3. *Über die elektrolytische Ventilwirkung der Metalle Magnesium, Antimon und Wismut; von Günther Schulze.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Untersuchung der elektrolytischen Ventilwirkung des Tantales¹⁾ hatte zu der Vermutung geführt, daß diese eigentümliche Erscheinung noch bei manchen anderen Metallen auftreten könnte. Als Bedingung war angegeben, daß das Metall als Anode im Elektrolyten schwer löslich sei und mit ihm eine schwer lösliche nichtleitende Verbindung bilden könne. Versuche, die zunächst mit Cr, Sn, Bi, Sb angestellt wurden, ergaben, daß die Ventilwirkung bei Wismut und Antimon in ähnlichem Maße vorhanden ist, wie bei Aluminium. Dagegen wurde bisher bei Chrom und Zinn keine wesentliche Ventilwirkung wahrgenommen.

Ferner hatte sich bei der Untersuchung der Tantalelektroden ergeben, daß sie sich im allgemeinen ähnlich wie Aluminiumelektroden²⁾ verhielten, daß jedoch die Kapazitäten der Flächeneinheit nicht gleich groß waren, wenn beide Metalle bis zu gleichen Spannungen formiert wurden. Es mußten also bei gleicher Spannung entweder die Dicken der wirksamen Schichten, oder ihre Dielektrizitätskonstanten verschieden sein. Da sich aus den Kapazitäten bei Annahme eines bestimmten Wertes für die Dielektrizitätskonstante die Dicken der wirksamen Schicht leicht berechnen lassen und ein viel übersichtlicheres Bild ergeben als die Kurve der Kapazitäten, so war in den bisherigen Arbeiten stets die Kurve der Dicke δ der wirksamen Schicht als Funktion der Formierungsspannung e angegeben, indem $\varepsilon = 1$ gesetzt war. Diese Kurve, welche also nicht $e = f(\delta)$, sondern $e = f(\delta/\varepsilon)$ darstellt, möge im folgenden Kurve der „Sperrfähigkeit“ heißen. „Sperrfähigkeit“ ist

1) G. Schulze, Ann. d. Phys. **23**, p. 226. 1907.

2) G. Schulze, Ann. d. Phys. **21**, p. 929. 1906; **22**, p. 543. 1907.

also die Fähigkeit der wirksamen Schicht, bei einer bestimmten Kapazität eine bestimmte Spannung auszuhalten. Wenn die Sperrfähigkeit groß ist, so ist entweder die Dielektrizitätskonstante groß, oder die Dicke der wirksamen Schicht klein.

Um nun die Kurve der Sperrfähigkeit für möglichst viele Metalle zu erhalten, wurde auch noch Magnesium untersucht, dessen Ventilwirkung schon seit langer Zeit bekannt ist.

Die zu den Untersuchungen benutzten Zellen und die Versuchsanordnungen waren dieselben wie bei der Untersuchung des Aluminiums. Die Metalle wurden in Form von Stäben von ca. 4 mm Durchmesser und 40 mm freier Länge, also ungefähr 5 qcm freier Oberfläche benutzt. Es wurde Wert gelegt auf gute Politur, Einführung der Stäbe in den Elektrolyten von unten her, sorgfältige Abdichtung mit Gummiringen, Ermittlung des dielektrischen Widerstandes bei den Kapazitätsmessungen und Eliminierung des durch ihn bedingten Fehlers.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag in den Kurven der Sperrfähigkeit.

I. Magnesium.

Die Ventilwirkung des Magnesiums wurde unter anderen untersucht von Neyreneuf¹⁾, Campetti²⁾ und Maresca.³⁾

Campetti erhielt in NaOH von der Dichte 1,06 Spannungsabdrösselung bis 75 Volt.

