**2. Der Einfluß der Elektrolyte
auf die Maximalspannung der elektrolytischen
Ventilwirkung;
von Günther Schulze.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Der Zweck dieser Arbeit ist, die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilwirkung in möglichst vielen wässrigen Lösungen zu bestimmen und die bestehenden Gesetze aufzusuchen. Von den verschiedenen Ventilmetallen eignet sich hierzu am besten das Tantal, da es die Ventilwirkung in allen bisher untersuchten Elektrolyten, mit alleiniger Ausnahme der freien Flußsäure, zeigt und jetzt in großer Reinheit käuflich¹⁾ zu haben ist. Mit den an Tantal gewonnenen Ergebnissen sollen dann die Erscheinungen an den anderen Ventilmetallen verglichen werden.

Legt man eine elektrolytische Zelle, bestehend aus einer Tantalanode, einer indifferenten Kathode (Pt) und irgend einem Elektrolyten, in Serie mit einem Vorschaltwiderstand an eine genügend hohe Gleichspannung und belastet sie mit einer konstant gehaltenen Stromstärke, so nimmt der Spannungsverlust an der Oberfläche des Tantals mit der Dauer der Einschaltung in einer für den jeweils benutzten Elektrolyten typischen Weise zu. In nachstehender Fig. 1 sind die wichtigsten Typen solcher Spannungsbildung schematisch wiedergegeben. Die Kurve II besteht aus den drei Stücken *a*, *b* und *c*. In *a* steigt die Spannung ohne Schwankungen schnell und annähernd proportional der Zeit, bisweilen auch etwas beschleunigt, an. Bei einer bestimmten Spannung, der „Funken-spannung“, setzen plötzlich Funken vom Elektrolyten zum

1) Siemens & Halske, Glühlampenwerk.

Tantal ein, dem ausgeruhten Auge im Dunkeln unmittelbar sichtbar, indirekt auch an den Zuckungen des Spannungsmessers erkennbar. Hierbei sinkt der Gradient der Formierungskurve auf einen beträchtlich niedrigeren, ebenfalls meist konstanten Wert, so daß die Stücke *a* und *b* durch eine Ecke, den „Knick 1“, voneinander getrennt sind.

Fig. 1. Schematische Darstellung typischer Formierungskurven des Tantals.

Die in *b* durch die andauernden, feinen Funkenentladungen hervorgerufenen Schwankungen sind in der Kurve schematisch wiedergegeben. Die Größe der Schwankungen hängt vom Elektrolyten ab. Zuweilen betragen sie weniger als 1 Proz., zuweilen steigen sie auf 10 Proz. und mehr der jeweiligen Spannung an. Mit der Zunahme der Spannung werden die Funken heller. Schon ehe sie auch im Tageslichte zu sehen sind, verraten sie sich durch feine Gasstrahlen, die manchmal von rasch wechselnden, manchmal längere Zeit von denselben

Punkten der Tantaloberfläche aus explosionsartig hervorgeschleudert werden, als ob dauernd mikroskopische Sprengungen auf dem Tantal stattfänden (vgl. Fig. 2).

Die Funken scheinen trotz des hellen Lichtes, das sie bei höheren Spannungen ausstrahlen, sehr klein zu sein, denn selbst nach stundenlangem Funkenspiele auf einem so weichen Metalle wie Aluminium bietet die durch die Formierung auf der Oberfläche geschaffene Oxydschicht ein vollkommen glattes, gleichmäßiges Aussehen.

Fig. 2.

Daß die Spannung bei den Funkenentladungen so wenig sinkt, hat zwei Ursachen. Erstens liegt der zunächst außerordentlich kurzen Funkenstrecke die sehr große, bis zur Funkenspannung aufgeladene Kapazität der wirksamen Schicht parallel¹⁾, so daß dem Funken schon bei geringer Spannungsabnahme große Elektrizitätsmengen zufließen. Zweitens vergrößern diese Elektrizitätsmengen durch elektrolytische und thermische Gasentwicklung die Funkenlänge so stark, daß der Funke schon wieder erlischt, ehe die Spannung wesentlich gesunken ist. Wie weit sie sinkt, hängt vor allem vom Funkenwiderstand und dieser wieder vom Material der Kathode, des Elektrolyten, ab.

Verringert man den Druck über der Zelle durch Evakuieren bis auf den Dampfdruck der Lösung, so sinkt der Funkenwiderstand so stark, daß die Funkenstrecke bei 500—600 Volt Spannung vor dem Erlöschen jedes Funkens eine Länge von mehreren Millimetern erreicht. Man erhält das sehr prächtige Phänomen farbig leuchtender Fackeln, die mit einem weißen Punkte auf der Anode aufsitzen und in dem Augenblicke, in dem wieder Atmosphärendruck zugelassen wird, zu einem feinen weißen Fleck zusammensinken.

Sobald die im Kurvenstück *b* weitersteigende Spannung einen für jeden Elektrolyten charakteristischen Betrag erreicht

1) Z. B. bei Tantal und 100 Volt Spannung pro Quadratmeter Oberfläche 0,14 Mikrofarad.

hat, hört sie fast völlig zu steigen auf. An b schließt sich mit einer in vielen Elektrolyten scharf ausgeprägten Ecke, dem „Knick 2“, das Kurvenstück c , das teils von vornherein horizontal verläuft, teils sich asymptotisch der Horizontalen nähert, so daß der Gradient von c unmittelbar hinter dem Knick 2 am größten ist und mit zunehmender Einschaltungsdauer auf Null sinkt. Die Maximalspannung ist erreicht. Dabei treten Funken auf, die ein scharfes Geräusch äußern, wie knirschender Schnee an kalten Tagen. In anderen Elektrolyten geht b in c in kontinuierlicher Krümmung ohne Knick über, wie es Kurve III darstellt. Um nun die Maximalspannungen verschiedener Kurventypen vergleichen zu können, wird im folgenden nicht nur die „Maximalspannung bei Knick 2“, sondern auch die „Maximalspannung nach 180 Minuten“ (oder einer anderen Zeit, in der genügende Konstanz der Spannung erreicht ist) angegeben werden.

Auch bei Knick 1 finden sich Variationen. Zwischen a und b schiebt sich bisweilen ein Kurvenstück b' , wobei die Spannung zeitweise sogar sinken kann, ein Fall, der z. B. bei den Salzen der Ameisensäurereihe vorliegt.

Als „Knick 1“ ist stets der Punkt angesehen, an dem der Funkenübergang einsetzt.

Liegt die Maximalspannung des Elektrolyten unterhalb 150—200 Volt, so ist meistens nur ein Knick vorhanden und es entsteht die Kurve I. Da dieser Knick die Maximalspannung einleitet, sei er auch „Knick 2“ genannt. Knick 1 und Kurvenstück b fehlen dann.

Die beiden Knicke der Kurve II (Fig. 1) haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den sogenannten Nernst-Glaserschen Knickpunkten. Die genannten Forscher untersuchten¹⁾ die Spannung zwischen Platinelektroden z. B. in KOH-Lösung als Funktion der Stromdichte, indem sie als Kathode eine sehr große Wasserstoffelektrode und als Anode eine Platinspitze benutzten, so daß die Spannung mit der Stromdichte nur an der Anode merklich anstieg. Sie erhielten dann die Kurve der Fig. 3, die sie folgendermaßen erklären: In a ist nur die Stromstärke vorhanden, die durch freiwillige Depolarisation

1) W. Nernst, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1897. p. 1547.

möglich gemacht wird. Bei Knick 1 beginnt die Entladung einer Ionenart, bei Knick 2 tritt die Entladung einer zweiten Ionenart hinzu. Sie nehmen an, daß Wasser außer in $\text{H}\cdot\text{OH}'$ auch in $\text{O}''\text{H}\cdot\text{H}'$ dissoziiert ist, und daß bei Knick 1 die Entladung der O'' -Ionen, bei Knick 2 die der OH' -Ionen des KOH beginnt.

Ähnliche Schlüsse dürften sich auch für die Knicke der Kurve II (Fig. 1) ziehen lassen, etwa daß bei Knick 1 eine Art Funkenentladung möglich wird und bei Knick 2 eine zweite stärkere Art hinzutritt, die kein weiteres Steigen der Spannung zuläßt.

Da Knick 1 bei demselben Ventilmaterial nicht sehr verschieden hoch liegt, bei verschiedenen Ventilmaterialen in gleichen Elektrolyten jedoch recht verschiedene Werte annimmt, scheint er hauptsächlich durch das Ventilmaterial verursacht und durch den Elektrolyten nur modifiziert zu sein, während Knick 2 nur vom Elektrolyten abhängig zu sein scheint.

Deshalb handelt diese Arbeit vorzugsweise von Knick 2.

Als maßgebende Spannungskurve ist stets die obere Begrenzungskurve der Funkenschwankungen genommen, die den in Fig. 1 glatt ausgezogenen Kurven entspricht.

Vielfach genügt es, die wichtigsten Bestimmungsstücke der Kurven zu kennen. Das sind die drei Gradienten a , b , c (unmittelbar hinter Knick 2) und die beiden Knicke 1 und 2. Von diesen Stücken ist Knick 2 und damit die Maximalspannung selbst am konstantesten.

Ferner hängen a und b von der Stromdichte und Temperatur ab, während Knick 1 und 2 davon unabhängig sind.

Die zu den Versuchen benutzten Tantalstäbe hatten kreisförmigen Querschnitt, 1 mm Durchmesser und 80 mm Länge. Vor jedem Versuche wurden sie durch Abschmirlen und Nachpolieren sorgfältig gesäubert und dann teils von unten her unter Abdichtung mit Siegelack, teils von oben her ohne Abdichtung in die elektrolytische Zelle eingeführt. Die andere Elektrode war ein Platinblech. Die Zelle tauchte in Eis.

Fig. 3.

Bei der Einführung des Tantales in den Elektrolyten ist Wert darauf zu legen, daß nicht Funken vom Elektrolyten zu den an ihn grenzenden, nicht formierten Teilen des Tantales überspringen, da in der Formierungskurve dadurch leicht ein Knick entsteht, der mit der Formierung an sich nichts zu tun hat. Derartige störende Funken entstehen leichter beim Eintauchen von oben her (ohne Abdichtung), sind dann jedoch viel schwächer und hören meistens nach kurzer Zeit von selbst wieder auf, während die Funken, die sich einmal zwischen Siegellackdichtung und Tantal gebildet haben, fast nie wieder aufhören und dann leicht eine Maximalspannung vortäuschen, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

Deshalb ist es durchaus erforderlich, die Vorgänge in der Zelle während der Formierung mit dem Auge dauernd zu überwachen.

Trotz des jedesmaligen Blankschmirgels war der Verbrauch an Tantal recht gering, da die durch die Formierung gebildete Oxydschicht sehr dünn und das Tantal so hart ist, daß der Schmirgel nur das Oxyd wegnimmt und das Tantal selbst kaum angreift. Im ganzen wurden mit Tantal über 250 Formierungen ausgeführt und dabei nur acht Stäbe aufgebraucht.

Wo nichts anderes ausdrücklich angegeben ist, war die konstante Formierungsstromdichte stets 2 Milliampere pro Quadratzentimeter Tantaloberfläche. Zu Beginn des Versuches wurde das Tantal, soweit keine Metallfällung zu befürchten war, mit dieser Stromdichte 2 Minuten lang kathodisch mit Wasserstoff polarisiert, um besser definierte Oberflächen zu haben und Spuren von Verunreinigungen zu beseitigen. Darauf wurde die Stromrichtung umgekehrt und bei konstant gehaltener Stromdichte, die Spannung an der Zelle anfangs alle 30 Sek. später in selteneren Intervallen abgelesen, bis die Maximalspannung eingetreten war, wozu im allgemeinen drei Stunden genügten.

Ehe nun die Ermittlung der spezifischen, das heißt auf gleiche Konzentration bezogenen Maximalspannung, ausgeführt werden kann, ist die Frage zu beantworten, welche Konzentration für die Maximalspannung maßgebend ist.

Die gesamte Molekularkonzentration („Gesamtkonzentration“)?

Die gesamte Äquivalentkonzentration?

