ÜBER ELEKTROLYTISCHE GLEICHRICHTUNG VON WECHSELSTROM.

Von J. Šebor und Ingenieur L. Šimek.

Es wurden Versuche unternommen, um einerseits den Einfluss von Fremdmetallen im Aluminium festzustellen, anderseits die elektrischen Verhältnisse der Aluminiumzelle zu studieren. Die Versuche wurden sowohl mit Wechselstrom als auch mit Gleichstrom ausgeführt.

Versuche mit Wechselstrom.

Vier kleine Aluminiumzellen, die mit konzentrierter Kaliumbichromatlösung beschickt waren und Elektroden von Aluminium und Blei von 10 qcm Oberfläche enthielten, wurden in der bekannten Weise an Wechselstrom geschaltet, worauf die Spannung und der Wattaufwand des Wechselstromes, sowie die elektrischen Grössen des Gleichstromes gemessen und der Arbeitseffekt berechnet wurden. Doch muss man, da der resultierende Gleichstrom pulsierend ist, sowohl die Intensität, als auch die Spannung unter Voraussetzung, dass der Verlauf derselben einer Sinuskurve entspricht, beide

Grössen mit dem Faktor $\frac{\pi}{2\sqrt{2}} = 1,12$ multiplizieren. Es folgt sodann der Nutzeffekt aus der Formel:

$$\gamma = 100 \frac{ie\pi^2}{W \cdot 8},$$

wo ie die gemessene Intensität und Spannung des Gleichstromes, W den Wattaufwand im Wechselstrom bedeutet. Die Resultate waren folgende:

Wechselstrom		Gleichstrom		γ %
Volt	Watt	Amp.	Volt	
24,5	0,5	0	18,3	—
24	2,5	0,065	7,5	24
35	0,9	0	32,5	—
35,5	5,0	0,082	17,8	36
37,5	12,2	0,22	17,5	38,5
35	17,5	0,35	15,4	38
53	2,9	0	57	—
53	20,5	0,295	32,5	57,7
53	54,0	0,82	31	58
50,5	92,0	1,48	28	56
51	148	2,45	28	57
72	15	0	63	—
74	136	1,5	51	69
73	244	2,83	48	69
71	300	3,50	46	66

Es wächst also der Nutzeffekt mit der Spannung. Was den Einfluss des Elektrolyten

auf den Arbeitseffekt betrifft, ist derselbe aus folgender Tabelle ersichtlich:

Elektrolyt	Wechselstrom			Gleichstrom		
	Volt	Amp.	Watt	Volt	Amp.	γ %
Doppelt-kohlen-saures Natron	53	1,7	70	17,5	2	61,7
	53	2,5	105	15,5	3,4	62
	90	2,5	175	35	2,65	65,3
	90	4,2	287	30	5	64,3
	126	2,75	287	48	2,25	46,3
	126	4,2	425	45	4	46,5
Natrium-phosphat	53	1,29	54	15,5	1,75	62
	53	1,05	82	13,5	3,4	69
	89	1,5	100	34	1,5	63
	89	3,3	225	29,5	4,5	73
	127	2,2	237	52	2,5	68
	127	3,4	325	48	4,2	76,5
	149	2	285	65	2,2	62
	149	4,4	500	60	5,0	74
Doppelt-chrom-saures Natron	53	1,35	55	16,5	1,5	55,7
	53	2,25	90	15	2,9	59,8
	72	1,7	92	25,5	1,85	63,2
	72	3,1	170	23,5	4,0	68,2
Doppelt-chrom-saures Kali	53	1,31	50	16,6	2,1	86
	89	2,79	175	31,5	3,9	86,5

Wie aus den Zahlen zu ersehen ist, erreicht man mit Natriumphosphat die höchste Spannung, doch ist der Nutzeffekt beim Kaliumchromat der beste, indessen ist hier vielleicht auch die grössere Konzentration von Einfluss. Beim Kaliumchromat tritt Reduktion des Salzes ein.

