ÜBER EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER WAHREN OBERFLÄCHEN VON AKKUMULATORPLATTEN.

Von Dr. Konrad Norden.

Seitdem Gaston Planté seinen ersten Akkumulator aus spiralig aufgerollten, an Stelle von ebenen Bleiblechen zusammengesetzt und dadurch mit der wirksamen Oberfläche seiner Platten zugleich auch die Leistungsfähigkeit des Sekundärelementes vergrössert hat, ist die Richtung für eine Vervollkommenung des Akkumulators bezüglich seiner Kapazität gegeben. Dieselbe führt, da gleichzeitig die Oekonomie des Raumes und Gewichtes möglichste Reduktion der Dimensionen erfordert, dahin, die Platte so zu gestalten, dass das Verhältnis ihrer wahren Oberfläche zur scheinbaren oder Grundfläche möglichst gross wird. Es ist daher für die Akkumulatorentechnik von grossem Interesse, dies Verhältnis, oder gemäss einer bequemen Bezeichnung von Arthur Wilke, die „Oberflächenentwicklung“, bei verschiedenen Plattentypen vergleichen, d. h. zunächst zahlenmässig ausdrücken zu können. Da die scheinbare Oberfläche sich aus Länge und Breite der Platte einfach ergibt, kommt es nur auf die Ermittlung der wahren Oberfläche an, die zugleich, bei einer bestimmten Strombelastung des Elementes, die wahre Stromdichte anzugeben gestattet.

Heim hat zwar dieser Grösse in seinem Werkchen über Akkumulatoren¹⁾ die Bedeutung abgesprochen, weil die wahre Oberfläche doch nicht voll zur Wirkung gelangen kann, indem der Strom vorzugsweise durch vorspringende Teile der Platte ein- und austritt, tiefer liegende dagegen vermeidet. Dieser Effekt muss sich aber, da die Erfahrung lehrt, dass selbst ganz unebene Platten, wie z. B. Rillenplatten, nach der Formierung bis in die Tiefe mit nahezu gleichmässiger Superoxydschicht bedeckt sind, offenbar bei weiterer Einwirkung selbstthätig ausgleichen, etwa in dem Sinne, wie es Wilke unlängst ausgeführt hat²⁾, so dass schliesslich

die gesamte wirkliche Oberfläche zur Arbeitsleistung oder -aufnahme herangezogen worden ist.

Die Bestimmung dieser Grösse bietet nun keine Schwierigkeit, wo es sich um eine regelmässig hergestellte, ausmessbare Oberfläche handelt; so z. B. braucht man bei einer Rillenplatte nur die Zahl der (sämtlich gleichen) Lamellen festzustellen und mit den Maassen einer einzelnen zu multiplizieren. Auf diese Weise hat Wilke¹⁾ die Oberflächenentwicklung gegossener Rillenplatten (z. B. Tudor) gleich 8 bis 9, die der Majertschen Platte gleich 14 gefunden.

Diese Methode versagt naturgemäss, sobald man es mit Platten von unregelmässiger Oberfläche oder mit porösen Platten, wie sie z. B. durch Masseschmierung oder auch auf elektrolytischem Wege erhalten werden, zu thun hat. Hier giebt es zur Zeit überhaupt kein Mittel zur Feststellung der wahren Oberflächen, und man ist hier lediglich auf Schätzungen angewiesen.

Ich hatte mir nun zur Aufgabe gestellt, diese Lücke nach Möglichkeit auszufüllen, und kann in folgendem über eine zu diesem Zwecke von mir ausgearbeitete Methode zur exakten Bestimmung beliebiger Oberflächen berichten.

Allgemeiner Teil.

Der Grundgedanke der Methode ist nachstehender: Die Grösse eines jeden primären elektrochemischen Effektes ist bekanntlich durch das Faradaysche Gesetz in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke bestimmt. Nun kann ein Teil der primären Produkte der Stromarbeit, anstatt als solcher aufzutreten, eine sekundäre Reaktion, sei es mit dem Elektrodenmaterial, sei es mit dem Elektrolyten, eingehen, die alsdann von der Stromdichte, d. i. der Stärke des auf die Flächeneinheit der Elektrode kommenden Stromes, abhängig ist, und man kann voraussehen, dass hierbei nur die wahren, nicht die

1) Heim, Die Akkumulatoren (1897), S. 15.

2) E. T. Z. 1899, Heft 45, S. 785.

