5. *Über das Verhalten von Aluminiumanoden; von Günther Schulze.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 1. Historisches.

Über das Verhalten von Aluminiumanoden sind schon zahlreiche Untersuchungen angestellt, da die Hoffnung bestand, auf Grund der eigentümlichen unipolaren Eigenschaften von Aluminiumelektroden eine praktisch brauchbare Elektrolytzelle zum Gleichrichten von Wechselströmen konstruieren zu können, eine Hoffnung, die sich ja auch wenigstens teilweise erfüllte. Die Erklärungen der untersuchten Erscheinungen widersprechen sich jedoch immer noch vielfach. Außerdem beziehen sich die meisten Arbeiten nur auf einen oder zwei Elektrolyte, so daß der spezifische Einfluß verschiedener Elektrolyte bisher kaum untersucht wurde. Das bot die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit.

Hervorgehoben aus der Menge der Veröffentlichungen seien die von Guthe¹⁾, welcher findet, daß die auf dem anodischen Aluminium in verdünnter Schwefelsäure entstandene Haut unter der Luftpumpe Gasblasen abgibt und dann nach dem Wiedereinschalten dem Strom anfangs kein Hindernis mehr bietet. Daraus schließt Guthe, daß die Erscheinung durch eine Gashaut bewirkt wird. Taylor und Inglis²⁾ nehmen an, die auf dem Aluminium sich bildende Haut sei für bestimmte Ionen undurchlässig. Cook³⁾ erklärt die Erscheinung als elektromotorische Gegenkraft. Norden⁴⁾ stellt fest, daß die

1) K. E. Guthe, On the theory of the electrolytic rectifier, Phys. Rev. 15. p. 327. 1903.

2) W. W. Taylor u. H. Inglis, A suggested theory of the aluminium anode, Phil. Mag. 5. p. 301. 1903.

3) C. H. H. Cook, On the theory of the electrolytic rectifier, Phys. Rev. 18. p. 23. 1904.

4) K. Norden, The theory of the electrolytic rectifier El, London 48. p. 107. 1901.

Haut bei Verwendung von Sulphaten als Elektrolyten aus $Al_2(OH)_6$ besteht und betrachtet sie als Isolator. Mitkiewicz¹⁾ und nach ihm Jacobs²⁾ glauben die Erscheinung auf die des Wehneltunterbrechers zurückführen zu können. Mitkewitsch wählt die Aluminiumelektrode sehr klein gegen die andere Elektrode, weil dann das Phänomen besser eintrete. Dadurch vermengt er zwei verschiedene Ursachen einseitiger Polarisation. Austin³⁾ zeigte nämlich, daß wenn zwei Cu-Elektroden stark verschiedener Größe in $CuSO_4$ -Lösung durch ein Telephon und ein Spiegelgalvanometer verbunden werden, die Telephonströme einen starken Ausschlag im Galvanometer hervorrufen, also die Zelle einseitig polarisiert ist. Wenn also erklärt werden soll, warum gerade Aluminiumelektroden einseitige Polarisation zeigen, so müssen die Abmessungen der Elektroden so gewählt werden, daß eine einseitige Polarisation durch verschiedene Elektrodengröße nicht eintreten kann. Endlich untersuchte C. J. Zimmermann⁴⁾ besonders das Verhalten der Aluminiumzelle als Kondensator.

Der Zweck dieser Arbeit ist es, unter Beschränkung auf Gleichstrom vor allem experimentelle Aufschlüsse über den Einfluß verschiedener Elektrolyte zu erhalten, und womöglich zu entscheiden, wodurch der große einseitige Spannungsverlust hervorgerufen wird.

§ 2. Apparate und Versuchsanordnung.

Zu fast sämtlichen Versuchen wurde eine Zelle nebenstehender Form benutzt. Das die einzelnen Teile aufnehmende Glasgefäß hatte eine lichte Weite von 2,6 cm bei einer Höhe von 12 cm und verzüngte sich unten zu einem Ansatz, durch den sich der zu untersuchende Aluminiumstab leicht einführen ließ. Derselbe hatte einen Durchmesser von 0,4 cm. Nachdem

1) W. Mitkiewicz, Ein Aluminiumstromrichter für Wechselstrom und seine Anwendung, Physik. Zeitschr. p. 747. 1901.

2) F. Jacobs, Aluminium-Elektrolyt-Zellen. Samml. elektrot. Vorträge 9. 1906.

3) R. C. B. Austin, Detector for ory small alternating currents and electrical waves. Dep. of commerce and labour p. 435. 1906.

4) C. J. Zimmermann, Le condensateur électrolytique à aluminium, L'éd. él. 41. p. 388. 1905.

er poliert war, wurde ein kurzes Stück Gummischlauch darüber gezogen, welches oben eine Oberfläche von 5 qcm frei ließ. Der Stab wurde dann mittels einer Klemme so in das Glasgefäß eingespannt, daß sich das Gummi in den Ansatz hineinpreßte und eine gute Dichtung sowohl gegen das Aluminium wie gegen das Glas bewirkte. Die einwandfreie Einführung des Aluminiumstabes in den Elektrolyten bot anfangs ziemliche Schwierigkeiten. Das Aluminium darf nicht mit der Flüssigkeitsoberfläche in Berührung kommen, da sich sonst sehr störende Nebenerscheinungen ergeben, und die Einführungsstelle muß sehr fest mit einem chemisch indifferenten Stoff gedichtet sein, da sich der Strom sonst in die Kapillarschichten zwischen Aluminium und Dichtungsmaterial einen Weg bahnt, so daß die Stromdichte auf der freien Aluminiumoberfläche sich nicht mehr ermitteln läßt.