Maresca erhielt viel bessere Abdrösselung und vor allem größere Unempfindlichkeit gegen Ausschalten in K_2CO_3 von der Dichte 1,40. Er erreichte damit 100 Volt und maß auch die Sperrfähigkeit. Da er aber das Magnesium von oben her eintauchte, die Messungen nach ballistischer Methode, also mit einer einzigen Entladung anstellte und dabei noch den dielektrischen Widerstand vernachlässigte, sind seine Werte nicht sehr genau und weichen von den weiter unten angegebenen erheblich ab.

Die gute Brauchbarkeit von K_2CO_3 fand sich bei meinen Versuchen bestätigt. In gesättigter Lösung ließen sich 120 Volt

1) F. Neyreneuf, Journ. de Phys. 11. p. 7. 1888.

2) A. Campetti, Atti R. Acc. Sc. Torino 36. 1901.

3) S. Maresca, Il nuovo Cimento p. 155. Sept. 1906.

erreichen, während beim Verdünnen der Lösung gerade umgekehrt wie beim Aluminium und Tantal die Maximalspannung sank und die Abdrosselung unsicher wurde. In gesättigter K_2CO_3 -Lösung ging der Reststrom bis auf 0,000 005 Amp./qcm hinunter und der Einfluß des Ausschaltens war gering.

Nun ist außer K_2CO_3 noch Na_2HPO_4 ein gutes Fällungsmittel für Magnesium, und die Fällung wird durch Zusatz von NH_3 noch wirksamer. Deshalb wurden diese Substanzen als Elektrolyte benutzt. In Na_2HPO_4 allein war die Ausbildung der Ventilwirkung unsicher, trat aber sofort ein, wenn NH_3 im Überschuß zugesetzt wurde. Wenn die Na_2HPO_4 -Lösung gesättigt war, so ließen sich Spannungen bis 350 Volt abdrosseln bei einem Reststrome von der Größenordnung

Fig. 1. Kurve der Sperrfähigkeit des Magnesiums [$e = f(\delta/e)$].
 $t = 0^\circ C$.

0,0002 Amp./qcm. Bei höheren Stromdichten trat das bei Al und Ta stets beobachtete lebhafte Spiel feiner Fünkchen auf, das in K_2CO_3 niemals wahrgenommen wurde. Leider ist die Empfindlichkeit gegen Ausschalten in $Na_2HPO_4 + NH_3$ viel größer als in K_2CO_3 , so daß die Ermittlung der Sperrfähigkeit nicht so sichere Werte liefert wie in K_2CO_3 .

Die Kurve der Sperrfähigkeit ist in vorstehender Fig. 1 angegeben. Sie zeigt denselben Charakter wie die des Aluminiums, liegt jedoch wesentlich höher.

Die Empfindlichkeit der Ventilwirkung gegen Erwärmung, also auch gegen Erwärmung bewirkende Überlastungen ist beim Magnesium in allen untersuchten Elektrolyten sehr groß. Man muß die Zellen dauernd überwachen, wenn man ihren plötzlichen Niederbruch vermeiden will. Deshalb scheinen sie zur Gleichrichtung von Wechselströmen gänzlich ungeeignet zu sein.

Die Untersuchung der Sperrfähigkeit eines allerdings nur 4 Proz. Magnesium enthaltenden Magnaliumstabes ergab eine Kurve, die mit der des Aluminiums vollständig zusammenfiel.

II. Antimon.

Über die Ventilwirkung des Antimons fand ich in der Literatur nur eine Bemerkung und zwar in einer Arbeit von Šebor und Šimek¹⁾ über elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom. Bei Untersuchungen über den Einfluß, den Zusätze zum Aluminium auf dessen Ventilwirkung haben, untersuchten sie auch reines Antimon. Dabei ergab sich:

In $K_2Cr_2O_7$ gesättigt	48 Volt bei	0,0015 Amp./qcm
„ $(NH_4)_2HPO_4$ molar 65	„ „	0,0070 „

Die Ventilwirkung zeigt sich aber nicht nur in diesen beiden Elektrolyten, sondern in noch vielen anderen. Die Ergebnisse der Untersuchungen darüber sind zusammen mit denen am Wismut in der Tab. I niedergelegt. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß mit konstanter Stromdichte von ca. 0,005 Amp./qcm so lange formiert wurde, bis die Spannung der Zelle nicht weiter stieg. Dann wurde untersucht, ob die so erreichte Spannung in weiteren Grenzen von der Stromdichte unabhängig war, also die wirkliche Maximalspannung darstellte.