1) a. a. O., S. 784.

scheinbaren Elektrodenoberflächen wirksam sein werden. Wenn man nun die Relation zwischen Stromdichte und entsprechendem Sekundäreffekt ein für allemal kennt, wird man auch im stande sein, aus der Art oder Grösse eines beobachteten Effektes auf die zugehörige wahre Elektrodenfläche zurückzuschliessen und damit die Dimensionen unbekannter Flächen zu bestimmen, vorausgesetzt, dass der Effekt mit genügender Schärfe aufzutreten vermag.

Die Gesamtheit derartiger elektrochemischer Vorgänge, welche eine deutlich ausgeprägte Abhängigkeit von der Stromdichte aufweisen, lässt sich in zwei Gruppen zerlegen, nämlich solche, bei denen eine Aenderung der Stromdichte wesentlich qualitativ unterschiedene Wirkungen hervorruft, und andere, bei denen sie die Art der Reaktion nicht beeinflusst, sondern lediglich deren quantitative Verhältnisse verschiebt. Als Beispiel für die erste Gruppe sei hier die Kupferfällung mit dem Auftreten von Schwammkupfer bei hinreichend hoher Stromdichte angeführt, ferner die je nach der Stromdichte wechselnden Farbenerscheinungen bei der Elektrolyse von Anilin und anderen Benzolderivaten, Prozesse, die wohl ohne grosse Schwierigkeit so ausgearbeitet werden könnten, dass der Eintritt einer Reaktionsänderung geradezu als Indikator für eine bestimmte Stromdichte betrachtet werden könnte. Freilich nur unter der Voraussetzung gleichmässiger Stromverteilung; denn wollte man nach dieser Methode die Flächen einer unebenen Elektrode bestimmen und steigerte den Strom bis zum Eintritt der Reaktion, so würde dieselbe bereits dann sichtbar werden, wenn die Stromdichte an einigen hervorragenden Punkten oder Spitzen den nötigen Wert erlangt hat, während sie sich auf dem weitaus grössten Teil der zu bestimmenden Oberfläche noch darunter halten und dort auch keine Reaktion auslösen würde. Je unebener die Platte, desto ungenauere Resultate müsste eine solche Bestimmung liefern; sie kommt daher hier nicht weiter in Betracht.

Anders die zweite Gattung elektrochemischer Vorgänge, die je nach der Stromdichte bei gleichbleibender Qualität der Reaktion eine Aenderung in ihren quantitativen Verhältnissen aufweist, und zwar so, dass mit abnehmender Stromdichte ein immer grösserer Teil der Ge-

samtarbeit als Sekundäreffekt auftritt. Beispiele bietet die Elektrolyse von organischen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, und deren Salzen, die an der Anode Gase in entsprechend wechselnden Mengenverhältnissen liefern.

Inwieweit nun die Messung derartiger Effekte für die gesuchte Methode zu verwerten ist, soll die nachfolgende Betrachtung lehren.

Der Gesamteffekt, der sich an der zu untersuchenden Elektrode entwickelt und dort gemessen werden kann, stellt die Summe der an den einzelnen Oberflächenelementen hervorgerufenen Teileffekte dar. Denken wir uns die gesamte wahre Elektrodenoberfläche O , an der ein Strom I ein- oder austritt, in n Teile $o_1, o_2, \dots o_n$, allgemein o , abgeteilt, so dass auf jeden dieser Teile die gleiche Strommenge i ($= \frac{I}{n}$), also auch die gleiche Stromarbeit f ($= \frac{F}{n}$) kommt, und die Oberflächenteile im allgemeinen von verschiedener Grösse, alle jedoch so klein sind, dass innerhalb eines jeden der Strom als gleichmässig verteilt angesehen werden kann; nennen wir ferner die an den einzelnen Teilen entwickelten Effekte bzw. $e_1, e_2, \dots e_n$, allgemein e , und stellt $\frac{e}{f}$, d. i. das Verhältnis von sekundärer zur gesamten Arbeit, diejenige Beziehung von e dar, welche wir nach dem Vorausgeschickten der Stromdichte umgekehrt proportional, also bei gleichem Strom i der zugehörigen Oberfläche direkt proportional setzen können (der Proportionalitätsfaktor heisse k), so gelten die Teilgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{e_1}{f} &= \frac{k_1 \cdot o_1}{i}, \\ \frac{e_2}{f} &= \frac{k_2 \cdot o_2}{i}, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{e_n}{f} &= \frac{k_n \cdot o_n}{i}. \end{aligned}$$

so dass

$$\frac{\frac{e_1}{k_1} + \frac{e_2}{k_2} + \dots + \frac{e_n}{k_n}}{f} = \frac{o_1 + o_2 + \dots + o_n}{i},$$

also

$$(I) \quad \frac{\frac{e_1}{k_1} + \frac{e_2}{k_2} + \dots + \frac{e_n}{k_n}}{f} \cdot i = O$$

wird.