Das Glasgefäß wurde oben durch einen Korkstopfen verschlossen, welcher mit zwei Durchbohrungen, die eine für ein Thermometer, die andere für die Zuführung der anderen Elektrode versehen war. Letztere bestand aus einem Platinblech von 25 qcm Oberfläche mit einer in ein Glasrohr eingeschmolzenen Zuführung und umgab den Aluminiumstab halbzyllindrisch. Da mit Gleichstrom gearbeitet wurde und die Messungen stets auf die Stromdichte an der Oberfläche des Aluminiums bezogen wurden, kam die Größe der anderen Elektrode nicht in Frage. Sie wurde verhältnismäßig groß und halbzyllindrisch gewählt, um einerseits möglichst gleichlange Strombahnen nach allen Teilen des Aluminiums zu erhalten, andererseits den Stab von außen bequem beobachten zu können. Die Zelle wurde meistens in Eis oder eine Kältemischung getaucht, da die fragliche Erscheinung bei Temperaturen von -2° bis $+5^{\circ}$ ziemlich unabhängig von der Temperatur ist und eine möglichst konstante Temperatur erwünscht war. Die auf dem Aluminium befindliche Schicht, in welcher Spannungsverlust und Wärmeentwicklung stattfand, wurde infolge der Anordnung der Zelle sowohl von außen

Fig. 1.

durch Glaswand und Elektrolyt hindurch als auch von innen durch das gut wärmeleitende Aluminium gekühlt. Vor jeder Versuchsreihe wurden die frischen Aluminiumelektroden mit Ätzkali gereinigt und mit destilliertem Wasser nachgespült.

Folgende Schaltung (Fig. 2) wurde angewandt: Mit Hilfe des Umschalters U konnte die Zelle plötzlich in die Anordnung zur Kapazitätsmessung umgeschaltet werden. Die Kapazität

Fig. 2.

wurde nach der absoluten Methode von Maxwell-Thomson unter Verwendung eines rotierenden Unterbrechers ermittelt, indem aus den bei zwei verschiedenen Perioden erhaltenen Werten der Widerstand des Dielektrikums berechnet und die durch ihn bewirkte Ver-

größerung der Kapazität abgezogen wurde. Die Kapazität eines Kondensators, bei dem der Widerstand des Dielektrikums so klein ist, daß er berücksichtigt werden muß, berechnet sich bei Anwendung der Methode von Maxwell-Thomson nach der Formel

$$C = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{\frac{w_2 \cdot w_3}{w_1} + w} - \frac{\tau}{t} \cdot \frac{1}{(x + w)} \right] \left(1 + \frac{w}{x} \right)^2 \cdot \frac{v_\infty}{v_\tau},$$

wo w_1, w_2, w_3 die Widerstände der drei Widerstandszweige der Brücke, w der Gesamtwiderstand des Schließungskreises zwischen den Polen des Kondensators ist. Ferner ist n die Anzahl Perioden in der Sekunde, τ/t das Verhältnis der Ladungsdauer zur Gesamtdauer der Periode, x der unbekannte Widerstand des Kondensators, v_τ die Spannung des Kondensators nach der Zeit τ und v_∞ die Spannung nach unendlich langer Ladungsdauer. Bei vollständiger Aufladung ist also $v_\tau = v_\infty$. Da es sich um eine Korrekturenrechnung handelt, kann ferner w gegen x , welches sehr groß ist, vernachlässigt werden.

Wird endlich die bei der Periodenzahl n_1 ermittelte unkorrigierte Kapazität

$$\frac{1}{n \left(\frac{w_2 \cdot w_3}{w_1} + w \right)} = C_1$$

gesetzt, so ergibt sich unter der Voraussetzung vollständiger Aufladung:

$$C = C_1 - \frac{\tau}{t} \frac{1}{x \cdot n_1}$$

und bei einer anderen Periodenzahl n_2

$$C = C_2 - \frac{\tau}{t} \frac{1}{x \cdot n_2}.$$

Daraus ergibt sich

$$x = \frac{\tau}{t} \left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} \right) \frac{1}{(C_2 - C_1)}.$$

τ/t ist eine Konstante des Unterbrechers und leicht zu ermitteln. Also ist in der letzten Gleichung alles bekannt außer x .

Mit Hilfe von x läßt sich dann aus der ersten Gleichung die wahre Kapazität C berechnen.

Bei kleinen Kapazitäten wurde ferner die Kapazität der Schaltung, bei großen der Einfluß der unvollkommenen Ladung berücksichtigt.

Zur Messung der Kapazität der auf dem Aluminium in der Zelle entstandenen festen Haut in trockenem Zustande wurde nach sorgfältigem Wässern und Trocknen der Haut die Zelle mit Quecksilber gefüllt, so daß der Aluminiumstab die eine, das Quecksilber die andere Belegung und die Haut die dielektrische Zwischenschicht bildeten. Sämtliche Kapazitätsmessungen wurden bei 10 Volt Spannung ausgeführt, nachdem durch Vorversuche festgestellt war, daß bei Spannungen zwischen 2 und 80 Volt (falls die Haut so dick war, daß sie nicht durchschlagen wurde) keine merkliche Abhängigkeit der Kapazität der Zelle von der Spannung bestand. Durch eine leichte Änderung der Schaltung konnte der Umschalter U anstatt zur Messung der Kapazität der Zelle zum Umkehren der Stromrichtung benutzt werden. Da das Voltmeter den Gesamtspannungsverlust der Zelle angab, mußte bei jeder Messungsreihe durch Umkehren der Stromrichtung geprüft werden, ob nicht im Elektrolyten infolge schlechter Leitfähigkeit desselben ein größerer Spannungsverlust stattfand. Der Spannungsverlust bei umgekehrter Stromrichtung, der sich aus Anodenfall am Platin, Kathodenfall am Aluminium und Spannungsverlust im Elektrolyten zusammensetzt, betrug in vielen Fällen weniger

als 5 Volt. In den Fällen, in denen er höhere Beträge hatte, ließ sich mit Hilfe einer dritten Elektrode nachweisen, daß diese höheren Beträge durch den Kathodenfall am Aluminium verursacht waren. Also hatten Anoden- oder auch Kathodenfall des Platins und Spannungsverlust im Elektrolyten stets geringe Werte im Vergleich zum Anodenfall des Aluminiums. Da nun die Ermittlung und Berücksichtigung dieser Größen für die vielen untersuchten Elektrolyten und Stromdichten die ohnehin schon langwierigen Messungen erheblich kompliziert hätten, wurde davon Abstand genommen und überall statt der Anodenspannung die Gesamtspannung der Zelle angegeben.

