X. Ueber die volta'sche Polarisation des Aluminiums; von W. Beetz.

(Aus d. Bericht. d. Münchener Akad. vom Hrn. Verf. übersandt.)

Herr Tait hat das Thomson'sche Quadrantelektrometer benutzt, um einige Bestimmungen der volta'schen Polarisation an Platin-, Palladium-, Eisen- und Aluminiumplatten in verdünnter Schwefelsäure auszuführen¹⁾. Seine Angabe, daß die früheren Messungen der Polarisationsgrößen stets unter der, vielleicht noch nicht hinreichend bewiesenen Voraussetzung gemacht seyen, daß die ganze elektromotorische Kraft eines Stromkreises gleich der Summe der Kraft der zersetzenden Batterie und der der Elektroden sey, ist zwar nicht ganz richtig, da die von mir²⁾ nach der Compensationsmethode, sowie die von Gaugain³⁾ nach der Oppositionsmethode ausgeführten Messungen von jeder solchen Annahme frei waren; jedenfalls aber ist es interessant, zu sehen, daß die mit dem Quadrantelektrometer erhaltenen Resultate, welche Hr. Tait übrigens nur als vorläufig erhaltene Annäherungen bezeichnet, recht gut übereinstimmen mit denen, welche die früher angewandten Methoden geliefert haben.

Unter den mitgetheilten Zahlen sind diejenigen, welche die Polarisation des Aluminiums betreffen, höchst überraschend. Dieselbe betrug, wenn die elektrolysirende Batterie aus 6 Grove'schen Elementen bestand, 5,20 D., wenn mit D. die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes bezeichnet wird. Da das Polarisationsmaximum von Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure nur ungefähr 2,3 D. beträgt⁴⁾, so erschienen mir Aluminium-

1) *Philos. Mag.* 4. Ser. XXXVIII, p. 243, 1869.

2) *Pogg. Ann.* Bd. LXXI, S. 108, 1850; vergl. auch Bd. CXXXII, S. 432, 1867.

3) *Compt. rend.* XLI, p. 1166 1855; LXIV, p. 364, 1867.

4) Wiedemann, *Lehrb. d. Galvanismus*. 2. Aufl. I. 691.

elektroden weit günstiger als diese zur Herstellung von Polarisationsbatterien, wie sie von Poggendorff¹⁾ und von Jacobi²⁾ vorgeschlagen worden sind. Ich hielt es deshalb wohl der Mühe werth, das Verhalten des Aluminiums bei der volta'schen Polarisation näher zu untersuchen.

Wenn man die elektromotorische Kraft einer Polarisation mit der eines gegebenen Elementes, z. B. des Daniell'schen, vergleichen will, sey es mittelst des Galvanometers oder des Elektrometers, so hat man vor allen Dingen dafür Sorge zu tragen, daß die Ablösung der Elektroden von der elektrolysirenden Batterie und die Verbindung derselben mit der messenden Kette und dem Meßapparate möglichst gleichmäßig und in möglichst kurzer Zeit geschehe. Hr. Tait hat schon in seinen vorläufigen Versuchen sich bemüht, durch Anwendung einer Wippe diese Bedingung zu erfüllen und giebt an, daß in den sorgfältiger ausgeführten Apparaten, mit denen die Versuche durch Hrn. Dewar fortgesetzt werden würden, den Bedingungen noch mehr genügt werden solle. Für meine, nach der Compensationsmethode ausgeführten Messungen habe ich den angedeuteten Zweck sehr vollständig durch einen, von Hrn. Edelmann construirten Fallschlüssel erreicht, dessen ich mich jetzt statt des früher beschriebenen Federschlüssels³⁾ bediene, weil er zuverlässiger und billiger herzustellen ist. Die Aufgabe dieses Schlüssels ist⁴⁾: 1) die Verbindung der Elektroden mit der elektrolysirenden Batterie auf kurze Zeit zu lösen, und 2) die Elektroden als compensirtes Element einer compensirenden Batterie in der bei der Compensationsmethode nach du Bois-Reymonds Anordnung üblichen Weise entgegenzustellen. Der

1) Pogg. Ann. Bd. LX, S. 568, 1843.