Die Ionenkonzentration?

Die Ionenäquivalentkonzentration („Elektronenkonzentration“)?

Die Bezeichnung Elektronenkonzentration ist gewählt, weil hier in der Volumeneinheit gleichviel Ladungselektronen vorhanden sind.

Die Entscheidung zwischen Gesamtkonzentration und Ionenkonzentration läßt sich leicht mit Hilfe einwertiger Elektrolyte mit gleichen Anionen treffen, von denen der eine stark, der andere kaum dissoziiert ist. Die geeignetsten Anionen sind

in den Elektrolyten

Von jeder Gruppe lassen sich sowohl Lösungen gleicher Gesamtkonzentration, aber sehr verschiedener Ionenkonzentration, als auch Lösungen gleicher Ionenkonzentration, aber sehr verschiedener Gesamtkonzentration herstellen.

Da aber außer der Konzentration auch das Kation geändert wird, so ist zunächst zu untersuchen, ob nicht auch die benutzten Kationen H' , K' , Na' , NH_4' verschiedene Maximalspannungen ergeben. Hierzu eignen sich die Salze

etwa in 0,05 normaler Lösung. Da sie alle das gleiche Anion enthalten und auch nahezu gleichweit dissoziiert sind, unterscheiden sie sich nur durch das Kation. Umstehende Fig. 4 zeigt die Formierungskurven der vier Salze. Bis 440 Volt fallen die Kurven so nahe zusammen, daß nur die mittlere Kurve ausgezogen wurde. Knick 1 liegt bei 170 Volt, Knick 2

bei etwa 470 Volt für K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Der Gradient von b nimmt langsam ab, der von c sinkt schnell auf Null. Bei H^+ liegt Knick 2 bei 440 Volt. Hier liegen anscheinend sekundäre Störungen vor, die sich bei einigen anderen Elektrolyten wiederfinden und deren Ursache nicht klar ist. Sie sind dadurch

Fig. 4. Formierungen des Tantals bei 2 M.-A./qcm in 0,05 elektronen-normalen Lösungen der Elektrolyte.

gekennzeichnet, daß es nicht zur Ausbildung lauter Funken kommt und daß das Tantal an den Stellen, an denen die Funken einige Zeit übergegangen sind, weißliche Anfressungen zeigt. Beide Erscheinungen sind charakteristisch für das Nichterreichen der Maximalspannung. Die folgende Tab. I

zeigt, daß diese Erscheinung auch bei anderen freien Säuren wiederkehrt, so daß vielleicht ein Angriff der Säure auf das Tantal die Ursache ist.

Tabelle I.

Elektrolyt	Maximalspannung	Einschaltungs- dauer	Differenz
0,05 Ionennormale $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	422 Volt	300 Min.	} 23 Volt
0,05 „ $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	445 „	180 „	
0,05 „ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	437 „	300 „	} 43 „
0,05 „ $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	480 „	180 „	

Charakteristisch ist in beiden Fällen auch das langsame Erreichen der Maximalspannung bei den Säuren. Erst nach 300 Minuten ist bei ihnen die Spannung hinreichend konstant geworden, während bei den Salzen dazu 180 Minuten genügen. Bis nahezu 400 Volt verläuft die Formierung gleichschnell.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Maximalspannung liegt bei K , Na , NH_4 gleichhoch, bei H dagegen um etwa 7 Proz. niedriger.

Nunmehr wurden folgende Lösungen untersucht.

Tabelle II.

Nr.	Elektrolyt	Gesamt- normalität	Ionen- normalität
a {	1 NH_4OH	5,4	0,0111
	2 NaOH	5,4	1,5 *
	3 NaOH	0,0118	0,0111
b {	1 CH_3COOH	3,5	0,0079
	2 CH_3COONa	3,5	0,8 *
	3 CH_3COONa	0,0084	0,0079
c {	1 HCOOH	14,0	0,055
	2 HCOONa	—	—
	3 HCOONa	0,063	0,055

* Aus Leitfähigkeitsmessungen. Nur der Größenordnung nach richtig.

Die Gesamtkonzentration von 1 und 2 wurde durch Titrieren mit Normalnatriumkarbonatlösung und Lackmus, die

von 3 aus dem Dissoziationsgrad ermittelt. Die Ionenkonzentration von 1 wurde aus der Dissoziationskonstante

nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Die Ionenkonzentration von 2 und 3 wurden durch Leitfähigkeitsmessungen erhalten. Die von 2 sind infolgedessen nur der Größenordnung nach richtig. Die Lösungen 1 und 2 haben gleiche Gesamtkonzentration, aber sehr verschiedene Ionenkonzentration, die Lösungen 2 und 3 gleiche Ionenkonzentration, aber sehr verschiedene Gesamtkonzentration. Die Lösung 2 von $\text{HCOO}'\text{Na}'$ ist in der gegebenen Konzentration nicht herstellbar. Die Formierungskurven zeigt Fig. 5.

Für Lösungen gleicher Gesamtkonzentration ergeben sich die Maximalspannungen.

OH' 5,4 normal		CH ₃ COO' 3,5 normal	
NH ₄ OH'	540 Volt	CH ₃ COO'H'	620 Volt
NaOH'	37 „	CH ₃ COO'Na'	266 „

Lösungen gleicher Gesamtkonzentration, aber sehr verschiedener Ionenkonzentration geben sehr verschiedene Maximalspannungen.

Für Lösungen gleicher Ionenkonzentration ergibt sich

OH' 0,0111 Ionennormal	CH ₃ COO' 0,00793 Ionennormal	HCOO' 0,055 Ionennormal
NH ₄ OH' 540 Volt	CH ₃ COO'H' 620 Volt	HCOO'H' 500 Volt
NaOH' 590 „	CH ₃ COO'Na' 710 „	HCOO'Na' 480 „

Lösungen gleicher Ionenkonzentration, aber sehr verschiedener Gesamtkonzentration geben nahezu gleiche Maximalspannungen.

Bei OH' besteht ein Unterschied von 8,5 Proz., bei CH₃COO' ein größerer, teilweise durch das abnorme Verhalten des H' erklärter von 12,7 Proz. Bei HCOO', für das absichtlich eine sehr hohe Konzentration gewählt wurde, hat die

konzentrierte Lösung die höhere Maximalspannung, und der Unterschied beträgt 4 Proz.

Fig. 5. Formierungskurven des Tantals in den angegebenen Elektrolyten bei 2 M.-A./qcm.

Daß solche Unterschiede bei Lösungen vorkommen, deren Gesamtkonzentrationen im Verhältnis 1 : 500, 1 : 400 und 1 : 250 stehen, erscheint erklärlich.

Die Versuche ergeben also: Die Maximalspannung hängt

in einwertigen Elektrolyten von der Ionenkonzentration, nicht von der Gesamtkonzentration ab.

Hält man dieses Ergebnis mit der Tatsache zusammen, daß die Maximalspannung sich mit der Ionenkonzentration stark ändert, so zeigt sich, daß sich darauf vielleicht eine Methode zur Bestimmung unbekannter Ionenkonzentrationen und damit auch unbekannter Dissoziationsgrade und Ionenbeweglichkeiten aufbauen läßt. Ist z. B. die Konzentration der NO_3^- -Ionen in geschmolzenem $\text{K}\cdot\text{NO}_3$ oder in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel gesucht, so wäre zunächst die Beziehung zwischen Maximalspannung und Konzentration der NO_3^- -Ionen in wässriger Lösung zu bestimmen (vgl. p. 689) und sodann die Maximalspannung in der unbekannten Lösung zu messen. Aus diesen beiden Bestimmungen würde sich die Ionenkonzentration der unbekannten Lösung ergeben, *wenn die Maximalspannung vom Lösungsmittel unabhängig ist.*

Bezüglich der Frage, ob bei mehrwertigen Ionen die Maximalspannung von der Ionenkonzentration oder der Ionenäquivalentkonzentration („Elektronenkonzentration“) abhängt, sei hier vorweggenommen, daß ihre Beantwortung in dieser Arbeit nicht gelungen ist, da sich für beide Alternativen Belege finden. Lediglich aus praktischen Gründen wurden die spezifischen Maximalspannungen auf gleiche Elektronenkonzentration, und zwar 0,05 n., bezogen. Zur Herstellung dieser Elektronenkonzentration wurde ihre Leitfähigkeit aus den Beweglichkeiten der Ionen bei unendlicher Verdünnung und 18°C . berechnet und durch Messung in der Brücke eingestellt. Da bei den Untersuchungen über den Einfluß des Anions als Kation fast ausschließlich K^+ oder Na^+ benutzt wurde, also stets stark dissoziierte und damit auch in bezug auf die Gesamtkonzentration ziemlich verdünnte Lösungen vorlagen, und da, wie sich zeigen wird, ein Fehler von 10 Proz. in der Konzentration einen Fehler von 2,4 Proz. in der Maximalspannung bedingt, erscheint dieses Verfahren zulässig. In der folgenden Tab. III sind die benutzten Beweglichkeiten der Ionen zusammengestellt. Sie sind teils dem Lehrbuch der praktischen Physik von Kohlrausch, teils der bekannten Bredigschen Arbeit¹⁾, teils dem

1) G. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**. p. 161. 1894.

Tabelle III.
Ionenbeweglichkeiten bei 18° C. Geordnet nach dem natürlichen System der Elemente.

Kationen		Anionen			
H	315 K.	OH	174 K.	$\frac{1}{2}$ SiF ₆	$\frac{1}{2}$ Cr(C ₂ O ₄) ₃
Na	43,5 "	CuCy ₃	(70)	$\frac{1}{2}$ TiF ₆	$\frac{1}{2}$ CrCy ₆
K	64,6 "	AgCy ₃	43 B.	$\frac{1}{2}$ SnO ₃	$\frac{1}{2}$ MoO ₄
NH ₄	64 "	AuCl ₄	(60)	NO ₃	$\frac{1}{2}$ WO ₄
Ag	54,3 "	AuCy ₄	(70)	NO ₃	F
$\frac{1}{2}$ Cu	46 "	$\frac{1}{2}$ ZnCy ₄	63 A.	N ₃	Cl
$\frac{1}{2}$ Mg	45 "	$\frac{1}{2}$ CdCy ₄	56 "	CN	ClO ₃
$\frac{1}{2}$ Ca	51 "	$\frac{1}{2}$ HgCy ₄	70 "	CNS	MnO ₄
$\frac{1}{2}$ Sr	51 "	BO ₃	39 B.	PO ₃	Br
$\frac{1}{2}$ Al	39 B.	AlO ₃	(65)	$\frac{1}{2}$ HPO ₄	BrO ₃
$\frac{1}{2}$ Pb	61 K.	HCO ₃	(60)	H ₂ PO ₄	J
$\frac{1}{2}$ Cr	56 B.	$\frac{1}{2}$ CO ₃	60 B.	AsO ₃	JO ₃
$\frac{1}{2}$ UO ₃	(40)	HCrO ₄	40 "	$\frac{1}{2}$ HAsO ₄	$\frac{1}{2}$ FeCy ₆
$\frac{1}{2}$ Mn	(50)	$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄	63 K.	H ₂ AsO ₄	$\frac{1}{4}$ FeCy ₆
$\frac{1}{2}$ Fe	(50)	$\frac{1}{2}$ Weinsäure	53 B.	$\frac{1}{2}$ H ₂ Sb ₂ O ₃	$\frac{1}{2}$ FeCy ₂ NO
$\frac{1}{2}$ Fe	(50)	$\frac{1}{2}$ Zitronensäure	82 "	$\frac{1}{2}$ SbS ₄	$\frac{1}{2}$ Fe(C ₂ O ₄) ₃
$\frac{1}{2}$ Co	46 K. u. H.	HCOO	47 K.	$\frac{1}{2}$ BiJ ₆	$\frac{1}{2}$ CoCy ₆
$\frac{1}{2}$ Ni	46 "	CH ₃ COO	35 "	SH	$\frac{1}{2}$ NiCy ₄
$\frac{1}{2}$ Pd	(50)	C ₂ H ₃ COO	31 "	$\frac{1}{2}$ SO ₃	$\frac{1}{2}$ PtCy ₄
$\frac{1}{2}$ Rh	(50)	C ₃ H ₇ COO	28 B.	HSO ₃	$\frac{1}{2}$ PtCl ₆
$\frac{1}{2}$ Ir	(50)	C ₄ H ₉ COO	26 "	$\frac{1}{2}$ S ₂ O ₃	$\frac{1}{2}$ RhCl ₅
		C ₆ H ₁₃ COO	(22)	$\frac{1}{2}$ SO ₄	$\frac{1}{2}$ PdCl ₄
		CCl ₃ COO	30 B.	$\frac{1}{2}$ CrO ₄	$\frac{1}{2}$ IrCl ₆
		Zimtsäure	25 "	$\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₇	

K.: Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.