§ 3. Die Ursache des hohen Spannungsverlustes an Aluminiumanoden.

Wird durch eine elektrolytische Zelle, in welcher Aluminium Anode, irgend ein indifferentes Metall (z. B. Platin) Kathode ist, ein Strom geschickt, so bildet sich bei vielen Elektrolyten je nach Art derselben am Aluminium ein erheblicher Spannungsverlust (es wurden über 1500 Volt beobachtet) aus. Gleichzeitig entsteht auf dem Aluminium eine Haut, deren chemische Zusammensetzung je nach dem verwandten Elektrolyten wechselt. Diese Haut hat ein kristallinisch sprödes und anscheinend fein poröses Gefüge. Sie haftet auf dem Aluminium sehr fest, läßt sich jedoch auf chemischem Wege durch Auflösen des Aluminiums frei für sich allein gewinnen. Nach den bisher veröffentlichten Arbeiten unterliegt es keinem Zweifel, daß ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dieser außerordentlich dünnen festen Haut und dem hohen Spannungsabfall an der Aluminiumanode besteht. Es wird sich jedoch im Laufe dieser Arbeit herausstellen, daß der Sitz dieses hohen Spannungsabfalles nicht die ganze Haut ist, sondern nur ein Teil derselben, dessen Natur ein Hauptgegenstand der Untersuchung sein wird. Zum Unterschiede von der ganzen festen Haut soll dieser Teil „wirksame Schicht“ genannt werden.

§ 4. Einfluß der Stromdichte.

Mit der oben beschriebenen Zelle wurde nun zunächst untersucht, in welcher Weise sich die Spannung an der

metallisch rein eingeschalteten Aluminiumanode bei konstanter Stromdichte in verschiedenen Elektrolyten mit der Zeit ausbildet. Die zur Ausbildung eines bestimmten Spannungsverlustes erforderliche Zeit muß eine Funktion der Stromdichte sein. Die Kurven der Fig. 3 geben für $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ den Einfluß der Stromdichte an. Die Schwierigkeit bei Messungen mit verschiedenen Stromdichten liegt in dem Fest-

Ausbildung der Spannung mit der Zeit (—) und mit der Elektrizitätsmenge (---) bei verschiedenen Stromdichten für $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$.

Fig. 3.

halten einer konstanten Temperatur. Bei der Stromdichte 0,01 Amp./qcm und 400 Volt Spannungsverlust am Aluminium wird in der wirksamen Schicht, die, wie sich zeigen wird, eine Dicke von der Größenordnung $0,1\mu$ besitzt, pro 1 qcm eine 4 Watt entsprechende Wärmemenge erzeugt, welche in der benutzten Zelle trotz kräftiger Kühlung eine merkliche Temperaturerhöhung herbeiführte. Diese bewirkte aber ihrerseits eine Verzögerung der Spannungszunahme am Aluminium. Die

auf die Einschaltungsdauer in Minuten bezogenen ausgezogenen Kurven zeigen, daß, wie zu erwarten, die erreichte Endspannung von der Stromdichte annähernd unabhängig ist, solange die Stromdichte nicht unter 0,0002 bis 0,001 Amp./qcm, je nach der Art des Elektrolyten, liegt. Bei sehr geringen Stromdichten scheint die Endspannung der Stromdichte proportional zu sein. Die gestrichelten Kurven, welche auf die zugeführte Elektrizitätsmenge bezogen sind, ergeben, daß die Ausbildung der Spannung der zugeführten Elektrizitätsmenge nicht proportional ist, sondern daß es wie bei vielen elektrolytischen Prozessen eine Stromdichte gibt, bei der die Spannungsbildung ein Minimum von Elektrizitätsmenge erfordert. Diese Stromdichte scheint zwischen 0,0025 und 0,005 Amp./qcm zu liegen.

§ 5. Übersicht über die untersuchten Elektrolyte.

Zu den Versuchen wurden die wässerigen Lösungen folgender Säuren und Salze benutzt:

H_2SO_4	H_3PO_4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KH_2PO_4
KMnO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Oxalsäure)	H_3AsO_4
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	KH_2SbO_4
H_2CrO_4	$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$

Die Formeln für die Ammonsalze der Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure sind insofern willkürlich, als die Lösungen dieser Salze dadurch hergestellt wurden, daß die betreffenden Säuren bis zur neutralen Reaktion mit Ammon versetzt wurden. Die neutrale Reaktion ist wesentlich, da Aluminium sowohl von Säuren wie von Basen gelöst wird, so daß sich mit einem neutralen Salze fast stets ein höherer Spannungsverlust am Aluminium erreichen läßt als mit der Säure des betreffenden Salzes. Die Gefahr störender sekundärer chemischer Vorgänge ist also bei Verwendung neutraler Salze am geringsten.

Die Erscheinungen bei anderen Lösungsmitteln als Wasser überschreiten den Rahmen dieser Arbeit und werden besser für sich behandelt.

§ 6. Einfluß der Elektrolyte auf die Formierung.

Als günstigste Stromdichte, bei welcher einerseits der Einfluß der Temperatur noch genügend gering gehalten werden konnte, andererseits die Formierungsvorgänge nicht zu lange Zeit beanspruchten, ergab sich die von 0,005 Amp./qcm, welche bei allen weiteren Versuchen über die Formierungsvorgänge benutzt wurde.

Die gemessenen Formierungskurven sind in Figg. 4 und 5 wiedergegeben. Die mit Säuren erhaltenen Kurven sind ge-

Ausbildung des anodischen Spannungsverlustes des Aluminiums mit der Zeit bei der konstanten Stromdichte 0,005 Amp./qcm in verschiedenen Elektrolyten. Temperatur = 0° C.