2) Pogg. Ann. Bd. CL, S. 590, 1873.

3) Carl's Repert. VIII, S. 317, 1872; Wiedemann, Lehrb. d. Galvan. 2. Aufl. III, S. 667.

4) Vergleiche meine ursprüngliche Angabe darüber in Pogg. Annalen Bd. CXLII, S. 575, 1871.

Fallschlüssel besteht aus einem schweren Messinghebel, welcher auf eine gewisse Höhe gehoben und durch einen Daumen festgestellt wird. Der elektrolysirende Strom ist geschlossen. Sobald man den Hebel auslöst, fällt derselbe so gegen eine Feder, daß er sie zurückdrückt und dadurch den elektrolysirenden Strom unterbricht. Im weiteren Fallen legt er sich an eine zweite Feder, schließt durch diesen Contact die Leitung, welche den Compensatordraht und die compensirende Batterie enthält und streift endlich eine dritte Feder, wodurch er momentan, während die vorige Leitung noch geschlossen ist, auch diejenige Leitung schließt, welche die zu compensirende Kette und das Galvanometer enthält. Der Fall des Hebels wird durch Federkraft beschleunigt, nimmt also nur einen sehr kleinen Bruchtheil einer Secunde in Anspruch. Sobald der Fallschlüssel wieder aufgehoben wird, schließen die Federn den elektrolysirenden Strom wieder, während compensirende und compensirte Batterie geöffnet bleiben.

Die elektromotorische Kraft der Polarisation wurde immer mit der eines Daniell'schen Elementes verglichen, welches selbst in einem zweiten Versuche als compensirtes Element angewandt wurde, weil, wie ich schon bei einer anderen Gelegenheit erwähnt habe¹⁾, die compensirende, stets länger geschlossene Batterie, durch Polarisation geschwächt ist. Die ganze Anordnung der Versuche, welche ich für die Messung von Polarisationen ebenso bequem, wie zuverlässig gefunden habe, geht aus der Zeichnung auf S. 459 hervor.

Die mit I bezeichnete Batterie ist die compensirende, die mit II bezeichnete die elektrolysirende. Die Elektroden, zwischen denen die Zersetzung stattfindet, befinden sich in der Zelle Z. Der elektrolysirende Strom wird an der Sinusbusssole SB gemessen, G ist das Spiegelgalvanometer, welches die Compensation beobachten läßt. AB ist der Compensatordraht, welcher durch den Stöpselwider-

1) Sitzungsber. d. Münch. Akad. 1874, S. 96.

stand W verlängert werden kann ¹⁾ und C die Stelle, an welcher der Schlitten den Compensatordraht berührt. S ist ein du Bois'scher Schlüssel und F der Fallschlüssel, dessen Axe X mit W verbunden ist. Die beiden Federn 1 und 2 des Fallschlüssels sind für gewöhnlich mit einander verbunden und schließen daher den elektrolysirenden Strom solange, bis der Fortsatz f des Fallhebels h diese Verbindung unterbricht. Der weitere Fall des Hebels stellt dann zuerst die Verbindung der Axe X mit der Feder 3 und dann momentan die mit 4 her. Ist durch Verschieben des Schlittens C die Compensation erreicht, so wird dieselbe Batterie I benutzt, um das Daniell'sche Meßelement (das, wie früher angegeben ²⁾, aus zwei gesonderten, durch einen Heber mit einander verbundenen Zellen besteht) ebenfalls zu compensiren. Zu dem Ende wird nun die Leitung l von der Zersetzungszelle abgelöst und in der Lage λ mit dem Elemente D verbunden und die Leitung o fortgenommen, während das andere Metall des Elementes D von vorn herein mit den gleichnamigen der Zelle Z in Verbindung steht. Nachdem die Compensationslage wieder gefunden ist, giebt das Verhältniß der unter sonst gleichen Bedingungen gefundenen Längen von a unmittelbar die

1) Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 575.

2) Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 583.

elektromotorische Kraft der Zelle Z , gemessen durch die von D , an.