Da die Maximalspannung bei Antimon überall mit zunehmender Verdünnung des Elektrolyten steigt, und der Gehalt der Lösungen nicht gemessen wurde, so haben die Zahlen nur orientierenden Wert. Die Angabe „stark verdünnt“ bedeutet eine so große Verdünnung, daß der Widerstand des Elektrolyten in der Zelle ungefähr 200 Ω betrug.

1) J. Šebor u. L. Šimek, Zeitschr. f. Elektrochemie 13. p. 113. 1907.

Tabelle I.

Maximalspannungen an Antimon und Wismut in verschiedenen Elektrolyten bei 0° C.

Elektrolyt	Konzentration	Maximalspannung an	
		Antimon	Wismut
KOH	verdünnt	500 Volt	500 Volt
	stark verdünnt	600 "	600 "
(NH ₄)OH	" "	370 "	270 "
Ba(OH) ₂	" "	350 "	180 "
HCl	" "	250 "	10 "
KCl	" "	über 700 "	15 "
KClO ₃	" "	0 "	0 "
KJ	" "	200 "	100 "
NaBr	" "	250 "	90 "
LiF	" "	400 "	60 "
H ₂ SO ₄	" "	220 "	300 "
KAl(SO ₄) ₂ . . .	" "	300 "	300 "
HNO ₃	" "	0 "	0 "
KNO ₃	" "	0 "	0 "
H ₃ PO ₄	" "	300 "	310 "
K ₂ HPO ₄	" "	350 "	300 "
(NH ₄) ₂ HPO ₄ . .	" "	240 "	360 "
H ₃ AsO ₄	" "	500 "	420 "
KH ₂ AsO ₄	" "	500 "	450 "
KMnO ₄	" "	60 "	40 "
H ₂ CrO ₄	verdünnt	40 "	250 "
K ₂ Cr ₂ O ₇	stark verdünnt	90 "	100 "
Na ₂ MoO ₄	" "	300 "	250 "
Na ₂ B ₂ O ₄	" "	500 "	—
(NH ₄) ₂ B ₂ O ₄ . . .	" "	—	350 "
(NH ₄) ₂ HBO ₃ . .	" "	—	350 "
KH ₂ BO ₃	" "	500 "	350 "
KCN	" "	400 "	100 "
Essigsäure	" "	300 "	30 "
Na-Acetat	" "	220 "	20 "
K ₂ CO ₃	" "	500 "	300 "
NaHCO ₃	" "	500 "	250 "

Die Tabelle zeigt, daß die Ventilwirkung in KClO_3 , HNO_3 und KNO_3 gar nicht eintritt. In KMnO_4 , H_2CrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist sie nur schwach ausgebildet. Die Ammonsalze sind weniger geeignet als die anderen Alkalisalze. Bei weitem die höchste Maximalspannung gibt KCl . In vielen Elektrolyten, z. B. den Ammonsalzen, KCl , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ u. a., wird die Lösung allmählich weißlich getrübt, anscheinend dadurch, daß etwas Antimon erst in Lösung geht und dann wieder ausfällt.

Die Empfindlichkeit der Ventilwirkung gegen Erwärmung ist bei Antimon wesentlich geringer als beim Magnesium.