Fig. 4.

strichelt, die mit Salzen erhaltenen ausgezogen. Sie steigen anfangs mehr oder weniger proportional mit der Zeit an und nähern sich dann meistens mit ziemlich scharfem Umbiegen asymptotisch einer Endspannung. Sobald dieselbe annähernd

erreicht ist, tritt ein allgemeiner lebhafter Funkenübergang vom Elektrolyten durch die auf dem Aluminium befindliche feste Haut hindurch zum Aluminium ein, während vorher nur hin und wieder vereinzelt Funken überschlagen waren. Dieser Funkenübergang findet selbst bei H_2SO_4 bei einer End-

Fig. 5.

Ergänzung zu Fig. 4.

spannung von nur 25 Volt statt. Der Eintritt der Funkenentladung ist im allgemeinen um so schärfer markiert, je schärfer die Kurve umbiegt. Bei H_3PO_4 lassen sich überhaupt keine Funken erzielen. Die ganze Elektrode leuchtet vielmehr in einem gleichmäßigen Glimmlicht, welches selbst bei großen Stromdichten nicht in Funkenentladung übergeht. Dieses Glimmlicht zeigt sich auch bei anderen Elektrolyten und zwar besonders bei Säuren und wurde von den meisten Forschern beobachtet. Schon dieses Auftreten von Funken- oder Glimmlicht spricht dafür, daß die wirksame Schicht aus einer Gashaut besteht. Sehr hohe Endspannungen wurden bei Verwendung einer alkoholischen Lösung von H_3BO_3 beobachtet, nämlich über 1500 Volt. Da jedoch die Formierung wegen der schlechten Leitfähigkeit dieses Elektrolyten recht schwierig und langwierig ist, wurden Kurven hierüber nicht aufgenommen.

Die Formierungsgeschwindigkeit ist von vielen schwer kontrollierbaren Faktoren wie z. B. Oberflächenbeschaffenheit des Aluminiums abhängig, so daß die Kurven auf große Sicherheit keinen Anspruch erheben können. Mehrfache Ermittlungen derselben Kurve ergaben jedoch, daß die einzelnen Kurven für die betreffenden Elektrolyte hinreichend charakteristisch sind.

Ferner zeigt sich, daß die Ausbildung der Spannung bei Säuren schneller vor sich geht als bei Salzen, überhaupt, daß entgegen der Erwartung das Kation durchaus nicht ohne Einfluß auf die Erscheinung ist.

Die Kurven der Phosphorsäure und Arsensäure und teilweise auch die Kurven der Salze dieser Säuren haben bei

ca. 85 Volt einen eigentümlichen Knick. Bei KMnO_4 liegt derselbe bei 45 Volt.

Von der Konzentration des Elektrolyten ist die Erscheinung in weiten Grenzen unabhängig, solange nicht das Aluminium rein chemisch z. B. durch konzentrierte Säuren angegriffen wird. Die Elektrolyte wurden im allgemeinen in mittlerer Verdünnung, nur die wenig dissoziierten und schwer löslichen konzentriert angewandt.

Halten wir zunächst daran fest, daß es für jeden Elektrolyten einen bestimmten Endwert gibt, dem sich der anodische Spannungsverlust erst schnell, dann allmählich nähert.

§ 7. Die statischen Charakteristiken.

Das Erreichen dieses Endwertes läßt sich nun wesentlich dadurch beschleunigen, daß wiederholt für kurze Zeit ausgeschaltet wird oder eine Reihe von Änderungen der Stromstärke vorgenommen werden. Bei einem Teil der untersuchten Elektrolyte z. B. bei den Säuren ist die so erreichte Spannung der wirkliche Endwert, während in anderen Fällen die Spannung noch langsam im Laufe tagelanger Einschaltung etwas weiter wächst. Z. B. erreichte der Spannungsverlust bei $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ nach 6—8 Stunden und mehrfachem kurzem Ausschalten den Betrag von 300 Volt und stieg dann in drei Tagen weiter bis 320 Volt, wo er konstant blieb. Sobald die erste angenäherte Endspannung erreicht war, also im allgemeinen nach 6 bis 8 Stunden, wurde der Zusammenhang zwischen Spannung und Stromdichte der Zelle ermittelt und zwar in der Weise, daß die Stromdichte der Reihe nach auf verschiedene Werte eingestellt und jedes Mal die zugehörige Spannung bestimmt wurde. Die Messung wurde für zunehmende und abnehmende Stromdichte ausgeführt und aus den beiden Reihen, welche im allgemeinen um wenige Volt differierten, das Mittel genommen. Gemäß der Benennung ähnlicher Messungen der Elektrotechnik seien die so erhaltenen Kurven als statische Charakteristiken bezeichnet, im Gegensatz zu den dynamischen, bei denen diese Beziehung mit Hilfe von Wechselstrom ermittelt wird.

Die Spannung stellte sich bei einigen Elektrolyten fast momentan ein, bei anderen erreichte sie nach ungefähr einer

Minute eine annähernd konstante Einstellung, die sich ganz langsam im Laufe von Stunden weiter änderte. Da die Vermutung bestand, daß diese langsam dauernde Änderung durch ein langsames Wegdiffundieren der wirksamen Schicht, die ja

Anodischer Spannungsverlust des Aluminiums in Abhängigkeit von der Stromdichte bei verschiedenen Elektrolyten. Temperatur = 0° C.