B.: Brädig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, p. 191, 1894.

K. u. H.: Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen d. Elektrolyte.

A.: Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie.

Abegg'schen Handbuch der anorganischen Chemie entnommen, teils endlich, wo gar keine Messungen vorlagen, nach den Beweglichkeiten ähnlicher Ionen geschätzt. Letztere Werte sind eingeklammert.

Durch diese Beweglichkeiten sind die benutzten Ionenkonzentrationen definiert.

Die erste, bei der Untersuchung der spezifischen Maximalspannung zu beantwortende Frage ist: Von welchen Eigenschaften

Fig. 6. Formierung von Tantal in den angegebenen Eisen- und Chrom-haltigen Elektrolyten in 0,05 elektronennormaler Lösung bei 2 M.-A./qcm.

der Anionen ist die Maximalspannung abhängig? Früher habe ich gezeigt¹⁾, daß die Maximalspannung der Anionen CrO_4''' und $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ abnorm gering ist. Es liegt nahe, zu untersuchen, ob dieses eine zufällige Eigenschaft der beiden Anionen ist, oder ob etwa alle Anionen, die Cr oder Fe enthalten, eine solche Erniedrigung der Maximalspannung zeigen. Tab. IV und die Kurven Fig. 6 geben die Resultate dieser Untersuchung. Zum Vergleich sind der Tabelle die Maximalspannungen der ähnlichen nicht metallhaltigen Anionen hinzugefügt.

Aus der Tabelle folgt: Jedes der drei Metalle Pt, Fe, Cr bewirkt für das Anion, in dem es enthalten ist, eine annähernd gleiche, gegenüber der Maximalspannung der ähnlichen nicht metallhaltigen Anionen stark erniedrigte Maximalspannung,

1) G. Schulze, Ann. d. Phys. 23. p. 233. 1907.

Da nun diese drei Metalle keine Ausnahmestellung einnehmen, dürfte es erlaubt sein, diesen Schluß zu verallgemeinern und zu sagen:

Die einem nichtmetallischen Anion zukommende Maximalspannung wird durch den Eintritt eines Metalles in das Anion bis zu einem für jedes Metall charakteristischen Betrage erniedrigt, der in der spezifischen Maximalspannung des metallhaltigen Anions seinen Ausdruck findet. Die Größe der Erniedrigung und damit die Maximalspannung wird sekundär durch die Konstitution des Anions modifiziert.

Die Tab. IV gibt auch einen Anhaltspunkt für die Frage, ob Elektronenkonzentration oder Ionenkonzentration maßgebend ist. In den vier eisenhaltigen Elektrolyten gleicher Elektronenkonzentration nimmt die *Ionenkonzentration* von dem zweiwertigen über die dreiwertigen zum vierwertigen Anion im Verhältnis 1:1,5:2 ab und dementsprechend wächst die Maximalspannung. Deshalb wurden die vier Salze auch bei gleicher (0,05 n.) *Ionenkonzentration* untersucht und außer dem Tantal noch Aluminium benutzt. Die Versuche wurden zur Verkürzung der Beobachtungsdauer bei dem Dreifachen der sonst benutzten Stromdichte ausgeführt (6 M.-A./qcm bei Ta, 12 M.-A./qcm bei Al) und sind in Tab. V zusammengestellt.

Die Tabelle zeigt:

1. Die Maximalspannungen bei Knick 2 liegen bei beiden Metallen (bei Al mit Ausnahme von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$) viel näher zusammen als bei gleicher Elektronenkonzentration, so daß *hiernach* die Ionenkonzentration und nicht die Elektronenkonzentration für die Maximalspannung maßgebend zu sein scheint.

2. Knick 2 liegt bei Al und Ta fast gleich hoch, und zwar ist im Mittel

$$\frac{\text{Maximalspannung Al}}{\text{Maximalspannung Ta}} = 1,08,$$

wenn $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$ beiseite gelassen wird.

Zur weiteren Prüfung der Frage nach der maßgebenden Konzentration lassen sich die Anionen schwacher, mehrbasischer Säuren heranziehen.

Tabelle IV.

Tantal in 0,05 elektronennormalen Lösungen. Stromdichte 2 $\frac{\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$.

Metall	Kation	Anion	Grad		Maximalspannung	
			α	ϵ	bei Knick 2	nach 90 Min.
Cr	K ⁺	Cr ₂ O ₇ ''	37 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	0,17 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	131 Volt	145 Volt
		CrO ₄ ''	28 "	0,10 "	141 "	148 "
		Cr(C ₂ O ₄) ₃ '''	23 "	0,05 "	134 "	138 "
		CrCy ₆ '''	40 "	0,05 "	126 "	130 "
Fe	Mittel	—	32 "	0,09 "	133 "	140 "
		FeCy ₆ NO''	20 "	0,07 "	76 "	82 "
		Fe(C ₂ O ₄) ₃ '''	23 "	0,00 "	85 "	85 "
		FeCy ₆ '''	14 "	0,01 "	82 "	83 "
		FeCy ₆ '''	17 "	0,01 "	91 "	92 "
		—	19 "	0,02 "	84 "	86 "
Pt	Mittel	—	32 "	0,00 "	20 "	27 "
		PtCl ₆ ''	1 "	0,05 "	85 "	38 "
		—	—	0,08 "	28 "	33 "
		Cy'	20 "	—	—	465 ¹⁾
	K ⁺	C ₂ O ₄ ''	65 "	—	—	480 ¹⁾
		Cl'	65 "	—	—	290 ²⁾
		—	—	—	—	—

1) Nach 180 Minuten.

2) Keine richtige Maximalspannung. Vgl. p. 685.

Tabelle V.

0,05 ionennormale Lösungen. Stromdichte bei Ta 6 $\frac{\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$; bei Al 12 $\frac{\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$.

Benutztes Ventilmetall	Kation	Anion	Grad a	Grad c	Maximalspannung bei Knick 2 nach 30 Min.
Ta	Na'	FeCy ₆ NO"	150 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	asymptotisch	52 Volt
	K'	Fe(C ₂ O ₄) ₃ "	92 "	Null	53 "
	"	FeCy ₆ "	120 "	"	53 "
	"	FeCy ₆ "	130 "	"	54 "
Al	Na'	FeCy ₆ NO"	90 "	"	55 "
	K'	Fe(C ₂ O ₄) ₃ "	104 "	"	65 "
	"	FeCy ₆ "	88 "	"	54 "
	"	FeCy ₆ "	40 "	"	55 "

Tabelle VI.

Kation	Anion	Grad a	Grad b	Grad c	Knick 1	Maximalspannung bei Knick 2 nach 180 Min.
Na'	HSO ₃ '	54 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	6,0 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	—	230 Volt	445 Volt
	SO ₃ "	15 "	4,7 "	—	229 "	445 "
Na'	HCO ₃ '	52 "	7,3 "	—	210 "	468 "
	CO ₃ "	95 "	3,0 "	0,08	267 "	473 "

Untersucht wurden

Hier unterscheidet sich das einwertige Anion vom zweiwertigen durch ein Wasserstoffatom.

In der vorstehenden Tab. VI sind die Maximalspannungen bei gleicher *Elektronen*konzentration zusammengestellt. Nach dieser Tabelle scheint die Elektronenkonzentration maßgebend zu sein, da die Maximalspannungen bei gleicher Elektronenkonzentration aber verschiedener Ionenkonzentration (1 : 2) gleich oder fast gleich sind.

Wir kehren zu dem Einfluß der Metalle auf die spezifische Maximalspannung zurück. Zur systematischen Untersuchung dieses Einflusses ist es erforderlich, möglichst viele Metalle in das Anion zu überführen. Das geeignetste Mittel dazu ist die Herstellung komplexer Doppelcyanide. Sie sind zum größten Teile so komplex, daß sie in 0,05 n. Lösung noch nicht nennenswert in ihre Komponenten zerfallen sind.

Die folgende Tab. VII gibt Aufschluß über die Formierung und Maximalspannung sämtlicher benutzten, metallhaltigen Anionen. Im einzelnen ist folgendes zu ihr zu bemerken: Die Metalle sind nach dem natürlichen System der Elemente geordnet. Bei $\text{K'AgCy}_2'$ scheint die Formierung im Dunkeln schneller vor sich zu gehen als im Tageslicht. Der Tantalstab überzieht sich im Dunkeln mit einer weißlichen Schicht, die sich im Lichte schwarz färbt. Die bei der Maximalspannung auftretenden Funken sind leuchtend smaragdgrün und erniedrigen die Spannung sehr stark. Die zwischen Knick 1 und Knick 2 auftretenden Funken sind gelblich weiß und bewirken nur geringe Schwankungen. Ähnlich verhält sich $\text{K''ZnCy}_4''$. Die Funken der Maximalspannung sind bei ihm rötlichviolett. Hier sind also die beiden Arten von Funkenentladungen, von denen, nach der auf p. 661 geäußerten Vermutung, die erste Knick 1, die zweite die Maximalspannung hervorruft, schon äußerlich sehr verschieden, und die zweite zeigt das dem Metall des Anions zukommende Spektrum, eine Erscheinung, die sich in zahlreichen anderen Fällen wiederfindet.

Tabelle VII.

Formierungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen bei 2 M.-A.
gen

Kation	Anion	Metall	Grad a		Grad b		Grad c		Knick 1	Maximalspannung bei Knick 2 nach 180 Min.		Bemerkungen
			Volt min		Volt min		Volt min			Volt	Volt	
Na	OH'	H	26		4,2		Kr.		182	—	448	Starke Schwankungen
K	CuCy ₂ '	Cu	65		33		"		212	—	355	"
"	AgCy ₃	Ag	81		20		"		193	—	422	"
"	AuCl ₄	Au	20		—		—		—	24	27	"
"	1/2 ZnCy ₄ "	Zn	48		15		—		270	425	425	"
"	1/2 CdCy ₄ "	Cd ?	65		38		—		220	478	478	"
"	1/2 HgCy ₄	Hg	58		4		0		208	458	458	"
"	AlO ₃	Al	50		21		0		280	660	660	"
Na	1/3 SnO ₃ "	Sn	44		18		0		170	190	190	"
K	H ₂ Sb ₂ O ₅ '	Sb	3		10		0		250	—	435	Nach 300 Min. ger. Schw.
"	1/2 BiJ ₆ "	Bi	40		—		—		—	—	450	"
"	Cr	Cr	32		—		0,09		—	193	140	"
Na	1/2 MoO ₄ "	Mo	10		8		0		160	457	457	"
"	1/2 WO ₄ "	W	22		10		0		188	363	363	"
K	1/2 MnO ₄ '	Mn	10		—		—		—	46	75	"
"	Fe	Fe	19		—		0,02		—	84	86	"
"	1/3 CoCy ₆ "	Co	20		4		0		199	243	243	"
Na	1/3 NiCy ₄ "	Ni	52		—		—		—	181	200	"
"	1/3 RhCl ₆ "	Rh	26		—		—		—	28	27	"
"	1/3 PdCl ₄ "	Pd	32		—		—		—	19,5	50	"
"	1/3 IrCl ₆ "	Ir	26		—		—		—	32	37	"
"	1/3 PtCl ₆ "	Pt	32		—		—		—	20	27	"
K	1/3 PtCy ₄ "	Pt	1		—		—		—	35	38	"

In Na_3SnO_3 gehen die Funken, nachdem sie einmal eingesetzt haben, lange von derselben Stelle aus, von der aus nicht die feinen Gasstrahlen der Fig. 3, sondern einzelne, dickere Gasblasen in regelmäßiger Folge in die Höhe steigen. Ähnliches beobachtet man bei Cr- und Fe-haltigen Anionen. Der Wert für K_2BiJ_6 ist unsicher, da er aus einer konzentrierten Lösung extrapoliert werden mußte. In 0,05 n. Lösung ist das Salz in die Komponenten zerfallen. Bei den Platinmetallen waren die Funken wegen der sehr niedrigen Maximalspannung nicht direkt sichtbar, verrieten sich jedoch durch die Zuckungen des Spannungsmessers. Im allgemeinen ist die Helligkeit der Funken durchaus nicht der Spannung proportional. So zeigen sich in konzentrierter NaOH -Lösung bei der Maximalspannung von 34 Volt helle Funken, während in 0,05 n. NaOH -Lösung die Funken bei 200 Volt kaum zu sehen sind (sie beginnen bei 182 Volt).