Dagegen ist die Empfindlichkeit gegen Ausschalten sehr groß. Einen Moment nach dem Ausschalten sind Dicke der

Fig. 2. Kurve der Sperrfähigkeit des Antimons [$e = f(\delta/\epsilon)$].
 $t = 0^\circ \text{C}$.

wirksamen Schicht und dielektrischer Widerstand annähernd konstant, dann nehmen sie außerordentlich schnell ab. Eine Minute nach dem Ausschalten des Stromes ist in fast allen Elektrolyten die Ventilwirkung vollständig verschwunden. Dabei bleibt die feste Haut anscheinend unverändert bestehen. Eigentümlich ist, daß trotz dieser rapiden Abnahme der Ventilwirkung nach dem Ausschalten doch der Reststrom recht gering ist. Er betrug z. B. in KCl nach 6stündiger Formierung mit 240 Volt noch 0,00015 Amp./qcm. Das deutet darauf hin, daß das Verschwinden der wirksamen Schicht nach

dem Ausschalten nicht auf einem Vorgange beruht, der sich dauernd abspielt und nur durch den Reststrom kompensiert wird, sondern daß sich nach dem Ausschalten neue Erscheinungen ausbilden und mit der Zeit schnell zunehmen.

Da nun der dielektrische Widerstand von vornherein nicht sehr hoch ist ($1 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^5$ Ohm/qcm gegenüber $1 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6$ bei Magnesium), so sind die Kapazitätsmessungen mühsam und wenig genau.

Sie wurden zunächst mit K_2HPO_4 als Elektrolyt an- gestellt und lieferten wenig befriedigende Werte. Wesentlich besser verhielt sich KCl. Die einzelnen Messungen stimmten besser überein und die für den dielektrischen Widerstand an- zubringenden Korrekturen waren erheblich geringer.

Deshalb wurde die in Fig. 2 angegebene Kurve der Sperr- fähigkeit vorwiegend nach den mit KCl erhaltenen Punkten gezeichnet. Sie fällt annähernd mit der des Magnesiums zu- sammen.

III. Wismut.

Die Ventilwirkung des Wismuts scheint noch gänzlich un- bekannt gewesen zu sein. Gestreift ist indes die Angelegen- heit in einer Veröffentlichung von W. Holtz.¹⁾ Er stellt zwei Elektroden, eine von 600, die andere von 3 qm/m einander gegenüber und gibt an, daß er dann bei Verwendung von Fe, Pb, Ni, Sb, Bi in 1 Proz. H_2SO_4 und von Cu in $CuSO_4$, $CuCl_2$ Ventilwirkungen erhält, die der des Aluminiums nahe kommen.

Offenbar ist hier aber die ungleiche Elektrodengröße das Maßgebende und es treten ähnliche Erscheinungen wie beim Wehneltunterbrecher auf. Von einer wirklichen Ventilwirkung kann z. B. bei Fe, Pb, Ni in H_2SO_4 und Cu in $CuSO_4$ natür- lich keine Rede sein.

Daß die Ventilwirkung des Wismuts noch nicht bekannt war, ist auffällig. Denn wie die Tab. I angibt, ist die Ventil- wirkung in vielen Elektrolyten stark ausgeprägt. Sie fehlt in $KClO_3$, HNO_3 , KNO_3 und ist in LiF, NBr, KJ, $KMnO_4$ und Essigsäure nur in geringem Grade vorhanden, während KOH und KH_2AsO_4 besonders hohe Maximalspannungen ergeben, die allerdings die höchsten des Antimons nicht erreichen.

1) W. Holtz, Physik. Zeitschr. 6. p. 480. 1905.

Die angegebenen Maximalspannungen sollen ebenso wie beim Antimon nur zur Orientierung dienen, da auch beim Wismut die Maximalspannung mit zunehmender Verdünnung steigt.

Die Empfindlichkeit der Ventilwirkung gegen Erwärmung ist noch geringer als die des Antimons, wenn sie auch nicht so gering ist wie die des Aluminiums in $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$. Immerhin werden bei 90°C . und der Stromdichte $0,0035 \text{ Amp./qcm}$ in stark verdünnter KOH noch 300 Volt ausgehalten.