Fig. 6.

schon wegen der in ihr stattfindenden Funken- und Glimmentladungen als Gashaut angesehen werden mußte, bewirkt wurde, so wurde die Spannung abgelesen, sobald die erste angenäherte Einstellung erreicht war. Die Kurven geben also die Beziehung zwischen Stromdichte und Spannung bei kon-

stanter Dicke der wirksamen Schicht. Die Ermittlung der Kurven für die jeder Stromdichte entsprechende Schichtdicke war wegen der bei vielen Elektrolyten außerordentlich langsamen Änderung derselben nicht gut ausführbar. Die Charakteristiken sind in Figg. 6 und 7 zusammengestellt. Sie steigen anfangs geradlinig an, haben dann einen mehr oder weniger scharf ausgeprägten Knick, erreichen ein Maximum und fallen wieder. Das Erreichen des Knickes bildet auch hier den Be-

Fig. 7. Ergänzung zu Fig. 6.

ginn des Funkenüberganges, der meistens an dieser Stelle scharf markiert eintritt. In den meisten Fällen nimmt die Spannung bei höheren Stromdichten wieder ab. Das liegt wohl zum Teil an der Erwärmung der wirksamen Schicht durch den Strom. Die annähernde Unabhängigkeit der Spannung von der Stromdichte nach Erreichen des Knickes weist wieder darauf hin, daß die wirksame Schicht eine Gasschicht ist, denn bei Gasschichten besteht diese Unabhängigkeit.

§ 8. Widerstand der wirksamen Schicht.

Da die Charakteristiken anfangs annähernd geradlinig verlaufen, also das Verhältnis von Spannungsverlust zur Stromdichte konstant ist, so lassen sich für dieses Verhältnis Werte

angeben, welche unter Annahme einer unselbständigen Strömung in der Gasschicht vielleicht als eine Art Widerstand der Gasschicht bezeichnet werden könnten. Sie sind für die verschiedenen Elektrolyten in folgender Tabelle für eine Oberfläche des Aluminiums von 5 qcm zusammengestellt. Die Tabelle macht allerdings wegen der meistens sehr geringen mit einem einfachen Ampèremeter gemessenen Ströme keinen Anspruch auf große Genauigkeit.

Elektrolyt	Widerstand in 10^3 Ohm	Widerstand pro $1 \mu\mu$ Hautdicke in 10^3 Ohm ¹⁾
H_2SO_4	1,9	0,8
$(NH_4)_2SO_4$	250	88
$KMnO_4$	14	1,7
$H_2C_2O_4$	86	14
$(NH_4)_2C_2O_4$	190	12
$(NH_4)_2CO_3$	430	11
H_2CrO_4	260	24
$K_2Cr_2O_7$	430	39
H_3PO_4	45	2,4
KH_2PO_4	600	17
$(NH_4)_2HPO_4$	520	17
H_3AsO_4	230	6
$(NH_4)_2HASO_4$	260	5
KH_2SbO_4	240	5
$Na_2B_2O_4$	7000	105
$(NH_4)_2HBO_3$	6800	87

Für 1 qcm und $1 \mu\mu$ Hautdicke ergibt sich also ein Widerstand von $0,8 \cdot 10^3$ (H_2SO_4) bis $105 \cdot 10^3$ Ohm ($Na_2B_2O_4$).

§ 9. Einfluß der Temperatur.

Die Temperatur hat auf die Erscheinung besonders in den Fällen, in denen die wirksame Schicht einen geringen Widerstand und einen geringen Spannungsverlust zeigt, einen

1) Bezüglich Ermittlung der Hautdicke vgl. § 14.

nicht unbedeutenden Einfluß. Derselbe besteht hauptsächlich darin, daß bei höheren Temperaturen erheblich größere Stromdichten zur Erreichung einer bestimmten Spannung erforderlich sind und die Maximalspannung sinkt. Die Charakteristiken nehmen bei höheren Temperaturen eine gleichmäßig gebogene

Abhängigkeit des anodischen Spannungsverlustes des Aluminiums in H_3AsO_4 von der Temperatur.

1. Spannung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen konstanten Stromdichten (gestrichelte Kurven).
2. Spannung als Funktion der Stromdichte bei verschiedenen konstanten Temperaturen (ausgezogene Kurven).

Fig. 8.

Form an. Der Knick verschwindet. In den Fällen, in welchen die wirksame Schicht einen großen Widerstand und großen Spannungsverlust zeigt wie bei $(NH_4)_2HBO_3$ oder $(NH_4)_2CO_3$, haben Temperaturänderungen einen viel geringeren Einfluß. Die von den meisten Forschern vertretene Ansicht, daß die Erscheinung über $50^\circ C.$ nicht mehr einträte, ist, wie die vor-

stehenden Kurven der Fig. 8 für H_3AsO_4 ergeben, nicht richtig. Selbst bei 100°C . ist die Erscheinung noch gut ausgeprägt.

Die angegebenen Kurven scheinen sich auf den ersten Blick zu widersprechen. Z. B. gibt die gestrichelte Kurve für die konstante Stromdichte $0,006 \text{ Amp./qcm}$ an, daß bei 70°C . kein Spannungsverlust mehr vorhanden ist. Dagegen ergibt die für die konstante Temperatur von 78°C . ausgezogene Kurve bei der Stromdichte $0,006 \text{ Amp./qcm}$ eine Spannung von 140 Volt. Der Widerspruch erklärt sich aus dem verschiedenen Verfahren bei der Ermittlung der beiden Kurvengruppen. Die ausgezogenen Kurven wurden dadurch erhalten, daß bei den angegebenen dauernd konstant gehaltenen Temperaturen die Zellen zunächst formiert und nach erfolgter Formierung die statischen Charakteristiken aufgenommen wurden. Für die nicht ausgezogene Kurvengruppe, wurde die Zelle bei 0°C . formiert und dann bei konstant gehaltener Stromdichte die Temperatur gesteigert und die Spannungen für die verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Die Zelle ist also besonders empfindlich gegen Steigerung der Temperatur und verliert ihre Spannung schon bei Temperaturen, bei denen sie sehr wohl noch Spannung haben kann, wenn sie nur von vornherein bei diesen Temperaturen formiert wird.

§ 10. Untersuchung der festen Haut.