An Versuchen, die in grösserem Maassstabe mit Platten von 17 × 30 cm Fläche und einer Lösung von 2 % Natriumbikarbonat und 2 % Natriumphosphat ausgeführt wurden, wurde die Erfahrung gemacht, dass sich horizontale Platten (Aluminium als obere Platte) besser eignen, als vertikal gestellte, indem beim Durchbruche im ersteren Falle durch die entstehende Gasblase die verletzte Stelle versperrt wird, während bei letzteren durch die emporsteigenden Blasen auch andere mitgerissen werden. Die Platten erscheinen bei Vertikalstellung nach längerer Zeit wie von Rissen durchsetzt, während sie bei Horizontallage wie punktiert erscheinen, indem der Durchbruch immer an derselben Stelle eintritt, so dass dort die Platte ausgehöhlt wird.

Was die Ursache von Verlusten in der beschriebenen Zelle betrifft, so sind folgende zu erwägen:

1. Die Polarisationsspannung, deren Wert nur klein ist und 2,6 Volt nicht übersteigt.

2. Der Widerstand der Flüssigkeit, der 3,6 Amp. betrug.

3. Der Widerstand der Isolationsschicht, etwa 90 Amp.

4. Die Ueberlagerung eines Wechselstromes, dessen Intensität gleich ist jener eines Gleichstromes, der in der Richtung verläuft, in welcher Aluminium Anode ist.

5. Die Kondensatorwirkung.

Die Kondensatorwirkung ist abhängig von der Art des Wechselstromes. Sie ist Ursache, dass bei geöffnetem Gleichstromkreis die Spannung (gemessen mit dem Thomsonschen Elektrometer) ein so grosser Unterschied gegen den Fall, dass Gleichstrom dem Stromkreise entnommen wird, besteht. Sodann wurde eine bedeutende Phasenverschiebung zwischen der Stromintensität und Spannung beobachtet, als deren Ursache Kondensatorwirkung anzusehen ist, infolge dessen die Zellen bei geöffnetem Gleichstromkreise nicht die mittlere, sondern die maximale Spannung aufweisen, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

Generator	mittlere Spannung maxim. Spannung	Spannung des Wechsel- stroms Δw	Gleich- stroms Δg	Das Ver- hältnis $\frac{\Delta w}{\Delta g}$
Maschine von Ganz	0,44	46	102	0,45
Prager Centrale		56	122	0,46
Maschine von Kolben	0,68	52	74	0,70
		102	144	0,71
	0,8	60	71	0,84
		120	144	0,83

Bei der Verwendung der Aluminiumzelle muss darauf Rücksicht genommen werden, dass die maximale Spannung von derselben noch mit Sicherheit zurückgehalten wird.

Es wurde weiter eine Reihe von Versuchen mit einem Kondensatorsystem, das durch Gegenüberstellung von zwei Aluminiumplatten in Natriumphosphatlösung erzielt wurde, angestellt. Es wurde gefunden, dass sich die Kapazität eines solchen Kondensators bei wechselnden Spannungen nicht ändert, wenn sich dieselben der kritischen Durchbruchsspannung nicht allzu sehr nähern. Sodann wurde die Beobachtung gemacht, dass sich die Periodenzahl des Wechselstromes, sowie auch ein äusserer oder Induktionswiderstand von Einfluss zeigt.

Um festzustellen, welchen Einfluss Fremdmetalle im Aluminium auf den Ventileffekt der Zelle ausüben, sowie um die durchgehende Gleichstromdichte bei Funktionierung der Zelle zu bestimmen, wurde eine Reihe von Elektrolyten und Legierungen, und zwar zuerst bei ruhendem, dann bei bewegtem Elektrolyten untersucht. In der folgenden Tabelle ist die

maximale Durchbruchsspannung in Volt, die Stromstärke im Milliampère auf 1 qcm bei 75 % der maximalen Spannung angeführt:

Elektrolyt	Temperatur Grad C.	Anodenmaterial	Maximale Spannung Volt	Stromdichte Milli-amp/qcm
$K_2Cr_2O_7$ gesättigt	ca. 20	Aluminium	89	2,5
Desgl.	„ 20	Antimon	48	15
Desgl.	„ 20	Zinn	6,5	17
Desgl.	„ 20	Zink	1,8	ca. 50
Desgl.	„ 20	{Aluminium + 0,36% Sb}	89	2
$(NH_4)_2HPO_4$ molar	„ 20	Aluminium	171	2,5
Desgl.	„ 20	Antimon	65	7
Desgl.	„ 20	Zink	3,6	57
Wasserglaslösung	„ 20	Aluminium	über 100	10
Desgl.	„ 20	Zink	18	55

Bei der Wasserglaslösung wurde ein stetiges Ansteigen der Spannung mit dem Anwachsen der Kieselsäureschicht beobachtet. Die weiteren Versuche wurden unter Rühren und Kühlen des Elektrolyten ausgeführt, wodurch derselbe an der Elektrode erneuert und diese selbst gekühlt wurde, doch ist eine vollkommene Konstanz der Temperatur infolge der Stromwärme auf diese Weise nicht zu erzielen. Als Kathode diente ein platinirtes Platinblech.

Elektrolyt	Temperatur Grad C.	Anodenmaterial	Maximale Spannung Volt	Stromdichte Milli-amp/qcm
$(NH_4)_2HPO_4$ 10,29 %	ca. 20	Aluminium	216	6,9
	„ 20	Al + 12,0% Mg	240	7
	„ 20	Al + 3,93% Mn	52	16
	„ 20	Al + 7,42% Ni	4,5	über 100
Ammoniumboratlösung und Borsäure (käufl.)	20	Aluminium	312	1,9
	20	{Al + geringe Menge B}	über	2,5
0,93% NH_3	20	Al + 12,0% Mg	312	2,4
10,79% $B(OH)_3$	20	Al + 3,93% Mn	200	15
Natriumborat mit Borsäure: 1,4 % NaOH	20	Al + 7,42% Ni	213	15
8,2 % $B(OH)_3$	20	Aluminium	132	14

Bei Bleiplatten wurde nach längerem Gebrauche eine Braunfärbung durch Superoxyd und dann Einlagerung von Bleisalzen beobachtet, wobei die Spannung auf 34 Volt stieg. Durch Gleichstrom, wobei die Bleiplatte Kathode war, liess sich in kurzer Zeit der Widerstand beheben.

Obzwar die angeführten Resultate nicht streng vergleichbar sind, so ist doch zu ersehen, dass die Reinheit des Aluminiums von grossem Einfluss auf die kritische Spannung ist, dass sich jedoch dieser Einfluss je nach der Art des Elektrolyten in verschiedener Weise offenbart. Ist die Menge des Fremdmetall nur gering und zeigt dasselbe selbst auch eine Ventilwirkung (Mg, Sb), so ändert sich die kritische Spannung nicht bedeutend, wenn gleich die Stromdichte um

ein geringes steigt. Mit dem Wachsen der Stromdichte steigt aber auch die Temperatur des Elektrolyten an der Elektrode rascher, wodurch wieder — wie schon Fischer nachgewiesen — die kritische Spannung herabgesetzt wird. Diese Erscheinung zeigt sich besonders bei Mangan- und Nickelaluminium, doch tritt hier klar der Unterschied zwischen der stärkeren und lösliche saure Salze, sowie mit Ammoniumphosphat lösliche Doppelsalze bildenden Phosphorsäure und der schwachen Borsäure, bei welcher eine bedeutend höhere kritische Spannung erzielt wird. Auch mag hier beim Nickelaluminium die Passivität und das negativere Potential des Nickels eine Rolle gespielt haben. Mikrophotographische Aufnahmen beider Legierungen zeigten eine Nebeneinanderlagerung von zwei Strukturbestandteilen: Aluminium und das zweite Metall, eventuell eine Legierung desselben. Wir beabsichtigten, noch Legierungen mit Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadium zu untersuchen, alles Metalle von hoher Valenz, die zudem unlösliche oxydische Verbindungen zu bilden im stande sind.