Die Empfindlichkeit des Wismuts gegen Ausschalten ist in einigen Elektrolyten, besonders in K_2CO_3 sehr gering. Kapazitätsmessungen an einer in K_2CO_3 bis 250 Volt formierten Elektrode ergaben unmittelbar nach dem Ausschalten

Fig. 3. Kurve der Sperrfähigkeit des Wismuts [$e = f(\delta/\epsilon)$].
 $t = 0^\circ \text{C}$.

$\delta/\epsilon = 58 \mu\mu$ und den dielektrischen Widerstand $15 \cdot 10^6 \text{ Ohm/qcm}$ bei 0°C . Nachdem die Zelle 2 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war bei 0°C . $\delta/\epsilon = 49 \mu\mu$ und der dielektrische Widerstand $5 \cdot 10^5 \text{ Ohm/qcm}$.

Diese Beständigkeit der wirksamen Schicht und die schon erwähnte geringe Empfindlichkeit gegen Erwärmen lassen die Verwendung des Wismuts zum Gleichrichten von Wechselströmen aussichtsvoll erscheinen.

Die Sperrfähigkeit des Wismuts wurde in K_2CO_3 und in KH_2BO_3 gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in vorstehender Fig. 3 zusammengestellt.

Die einzelnen Punkte liegen nicht so gut, wie nach der Genauigkeit der Kapazitätsmessungen zu erwarten wäre. Anscheinend kommen im Verhalten der Sperrfähigkeit hier Unregelmäßigkeiten vor, deren Ursache noch nicht festgestellt werden konnte.

Auch hier zeigt sich, wie bei allen bisher untersuchten Metallen, Unabhängigkeit der Sperrfähigkeit vom Elektrolyten.

Tabelle II.

Sperrfähigkeiten des Mg, Sb, Bi, Al, Ta in Abhängigkeit von der Formierungsspannung. $t = 0^\circ \text{C}$.

Formierungs- spannung	Sperrfähigkeit in $\mu\mu$ des				
	Mg	Sb	Bi	Al	Ta
50 Volt	12,7	11,0	9,2	4,8	3,5
100 „	26,3	23,8	18,7	10,3	7,1
150 „	41,4	38,7	29,1	16,1	11,6
200 „	60,1	58,0	42,0	22,3	17,0
250 „	86,0	84,4	60,8	29,3	22,9
300 „	120,5	119,4	—	37,1	28,8
350 „	165,5	—	—	46,6	34,6
400 „	—	—	—	58,0	40,3
450 „	—	—	—	71,0	45,0
500 „	—	—	—	85,9	49,1

In nachstehender Fig. 4 sind noch einmal sämtliche bisher gemessenen Sperrfähigkeiten, also die des Ta, Al, Bi, Sb und Mg zusammengestellt, und Tab. II gibt die den Kurven entsprechenden Zahlenwerte. Die Figur zeigt, daß die Sperrfähigkeit von Metall zu Metall wechselt.

Nach der bei der Untersuchung des Verhaltens von Aluminiumelektroden angenommenen Erklärung der Ventilwirkung, nämlich, daß die wirksame Schicht eine Gashaut sei, war dieses Resultat zunächst nicht zu erwarten, sondern vielmehr zu vermuten, daß die Sperrfähigkeit auch vom Metall unabhängig und nur durch die Substanz der Gashaut bedingt sei.