Die folgenden Beobachtungen bieten eine weitere Stütze dafür, daß die wirksame Schicht nicht die ganze feste Haut, sondern nur ein gasförmiger Teil derselben ist. Zunächst wurde mit H_3PO_4 als Elektrolyt untersucht, wie die Dicke der festen Haut mit der Zeit zunimmt. Die Dickenmessung fand indirekt durch Messung der Kapazität der trockenen Haut in der eingangs beschriebenen Weise statt. Aus der Wägung und Ausmessung einer besonders dicken Haut in Verbindung mit einer solchen Kapazitätsmessung ergab sich die Dichte zu 2,6 und die Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon = 1,5.$$

Mit Hilfe dieses Wertes konnten aus den Kapazitätsmessungen die zugehörigen Dicken berechnet werden.

Die Ergebnisse sind folgende:

Dauer der Einschaltung in Sek.	Kapazität pro qcm 10^{-10} Farad.	Schichtdicke 10^{-5} cm
1 600	48,8	2,7
2 000	34,0	3,9
6 000	12,2	10,9
12 000	6,0	22,1
100 000	—	880 ¹⁾

Die Stromdichte betrug hierbei 0,005 Amp./qcm, die Temperatur bei den Kapazitätsmessungen 20° C.

Die Tabelle zeigt, daß die Dicke der festen Haut (sie besteht im vorliegenden Falle aus AlPO_4) dauernd mit der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge zunimmt. Die Bildung dieser Haut läßt sich als sekundärer elektrolytischer Prozeß auffassen. Der Strom transportiert die PO_4 -Anionen zum Aluminium, wo sie sich mit demselben zu AlPO_4 verbinden. Aus dem gemessenen Gewicht der gebildeten Hautmenge und der durch die Zelle geschickten Elektrizitätsmenge läßt sich berechnen, daß erstere nur ca. 4 Proz. der Elektrizitätsmenge entspricht. Der größte Teil des Stromes wird zur Sauerstoffbildung verwandt. Außerdem scheint sich eine lösliche Verbindung von Al und PO_4 zu bilden, denn der Elektrolyt enthält nach einiger Zeit ziemlich große Mengen Aluminium in Lösung.

Während also die Dicke der festen Haut dauernd mit der Elektrizitätsmenge zunimmt, ist dies bei der Spannung der Zelle durchaus nicht der Fall. Vielmehr sahen wir, daß die Spannung ziemlich bald einen annähernd konstanten Wert annimmt.

Das ist unvereinbar mit der Auffassung, daß die feste Haut als solche die Erscheinung des hohen Spannungsverlustes hervorruft.

1) Direkt mit dem Dickenmesser bestimmt.

§ 11. Wirkung von Stromunterbrechungen auf den Spannungsverlust.

Wäre die feste Haut selbst der wirksame Teil, so müßte nach längerem Ausschalten bei Wiedereinschalten des Stromes sofort der volle Spannungsverlust auftreten, denn die feste Haut ist im Elektrolyten unlöslich. Der folgende Versuch zeigt jedoch, daß die Ausbildung des Spannungsverlustes beim Wiedereinschalten von der Dauer der vorhergegangenen Ausschaltung abhängig ist.

Es wurde in H_3PO_4 eine Haut vollständig bis zur Endspannung formiert, dann der formierende Strom der Reihe

Zunahme der Spannung einer formierten H_3PO_4 -Zelle mit der Zeit nach verschieden langem Ausschalten bei einer konstanten Stromdichte von 0,002 Amp./qcm. Temperatur = 0° C.

Fig. 9.

nach 5, 10, 30, 60 Min. und zuletzt 20 Stunden ausgeschaltet und beim Wiedereinschalten mit der konstant erhaltenen Stromdichte von 0,002 Amp./qcm die Spannung beobachtet. Die vorstehenden Kurven (Fig. 9), welche die Ergebnisse darstellen, zeigen, daß durchaus nicht im ersten Moment wieder die volle

Spannung da ist, sondern daß zum Wiedererreichen derselben um so mehr Zeit bez. Elektrizitätsmenge erforderlich ist, je länger vorher ausgeschaltet war. An einer Auflösung der festen Haut kann das nicht liegen, denn es ergab sich, daß eine sehr dünne eben noch sichtbare AlPO_4 -Haut bei mehrtägigem Stehen in konzentrierter heißer oder kalter Phosphorsäure nicht merklich gelöst wurde.

Das geschilderte Verhalten erinnert vielmehr an das langsame Fortdiffundieren bez. Aufgelöstwerden einer sehr dünnen Gasschicht. Die Erscheinung tritt bei den verschiedenen Elektrolyten in um so höherem Maße ein, d. h. die Wirksamkeit der wirksamen Schicht verschwindet nach dem Ausschalten um so schneller, je weniger steil die Charakteristik ansteigt. Schnelle Abnahme der Wirksamkeit findet sich also bei H_2SO_4 , H_3AsO_4 , H_3PO_4 , KH_2PO_4 , weniger schnelle bei $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Bei $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ ist nach mehrstündigem Ausschalten nicht die geringste Verzögerung in der Spannungsbildung bemerkbar.

§ 12. Untersuchung der wirksamen Schicht.

Falls nun der hohe Spannungsverlust durch eine Gasschicht bewirkt wird, so ist wahrscheinlich, daß der Spannungsverlust der Dicke der Gasschicht annähernd proportional ist. Bei der Formierung einer Zelle muß also die Dicke der wirksamen Schicht sich ebenso verhalten wie der Spannungsverlust, d. h. anfangs annähernd proportional der Zeit (bei konstanter Stromdichte) zunehmen und dann sich einem konstanten Endwerte nähern. Da andererseits die Dicke der festen Haut dauernd zunimmt, so kann die Gashaut nur einen Teil der festen Haut einnehmen, etwa eine schmale Zone in den Poren der festen Haut unmittelbar am Aluminium.

Ehe nun die Kapazität und Dicke der Gashaut gemessen werden konnte, mußte festgestellt werden, ob auch der Widerstand der so viel dickeren festen Haut genügend gering war. Denn wenn die feste Haut selbst einen beträchtlichen Widerstand besitzt, ergibt eine Kapazitätsmessung nicht die Kapazität der Gashaut, sondern eine durch den Einfluß der festen Haut in unbekannter Weise verringerte Kapazität.