Was wir nun thatsächlich an der Elektrode messen können, sind nicht die Einzeleffekte $e_1, e_2, \dots e_n$, sondern nur der Gesamteffekt

$$e_1 + e_2 + \dots e_n = E,$$

aus dem wir unter Beziehung auf den Gesamtstrom I auch nicht die Teiloberflächen, sondern eine Oberfläche O' nach Analogie der obigen Einzelgleichungen berechnen können:

$$\frac{E}{F} = k \cdot \frac{O'}{I},$$

wo

$$I = n \cdot i,$$

$$F = n \cdot f$$

und

$$E = e_1 + e_2 + \dots e_n,$$

so dass folgt:

$$(2) \quad \frac{\frac{e_1 + e_2 + \dots e_n}{k} \cdot i}{f} = O'.$$

Für den speziellen Fall, dass der Strom über die ganze zu untersuchende Oberfläche gleichmässig verteilt ist, also in jedem Teile dieselben Verhältnisse herrschen, wird nun

$$o_1 = o_2 = \dots o_n = o$$

und

$$e_1 = e_2 = \dots e_n = e,$$

also auch, vermittelt der Teilgleichungen,

$$k_1 = k_2 = \dots k_n = k,$$

und damit aus Gleichung (1)

$$(1a) \quad \frac{\frac{e_1 + e_2 + \dots e_n}{k} \cdot i}{f} = O,$$

folglich, verglichen mit (2),

$$(3) \quad O' = O.$$

Wir erhalten demnach denselben Wert für die Gesamtoberfläche, ganz gleichgültig, ob wir, von den Teileffekten ausgehend, die daraus einzeln berechneten Oberflächenteile summieren (Gleichung 1), oder ob wir direkt von dem Gesamteffekt auf eine Gesamtoberfläche schliessen (Gleichung 2).

Dieses Resultat gilt vorläufig nur für den speziellen Fall gleichmässiger Stromverteilung. Und doch ist es im allgemeinen Fall ungleicher Verteilung, dem für den Zweck dieser Arbeit einzig wesentlichen, unerlässliche Bedingung der Anwendbarkeit der behandelten Methode.

Denn würde Gleichung (3) hier keine Gültigkeit haben, d. h. die aus dem — einzig messbaren — Gesamteffekt hergeleitete Oberfläche nicht derjenigen gleich sein, welche sich aus den durch die Teileffekte erhaltenen einzelnen Oberflächen zusammensetzt, so müsste der Ge-

samteffekt, der doch bei gleichmässigem Strome, wie gezeigt, diese Bedingung erfüllt, von der Art der Stromverteilung auf der Oberfläche abhängig, also eine zufällige, willkürliche Grösse sein. Dann liessen sich auch für eine und dieselbe Gesamtoberfläche O aus dem jedesmaligen Gesamteffekt E verschiedene Werte berechnen, je nachdem sich gerade der Gesamtstrom I auf ihr verteilte, so dass sie nach dieser Methode überhaupt nicht eindeutig zu bestimmen wäre.

Damit nun aber dieser Bedingung genügt, d. i.

$$O' = O = o_1 + o_2 + \dots o_n$$

wird, müssten allgemein auch die linken Seiten von (1) und (2) ineinander übergehen, also

$$k_1 = k_2 = \dots k_n,$$

und folglich, da alsdann der Proportionalitätsfaktor überhaupt von der Stromdichte unabhängig ist, auch $= k$ werden.