Besonders bei den niedrigen Maximalspannungen wirkt bei Wiederholung der Versuche die Konstanz der Maximalspannung überraschend. Man beobachtet zunächst einen ganz ruhigen Anstieg der Spannung proportional der Einschaltungs-dauer. Plötzlich setzen ohne irgendwelche vorherige Anzeichen Funken ein und mit dem Spannungsanstieg ist es vorbei. Man gewinnt den Eindruck, daß diese Funken eine der Erscheinung fremde Störung bilden, die ebensogut bei der halben, wie bei der doppelten Spannung eintreten könnte. Wiederholt man aber die Versuche, so stellt sich heraus, daß die Funken bis auf wenige Volt genau stets bei derselben Spannung auftreten. Bei den hohen Maximalspannungen, bei denen das Steigen der Spannung allmählich aufhört, wobei die Funken langsam stärker werden, hat man beim Eintreten der Maximalspannung viel eher den Eindruck einer in der Natur des Vorganges begründeten Erscheinung, von der man Konstanz erwarten darf.

Die Tab. VII zeigt, daß die spezifische Maximalspannung bezogen auf 0,05 n. Lösungen von 27 Volt bei Pt bis auf 660 Volt bei Al ansteigt. Werden die Metalle nach steigen-der Maximalspannung geordnet, wobei für die Platinmetalle die chlorhaltigen Anionen zugrunde gelegt wurden, so ergeben sich die folgenden zwei Reihen, je nachdem die Maximalspannung bei Knick 2 oder nach 180 Min. gewählt wird.

Reihe 1.		Reihe 2.		
Maximalspannung bei Knick 2.		Maximalspannung nach 180 Min.		
		Metall	Knick 1	180 Min.
Pd	19,5 Volt	Pt	—	27 Volt
Pt	20 „	Rh		
Rh	23 „	Au		
Au	24 „	Ir	—	37 „
Ir	32 „	Pd	—	50 „
Mn	46 „	Mn	—	75 „
Fe	84 „	Fe	—	86 „
Cr	133 „	Cr	—	140 „
Ni	181 „	Sn	170 Volt	190 „
Sn	190 „	Ni	—	200 „
Co	243 „	Co	199 „	243 „
Cu	(355) „	Cu	212 „	355 „
W	363 „	W	188 „	363 „
Ag	422 „	Ag	193 „	422 „
Zn	425 „	Zn	270 „	425 „
Sb	(435) „	Sb	—	435 „
H	448 „	H	182 „	448 „
Bi	(450) „	Bi	—	450 „ ?
Hg	453 „	Hg	208 „	453 „
Cd	478 „	Cd	220 „	478 „
Al	660 „	Al	280 „	660 „

Die Reihenfolge der Metalle ist bis auf die ersten Glieder in den beiden Reihen identisch.

Insofern als die Elemente vom geringsten elektrochemischen Lösungsdruck wie die Platinmetalle und Gold, am einen, die vom größten wie Zn, Cd, Al am anderen Ende stehen, bietet die Reihe eine gewisse Analogie zur elektrochemischen Spannungsreihe. Andererseits finden sich jedoch starke Abweichungen. Fe, Mn, Cr stehen viel zu weit unten, Hg und besonders Ag viel zu weit oben.

Für diese Erscheinungen kommen folgende Ursachen in Betracht:

1. Die Reihe hat einen provisorischen Charakter, da die Stellung der meisten Metalle nur auf der Maximalspannung eines einzigen Anions beruht.

2. Die Stellung der Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe ist vielleicht nur *eine* Ursache der Höhe der

Tabelle VIII.

Formierungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen bei 2 M.-A./qcm.

Kation	Anion	Maßgebendes Atom	Grad a		Grad b		Grad c		Knick 1	Maximalspannung	
			Volt min	26	Volt min	5,6	Volt min	0		Knick 2	180 Min.
Na ⁺	OH ⁻	H							182 Volt	—	446 Volt
Na ⁺	HCOO ⁻	}		84		4,5		0,07	232 "	483 "	488 "
"	CH ₃ COO ⁻			60		5,3		0	233 "	485 "	485 "
"	C ₂ H ₃ COO ⁻			60		3,8		0	245 "	495 "	495 "
"	C ₃ H ₇ COO ⁻			70		4,0		0,03	246 "	505 "	508 "
"	C ₄ H ₉ COO ⁻			90		5,0		0,08	247 "	510 "	520 "
		Mittel		73		4,5		0,04	241 "	496 "	499 "
Na ⁺	C ₆ H ₁₃ COO ⁻	}		130		12,0		0,05	252 "	554 "	560 "
"	C ₆ H ₅ CHCHCOO ⁻			94		13,0		0	220 "	545 "	545 "
K·Na ⁺	¹ / ₂ Weinsäure ^{''}			20		3,0		0	243 "	472 "	472 "
Na ⁺	¹ / ₂ Zitronensäure ^{'''}			30		2,8		0,06	240 "	473 "	478 "
K ⁺	¹ / ₂ CO ₃ ^{''}			80		3,5		0,02	267 "	475 "	480 "
"	¹ / ₂ C ₂ O ₄ ^{''}			62		10,0		0	235 "	—	480 "
		Mittel		50		5		—	246 "	473 "	478 "

Maximalspannung. Eine zweite wäre in dem verschiedenen Verhalten der Funken bei den verschiedenen Metallen zu suchen, dergestalt, daß Funken mit verschiedener Löschgeschwindigkeit und verschiedenem Widerstande auch verschieden früh die Maximalspannung herbeiführen.

Eine Schwierigkeit besteht noch bezüglich der Metalle Cd und Al. Die spezifische Maximalspannung von Cy' ist 465 Volt, die von $CdCy_4''$ 478 Volt. Hier kann also von einer Erniedrigung der Maximalspannung durch Einführung des Cd in das Anion nicht mehr die Rede sein und es ist fraglich, ob 478 Volt als die für Cd charakteristische Maximalspannung angesehen werden darf. Ähnlich läßt sich bei AlO_3' , dem Anion, das die höchste Maximalspannung besitzt, nicht entscheiden, ob diese Maximalspannung von 660 Volt die des Aluminiums oder des Sauerstoffs ist, da Sauerstoff als einzelnes und einziges Anion nicht vorkommt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Nichtmetalle auf die Maximalspannung habe ich mich in der Hauptsache auf anorganische Anionen beschränkt.

Die vorstehende Tab. VIII gibt zunächst eine Übersicht über das Verhalten einander ähnlicher Anionen. Sie zeigt: in der Ameisensäurereihe steigt sowohl Knick 1, als auch die Maximalspannung mit der Größe des Anions. Auch das ziemlich große Anion der Zimtsäure hat eine hohe Maximalspannung. Weiter haben die aus gleichen Atomen bestehenden Anionen nahezu gleiche Maximalspannung und auch typisch gleichen Verlauf der Formierung. So die Anionen der vier zusammengestellten organischen Säuren, die S-haltigen und N-haltigen Anionen unter sich. Die Gradienten α liegen ziemlich durcheinander, nur in der Ameisensäurereihe sind sie durchweg hoch. P neigt zu sehr langsamer Formierung. Ferner treten bei ihm und As Unregelmäßigkeiten auf, deren Ursache noch nicht klargestellt werden konnte. In $K \cdot H_2PO_4'$ werden die Funken bei 450 Volt laut, als ob die Maximalspannung erreicht wäre. Es entsteht auch ein Knick in der Formierungskurve, aber die Spannung steigt noch beträchtlich weiter und wird erst bei 550 Volt konstant. Es ist, als ob die bei 450 Volt eintretende neue Funkenart hier nicht wie sonst immer imstande wäre, das weitere Wachsen der Spannung zu unterdrücken.

Fig. 7 zeigt die vollständige Formierungskurve für $\text{K}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4'$. Sie weist im ganzen vier Knicke auf, deren Bedeutung ich

Fig. 7. Formierung von Tantal in 0,05 elektronennormaler Lösung von $\text{K}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4'$ bei 2 M.-A./qcm.

dahingestellt lasse. Eigentümlich ist, daß weder $\text{H}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4'$ noch $\text{K}_2\cdot\text{HPO}_4''$ ein ähnliches Verhalten zeigen.

Die Halogene Cl, Br, J sind in eine besondere Tab. IX gebracht, weil bei ihnen Störungen auftreten. In $\text{K}\cdot\text{Cl}'$ ver-

Tabelle IX.

Formierungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen

bei 2 M.-A.
qcm

Kation	Anion	Maß- gebendes Atom	Grad <i>a</i>	Grad <i>b</i>	Grad <i>c</i>	Knick 1	Maximalspannung	
							Knick 2	180 Min.
			Volt min	Volt min		Volt	Volt	Volt
K ⁺	Cl ⁻	Cl	55	8,6	—	165	287	287
K ⁺	ClO ₃ ⁻		44	12,0	—	169	325	325
Na ⁺	CCl ₃ COO ⁻		62	11,0	—	166	485	485
K ⁺	Br ⁻	Br	6	—	—	—	60	60*
Na ⁺	BrO ₃ ⁻		56	16	—	181	480	480
K ⁺	J ⁻	J	43	5,7	—	164	488	488
K ⁺	JO ₃ ⁻		40	11,0	—	175	428	430

* Starke Schwankungen.

Tabelle X.

Zusammenstellung der Maximalspannungen der Nichtmetalle.

Element	Grad <i>a</i>	Grad <i>b</i>	Knick 1	Maximalspannung	
				Knick 2	180 Min.
Ti	45 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	10 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	167 Volt	442 Volt	442 Volt
S	45 „	5,8 „	220 „	—	451 „
P	5 „	— „	160 „	—	460 „ ?
As	38 „	6,3 „	233 „	465 „	471 „ ?
N	39 „	5,4 „	178 „	470 „	472 „
C	50 „	5 „	246 „	473 „	478 „
Cl	— „	— „	165 „	—	485 „
Br	56 „	16 „	181 „	480 „	480 „
J	43 „	5,7 „	164 „	488 „	488 „
B	122 „	6,8 „	270 „	474 „	487 „
Si	45 „	10 „	174 „	490 „	495 „
F	50 „	15 „	179 „	505 „	531 „

läuft die Formierung ganz normal, bis bei 287 Volt der Tantalstab durch die Funken angefressen wird, so daß nach einiger Zeit tiefe Löcher entstehen, die von einer weißen, aufliegenden sehr harten Kruste bedeckt sind, und kein weiterer Anstieg der Spannung stattfindet. In K^+ClO_3^- tritt die Erscheinung erst bei 325 Volt ein und in $\text{CCl}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ bleibt sie ganz aus. Deshalb dürfte 485 Volt als die richtige Maximalspannung des Cl anzusehen sein. Die Untersuchung der Maximalspannung bei höheren Konzentrationen wird diese Auffassung stützen.

In K^+Br^- kommt gar keine rechte Formierung zustande. Kurz nach dem Einschalten beginnt eine schwere ölige Flüssigkeit vom Tantalstabe zu Boden zu sinken, während sich auf dem Tantalstab weiße Fetzen bilden und ebenfalls zu Boden fallen. In BrO_3^- verläuft die Formierung normal.