Nun wird die Dielektrizitätskonstante nicht nur durch die Substanz des Gases, sondern auch durch die der festen Haut bedingt. Da aber die chemische Zusammensetzung der festen Haut mit dem Elektrolyten wechselt, δ/ϵ jedoch vom Elektrolyten unabhängig ist, so war angenommen worden, daß die

Fig. 4. Kurve der Sperrfähigkeit [$e = f(\delta/\epsilon)$] des Mg, Sb, Bi, Al, Ta.
 $t = 0^\circ \text{C.}$

wirksame Schicht ganz überwiegend aus einer Gashaut besteht und das Porengerüst der festen Haut nur einen geringen Bruchteil des gesamten Volumens ausmacht, so daß die Dielektrizitätskonstante fast nur durch die Substanz der Gashaut bedingt wird.

Es wäre aber auch folgendes denkbar: Die feste Haut bildet zwar einen wesentlichen Teil der wirksamen Schicht, so daß sie die Dielektrizitätskonstante erheblich beeinflusst, aber sie besteht innerhalb der wirksamen Schicht stets aus dem gleichen Oxyde des als Anode dienenden Metalles und ver-

wandelt sich erst, wenn sie aus der wirksamen Schicht herauswächst, in die durch den Elektrolyten bedingte chemische Verbindung, aus der die gewöhnliche feste Haut besteht.

Dieses würde dadurch hervorgerufen werden, daß das den Strom transportierende Anion des Elektrolyten an der Grenze der wirksamen Schicht, wo es einen hohen Widerstand findet, oder vielleicht überhaupt nicht passieren kann, den nur leicht gebundenen Sauerstoff abspaltet, der mit der Ladung durch die wirksame Schicht hindurch zum Metalle wandert und dort, unelektrisch geworden, entweder die Gashaut oder die Oxydhaut verstärkt. Der zurückgebliebene Rest reagiert mit der an der äußeren Grenze der wirksamen Schicht befindlichen Oxydhaut und bildet die betreffende chemische Verbindung der gewöhnlichen festen Haut. Das würde erklären, warum δ/ϵ vom Elektrolyten unabhängig ist und mit dem Anodenmetall sich ändert.

Da die Werte der Dielektrizitätskonstanten für die in Frage kommenden Metalloxyde nicht bekannt sind, so läßt sich nicht entscheiden, ob der Gang der Sperrfähigkeit δ/ϵ von Metall zu Metall dem ϵ der betreffenden Metalloxyde entspricht, wie es nach der obigen Annahme der Fall sein müßte, wenn δ selbst als unabhängig vom Anodenmetall angenommen wird.

Zusammenfassung.

1. Magnesium zeigt außer in KOH und K_2CO_3 noch Ventilwirkung in $Na_2HPO_4 + NH_3$, worin bis 350 Volt ausgehalten wurden. Die Empfindlichkeit der Ventilwirkung gegen Ausschalten ist in KOH und K_2CO_3 gering, die Empfindlichkeit gegen Erwärmung sehr groß.

2. Antimon ergibt die Ventilwirkung in fast allen Elektrolyten. Die höchste Spannung (über 700 Volt) wurde ausgehalten in stark verdünntem KCl. Die Empfindlichkeit gegen Erwärmen ist geringer wie die des Magnesiums, die gegen Ausschalten sehr groß.

3. Wismut zeigt ebenfalls in fast allen Elektrolyten Ventilwirkung. Die höchste Spannung wurde in stark verdünnter KOH erreicht, nämlich 600 Volt. Die Empfindlichkeit gegen Erwärmen und Ausschalten ist gering.

4. Die Kurve der „Sperrfähigkeit“ δ/ε hat für jedes der bisher untersuchten Metalle eine andere Lage.

5. Die bisherige Erklärung, daß die Ventilwirkung durch eine Gashaut in den Poren der festen Haut bewirkt werde, ist dahin abzuändern, daß die feste Haut innerhalb der wirksamen Schicht stets aus dem Oxyd des Anodenmetalles besteht und sich erst beim Verlassen der wirksamen Schicht in die gewöhnliche feste Haut (Verbindung des Metalles mit dem Anion des Elektrolyten) verwandelt.

(Eingegangen 29. August 1907.)