Aus der Gleichheit der Koeffizienten folgt dann für die Teilgleichungen:

$$\frac{\frac{e_1}{f}}{\frac{e_2}{f}} = \frac{k \cdot \frac{o_1}{i}}{k \cdot \frac{o_2}{i}} = \frac{o_1}{o_2},$$

und allgemein:

$$(4) \quad \frac{\frac{e_m}{f}}{\frac{e_n}{f}} = \frac{o_m}{o_n}.$$

Da nun als Teiloberfläche in obigem Sinne jede Elektrode betrachtet werden kann, auf welcher der Strom gleichmässig verteilt ist, können wir die verschiedenen Teiloberflächen praktisch dadurch herstellen, dass wir eine vollkommen ebene Elektrode, die also Gleichmässigkeit der Stromlinien verbürgt, nacheinander mit verschiedenen Strömen belasten, und es bliebe nun im Sinne von Gleichung (4) nachzuweisen, dass die jedesmaligen Effekte oder ihre Beziehung zur Gesamtarbeit den zugehörigen Stromdichten umgekehrt proportional sind.

Hierüber ist natürlich a priori nichts zu entscheiden, vielmehr muss der Beweis durch das Experiment erbracht werden; damit wäre dann die notwendige und zugleich hinreichende Bedingung für die Zulässigkeit der Methode erfüllt.

Spezieller Teil.

Schon weiter oben sind als Beispiele für Elektrolyten mit geeignetem Sekundäreffekt

einige organische Säuren angeführt worden. Bei der praktischen Ausgestaltung der Methode fiel die Wahl auf Oxalsäure, hauptsächlich wegen der Einfachheit der Reaktion und ihrer Messung. Man kann den Verlauf der Oxalsäure-Elektrolyse so auffassen, dass der Strom, der wegen der schlechten Leitfähigkeit der Oxalsäure wohl so gut wie ausschliesslich durch die zur Vermeidung hoher Badspannungen zugesetzte Schwefelsäure geht, primär an der Anode nur Sauerstoff abzuscheiden strebt, von dem aber ein Teil sekundär auf die begegnenden Oxalsäuremoleküle einwirkt und sie zu CO und CO_2 verbrennt. Es entweicht also an der Anode ein Gemenge von Sauerstoff und Kohlenoxyden, und zwar relativ um so mehr von ersterem, je dichter der Strom.

Anstatt nun dies Gasgemenge analytisch zu bestimmen, hat schon Oettel¹⁾ gelegentlich einiger Versuche „über den Einfluss von Stromdichten und Konzentrationen auf den Verlauf elektrochemischer Reaktionen“ die Oxalsäurezersetzung durch Titration der nach der Elektrolyse zurückgebliebenen Menge mit Permanganat ermittelt und ausserdem nur noch die Gesamtarbeit des Stromes durch Einschaltung eines Kupfervoltameters gemessen.

Oettels Versuche beschränken sich leider auf ein paar zu Demonstrationszwecken geeignete Grenzfälle, ebenso wenig lässt sich aus den Angaben von Brester²⁾, Bourgoin³⁾, Bunge⁴⁾ und Renouard⁵⁾ über Elektrolyse von Oxalsäure etwas Spezielles für die Zwecke dieser Arbeit verwerten.

In der jüngsten Litteratur findet sich, anknüpfend an eine Beobachtung von Balbiano und Alessi⁶⁾, die Behauptung, dass bei der Oxalsäure-Elektrolyse am negativen Pole nicht, wie sonst angenommen wurde, lediglich Wasserstoffgas entwickelt, sondern zum Teil Reduktionsarbeit geleistet wird. Oxalsäure soll nach den Angaben von S. Avery und Benton Dales⁷⁾ zu beträchtlichen Mengen in Glykol-

säure übergeführt werden. Es ist klar, dass durch etwa entstehende Reduktionsprodukte auch der Kathodenvorgang auf die Resultate der vorliegenden Methode Einfluss gewinnen würde, weil alsdann bei der Bestimmung der rückständigen Oxalsäure durch Oxydation mittels Permanganat die reduzierte Menge mehr Maassflüssigkeit verbraucht als im ursprünglichen Zustand. Im schlimmsten Falle liesse sich jede Unzuträglichkeit durch Trennung von Anoden- und Kathodenraum leicht vermeiden; doch ist nach den bisherigen Angaben das Auftreten von Glykolsäure an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft (z. B. Siedetemperatur), die unter gewöhnlichen Umständen keineswegs erfüllt sind. Die genannten Herren haben sich vorbehalten, den Vorgang näher zu studieren, so dass ich in dieser Richtung keinerlei Versuche anstellen konnte.

Betreffs des Anodenvorganges haben alle genannten Autoren festgestellt, dass der Anteil der Oxalsäurezersetzung an der Gesamtarbeit, welchen wir im folgenden als „Zersetzungswert“ bezeichnen wollen, ausser mit der Verminderung der Stromstärke (oder Vergrösserung der Anodenfläche) noch mit zunehmender Temperatur sowie Konzentration der Oxalsäure sich vergrössert.