In K^+JO_3^- zeigen sich bei 430 Volt Anfressungen, ähnlich denen in H^+NO_3^- und die Funken bleiben lautlos, so daß hier die volle Maximalspannung nicht erreicht zu sein scheint. In K^+J^- verläuft die Formierung normal.

In Tab. X sind die den verschiedenen nichtmetallischen Elementen eigentümlichen Maximalspannungen nach steigenden Werten zusammengestellt. Auch diese Reihe hat einen provisorischen Charakter. Die Werte für As und P sind besonders unsicher. Das Wesentliche an der Reihe ist, daß die Maximalspannung bei den Nichtmetallen nur wenig schwankt. Zwischen 442 Volt und 505 Volt liegen alle Maximalspannungen bei Knick 2 eingeschlossen.

Beide Reihen, die der Metalle und die der Nichtmetalle haben nur dann allgemeineres Interesse, wenn sie auch bei anderen Konzentrationen als 0,05 n. bestehen bleiben, mit anderen Worten, wenn sich die Maximalspannung mit der Konzentration in allen Elektrolyten in ungefähr gleichem Verhältnisse ändert. Um dieses festzustellen, wurden zunächst eine Anzahl Versuche in Lösungen angestellt, die nach Leitfähigkeitsmessungen die zehnfache Elektronenkonzentration (0,5 n.) hatten, wobei jedoch nicht zu vergessen ist, daß die Ermittlung einer solchen Konzentration durch Leitfähigkeitsmessungen schon nicht mehr einwandfrei ist. Die gewonnenen Werte sind in der folgenden Tab. XI zusammengestellt und

Tabelle XI.

Formierungen von Tantal in 0,5 elektronennormalen Lösungen der nachstehenden Elektrolyte bei 2 M.-A./qcm.

Kation	Anion	Grad α	Grad β	Knick 1	Verhältnis 0,5 n./0,05 n. für Knick 1	Maximalspannung bei Knick 2	nach 60 Min.	Verhältnis 0,5 n./0,05 n. für Maximal- spannung nach 60 Min.
		Volt min	Volt min	— Volt	—	35 Volt	38 Volt	
K ⁺	$\frac{1}{2}$ FeCy ^{'''}	18	—	—	—	94 "	94 "	0,458
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ SnO ₂	33	—	—	—	94 "	94 "	0,495
K ⁺	$\frac{1}{2}$ NiCy ^{'''}	37	—	—	—	89 "	97 "	0,485
"	$\frac{1}{2}$ CoCy ^{'''}	30	—	—	—	95 "	102 "	0,420
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ WO ₄	17	—	100 "	0,582	184 "	186 "	0,513
"	OH [']	35	13 "	120 "	0,659	195 "	195 "	0,436
"	$\frac{1}{2}$ SO ₄	24	—	142 "	0,642	203 "	205 "	0,458
K ⁺	$\frac{1}{2}$ HAsO ₄	10	12 "	116 "	0,537	—	210 "	0,410
"	CNS [']	53	8 "	107 "	0,648	221 "	222 "	0,463
"	$\frac{1}{2}$ CO ₃	24	6 "	120 "	0,448	225 "	225 "	0,469
"	NO ₃	25	8 "	135 "	0,818	220 "	228 "	0,480
"	$\frac{1}{2}$ HgCy ^{'''}	20	9 "	120 "	0,577	238 "	238 "	0,526
"	F [']	52	7 "	125 "	0,698	—	250 "	0,472
"	CH ₃ COO [']	12	5 "	125 "	0,537	—	265 "	0,547
"	HCOO [']	42	6 "	125 "	0,538	250 "	267 "	0,547
"	C ₂ H ₅ COO [']	40	7 "	125 "	0,507	283 "	305 "	0,587
"	AlO ₂	11	15 "	130 "	0,463	—	328 "	0,497
	Mittel	28	8,7 "	122 "	0,585	—	—	0,490
K ⁺	$\frac{1}{2}$ PtCl ₆	20	—	—	—	16 "	18 "	0,670
"	$\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₇	29	—	—	—	80 "	87 "	0,600
"	Cl [']	32	7 "	130 "	—	198 "	213 "	0,742
"	HPO ₄	28	24 "	—	—	—	290 "	0,628

auf die in 0,05 elektronennormalen Lösungen erhaltenen Werte bezogen.

Die Tabelle zeigt, daß das Verhältnis der Maximalspannung in 0,5 n. Lösungen zu der in 0,05 n. Lösungen, wenn man die an das Ende der Tabelle gestellten Werte beiseite läßt, im Mittel etwa 0,49 beträgt. Die Schwankungen um dieses Mittel betragen im Mittel 6,6 Proz. Ein Gang in diesen Abweichungen, der etwa mit dem absoluten Betrage der spezifischen Maximalspannung zusammenhinge, ist nicht zu erkennen. Daß Schwankungen vorliegen, erscheint durchaus erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Leitfähigkeitsmessung nicht mehr ganz zulässig ist und daß die Verschiedenheit der Funken in den verschiedenen Elektrolyten verschieden früh das Wachsen der Spannung unterdrückt, ein Einfluß, der schon bei der Metallreihe erwähnt wurde. Ferner sinkt die Maximalspannung in den Lösungen, in denen sie sehr gering ist wie bei PtCy_4 , nicht so weit wie sie sollte, vermutlich weil eine untere Grenze für den Funkenübergang besteht. Endlich ist die starke Abweichung bei Cl' ein Beweis dafür, daß in 0,05 n. Lösung die Maximalspannung höher liegen muß als 287 Volt. Setzt man sie zu dem in $\text{CCl}_3\text{COO}'$ gefundenen Werte von 485 Volt an, so ergibt sich das Verhältnis 0,5 n./0,05 n. zu 0,44, ein Wert, der zu den anderen Werten der Tab. XI gut paßt.

Für drei der untersuchten Elektrolyte, nämlich $\text{Na}\cdot\text{OH}'$, $\text{Na}\cdot\text{NO}_3'$, $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{K}$ wurden die Formierungskurven bei einer ganzen Reihe verschiedener Konzentrationen aufgenommen. Von diesen Elektrolyten hat $\text{Na}\cdot\text{OH}$ ein sehr niedriges Verhältnis (0,436), $\text{Na}\cdot\text{NO}_3'$ ein mittleres (0,480) und $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{K}$ ein sehr hohes (0,547), so daß sie die wichtigsten Fälle repräsentieren. Die Formierungskurven finden sich in den Figg. 8—10.

$\text{Na}\cdot\text{OH}'$ zeigt die Eigentümlichkeit, daß die Maximalspannung bis zu abnorm niedrigen Werten sinkt, wobei stets helles Funkenspiel zu beobachten ist, und daß bei mittleren Konzentrationen die Formierung nur sehr zögernd einsetzt und dann stark beschleunigt zunimmt.

$\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{K}$ ist ein gutes Beispiel für Störungen durch verschiedenartige Funken. In den ganz konzentrierten Lösungen sind nur dicke, fast geräuschlose Funken vorhanden. In

0,933 n. Lösungen treten daneben, besonders bei etwas ver-
ringerten Stromdichten, sehr helle, kleinere, laut knirschende

Fig. 8. Formierungskurven des Tantals in Lösungen von NaOH' der angegebenen Elektronenkonzentration bei 2 M.-A./qcm.

Funken auf, wobei die Maximalspannung um 30 Volt in die Höhe schnellte, so daß sich hier geradezu zwei Maximalspannungen beobachten lassen. In 0,728 n. Lösungen über-

wiegen die lauten Funken, in höheren Verdünnungen verschwinden sie wieder.

Für $\text{Na}\cdot\text{OH}'$ und $\text{Na}\cdot\text{NO}_3'$ sind die Kurven, welche die Beziehung zwischen Maximalspannung und Elektronenkonzen-

Fig. 9. Formierungskurven des Tantals in Lösungen von $\text{Na}\cdot\text{NO}_3'$ der angegebenen Elektronenkonzentration bei 2 M.-A./qcm.

tration (*Leitfähigkeitsmessung!*) darstellen, in die Figg. 8 und 9 eingetragen. Daß die Kurven unten zurücklaufen, liegt daran, daß bei hoher Konzentration die Leitfähigkeit und damit die darauf bezogene Elektronenkonzentration wieder abnimmt. Ob die wahre Elektronenkonzentration auch abnimmt, ist eine

andere, noch nicht gelöste Frage. Macht man die Voraussetzung, daß die Höhe der Maximalspannung unter allen Umständen durch die Elektronenkonzentration bedingt ist, so muß man aus den Kurven schließen, daß die Elektronen-

Fig. 10. Formierungskurven des Tantals in Lösungen von $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{K}^+$ der angegebenen Elektronenkonzentration bei 2 M.-A./qcm.

konzentration von einer bestimmten Konzentration an bis zu sehr hohen Gesamtkonzentrationen nahezu konstant bleibt, und daß die Abnahme der Leitfähigkeit auf Abnahme der Beweglichkeit der Ionen zu schieben ist.

In Fig. 11 sind die Kurven zum besseren Vergleich noch einmal zusammengestellt. Bis zur Konzentration 0,3 verlaufen sie ziemlich ähnlich.

Fig. 11. Maximalspannung des Tantals in dem angegebenen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration aus Leitfähigkeitsmessungen.

In der folgenden Tab. XII ist noch für jede der drei Elektrolyte das Verhältnis der verschiedenen Maximalspan-

nungen zu der in 0,05 n. Lösung ausgerechnet. Es ergibt sich, daß im Mittel in dem ganzen Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,5 n. eine Änderung der Elektronenkonzentration um 1 Proz. eine Änderung der Maximalspannung um 0,24 Proz. bewirkt.

Tabelle XII.

Änderung der Maximalspannung mit der Konzentration.

Elektronen- konzentration	Maximalspannung in Volt			Maximalspannung in Bruchteilen der Maximalspannung in 0,05 n. Lösung			Mittel	Änderung der Maximal- spannung in % auf 1 % Änderung der Konzentration
	CH ₃ COO'	NO ₃ '	OH'	CH ₃ COO'	NO ₃ '	OH'		
0,05	495	475	445	1,00	1,00	1,00	1,00	
0,10	428	340	345	0,86	0,72	0,78	0,79	0,22
0,15	365	300	315	0,74	0,63	0,71	0,69	0,24
0,20	338	277	287	0,68	0,58	0,65	0,63	0,27
0,30	294	250	250	0,59	0,53	0,56	0,56	0,22
0,40	275	236	221	0,56	0,50	0,50	0,52	0,24
0,50	266	228	195	0,55	0,48	0,44	0,49	0,25
0,60	255	225	169	0,52	0,47	0,38	0,46	
0,80	237	218	129	0,49	0,46	0,29	—	
1,00	217	210	98	0,44	0,44	0,23	—	
Mittel								0,24

Hiermit sind die hauptsächlichsten Einflüsse der Anionen auf die Maximalspannung erschöpft. Es bleibt der Einfluß des Kations und des Moleküles.

Im Anfange dieser Untersuchung hatte sich bereits gezeigt, daß sich annähernd die gleiche Maximalspannung ergibt, wenn bei gleichem Anion die Kationen K', Na', NH₄', H' benutzt werden. Die Verallgemeinerung, daß die Maximalspannung vom Kation unabhängig sei, liegt nahe und erweist sich auch als richtig, wenn auch die folgenden Versuche bei ungenügender Analyse den Anschein erwecken, als ob eine starke Abhängigkeit vom Kation vorhanden wäre. Tatsächlich wird die Maximalspannung jedoch durch die Beschaffenheit des nicht dissoziierten Salzmoleküles unter Umständen stark

beeinflußt. Diese Beeinflussung läßt sich erwarten, wenn man die drei folgenden Atomkomplexe ins Auge faßt.

Die bisherigen Messungen haben ergeben, daß die Maximalspannung bei dem Anion $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$ durch die Anwesenheit des Eisens sehr erniedrigt wird.