Die Polarisation der Aluminiumelektroden wurde sowohl für beide gemeinschaftlich, als für eine jede gesondert gemessen. Um das Letztere zu ermöglichen, war das Zersetzungsgefäß Z durch ein poröses Thongefäß in zwei Zellen getheilt; das Thongefäß enthielt die Aluminiumplatte in verdünnter Schwefelsäure (1 : 15), das umgehende Glasgefäß einen amalgamirten Zinkcylinder in concentrirter Zinksulphatlösung. Die Batterie II wurde bald in der einen, bald in der anderen Richtung eingeschaltet, während die Zersetzungszone immer so gestellt wurde, daß ihre negative Platte mit S verbunden wurde. Demnach war, wenn die Polarisation einer einzelnen Elektrode gemessen werden sollte, von der durch das Compensationsverfahren ermittelten elektromotorischen Kraft noch die Kraft $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 + \text{H}^2\text{SO}_4 | \text{Al}$ (mit positivem oder negativem Vorzeichen) zu subtrahiren. Diese Kraft wurde im Mittel aus 6, an verschiedenen Tagen, mit verschiedenen, stets sorgfältig gereinigten Aluminiumplatten angestellten und fast genau gleiche Resultate gebenden Versuchen

$$= 0,42 D$$

gefunden.

Die Sinusbussole konnte nur bei schwächeren Strömen in der Hauptleitung angewandt werden; bei stärkeren mußte sie in eine Zweigleitung eingeschaltet werden. Für beide Aufstellungen wurden die Constanten der Bussole bestimmt, so daß im Folgenden die Stärke des elektrolysirenden Stromes immer nach absolutem magnetischem Maasse angegeben ist. Der Uebersichtlichkeit wegen erinnere ich daran, daß ein nach diesem Maasse gemessener Strom von der Stärke 1 in einer Minute 1,044 Knallgas entwickelt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Anzahl der Grove'schen Elemente, welche zur Elektrolyse angewendet wurden, die Stromstärke und die gefundenen Polarisationsgrößen. Dabei ist noch zu bemerken, daß, wenn die Polarisation des Aluminiums durch Wasserstoff allein bewirkt werden

soll, sich zur elektromotorischen Kraft des Grove'schen Elementes die der Zinkaluminiumkette addirt, wenn Polarisation durch Sauerstoff allein bewirkt wird, diese Kraft von der des Grove'schen Elementes zu subtrahiren ist.

I. Polarisation durch Wasserstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
1	0	0,12	0,18
2	1	0,90	0,28
3	2	2,65	0,42
4	3	7,06	0,43
5	5	14,81	0,47
6	6	16,98	0,47.

Im Versuche I war die Zinkaluminiumkette allein wirksam.

Die Polarisation des Aluminiums durch Wasserstoff zeigt nichts Auffallendes. Sie steigt mit wachsender Stromstärke schnell an und erreicht sehr bald ihren Maximalwerth, der ungefähr gleich der elektromotorischen Kraft der Zinkaluminiumkette ist. Bei Anwendung dreier Grove'schen Elemente neutralisirten sich in der That beide Kräfte.

II. Polarisation durch Sauerstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
7	1	0,016	1,06
8	2	0,075	2,25
9	3	0,135	3,53
10	4	0,286	3,90
11	5	0,444	4,96
12	6	0,565	5,04.

III. Polarisation durch Wasserstoff und Sauerstoff.

No.	Zahl der Elemente	Stromstärke	Polarisation
13	1	0,031	1,29
14	2	0,076	2,23
15	3	0,252	3,37
16	4	0,304	4,28
17	5	0,378	5,07
18	6	0,457	5,30.