Wie Oettel bereits betont hat¹⁾, darf die Oxalsäure-Elektrolyse nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst die infolge Oxydation der Säure stetig fortschreitende Konzentrationsabnahme auf die Resultate einwirkt. Eben deshalb werden auch, wenn man, wie hier, mit verschiedenen Stromstärken zu arbeiten hat und überall die gleiche Versuchsdauer zu Grunde legt, die verschiedenen Endlaugen eine absolute Vergleichbarkeit der Zersetzungswerte unmöglich machen.

Man kann diese Schwierigkeit zwar bis zu einem gewissen Grade vermeiden, wenn man die Elektrolyse bei sämtlichen Versuchen bis zu einer ganz bestimmten Endkonzentration führt, also stärkere Ströme entsprechend kürzere Zeit einwirken lässt und umgekehrt; aber abgesehen davon, dass es gewöhnlich erst nach mehreren Vorversuchen gelingt, den richtigen Endpunkt zu treffen, wären dann erst wieder die Unter-

1) Ztschr. f. Elektroch. I, S. 90.

2) Jahresber. Chem. 1866, S. 87.

3) Ann. chim. phys. (1870), 21, S. 264.

4) Ber. d. d. chem. Ges., 9, S. 78.

5) Ann. chim. phys. (1879), [5] 17, S. 289.

6) Ber. 15, S. 2236.

7) Ber. 32, S. 2233 ff.

1) a. a. O.

schiede zu eliminieren, welche von der verschiedenen Zeitdauer der Versuche herrühren, wie Ionenwanderung, Diffusion u. a. m.

Um alle diese Ungenauigkeiten zu vermeiden, habe ich daher sämtliche Zersetzungs-
werte auf die Zeit $t = 0$, d. i. auch zugleich: Menge der zersetzten Oxalsäure $= O$, bezogen, und damit auch die folgenden experimentellen Ergebnisse unabhängig gemacht von der speziellen Versuchsanordnung, die z. B. durch die Grösse des Elektrodenabstandes allmählich auf die Konzentrationsänderung einwirkt. Bei flüchtiger Betrachtung mag es scheinen, als ob für die Zeit $t = 0$ und Oxalsäurezersetzung $= O$ auch der Anteil der letzteren an der Stromarbeit $= O$ sein müsste. Dies ist indessen nicht der Fall; denn da hier gleichzeitig auch die gesamte Stromarbeit $= O$ ist, ergibt sich

$$\frac{\text{Arbeit der Oxalsäurezersetzung}}{\text{Gesamte Stromarbeit}} = \frac{O}{O},$$

also unbestimmt, d. h. a priori nicht festzustellen. Dagegen wurde auf Grund von Versuchen die Bestimmung für jede Stromdichte in der Weise ausgeführt, dass die für mehrere beliebige Zeiten experimentell gefundenen Zersetzungs-
werte (Ordinaten) als Funktion der zersetzten Oxalsäuremengen (Abscissen), ausgedrückt in äquivalenten Gramm Cu , in Kurven aufgetragen wurden, welche, in ihrem Zuge bis zur O -Linie verlängert, im Schnittpunkt den gesuchten Wert ergaben. Die derart hergeleiteten Zahlen gestatten eine einwandfreie Vergleichung.

Zu den Versuchen war folgende Anordnung getroffen:

In einem Stromkreis von ca. 110 Volt mit Glühlampenbelastung befand sich ein feiner Regulierwiderstand, der vollkommenes Konstanthalten des Stromes ohne Unterbrechung des Kreises zuließ, ein Ampèremeter, ein Kupfer-voltmeter, mit Oettelscher Lösung beschickt, ferner ein Voltmeter parallel zur Zersetzungs-
zelle, sowie diese selbst, ein Becherglas von ca. 400 ccm Inhalt. In das Glas wurden aus einem Kölbchen mit Ausgussmarke genau 200 ccm Elektrolytflüssigkeit eingefüllt, welche für sämtliche Versuche aus $\frac{1}{4}$ Normaloxal-säurelösung (15,75 g kryst. Oxalsäure pro Liter) unter Zusatz von 50 g H_2SO_4 pro Liter bestand, nachdem durch einige Tastversuche dieser Gehalt sich für die benutzten Stromdichten