Was die übrigen hier untersuchten Metalle betrifft, so ist bei keinem eine so hohe kritische Spannung zu erzielen, wie bei Aluminium.

Es wurde auch die Frage berücksichtigt, ob die Leitfähigkeit des Elektrolyten einen Einfluss auf die kritische Spannung ausübe und gefunden (für die angeführten Lösungen und Aluminium):

Elektrolyt	Kritische Spannung	H_{18} Ohm ⁻¹
$K_2Cr_2O_7$	88	0,0822
$(NH_4)_2HPO_4$	216	0,0565
Ammoniumborat	300	0,0250
Natriumborat	132	0,0136

Es scheint zwar ein gewisser Zusammenhang vorhanden zu sein, doch hat die Art des Elektrolyten, wie aus den Zahlen für Natriumborat hervorgeht, einen überwiegenden Einfluss.

Von der Wiedergabe der Literatur in der Einleitung wurde in diesem Referate abgesehen, doch möge hier darauf hingewiesen sein, dass die Resultate, insofern sie sich mit der vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit von M. Büttner¹⁾ berühren, wohl übereinstimmen.

(Ber. d. k. k. böhm. Akademie 1906, 22./6., 40).

(Eingegangen: 13. März.)

1) Z. f. Elektroch. 12, 798.

ELEKTROLYSE VON GESCHMOLZENEM NATRIUMNITRAT.

Ausgeführt durch Ch. Couchet und G. Némirowsky.

(Laboratorium von Professor Duparc in Genf.)

I.

Das geschmolzene Natriumnitrat, durch Gleich- oder Wechselstrom elektrolisiert, wird zu Nitrit reduziert, unter Bindung von Natriumoxyd und Abscheidung verschiedener Gase an der Anode. Die Menge der gebildeten Produkte und deren Verhältnis variiert je nach den Versuchsbedingungen. Die beste Ausbeute an Nitrit erhält man mit Graphitelektroden, und zwar nimmt die Nitritbildung mit steigender Temperatur und steigender Stromdichte zu, mit steigender Spannung ab. Folgende Versuche sind während 1 Stunde ausgeführt worden.

Wechselstrom. — 5 Amp.

Temperatur . . .	360°	380°	420°	460°	480°
$NaNO_2$ % . . .	0,41	0,6	1,85	3,34	8,5
Na_2O % . . .	0,018	0,02	0,11	0,6	2,6

Wenn man diese Resultate durch eine Kurve darstellt (Abscisse — Temperatur, Ordinate — Ausbeute), so verläuft sie am Anfang sehr gleichmässig und steigt von 460° ab schnell.

Gleichstrom gibt viel grössere Ausbeute, weil die Reaktion immer in derselben Richtung vor sich geht.

Gleichstrom. — 5 Amp.

Temperatur . . .	360°	400°	460°	480°
$NaNO_2$ % . . .	2,64	16,5	34,73	37,4
Na_2O % . . .	1,1	1,7	5,0	6,35

Hier steigt die Kurve sehr rasch von 360° bis 400°, dann langsam bis 480°.

Die Kurven des Natriumoxyds für Wechsel- und Gleichstrom sind fast parallel und verlaufen ähnlich, wie die Kurve des Nitrits mit Wechselstrom.

Folgende Tabelle zeigt die Nitrit- und Oxydausbeute als Funktion der Stromdichte bei 480° für Wechselstrom.

Wechselstrom.

Stromdichte in Ampère	9	12	15
$NaNO_2$ % . . .	14,8	21,2	29,1
Na_2O % . . .	2,4	4,5	9

Die Ausbeute an Nitrit steigt also geradlinig mit der Stromdichte. Für Oxyd verläuft die Kurve wieder wie mit steigender Temperatur: also bildet sich das Oxyd in derselben Weise. Da die Kurven des Nitrits einander nicht ähnlich sind, nimmt die Wirkung der Phänomene,