Um dies festzustellen, wurde der Widerstand einer los-

gelösten Haut aus AlPO_4 von 0,9 mm Dicke, also einer relativ abnorm dicken Haut, direkt gemessen, indem dieselbe als Membran zwischen zwei winklig gebogene Glasröhren eingekittet wurde. Es zeigte sich, daß ihr Widerstand gegen den der Flüssigkeit (H_3PO_4) zu vernachlässigen war.

Daß der Widerstand der festen Haut gering ist, geht auch daraus hervor, daß bei Umkehrung der Stromrichtung die Spannung nur geringe Werte hat. Und zwar beträgt die Spannung der Zelle bei umgekehrter Richtung des Stromes bei Maximalspannungen in wirksamer Richtung von weniger als 250 Volt nur 3—5 Volt. Bei den Elektrolyten jedoch, welche hohe Maximalspannungen haben, ist auch beim Umkehren des Stromes im ersten Moment eine höhere Spannung vorhanden, welche dann im Verlaufe von Sekunden auf einen geringeren konstanten Wert sinkt. Und zwar ergaben sich folgende Werte, welche also auch wohl nicht der festen Haut, sondern der Gasschicht zuzuschreiben sind.

Elektrolyt	Maximalspannung	Spannung in umgekehrter Stromrichtung bei 0,005 Amp./qcm	
		im ersten Moment	dauernd
$(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$	500 Volt	25 Volt	10 Volt
H_2AsO_4	450 "	75 "	18,5 "
$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$	425 "	25 "	10 "
$(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$	400 "	20 "	5 "
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	360 "	10 "	5 "
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	320 "	16 "	10 "
KH_2PO_4	260 "	5 "	4 "

Da also der Widerstand der festen Haut selbst vernachlässigt werden kann, muß die Kapazitätsmessung die richtige Kapazität und Dicke der Gasschicht ergeben. Die Kapazitätsmessungen wurden mit der Zelle in normalem Zustande, und zwar unmittelbar nachdem die Endspannung daran gelegen hatte, zunächst für die fertig formierte H_3PO_4 -Zelle vorgenommen. Sie ergaben bei einer Endspannung von 170 Volt unter Zugrundelegung einer Dielektrizitätskonstanten von 1,0 ganz unabhängig von der Dauer der vorhergehenden Einschaltung eine Dicke der wirksamen Schicht von 18,5 μ .

§ 13. Wirkung von Stromunterbrechungen auf die wirksame Schicht.

Nun hatte ja der Versuch über die Abhängigkeit der Spannungszunahme beim Wiedereinschalten von der Dauer des vorhergegangenen Ausschaltens bei Phosphorsäure die Vermutung entstehen lassen, daß die Gashaut nach dem Ausschalten langsam wegdiffundiere. Wenn das der Fall ist, so muß die Kapazität nach dem Ausschalten dauernd steigen. Nun wurde ja allerdings nicht völlig ausgeschaltet, denn bei den Kapazitätsmessungen lag die Meßspannung an der Zelle. Diese betrug aber nur 10 Volt, kam also gegen die Spannung von 170 Volt, welche vorher an der Zelle gelegen hatte, nicht wesentlich in Frage.

Diese dauernde Zunahme der Kapazität findet nun in der Tat bei H_3PO_4 statt, wie folgende Tabelle zeigt.

Zeit nach dem Ausschalten in Minuten	Kapazität der Zelle 10^{-7} Farad	Berechnete Schichtdicke $\mu\mu$
0 ³⁰	2,40	18,4
1 ⁰⁰	2,45	18,1
2 ⁰⁰	2,51	17,7
3 ⁰⁰	2,53	17,5
4 ⁰⁰	2,60	17,0
5 ⁰⁰	2,62	16,9
10 ⁰⁰	2,77	15,9
15 ⁰⁰	2,91	15,2
20 ⁰⁰	2,99	14,8
25 ⁰⁰	3,07	14,4
30 ⁰⁰	3 19	13,9

Ganz das Entsprechende ergibt sich bei Verwendung von H_3AsO_4 und anderen Elektrolyten. Dagegen ist die Kapazitätzunahme bei $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ und $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ganz unmerklich, wie ja nach der Unempfindlichkeit der Spannungsbildung gegen Ausschalten bei diesen Elektrolyten zu erwarten war.

§ 14. Beziehung zwischen Dicke der Gashaut und Spannungsverlust.

Um nun festzustellen, wie die Dicke der Gasschicht von der Spannung der Zelle abhängig ist, wurde durch eine frische Zelle mit blankem Aluminiumstabe zunächst eine Spannung von 20 Volt unter allmählichem Ausschalten des Vorschaltwiderstandes kurz geschlossen, und nachdem der Strom auf einen annähernd konstanten geringen Betrag gesunken war, also die Zelle sich für diese Spannung genügend formiert hatte,

Abhängigkeit der Dicke der Gashaut von der Zellenspannung.

Temperatur = $0^\circ C$.

Fig. 10.

die Kapazität gemessen, dann die Spannung auf 40 Volt erhöht und in derselben Weise verfahren etc. Derartige Versuche wurden durchgeführt, einmal für H_3AsO_4 unter Extrapolation auf die Zeit Null nach dem Ausschalten, da, wie erwähnt, die Kapazität bei H_3AsO_4 nach dem Ausschalten dauernd zunimmt, dann auch für $(NH_4)_2HPO_4$ ohne Extrapolation, da bei $(NH_4)_2HPO_4$ nach dem Ausschalten die Kapazität während der Dauer der Messung genügend konstant bleibt.

Die Resultate sind in der vorstehenden Fig. 10 niedergelegt, in welcher die Abszissen die Spannungen bedeuten, welche die Zelle vor der Messung aushielt, und die Ordinaten die aus der Kapazität errechneten Dicken der Gashaut. Die mit H_3AsO_4 erhaltenen Werte sind durch +, die mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ erhaltenen durch o gekennzeichnet.