am geeignetsten erwiesen hatte. In dem Ge-fäss standen als Kathode zwei parallele Blei-platten, durch einen Bleibügel verbunden, 2 mm stark, 5 cm breit und 10 cm hoch (davon ca. 6 cm in die Flüssigkeit tauchend), an den Ecken mittels Hartgummibolzen voneinander im konstanten Abstand von 3 cm gehalten. Zwischen ihnen wurde, parallel und gleich weit von beiden Kathoden absteheend, das Anoden-blech, ebenfalls aus Blei, eingehängt, so dass seine Fläche gleichmässig zweiseitig benutzt wurde. Es kamen im Laufe der Versuche zwei Bleche zur Verwendung, beide je $\frac{1}{2}$ mm stark, das eine mit 3×3 cm, d. i. 9 qcm, das andere $4,4 \times 4,55$ cm, d. i. 20 qcm einseitiger Oberfläche. Anfangs ganz metallisch, überzogen sie sich allmählich unter der Einwirkung des abgeschiedenen Sauerstoffes mit einer Schicht von Bleisuperoxyd; damit hierdurch keine merkliche Oberflächenvergrößerung entstehen könnte, wurden sie nach jedem Versuche mit einem trockenen Tuche vollkommen glatt poliert.

Während der Versuche musste nicht nur der Strom, sondern auch die Temperatur des Elektrolyten möglichst konstant gehalten werden, da es sich herausstellte, dass Temperaturdiffe-renzen von einigen Graden im Zersetzungswert schon einen Unterschied um Prozenteinheiten ausmachen konnten. Die Zersetzungs-zelle stand deshalb in einem Bassin mit Kühlwasser, das je nach Bedarf erneuert wurde. Als Einheits-temperatur für alle Versuche wurde $18^{\circ}C$. fest-gesetzt. Wenn sich bei stärkeren Strömen eine kleine Erwärmung nicht vermeiden liess, so wurde mit entsprechend niedrigerer Temperatur begonnen, aber stets so, dass die mittlere Temperatur $18^{\circ}C$. betrug.

War ein Versuch beendet, so wurde die Elektrode erst dann aus der Flüssigkeit ge-nommen, nachdem diese durch andauerndes Umrühren eine ganz gleichmässige Zusammen-setzung erlangt hatte, so dass ein aliquoter Teil, mit Permanganat titriert, die Gesamtzersetzung ergab, da das Volumen der Flüssigkeit dasselbe (200 ccm) geblieben war.

Die Versuche sind in nachstehender Tabelle I zusammengestellt.

Die Resultate sind, gemäss dem oben Ge-sagten, in fünf Kurven aufgetragen (Fig. 134), und die daraus hergeleiteten Werte für $t = 0$ in

Tabelle I.

