich schon mit ungefähr 5 Gr. erreicht haben würde, wenn auch im zweiten Voltameter die Anode aus Platin statt aus Aluminium bestanden hätte. Der ungeheuere Leitungswiderstand dieser Oberflächenschicht machte sich auch sofort dadurch geltend, dass das Voltameter mit der Aluminiumanode sich sehr viel stärker erhitze, als das mit der Platinanode. Als der Strom 25 Secunden lang beide durchflossen hatte, war die Temperatur der Flüssigkeit um die Platinanode von 20 bis 30° gestiegen, die Flüssigkeit an der Aluminiumanode war in heftiges Sieden gerathen.

Man darf demnach wohl sagen, dass die Stromstärken, welche die in den Tabellen II und III angegebenen Polari-

sationen hervorgebracht haben, von vorn herein viel grösser waren, als sie die Messung ergeben hat. Fast augenblicklich aber bildet sich der schlechtleitende und sehr negative Ueberzug, dessen Anwesenheit die Stromstärke so schnell hinabdrückt. Unter diesen Umständen kann von einer Anwendung der polarisirten Aluminiumelectroden zur Herstellung von Polarisationsbatterien natürlich gar keine Rede sein.

Herr Buff hält den schlechtleitenden Ueberzug für Silicium. Ich habe schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass er vielmehr eine Oxydschicht sei¹³⁾; dazu wurde ich theils durch Analogie mit dem Verhalten des Magnesiums, theils durch Vergleich der electromotorischen Stellung dieser Schicht zu der des Siliciums veranlasst. Jetzt glaube ich meine Vermuthung noch durch bestimmtere Angaben unterstützen zu können: Die von Herrn Buff vermuthete Siliciumdecke muss nämlich dadurch entstehen, dass sich durch den electrolytischen Vorgang Aluminium auflöst und das als Verunreinigung im Aluminium enthaltene Silicium zurückbleibt. Die Aluminiumplatte muss also an Gewicht verlieren. Bei mehrfach unter verschiedenen Umständen wiederholten Versuchen fand ich bald Gewichtszunahme, bald Abnahme, aber niemals eine solche Abnahme, dass man nicht gleichzeitig eine Ablagerung irgend einer Substanz auf der Aluminiumfläche hätte annehmen müssen. Ich will das an ein paar extremen Beispielen nachweisen: 1) Eine 5,5182 gr. schwere Aluminiumplatte wurde, nachdem sie als Anode einer sechspaarigen Groveschen Säule zwei Stunden lang gedient hatte, mit Wasser sorgfältig abgespült, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und wieder gewägt. Sie hatte 0,0016 gr. verloren; die in der Flüssigkeit aufgelöst gefundene Thonerde, durch Ammoniak

13) Pogg. Ann. CXXVII. p. 55. 1865.

niedergeschlagen, wog 0,0058 gr., das in ihr enthaltene Aluminium also 0,0031 gr. Soviel hätte die Platte verlieren müssen. Da sie nur 0,0016 gr. verloren hatte, so hatte sie in der That um 0,0015 gr. zugenommen. 2) Eine 1,9338 gr. schwere Platte, während 44 Minuten als Anode eines Stromes gleicher Quelle, aber geringerer Dichtigkeit, angewandt, gewann 0,0015 gr. Die in der Lösung enthaltene Thonerde wog 0,112 gr., das in derselben enthaltene Aluminium also 0,0071 gr. Die Aluminiumplatte hatte also in der That um 0,0086 gr. zugenommen.

Leider verhindert der grosse Leitungswiderstand der fraglichen Schichte alles Experimentiren mit grossen Stromstärken, aber soviel sieht man auch an den kleinen Zahlen, dass nicht einfach eine oberflächliche Auflösung von Aluminium an der Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit Schuld sein kann. Wenn nun wirklich irgend eine feste Substanz sich auf dem Aluminium niederschlägt, so kann es wohl nur ein Oxyd sein; das ist um so wahrscheinlicher, als der an der Aluminiumanode entwickelte gasförmige Sauerstoff plus dem in der aufgelösten Thonerde enthaltenen weitaus nicht hinreicht, um das nach der Gasentwicklung in einem anderen, in denselben Strom geschalteten Voltameter zu erwartende Sauerstoffquantum zu liefern. Ob man es mit einem Oxyd des Aluminiums oder des Siliciums zu thun hat, war bisher nicht zu unterscheiden. Die gewöhnlich mit Interferenzfarben auftretende Schicht löst sich leicht in Aetzkali; aus der erhaltenen Auflösung die gelöste Substanz wieder zu gewinnen, gelang bei der Geringfügigkeit der gegebenen Massen nicht. Wie durch das Auftreten eine Oxyddecke auf dem Aluminium das Verhalten desselben in der Electrolyse einerseits ein ganz analoges zu dem des Eisens sein würde, habe ich in meiner oben angezogenen Arbeit über Wasserstoffentwicklung an der Anode gezeigt.

Rechnet man den ganzen Gewichtsgewinn des Aluminiums wirklich als Sauerstoff und rechnet man zu diesem den gasförmig entwickelten und den in der Thonerde enthaltenen hinzu, so kommt immer noch eine viel zu kleine Sauerstoffsumme heraus. Ich bin mit weiteren Untersuchungen dieses scheinbaren Widerspruches gegen das electrolytische Gesetz beschäftigt und enthalte mich daher zunächst quantitativer Angaben.