Die Gröfsen der Gesamtpolarisation der Aluminiumplatten stimmen hiernach sehr gut mit denjenigen überein, welche Hr. Tait gefunden hat, wenigstens in dem Maafse, als man es bei den zu Gebote stehenden Vergleichsmitteln erwarten darf. Die blofse Angabe der Zahl der elektrolysirenden Elemente läfst nur eine sehr oberflächliche Vorstellung von der Stromstärke gewinnen; immerhin ist es wahrscheinlich, dafs die Umstände, unter denen jene Elemente arbeiteten, in unseren beiderseitigen Versuchen nicht gar zu verschieden waren. Ausserdem aber ist es ganz unmöglich, zuverlässige Zahlen für die Polarisation des Aluminiums zu geben, denn dieselbe ändert sich wie auch Hr. Tait angegeben hat, sehr schnell während der Elektrolyse. Daher kommt es denn auch, dafs eine bestimmte Gesetzmässigkeit des Anwachsens der Polarisation mit der Stromstärke aus den von mir gefundenen Zahlen nicht hervortritt. Die Stärke des elektrolysirenden Stromes wurde jedesmal gemessen unmittelbar nachdem die Polarisationsgröfse bestimmt worden war; aber während der Messung selbst war sie stets im Abnehmen begriffen. Wollte man daher durch Interpolation die Polarisation des Aluminiums durch Wasserstoff, die durch Sauerstoff und endlich die durch beide Gase jedesmal für dieselbe Stromstärke aufsuchen, so würde sich die Relation $Al_0 | Al + Al | Al_H = Al_0 | Al_H$ sehr schlecht bestätigt finden. Mitunter würde die Polarisation durch Sauerstoff allein gröfser erscheinen, als die durch beide Gase zusammen.

Hr. Buff¹⁾ hat schon darauf aufmerksam gemacht, dafs die hohe elektromotorische Kraft, welche das Aluminium zeigt, wenn es als Anode in verdünnter Schwefelsäure gedient hat, nicht allein der Sauerstoffablagerung, sondern auch der Bildung einer festen, in hohem Grade elektronegativen Schicht zuzuschreiben sey, welche zugleich die Eigenschaft eines sehr schlechten Leiters besitzt. Diese letztere Eigenschaft äufserte sich auch in den oben mitgetheilten Versuchen. Während nach Tabelle I der Strom

1) Liebig's Ann. d. Chem. und Pharm. CII, S. 269, 1857.

von 6 Grove'schen Elementen (zu deren elektromotorischer Kraft sich noch die der Zinkaluminiumkette addirt, von der sich aber wieder die fast gleich große Polarisation durch Wasserstoff subtrahirt) ungefähr die Stärke 17 hatte, ist er nach Tabelle II und III bis auf 0,5 hinabgesunken, wenn eine Anode von Aluminium eingeschaltet ist. Das kann natürlich nicht allein die Folge der entgegenstehenden elektromotorischen Kraft seyn, denn wenn man die Kraft eines Grove'schen Elementes $= \frac{3}{5}$ D. setzt. so sind 6 Gr $= 10$ D. Zieht man hiervon in runder Zahl die Polarisation $= 5$ D. ab, so bleibt immer noch die elektromotorische Kraft 5 D. übrig. In der That ist die in Rede stehende Schicht ein eminent schlechter Leiter. Selbst als ich als elektrolysirende Säule 36 Bunsen'sche Elemente anwandte, und in den Strom hintereinander ein Voltameter mit Platinelektroden und ein ganz gleich construirtes mit Platinkathode und Aluminiumanode, beide mit gleichen Mengen derselben verdünnten Schwefelsäure gefüllt, einschaltete, erhielt ich nur eine Stromstärke 12,4, welche ich schon mit ungefähr 5 Gr. erreicht haben würde, wenn auch im zweiten Voltameter die Anode aus Platin statt aus Aluminium bestanden hätte. Der ungeheueren Leitungswiderstand dieser Oberflächenschicht machte sich auch sofort dadurch geltend, daß das Voltameter mit der Aluminiumanode sich sehr viel stärker erhitze, als das mit der Platinanode. Als der Strom 25 Secunden lang beide durchflossen hatte, war die Temperatur der Flüssigkeit um die Platinanode von 20 bis 30° gestiegen, die Flüssigkeit an der Aluminiumanode war in heftiges Sieden gerathen.

Man darf demnach wohl sagen, daß die Stromstärken, welche die in den Tabellen II und III angegebenen Polarisationen hervorgebracht haben, von vorn herein viel größer waren, als sie die Messung ergeben hat. Fast augenblicklich aber bildet sich der schlechtleitende und sehr negative Ueberzug, dessen Anwesenheit die Stromstärke so schnell hinabdrückt. Unter diesen Umständen kann

von einer Anwendung der polarisirten Aluminiumelektroden zur Herstellung von Polarisationsbatterien natürlich gar keine Rede seyn.