Reihe	Versuch	Dauer d. Versuchs Min.	Anoden- oberfläche, qcm	Strom- stärke, Amp.	Bad- span- nung, Volt	Tem- peratur Grad C.	Zunahme des Cu- Volometers, Gramm	Elektrolyt:					Zer- setzungs- wert %	Zersetzungs- wert f. t = 0, aus d. Kurve ermittelt, %	Mittlere anodische Stromdichte f. die Reihe
								Angewandte Oxalsäure	Oxals., rück- ständige	Gramm oxy- dierte	Oxydierte Oxalsäure, äquivalent Gramm Cu				
I	1	60	18	2,05	4,0	17—19	2,4276	200 ccm Oxalsäure 0,2500 n., = 3,150 g	1,715	1,435	0,725	29,9	28,5	2,06 Amp./18 qcm = 11,43 Amp./qdm	
	2	40	"	2,04	4,22	17—18,5	1,6070		2,230	0,920	0,464	28,9			
	3	30	"	2,06	4,0—4,13	16—20	1,2210		2,455	0,695	0,351	28,7			
	4	12	"	2,08	3,87—3,76	17—19	0,4946		2,878	0,272	0,137	27,8			
II	1	110	18	1,520	3,76	16—21	3,3020	200 ccm Oxalsäure 0,2495 n., = 3,141 g	1,022	2,128	1,075	32,6	38,5	1,52 Amp./18 qcm = 8,43 Amp./qdm	
	2	80	"	1,518	3,76	16,5—20,0	2,3975		1,425	1,725	0,870	36,3			
	3	60	"	1,502	3,70	17—20	1,7801		1,818	1,323	0,668	37,6			
	4	30	"	1,503	3,70	17—20	0,8905		2,450	0,691	0,349	39,2			
	5	20	"	1,511	3,70	17—20	0,5970		2,694	0,447	0,226	37,8			
	6	11	"	1,540	3,76	18—18,5	0,3343		2,880	0,261	0,1316	39,4			
III	1	60	40	2,06	3,76	16—21	2,4399	200 ccm Oxalsäure 0,2507 n., = 3,160 0,2502 n., = 3,155 0,2500 n., = 3,150 0,2502 n., = 3,155 desgl.	1,018	2,142	1,081	44,4	55,5	2,06 A/40 qcm = 5,16 A/qdm	
	2	40	"	2,08	3,63	17—20	1,6413		1,497	1,658	0,836	50,9			
	3	25	"	2,06	3,63—3,5	16—19,5	1,0169		2,087	1,063	0,537	52,9			
	4	21	"	2,06	3,65	18—19,5	0,8565		2,190	0,965	0,486	56,8			
	5	10	"	2,06	3,63	17,5—19,0	0,4072		2,712	0,443	0,224	54,9			
IV	1	60	40	1,527	3,4—3,5	16—20	1,8094	200 ccm Oxalsäure 0,2507 n., = 3,160 0,2502 n., = 3,155 desgl. 0,2500 n., = 3,150 0,2502 n., = 3,155	1,007	2,153	1,078	60,2	73,0	1,53 A/40 qcm = 3,84 A/qdm	
	2	40	"	1,513	3,4—3,63	17—20	1,1939		1,515	1,640	0,828	69,3			
	3	30	"	1,580	4,0	17,5—19	0,9357		1,852	1,303	0,658	70,3			
	4	20	"	1,530	3,4	17—19,5	0,6049		2,296	0,854	0,431	71,3			
	5	10	"	1,528	3,4	18—18,5	0,3017		2,720	0,435	0,220	73,0			
V	1	60	40	1,016	3,25—2,96	17—19,5	1,2029	200 ccm Oxalsäure 0,2507 n., = 3,160 0,2500 n., = 3,150 desgl. desgl.	1,340	1,820	0,918	76,3	82,0	1,00 A/40 qcm = 2,50 A/qdm	
	2	40	"	1,003	3,5—3,4	17—18	0,7931		1,918	1,232	0,622	78,4			
	3	30	"	0,970	3,2—3,14	17,5—19,5	0,5742		2,225	0,925	0,466	81,4			
	4	16	"	1,010	3,2—3,15	17—18,5	0,3193		2,636	0,514	0,259	81,2			

die vorletzte Spalte der Tabelle I aufgenommen. Die Kurven selbst zeigen übereinstimmend den Verlauf, dass sie sich zunächst dem Werte für die beginnende Zersetzung ($t=0$) sehr nahe halten, aber mit zunehmender Zersetzung immer

Fig. 134.

rapider abfallen. Es ist dies auch in der That leicht erklärlich; denn je mehr Oxalsäure zersetzt wird, d. h. je mehr sich die Konzentration vermindert, desto mehr muss die gleiche Zersetzung sich geltend machen, weil sie dann procentualiter um so mehr ausmacht. Die Kurven laufen einander nahezu parallel, die-

jenigen mit geringerem Zersetzungswert (II und besonders I) mehr abgeflacht.

Um nun zu entscheiden, ob sich an den für $t=0$ ermittelten, also einwandfrei vergleichbaren Werten die verlangte Beziehung, nämlich umgekehrte Proportionalität zwischen Zersetzungswert und Stromdichte offenbart, können wir die erhaltenen Prozentzahlen (Ordinaten) als Funktion der zugehörigen Stromdichten (Abscissen) in einer Kurve auftragen. Noch klarer wird indessen eine Gesetzmässigkeit hervortreten, wenn wir als Ordinaten die reciproken Zahlen der Zersetzungswerte benutzen, weil diese den Stromdichten direkt proportional sein müssten, eine Beziehung, welche geometrisch durch eine gerade Linie ausgedrückt ist.

Die Zahlenwerte sind also:

Versuch	I	II	III	IV	V
Strom- dichte	11,43	8,43	5,16	3,84	2,50 A./qdm
Zer- setzungs- wert	28,5	38,5	55,5	73	82%
Recipro- ker Zer- setzungs- wert	3,15	2,6	1,80	1,37	1,22

Tabelle II.