Nun sind die Moleküle 2 und 3 dem Anion 1 ganz ähnlich zusammengesetzt. Sie unterscheiden sich von ihm im wesentlichen nur durch den Mangel an überschüssigen Ladungselektronen. Nimmt man an, daß derartige überschüssige Ladungselektronen das Eintreten der Maximalspannung erleichtern, so wird man bezüglich des Einflusses metallhaltiger Moleküle auf die Maximalspannung die Vermutung aussprechen können, daß 1. diejenigen Metalle, die durch ihren Eintritt in das Anion dessen Maximalspannung erniedrigen, dieses auch tun, wenn sie in das neutrale Molekül eintreten, daß aber 2. die hierdurch bewirkte Spannungserniedrigung nicht so weit geht wie die ersterwähnte. Da in diesem Falle die Maximalspannung durch das Molekül bedingt wird, muß sie auch von der Konzentration der Moleküle und nicht der der Ionen abhängig sein, sich also bei Änderung des Dissoziationsgrades gerade umgekehrt verhalten, wie die Spannungserniedrigung durch das Anion.

Nun ist das unter 2. wiedergegebene Molekül stets zugleich mit dem Anion 1 vorhanden. Da nach Voraussetzung das Anion bei gleicher Konzentration die Maximalspannung wesentlich stärker erniedrigt als das Molekül, so kann das letztere seinen Einfluß erst geltend machen, wenn der Dissoziationsgrad wesentlich geringer ist als 50 Proz., d. h. in sehr konzentrierten Lösungen. Da in diesen aber zu vieles unbekannt ist, soll diese Seite des Problems hier nicht untersucht werden. Bei dem Molekül $\text{Fe}''' \text{Cl}_3'''$ und allen anderen

Molekülen, in denen das spannungserniedrigende Metall nur als kationischer Bestandteil vorhanden ist, liegen solche störenden Einflüsse nicht vor. Bei ihnen muß sich also die gesuchte Spannungserniedrigung beobachten lassen, und zwar am besten in den am wenigsten dissoziierten Salzen.

Einen Teil der daraufhin angestellten Messungen der Maximalspannung enthält die folgende Tab. XIII bei Benutzung der vier Anionen NO_3' , Cl' , SO_4'' , $\text{CH}_3\text{COO}'$.

Tabelle XIII.

Maximalspannungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen bei 2 M.-A./qcm.

Kation	Anion			
	$\text{CH}_3\text{COO}'$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	Cl'	NO_3'
Rh	—	—	29 Volt	—
Ir	—	—	33 „	—
Pd	—	—	49 „	71 Volt
Mn	220 Volt	167 Volt	116 „	135 „
Fe	—	223 „	175 „	280 „
Cr	274 „	385 „	—	475 „
Ni	358 „	315 „	—	340 „
Co	485 „	400 „	—	308 „
Cu	500 „	—	—	480 „
Ag	—	—	—	470 „
Al	—	—	—	530 „*
Hg	—	—	—	470 „
Sr	—	—	—	475 „
Ca	500 „	—	—	470 „
Na	485 „	449 „	287 „	470 „
K	485 „	—	287 „	480 „
H	—	—	—	440 „
NH_4	—	—	—	470 „

* Nach 300 Minuten.

Diese Tabelle bestätigt die erste Vermutung. Alle Metalle, die im Anion die Maximalspannung stark erniedrigen, bewirken auch eine Erniedrigung, wenn sie als kationischer Bestandteil anwesend sind. Nach der Maximalspannung geordnet ergeben sie annähernd dieselbe Reihe wie im Anion. Alle Metalle, die die Maximalspannung im Anion nur wenig er-

niedrigen, ergeben als kationische Bestandteile die gleiche durch das Anion bedingte Maximalspannung. Eigentümlicherweise zeigt Aluminium, das im Anion eine abnorm hohe Maximalspannung besitzt, auch als „Kation“ eine Erhöhung der Maximalspannung über den normalen Wert hinaus.

Ein abnormes Verhalten zeigen ferner AgNO_3 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. In AgNO_3 tritt weder Ventilwirkung noch Gasentwicklung noch etwa Lösung des Tantals ein. Das Tantal bleibt zunächst völlig blank und unverändert. Erst bei längerer Einschaltung tritt die Ursache zutage. Auf dem Tantal bilden sich dunkle glänzende Kristalle eines niederen Silberoxydes, die als Anode wirken und, da sie gut leiten, keinen Spannungsanstieg zulassen. Nach dem Ausschalten des Stromes lösen sie sich im Elektrolyten unter Gasentwicklung langsam auf. Formiert man jedoch das Tantal zunächst in einem anderen Elektrolyten bis etwa 300 Volt und taucht es darauf in AgNO_3 , so entstehen die Kristalle nicht und die Formierung geht normal weiter bis zu 470 Volt.

In $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tritt aus denselben Gründen auch keine Ventilwirkung ein und hier ist es auch bei Vorformierung in anderen Elektrolyten nicht möglich, eine Weiterformierung zu erreichen.

Die zweite Vermutung, daß die Spannungserniedrigung durch die Metalle als kationische Bestandteile von der Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle abhängig sei, wird in der Hauptsache durch die folgende Tab. XIV bestätigt. Alle in dieser Tabelle aufgeführten Salze waren auf gleiche Elektronenkonzentration eingestellt. Die Tabelle zeigt, daß mit wenigen Ausnahmen die Maximalspannung bei Fe, Mn, Cr, Ni der Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle umgekehrt proportional verläuft. Die Ausnahmen sind am Fuße der Tabelle zusammengestellt.

Bei $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ und MnCl_2 dürften sie dadurch verursacht sein, daß in ihnen bei der Formierung statt der sonst stets vorhandenen sichtbaren Gasentwicklung auf dem Tantal eine blanke, feste, tiefschwarze Schicht eines Manganoxyds entsteht. Dadurch wird die Mangankonzentration auf dem Tantal so groß, daß die Maximalspannung sehr früh eintritt. In den anderen manganhaltigen Elektrolyten findet keine derartige Schichtbildung statt.

Tabelle XIV.

Maximalspannungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen.

Kation	Anion	Dissoziationsgrad	Konzentration der nicht dissoz. Moleküle	Maximalspannung	
				Knick 2	180 Min.
Fe ⁺⁺⁺	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	18 %	0,23 norm.	140 Volt	170 Volt
Fe ⁺⁺	HCOO'	23 „	0,17 „	132 „	155 „
Fe ⁺⁺	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	34 „	0,10 „	215 „	223 „
Fe ⁺⁺⁺	CNS'	50 „	0,050 „	191 „	200 „
Fe ⁺⁺⁺	NO ₃ '	71 „	0,020 „	280 „	280 „
Mn ⁺⁺	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	38 „	0,082 „	167 „	167 „
	CH ₃ COO'	57 „	0,037 „	221 „	221 „
	CNS'	60 „	0,033 „	480 „	480 „
Cr ⁺⁺⁺	CH ₃ COO'	18 „	0,23 „	272 „	272 „
	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	54 „	0,043 „	385 „	400 „
	NO ₃ '	70 „	0,021 „	495 „	495 „
Ni ⁺⁺⁺	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	35 „	0,078 „	310 „	315 „
	CH ₃ COO'	53 „	0,044 „	358 „	358 „
	NO ₃ '	70 „	0,021 „	340 „	340 „
Mn ⁺⁺	NO ₃ '	74 „	0,018 „	135 „	135 „
Mn ⁺⁺	Cl'	74 „	0,018 „	111 „	116 „
Fe ⁺⁺⁺	Cl'	72 „	0,020 „	160 „	175 „

Weshalb die Maximalspannung in Fe⁺⁺⁺Cl₃⁺⁺⁺ so niedrig liegt, konnte nicht festgestellt werden.

Interpoliert man, so gut es geht, auf die Konzentration 0,05 und vergleicht die erhaltenen Werte mit den entsprechenden für das Anion erhaltenen Werten, so ergibt sich:

Tabelle XV.

Metall	Maximalspannung bei Gegenwart des Metalles in der Konzentration 0,05 als		
	kationischer Bestandteil des Moleküls	Bestandteil des Anions	Quotient
Mn	190 Volt	75 Volt	0,38
Fe	230 „	86 „	0,37
Cr	390 „	140 „	0,36
Ni	340 „	200 „	0,59

Bis auf den des Nickels liegen die Quotienten der Maximalspannungen recht nahe beieinander. Ferner zeigt sich, daß die Metalle bei gleicher Konzentration als kationische Bestandteile die Maximalspannung sehr viel weniger erniedrigen wie im Anion. Dieses kann außer der oben angegebenen Ursache noch andere haben, z. B. die, daß die als gleich zugrunde gelegten Konzentrationen zwar im Innern des Elektrolyten gleich waren, nicht aber an der Stelle, auf die es gerade ankommt, nämlich an der Grenze des Elektrolyten gegen die wirksame Schicht der Anode.

Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß den aus Tab. XIV gezogenen Schlüssen doch eine gewisse Unsicherheit anhaftet, teils weil Ausnahmen vorliegen, teils weil die Änderung der Maximalspannung innerhalb eines Metalles mit der Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle nicht sehr regelmäßig ist, vielmehr die Werte einigermaßen durcheinander liegen. Deshalb dürften auch hier eingehendere Versuche nötig sein, ehe weitere Erörterungen möglich sind.

Die Unsicherheit, die dadurch entsteht, daß die verschiedenen Dissoziationsgrade und Molekülkonzentrationen bei demselben Metalle verschiedenen Salzen zugehören, läßt sich vermeiden, wenn man Salzmischungen anwendet. Setzt man z. B. zu $K \cdot MnO_4'$ oder zu $Mn^{++}(NO_3)_2''$ in 0,05 elektronennormalen Lösungen so lange $K \cdot NO_3'$, bis die Lösungen 0,5 elektronennormal geworden sind, so geht in $K \cdot MnO_4'$ die Konzentration des Anions MnO_4' stark zurück und in $Mn^{++}(NO_3)_2''$ nimmt die Konzentration des nicht dissoziierten Moleküls $Mn^{++}(NO_3)_2''$ stark zu. Infolgedessen muß die Maximalspannung im ersten Falle (MnO_4') steigen und im zweiten Falle ($Mn^{++}(NO_3)_2''$) sinken. Bei Mn scheint dieses Verfahren einwandfrei zu sein. Bei Fe und Cr tritt dagegen ein Umstand ein, der völlig andere Maximalspannungen bedingt: Das zugefügte Salz bildet mit dem Fe- oder Cr-Salz ein Komplexsalz. Das Metall geht in das Anion über und ruft die sehr viel niedrigere anionische Maximalspannung hervor. Ferner ist das Verfahren überall nur so lange anwendbar, als die Maximalspannung einer 0,5 n. Lösung des zugesetzten Salzes höher liegt, als die zu untersuchende Maximalspannung. Die folgende Tabelle dürfte die ganzen Verhältnisse zur Genüge illustrieren.

Tabelle XVI.

Benutztes Salz	Metall im Anion		Metall im Molekül			
	$K \cdot MnO_4'$	$\frac{1}{2} K_2 \cdots FeCy_6'''$	$\frac{1}{2} Mn''(NO_3)_2''$	$\frac{1}{2} Cr_2 \cdots (SO_4)_3'''$	$\frac{1}{2} Fe_2 \cdots (CNS)_3'''$	$\frac{1}{2} Fe''(HCOO)_2''$
Maximalspannung in 0,05 n. Lösung	75 Volt	88 Volt	135 Volt	400 Volt	200 Volt	155 Volt
	120 Volt	97 Volt	91 Volt	150 Volt	90 Volt	70 Volt
Maximalspannung in der gleichen Lösung nachdem sie 0,5 n. gemacht worden durch Zusatz von	$K \cdot NO_3'$	$K \cdot NO_3'$	$K \cdot NO_3'$	$(NH_4)_2 \cdots SO_4''$	$K'(CNS)'$	$Na'(HCOO)'$
	228 Volt	228 Volt	228 Volt	205 Volt	222 Volt	267 Volt
Maximalspannung einer 0,5 n. Lösung des zugesetzten Salzes						

Die Erhöhung der vom Anion abhängigen Maximalspannung durch Zurückdrängung der Anionenkonzentration findet in beiden untersuchten Fällen deutlich statt. Die Erniedrigung der vom Molekül abhängigen Maximalspannung durch Erhöhung der Konzentration der Moleküle tritt nur in $Mn^{++}(NO_3)_2$ zutage. In den drei anderen Salzen findet Komplexbildung statt, das Metall geht in das Anion über und bedingt die entsprechende Maximalspannung, die etwas von den in 0,05 n. Lösungen erhaltenen abweicht, weil sich durch die Komplexbildung der Dissoziationsgrad und damit die Anionenkonzentration ändert. Die Unterschiede sind gering. Bei:

Cr 150 Volt gegenüber 140 in 0,05 n. Lösung

Fe 90 u. 70 Volt „ 84 „ 0,05 „ „

Vielleicht bietet dieses Verhalten ein bequemes Mittel, um festzustellen, ob bei Salzmischungen Komplexbildungen eintreten oder nicht, wobei man allerdings auf die Metalle beschränkt wäre, die eine niedrige Maximalspannung hervorgerufen, also etwa die Platinmetalle, Gold, Mangan, Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Kobalt.