Hr. Buff hält den schlechtleitenden Ueberzug für Silicium. Ich habe schon früher die Vermuthung ausgesprochen, daß er vielmehr eine Oxydschicht sey¹⁾; dazu wurde ich theils durch Analogie mit dem Verhalten des Magnesiums, theils durch Vergleich der elektromotorischen Stellung dieser Schicht zu der des Siliciums veranlaßt. Jetzt glaube ich meine Vermuthung noch durch bestimmtere Angaben unterstützen zu können: Die von Hrn. Buff vermuthete Siliciumdecke muß nämlich dadurch entstehen, daß sich durch den elektrolytischen Vorgang Aluminium auflöst und das als Verunreinigung im Aluminium enthaltene Silicium zurückbleibt. Die Aluminiumplatte muß also an Gewicht verlieren. Bei mehrfach unter verschiedenen Umständen wiederholten Versuchen fand ich bald Gewichtszunahme, bald Abnahme, aber niemals eine solche Abnahme, daß man nicht gleichzeitig eine Ablagerung irgend einer Substanz auf der Aluminiumfläche hätte annehmen müssen. Ich will das an ein paar extremen Beispielen nachweisen: 1) Eine 5,5182 gr. schwere Aluminiumplatte wurde, nachdem sie als Anode einer sechspaarigen Grove'schen Säule zwei Stunden lang gedient hatte, mit Wasser sorgfältig abgespült, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und wieder gewägt. Sie hatte 0,0016 gr. verloren; die in der Flüssigkeit aufgelöst gefundene Thonerde, durch Ammoniak niedergeschlagen, wog 0,0058 gr., das in ihr enthaltene Aluminium also 0,0031 gr. Soviel hätte die Platte verlieren müssen. Da sie nur 0,0016 gr. verloren hatte, so hatte sie in der That um 0,0015 gr. zugenommen. 2) Eine 1,9338 gr. schwere Platte, während 44 Min. als Anode eines Stromes gleicher Quelle, aber geringerer Dichtigkeit angewandt, gewann 0,0015 gr. Die in der Lösung enthaltene Thonerde wog 0,112 gr., das in derselben enthaltene Aluminium also 0,0071 gr. Die

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 55, 1865.

Aluminiumplatte hatte also in der That um 0,0086 gr, zugenommen.

Leider verhindert der große Leitungswiderstand der fraglichen Schicht alles Experimentiren mit großen Stromstärken, aber soviel sieht man auch an den kleinen Zahlen, daß nicht einfach eine oberflächliche Auflösung von Aluminium an der Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit Schuld seyn kann. Wenn nun wirklich irgend eine feste Substanz sich auf das Aluminium niederschlägt, so kann es wohl nur ein Oxyd seyn, das ist um so wahrscheinlicher, als der an der Aluminiumanode entwickelte gasförmige Sauerstoff plus dem in der aufgelösten Thonerde enthaltenen weitaus nicht hinreicht, um das nach der Gasentwicklung in einem andern, in denselben Strom eingeschalteten Voltameter zu erwartende Sauerstoffquantum zu liefern. Ob man es mit einem Oxyd des Aluminiums oder des Siliciums zu thun habe, war bisher nicht zu unterscheiden. Die gewöhnlich mit Interferenzfarben auftretende Schicht löst sich leicht in Aetzkali; aus der erhaltenen Auflösung die gelöste Substanz wieder zu gewinnen, gelang bei der Geringfügigkeit der gegebenen Massen nicht. Wie durch das Auftreten eine Oxydecke auf dem Aluminium das Verhalten desselben in der Elektrolyse einerseits ein ganz analoges zu dem des Eisens seyn würde, habe ich in meiner oben angezogenen Arbeit über Wasserstoffentwicklung an der Anode gezeigt.

Rechnet man den ganzen Gewichtsgewinn des Aluminiums wirklich als Sauerstoff und rechnet man zu diesem den gasförmig entwickelten und den in der Thonerde enthaltenen hinzu, so kommt immer noch eine viel zu kleine Sauerstoffsumme heraus. Ich bin mit weiteren Untersuchungen dieses scheinbaren Widerspruches gegen das elektrolytische Gesetz beschäftigt und enthalte mich daher zunächst quantitativer Angaben.