Versuch	Dauer des Versuchs Minuten	Stromstärke Ampère	Badspannung Volt	Temperatur Grad C.	Zunahme des Cu-Voltameters Gramm	Elektrolyt:			Oxydierte Oxalsäure, äquivalent Gramm Cu	Zersetzungswert %
						Angewandt	Oxals., rückständige	Gramm oxydierte		
1	60	1,53	3,69	16—19	1,8206	200 ccm Oxalsäure 0,2490 n., = 3,137 g	1,177	1,960	0,990	54,3
2	40	1,53	3,63	16—19	1,2075		1,617	1,520	0,767	63,6
3	30	1,52	3,63	17—18	0,9027		1,954	1,183	0,598	66,2
4	20	1,53	3,7—3,63	17—18	0,6040		2,305	0,832	0,420	69,5

Figur 135 stellt die entsprechende Kurve dar und zeigt in der That mit hinreichender Genauigkeit eine gerade Linie.

Es ist somit der Beweis erbracht, dass die Zersetzungswerte $\left(\frac{e}{f}\right)$ den Stromdichten umgekehrt, d. i. bei gleichem Strom den Oberflächen direkt proportional sind, und damit zugleich die Zulässigkeit der behandelten Methode vollkommen gerechtfertigt.

Um nun noch zu beweisen, dass die Methode auch mit der nötigen Schärfe die wahren Oberflächen ergibt und das Resultat nicht im entferntesten durch die scheinbaren Oberflächen beeinflusst wird, wurde ein Versuch mit einer Elektrode unternommen, bei welcher beide Grössen verschieden und von vornherein bekannt waren, so dass eine Kontrolle des Resultates möglich war.

Ein Bleiblech, $\frac{1}{2}$ mm stark, 4,5 cm lang und 3,7 cm breit, also von einer zweiseitigen Oberfläche von 0,333 qdm, wurde mittels einer dazu hergestellten Vorrichtung der Länge nach gleichmässig wellenförmig gefaltet, so dass sich die Länge scheinbar von 4,5 auf 3,0 cm verkürzte, also die scheinbare Oberfläche nur noch 0,222 qdm, die Oberflächenentwicklung 1,5 betrug.

Eine solche Elektrode gleicht im Prinzip vollkommen einer gerillten Akkumulatorplatte.

Sie wurde als Anode in die Zersetzungszelle eingehängt und ihre Zersetzungskurve bestimmt.

Tabelle II giebt die Resultate an.

Die Kurve ist unter der Bezeichnung *W* in Fig. 134 eingetragen und ergibt für $t = 0$ den Zersetzungswert von 69 %. Die reciproke Zahl ist 1,45, und ihr entspricht nach Fig. 135 eine Stromdichte = 4,3 Amp./qdm; bei einem Strom von 1,53 Ampère, wie hier angewendet, bedeutet dies eine Oberfläche = 0,356, gegen tatsächlich 0,333, mithin eine Oberflächenentwicklung = 1,6 gegen tatsächlich 1,5. Der

Fig. 135.

Fehler der Bestimmung beträgt 6,6 %, ist also gegenüber der für solche Untersuchungen verlangten Genauigkeit immer noch klein; er kommt übrigens um so weniger in Betracht, wenn man bedenkt, dass er die resultierende Oberfläche vergrößert, dass er also nicht durch den Einfluss der scheinbaren (d. i. kleineren) Oberfläche zu stande kommt.

Nach dem Dargelegten erweist sich die Methode als zur Bestimmung beliebiger Oberflächen geeignet. Ueber ihre praktische Anwendung auf die Oberflächenbestimmung von Akkumulatorplatten behalte ich mir vor, in einer späteren Arbeit zu berichten.

ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON INDULINFARBSTOFFEN.

Von Dr. E. C. Szarvasy.

Die Bildung von Farbstoffen bei der Elektrolyse von Lösungen der Anilinsalze ist mehrfach beobachtet und beschrieben worden. Die ersten einschlägigen Versuche machte Letheby¹⁾ im

Jahre 1862. Er elektrolysierte eine Lösung von Anilinsulfat zwischen Platinelektroden, so dass die Kathode sich in einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Thonzelle befand; an der Anode schlug sich ein bläulich-grünes Pigment in dicker Schicht nieder, das in Ammoniak, ohne sich zu lösen, eine blaue Farbe annimmt.

1) Journ. Chem. Soc. 1862, 15, 161.