Hiermit sind die wichtigsten Einflüsse der verschiedenen Elektrolyte auf die Maximalspannung des Tantals erschöpft. Es bleibt noch übrig, zu untersuchen, wie sich die anderen Ventilmetalle zum Tantal verhalten. Aluminium, Antimon und Wismut sind in vielen Elektrolyten brauchbar, während Magnesium, Zink und Cadmium nur mit einem oder zwei Anionen und in einem sehr beschränkten Konzentrationsbereich Ventilwirkung zeigen. Deshalb sind in dieser Arbeit nur die drei ersten untersucht.

Zur näheren Prüfung der bereits auf p. 671 gestreiften Frage, ob Aluminium und Tantal in gleichen Elektrolyten gleiche Maximalspannung ergeben, wurden Versuche mit 0,05 elektronen-normalen Lösungen von neun Elektrolyten ausgeführt, deren Ergebnisse in den Fig. 12—14 und in Tab. XVII zusammengestellt sind. Die Stromdichte war bei Tantal 2 und bei Aluminium 4 Milliamp./qcm, weil Aluminium sich wesentlich langsamer formiert als Tantal. Die Kurven zeigen, daß der Verlauf der Formierung beider Metalle in einigen Salzen ein-

ander recht ähnlich, in anderen ganz verschieden ist, daß jedoch in dem ganzen vorliegenden Bereiche von 45—450 Volt die Maximalspannungen stets nahezu gleich sind, und zwar zeigt die Tabelle, daß die Maximalspannungen bei Knick 2 bei Aluminium ein wenig niedriger, die nach 180 Min. ein

Fig. 12. Formierungskurven von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,05 elektronennormalen Lösungen der angegebenen Elektrolyte.

wenig höher liegen als bei Tantal. Die Formierungsgeschwindigkeit im Kurvenstück α ist bei Aluminium trotz doppelter Stromdichte im Mittel noch nicht halb so groß als bei Tantal.

Diese Gleichheit der Maximalspannungen findet nun aber durchaus nicht in allen Elektrolyten statt, wie die folgende

Tab. XVIII zeigt, deren Werte in derselben Weise gewonnen wurden wie die der Tab. XVII. Hier ist beinahe jedes beliebige Verhältnis der Maximalspannungen von Tantal und Aluminium in gleichen Elektrolyten vertreten. Zugleich läßt sich aber auch die Ursache erkennen: Es ist die Löslichkeit

Fig. 13. Formierungskurven von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,05 elektronennormalen Lösungen der angegebenen Elektrolyte.

des Aluminiums im Elektrolyten. Da Aluminium durch OH' gelöst wird, so wird es in jedem Elektrolyten gelöst, der infolge hydrolytischer Spaltung OH'-Ionen enthält. Die Hydrolyse der Salze der Tab. XVIII nimmt von Na₂B₄O₇ bis KAlO₂ zu, die Maximalspannung in gleicher Weise ab. Ferner ist Aluminium im H₃PO₄ einigermaßen, in CH₃COO'H' und H₂SO₄

besser, in H·J' leicht löslich und dementsprechend verhält sich die Maximalspannung. In K·J' ist die anodische Löslichkeit so groß, daß sich kein Oxyd als Zwischenprodukt mehr bilden kann und keine Ventilwirkung eintritt.

Fig. 14. Formierungskurven von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,05 elektronennormalen Lösungen der angegebenen Elektrolyte.

Überall nimmt die Löslichkeit des Aluminiums sehr schnell mit der Temperatur zu. Nun wächst bei der Formierung die Temperatur in der wirksamen Schicht mit der Formierungsspannung auch bei der besten Kühlung stark an und außerdem wird mit dem Beginn des Funkenspiels der Teil des Formierungsstromes, der die wirksame Schicht verstärkt,

Tabelle XVII.

Formierungen von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,05 elektronennormalen Lösungen.

Kation	Anion	Ventil- metall	Grad α	Al/Ta	Maximalspannung		Maximalsp. Al/Ta	
					Knick 2	180 Min.	Knick 2	180 Min.
K·	MnO ₄ '	{ Ta Al	10 Volt	{ 0,31	46 Volt	75 Volt	{ 0,98	1,05
			3,1 min		45 "	79 "		
K·	$\frac{1}{8}$ FeCy ₆ '''	{ Ta Al	14 "	{ 0,31	82 "	84 "	{ 0,94	1,12
			4,4 "		77 "	94 "		
K·	$\frac{1}{8}$ CrO ₄ ''	{ Ta Al	28 "	{ 0,20	141 "	156 "	{ —	0,92
			5,7 "		—	143 "		
K·	$\frac{1}{2}$ NiCy ₄ ''	{ Ta Al	52 "	{ 0,35	181 "	202 "	{ 1,03	1,06
			18 "		187 "	213 "		
K·	$\frac{1}{8}$ CoCy ₆ '''	{ Ta Al	20 "	{ 1,00	243 "	243 "	{ 0,99	1,06
			20 "		241 "	258 "		
Na·	$\frac{1}{8}$ WO ₄ ''	{ Ta Al	22 "	{ 0,13	363 "	363 "	{ 1,00	1,04
			2,8 "		363 "	377 "		
Na·	$\frac{1}{2}$ MoO ₄ ''	{ Ta Al	10 "	{ 1,00	457 "	457 "	{ —	1,03
			10 "		—	472 "		
K·	$\frac{1}{2}$ ZnCy ₄ ''	{ Ta Al	43 "	{ 0,55	425 "	425 "	{ —	1,01
			23,6 "		—	430 "		
H·	H ₃ AsO ₄ '	{ Ta Al	45 "	{ 0,16	—	422 "	{ —	1,07
			7 "		432 "	449 "		
Mittel			0,44				0,99	1,04

Tabelle XVIII.

Formierungen von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,04 elektronennormalen Lösungen.

Kation	Anion	Ventil- metall	Grad α	Al/Ta	Maximalspannung		Verhältnis der Maximalspannungen	
					Knick 2	180 Min.	Knick 2	180 Min.
Na'	BO_3' ($\frac{1}{3}\text{B}_4\text{O}_7'$)	Ta	122 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	}	474 Volt	487 Volt	}	0,91
		Al	9 "		480 "	468 "		
Na'	$\frac{1}{3}\text{Zitronens.}'''$	Ta	30 "	}	478 "	478 "	}	0,91
		Al	6 "		432 "	460 "		
Na'	$\frac{1}{2}\text{CO}_3''$	Ta	80 "	}	475 "	480 "	}	0,81
		Al	53 "		382 "	348 "		
K'	AlO_3'	Ta	50 "	}	660 "	660 "	}	0,67
		Al	20 "		440 "	485 "		
H	$\text{H}_3\text{PO}_4'$	Ta	80 "	}	—	435 "	}	—
		Al	10 "		—	166 "		
Na'	$\text{CH}_3\text{COO}'$	Ta	60 "	}	485 "	485 "	}	0,16
		Al	20 "		79 "	50 "		
Na'	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	Ta	53 "	}	442 "	449 "	}	0,10
		Al	24 "		44,5 "	33 "		
K'	J'	Ta	48 "	}	488 "	488 "	}	0,006
		Al	—		3 "	3 "		

dauernd geringer. Die Folge ist, daß in jedem Elektrolyten, in dem Aluminium eine merkliche Löslichkeit besitzt, schon vor dem Erreichen der wahren Maximalspannung der Moment eintritt, in dem von der wirksamen Schicht sekundär chemisch ebensoviel gelöst, wie durch den Strom primär gebildet wird. Dann kann die Spannung nicht weiter steigen, die scheinbare Maximalspannung ist erreicht. Ereignet sich dieses bei geringer Löslichkeit des Aluminiums erst in der Nähe der wahren Maximalspannung, wenn schon ein lebhaftes Funkenspiel vorhanden ist, so läßt sich ohne weiteres gar nicht entscheiden, ob die wahre oder die scheinbare Maximalspannung vorhanden ist. Dieser Fall liegt in den ersten vier Elektrolyten der Tab. XVIII vor.

Das eine Kriterium dafür, ob die wahre Maximalspannung erreicht ist, bietet der Vergleich der Maximalspannung mit der betreffenden des Tantals; das andere der Umstand, daß die scheinbare Maximalspannung, da sie von dem Betrage der Löslichkeit abhängt, auch von der Temperatur des Aluminiums und des Elektrolyten, sowie von der Formierungsstromdichte und dem Formierungsverfahren abhängen muß, während die wahre Maximalspannung davon unabhängig ist.

Die Maximalspannung des Aluminiums in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ liegt der wahren noch so nahe, daß man den Elektrolyten während der Formierung kochen kann, ohne daß die Maximalspannung sinkt.¹⁾ Stellt man den Versuch dagegen mit $\text{H}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4'$ an, so verschwindet die Ventilwirkung vollkommen. Andererseits kann man die Maximalspannung in $\text{H}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4'$ durch eine leichte Änderung des Formierungsverfahrens sehr viel höher treiben. Wird die Zelle nämlich statt mit der konstanten Formierungsstromdichte von 2 Milliamp./qcm abwechselnd 10 Sek. lang mit 6 und 20 Sek. lang mit 0,6 Milliamp./qcm belastet, so daß sich die wirksame Schicht zwischen den stärkeren Belastungen immer wieder abkühlen kann, so formiert sich das Aluminium bis zu glänzendem Funkenspiele bei 430 Volt (Ta 435 Volt).

Ein anderes Mittel, die Löslichkeit des Aluminiums gering zu machen, ist die Verwendung hochkonzentrierter, nahezu

1) G. Schulze, Ann. d. Phys. 28. p. 806. 1909.

Tabelle XIX.

Elektrolyt	Konzentration oder Normalität (Gesamte)	Leitfähig- keit bei 18° C. rez. Ohm	Anode	Grad α	Maximal- spannung nach 180 Min.	Kühlung	Verhältnis Al/Ta
H ₃ PO ₄	96 % 39 norm.	0,0280	{ Al Ta	$\frac{\text{Volt}}{22}$ 45	220 Volt 202 "	{ mit	1,09
"	50 % 20 norm.	0,207	{ Al Ta	20 " 45 "	154 " 220 "	{ mit	0,70
"	0,05 elektr.-norm.	0,0173	{ Al Ta	5 "	166 " 435 "	{ mit	0,38
H ₂ SO ₄ + SO ₃	etwa 104 % ¹⁾	0,0229	{ Al Ta	120 "	435 " 390 ²⁾ "	{ ohne	1,11
H ₂ SO ₄	80 % 28,3 norm.	0,110	{ Al Ta	80 " 70 "	288 " 195 "	{ mit	1,48
"	0,92 ges.-norm. 0,5 elektr.-norm.	0,182	{ Al Ta	18 " 50 "	27,3 " 200 "	{ mit	0,197
"	0,05 elektr.-norm.	0,0182	{ Al Ta	10 "	20,0 " 422 "	{ mit	0,047

1) Der Überschuß über 100 muß an Wasser zugefügt werden, um H₂SO₄ zu geben.

2) Nach 20 Stunden.

wasserfreier Lösungen. Die vorstehende Tab. XIX gibt die **Maximalspannungen von Aluminium und Tantal in Phosphorsäure und Schwefelsäure** verschiedener Konzentration.