Es zeigt sich, daß

1. die Dicke der Gashaut anfänglich annähernd proportional mit der Spannung zunimmt,

2. für H_3AsO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zu gleichen Spannungen gleiche Schichtdicken gehören.

Die Ausdehnung der Versuche auf sämtliche untersuchten Elektrolyte ergab dann die als Punkte in dieselbe Kurve eingetragenen Werte, wobei immer als Abszisse die Spannung angenommen wurde, welche unmittelbar vor der Kapazitätsmessung an der Zelle gelegen hatte.

Diese Messungen zeigen nun deutlich, daß die Beziehung zwischen Spannung und Schichtdicke von der Art des Elektrolyten unabhängig ist, so daß sich für alle Elektrolyten die gemeinsame ausgezogene Kurve ergibt.

Um nun ein Bild von dem weiteren Verlaufe der Kurve zu erhalten, sei ein Ergebnis der Versuche über den Verlauf der Erscheinung bei anderen Lösungsmitteln als Wasser hier vorweggenommen. Wird eine Lösung von H_3BO_3 in Alkohol als Elektrolyt verwendet, so lassen sich, wie schon erwähnt, Spannungen von über 1500 Volt bei einer Stromdichte von 0,0002 Amp./qcm erreichen. Die Formierung ist infolge der geringen Leitfähigkeit des Elektrolyten recht langwierig, im übrigen jedoch die Erscheinung dem im Wasser gefundenen Verhalten des Aluminiums analog. Mit Hilfe dieses Elektrolyten wurde nun für die Spannungen 1300 und 1525 Volt die Schichtdicke durch Kapazitätsmessung bestimmt. Die ermittelten Punkte geben die gestrichelte Verlängerung der Kurve in Fig. 11.

Daß die Beziehung zwischen der Dicke der Gashaut und der Zellenspannung für alle Elektrolyte die gleiche ist, spricht jedenfalls dafür, daß derselbe Stoff in allen Fällen die wirksame Schicht bildet. Das ist leicht erklärlich aus der An-

nahme einer Gashaut, welche durch den stets an der Anode auftretenden Sauerstoff gebildet wird, dagegen bei Annahme der ganzen festen Haut als wirksame Schicht unverständlich.

Abhängigkeit der Dicke der Gashaut von der Zellenspannung.
Temperatur = 0°C .

Fig. 11.

§ 15. Zusammenfassung und Schluß.

Fassen wir nun noch einmal die Gründe zusammen, welche dafür sprechen, daß die Erscheinung nicht durch die bei der Formierung sich bildende feste Haut, sondern durch eine viel dünnere dielektrische Schicht und zwar eine Gasschicht hervorgerufen wird:

1. Es tritt Funkenentladung und Glimmlicht in der wirksamen Schicht auf (§ 6).

2. Die statischen Charakteristiken ergeben, daß bei geringen Stromdichten der Spannungsverlust der Stromdichte proportional ist (Gasschicht mit unselbständiger Strömung) und daß bei größeren Stromdichten unter Eintritt von Funken- oder Glimmentladung der Spannungsverlust von der Stromdichte nahezu unabhängig wird (Gasschicht mit selbständiger Strömung, § 7).

3. Der Spannungsverlust der Zelle und die Dicke der wirksamen Schicht erreichen bei der Formierung einen charakteristischen Endwert, während die Dicke der festen Haut dauernd mit der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge zunimmt (§ 10).

4. Die Dicke der wirksamen Schicht nimmt bei einigen Elektrolyten zugleich mit ihrer Wirksamkeit nach dem Ausschalten des Stromes ab, während die feste Haut in denselben Elektrolyten unlöslich ist (§ 13).

5. Die Beziehung zwischen der Dicke der wirksamen Schicht und dem Spannungsverlust in derselben ist von der Natur des benutzten Elektrolyten unabhängig (§ 14).

Aus diesen Beobachtungen dürfte mit ziemlicher Sicherheit hervorgehen, daß die eigentümlichen Erscheinungen an Aluminiumanoden durch eine Gashaut hervorgerufen werden, welche in den untersuchten Fällen aus Sauerstoff besteht. Die auf dem Aluminium durch den Strom gebildete feste, poröse Haut ist insofern von Wichtigkeit, als sie erst der Gashaut die zu ihrer Ausbildung erforderlichen günstigen Bedingungen bietet.

In dieser Richtung ist auch wohl die Erklärung dafür zu suchen, warum jeder Elektrolyt eine charakteristische Endspannung und damit eine charakteristische Grenze besitzt, über die hinaus die Dicke der Gashaut nicht wachsen kann.

Schwieriger ist die Erklärung dafür, daß die beobachteten hohen Spannungsverluste nur in der einen Richtung auftreten, wenn nämlich Aluminium Anode ist. Es erscheint verfrüht, die hierüber aufgestellten Vermutungen mitzuteilen, solange sie nicht durch weitere und anderweitige Messungen an Sicherheit gewonnen haben. Deshalb sei vorläufig nur darauf hingewiesen, daß ja die Elektroden der wirksamen Gasschicht

ganz verschiedenartig sind, nämlich auf der einen Seite eine Flüssigkeit, welche frei bewegliche, aber mit Masse behaftete, sowohl positive wie negative Ionen enthält, auf der anderen Seite ein Metall, in welchem nach den neueren Anschauungen nur die negativen masselosen Elektronen frei beweglich sind. Auf dieser Verschiedenartigkeit der Elektroden dürfte wohl die Unipolarität der Erscheinung beruhen.

Eigentümlich ist auch die Größe des Spannungsgefälles in der Gasschicht. Dasselbe beträgt z. B. bei einer Dicke von $5\ \mu$ 55 Volt, also 11 Millionen Volt pro cm, ein Spannungsgefälle, wie es bisher wohl kaum beobachtet wurde.

Es besteht die Absicht, die Versuche auf andere Lösungsmittel als Wasser und auf geschmolzene Salze auszudehnen.

(Eingegangen 27. September 1906.)