Die Stromdichten waren dieselben wie in Tab. XVIII.

Besonders auffällig ist das Verhalten des Aluminiums in Schwefelsäure. In verdünnter 0,05 n. Schwefelsäure beträgt die Maximalspannung 20 Volt. Dieser Wert findet sich auch überall in der Literatur. Obwohl die Ventilwirkung zuerst in Schwefelsäure beobachtet und in ihr am meisten untersucht wurde, scheint niemand auf den Gedanken gekommen zu sein, einmal konzentrierte Säure zu versuchen. In 0,5 n. Säure ist die Maximalspannung schon einige Volt höher als in 0,05 n. Lösung und steigt nun schnell mit der Konzentration auf 288 Volt in 80 Proz. Säure. In allen diesen Fällen ist aber gute Kühlung des Aluminiums erforderlich, während in der rauchenden Schwefelsäure die Löslichkeit des Aluminiums so gering ist, daß sich die Maximalspannung von 425 Volt ohne Kühlung erreichen läßt. Die Funken zeigen sowohl bei Tantal, als auch bei Aluminium in der rauchenden Schwefelsäure ein ganz eigentümliches Verhalten. Sie sind nicht gleichmäßig über der Oberfläche der Anode verteilt, sondern bilden auf ihr fast ausschließlich einen Ring von wenigen Millimetern Breite. Dieser Ring wandert ganz langsam und regelmäßig an der Elektrode auf und nieder, so daß er etwa in 1—2 Min. eine volle „Schwingung“ vollendet (bei 40 mm langen Anoden). Jedesmal, wenn er oben umkehrt, steigt die Spannung plötzlich um mehrere Volt.

Zusammenfassend dürfte man bezüglich des Aluminiums folgenden Satz aufstellen: In allen Elektrolyten, in denen Aluminium nicht merklich löslich ist, zeigt es annähernd dieselbe (wahre) Maximalspannung wie Tantal; in allen anderen Elektrolyten liegt die (scheinbare) Maximalspannung des Aluminiums um so niedriger als die des Tantals, je größer die Löslichkeit des Aluminiums ist *und je höher die Maximalspannung des Tantals liegt.*

Denn beide Einflüsse, die die Maximalspannung herunderdrücken, die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur und die Abnahme des formierenden Stromteiles mit der Funken-

entladung wirken um so stärker, je höher die Maximalspannung liegt.

Auch bei mäßiger Löslichkeit wird doch noch die wahre Maximalspannung erreicht, wenn sie niedrig liegt. So ist z. B. auch $K_4'''FeCy_6'''$ hydrolytisch gespalten, aber die Maximalspannung liegt hier so niedrig und setzt so plötzlich ein, daß die Löslichkeit gar nicht zur Geltung kommt. Bei stärkerer Löslichkeit wird die Maximalspannung jedoch stets erniedrigt.

Diese Verhältnisse sind wichtig für die Feststellung, ob die Ventilmetalle Wismut und Antimon auch die gleiche wahre Maximalspannung wie Tantal und Aluminium besitzen, denn leider sind beide mit einer Ausnahme in sämtlichen Elektrolyten erheblich löslich, wobei die in den konzentrierteren Schichten um die Anode zunächst gelösten Teile wieder ausfallen, wenn sie in die verdünnteren Partien des Elektrolyten geraten, die sie dann weißlich trüben. Zur Entscheidung der erwähnten Frage sind also möglichst die Salze mit niedriger Maximalspannung heranzuziehen.

In den folgenden beiden Tabbl. XX und XXI sind die an Wismut und Antimon ausgeführten Formierungen zusammengestellt.

Tabelle XX.

Formierungen des Wismuts in 0,05 elektronennormalen Lösungen bei 4 M.-A./qcm.

Kation	Anion	Grad α	Knick 1	Maximalspannung nach 180 Min.	Maximalspannung Bi/Ta
K ⁺	$\frac{1}{2} PtCy_4''$	32 $\frac{Volt}{min}$	30,5 Volt	36 Volt	0,95
"	$\frac{1}{3} Fe(C_2O_4)_3'''$	25 "	63 "	78 "	0,92
"	$\frac{1}{4} FeCy_6'''$	23 "	51 "	86 "	0,94
"	$\frac{1}{2} CrO_4''$	30 "	61 "	136 "	0,92
Na ⁺	$\frac{1}{2} WO_4''$	25 "	35 "	380 "	1,05 *
				Mittel	0,96
	MnO_4'	16 "	— "	28 Volt	0,38
	$\frac{1}{3} CoCy_6'''$	9 "	— "	190 "	0,78
	$\frac{1}{2} MoO_4''$	25 "	130 "	205 "	0,45
	$\frac{1}{2} CO_3''$	35 "	173 "	330 "	0,69
	AlO_2'	28 "	— "	490 "	0,74
	Mittel	25 "			

* Nach 220 Min.

Tabelle XXI.

Formierungen des Antimons in 0,05 elektronennormalen Lösungen
bei 4 M.-A./qcm.

Kation	Anion	Grad α	Knick 1	Maximal- spannung nach 90 Min.	Maximal- spannung Sb/Ta
K ⁺	$\frac{1}{2}$ PtCy ₄ ''	40 Volt	30 Volt	37 Volt	0,97
"	$\frac{1}{2}$ NiCy ₄ ''	30 min	65 "	186 "	0,93
				Mittel	0,95
K ⁺	MnO ₄ '	10 "	—	31 Volt	0,41
"	$\frac{1}{2}$ CrO ₄ ''	53 "	61 "	97 "	0,66
"	$\frac{1}{2}$ CoCy ₄ '''	24 "	63 "	148 "	0,61
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ MoO ₄ ''	19 "	87 "	150 "	0,32
"	BO ₂ ' ($\frac{1}{2}$ B ₄ O ₇)	42 "	133 "	200 "	0,41
"	OH ⁻	49 "	142 "	220 "	0,49
H ⁺	H ₂ PO ₄ '	33 "	200 "	250 "	0,58
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ''	47 "	148 "	338 "	0,71
K ⁺	$\frac{1}{2}$ ZnCy ₄ ''	53 "	103 "	350 "	0,82
"	AlO ₂ '	86 "	228 "	430 "	0,65
		Mittel 41 "			

Diese Tabellen zeigen:

1. In einigen Elektrolyten mit niedriger Maximalspannung wird die Maximalspannung des Tantals nahezu erreicht, in einem Falle, bei Wismut in Na₂"WO₄" sogar ein wenig überschritten. Na₂"WO₄" ist auch der einzige Elektrolyt, der sich nicht bei längerer Formierungsdauer weißlich trübt, also das Wismut nicht merklich löst.

2. In den anderen Elektrolyten, in denen die Maximalspannung infolge von Löslichkeit hinter der wahren Maximalspannung zurückbleibt, verläuft sie doch im großen und ganzen der des Tantals parallel. Wo Tantal hohe Maximalspannung besitzt, ist sie auch bei Wismut und Antimon hoch und umgekehrt (z. B. AlO₂', MnO₄').

3. Die Formierungsgeschwindigkeit während des ersten Teiles der Formierungskurve (Gradient α) ist ziemlich konstant und beträgt im Mittel für Wismut 25 und für Antimon 40 Volt/min.

Hiernach läßt sich wohl die Vermutung aussprechen, daß bei den vier Ventilmaterialien Ta, Al, Bi, Sb die wahre nicht

durch Löslichkeit gestörte Maximalspannung in denselben Elektrolyten gleichhoch liegt.

Zusammenfassung.

I. Allgemeines.

1. Unter „Konzentration“ ist im folgenden stets die Äquivalentkonzentration der Ionen zu verstehen.

2. Die Formierungskurven der Ventilmetalle bei konstanter Stromdichte weisen zwei charakteristische Knicke auf, die besonders bei Tantal scharf ausgeprägt sind. Beim ersten Knick beginnt die Funkenentladung, während die Spannung mit ver-ringerter Geschwindigkeit weiterwächst. Beim zweiten Knicke tritt eine neue Funkenart hinzu, die ein weiteres wesentliches Wachsen der Spannung nicht zuläßt und so die sogenannte Maximalspannung bedingt. Der erste Knick scheint hauptsächlich durch das Ventilmetall, der zweite ausschließlich durch den Elektrolyten bestimmt zu sein.

II. Messungen an Tantal.

A. Einfluß des Anions.

1. Die Maximalspannung ist von der Konzentration der freien Anionen des Elektrolyten und nicht von seiner Gesamtkonzentration abhängig.

2. Die Anwesenheit eines Metalles im freien Anion bewirkt eine für jedes Metall charakteristische Maximalspannung, die nahezu davon unabhängig zu sein scheint, in welchem Anion sich das Metall befindet, und die bei den meisten Metallen wesentlich niedriger liegt als die Maximalspannung der nichtmetallischen Anionen.

3. Die auf gleiche Konzentration bezogene Maximalspannung möge *spezifische Maximalspannung* heißen. Als maßgebende Konzentration wurde 0,05 gewählt.

4. Nach der Höhe der spezifischen Maximalspannung geordnet bilden die Metalle als Bestandteile der Anionen eine Reihe, deren Anfangsglied Pd eine spezifische Maximalspannung von etwa 20 Volt und deren mutmaßliches Endglied Al eine spezifische Maximalspannung von rund 660 Volt besitzt.

5. Die spezifische Maximalspannung der Anionen, die kein Metall enthalten, liegt zwischen den Grenzen 440 und 500 Volt, wobei ähnlich zusammengesetzte Anionen, z. B. die N-haltigen, S-haltigen, C-haltigen usw. ähnliche Formierungskurven und ähnliche Maximalspannungen haben.

6. Die Maximalspannung nimmt in fast allen Elektrolyten unabhängig von der Höhe der spezifischen Maximalspannung mit wachsender Konzentration in nahezu gleicher Weise ab, derart, daß in dem Intervall von 0,05 n. bis 0,5 n. eine Zunahme der Verdünnung um 1 Proz. im Mittel eine Zunahme der Maximalspannung um 0,24 Proz. bedingt. Bei höherer Konzentration wird der Verlauf der Maximalspannung unregelmäßig.

B. Einfluß der nicht dissoziierten Moleküle und der Kationen.

1. Diejenigen Metalle, welche durch den Eintritt in das Anion eine niedrige Maximalspannung hervorrufen, tun dieses auch als kationische Bestandteile eines nicht dissoziierten Moleküles (z. B. Fe sowohl im Anion $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$ als auch im Molekül $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$).

2. Diese Art der Maximalspannung scheint mit wachsender Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle abzunehmen.

3. Die spezifische Maximalspannung der nicht dissoziierten, ein Metall enthaltenden Moleküle (bezogen auf 0,05 n.) liegt nicht so niedrig als die der das gleiche Metall enthaltenden Anionen.

5. Vom freien Kation ist die Maximalspannung unabhängig.

III. Messungen an Aluminium, Wismut und Antimon.

1. Bei Aluminium, Wismut und Antimon ist zu unterscheiden zwischen wahrer Maximalspannung, die in denjenigen Elektrolyten eintritt, in denen die genannten Ventilmetalle nicht merklich löslich sind, und scheinbarer Maximalspannung, die vorliegt, wenn die Ventilmetalle vom Elektrolyten merklich gelöst werden.

2. Die wahre Maximalspannung scheint für die vier untersuchten Ventilmetalle Tantal, Aluminium, Antimon, Wismut in gleichen Elektrolyten nahezu gleich zu sein.

3. Die scheinbare Maximalspannung bleibt hinter der Maximalspannung des Tantals (das stets die wahre Maximalspannung besitzt), um so weiter zurück, je löslicher das Ventilmetall in dem betreffenden Elektrolyten ist.

4. Wenn die Löslichkeit des Aluminiums in Schwefelsäure durch Übergang zu hohen Konzentrationen verringert wird, so nähert sich die scheinbare Maximalspannung der wahren. In verdünnter Schwefelsäure beträgt die Maximalspannung des Aluminiums 20 Volt, in rauchender 425 Volt.

(Eingegangen 26. Dezember 1910.)