

gilt. Es sind die Werthe für die Widerstände bei Anwendung von 4 Bechern bald grösser, bald kleiner wie die für 3 Elemente, aber sie sind verhältnissmässig überhaupt wenig von einander verschieden. Die kleinen Ungleichheiten können auch sehr wohl durch die beständige Veränderlichkeit der Flamme selbst bedingt sein, denn die Beobachtungsweise liess keine Fehler bis zu der Grösse zu. Aber ich betone es noch einmal, man muss die grösste Sorgfalt anwenden, um die von mir „secundär“ genannten Ströme zu vermeiden; tritt z. B., wenn 3 Elemente die electromotorische Kraft bilden, ein secundärer Strom auf, der beim Commutiren sofort sichtbar wird, so habe ich allerdings auch die Erscheinung beobachtet, welche Hankel (l. c. p. 72) beschreibt, dass bei 4 Elementen nämlich die Differenz der Scalenausschläge nach beiden Seiten beim Commutiren grösser wird; aber wenn bei 3 Elementen durchaus keine Differenz zu bemerken war nach dem Commutiren, so bestand auch bei 4 Elementen vollste Uebereinstimmung in den Ausschlägen. Nur wenn das der Fall war, habe ich die Beobachtung in Rechnung gezogen; daher man die geringe Anzahl von mitgetheilten Beobachtungen mit Rücksicht auf die höchst schwierige Erfüllung jener Bedingung entschuldigen wird.

Göttingen, den 31. Mai 1877.

VII. *Ueber den electrochemischen Vorgang an einer Aluminiumanode; von W. Beetz.*

(Der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. der Wiss. mitgetheilt
am 3. März 1877.)

Am Schlusse meiner (in den Münchn. Ber. 1875 p. 59 enthaltenen) Mittheilung über die galvanische Polarisation des Aluminiums hatte ich die Bemerkung ge-

macht, dass die Menge des bei der Electrolyse von verdünnter Schwefelsäure an einer Aluminiumanode abgeschiedenen Sauerstoffes stets zu klein erscheine. Dieser Sauerstoff wird theils gasförmig abgeschieden, theils ist er in der durch Auflösung des Aluminiums entstandenen Thonerde enthalten, theils endlich in einer Oxydschicht, welche das Aluminium überzieht; denn als solche glaubte ich den äusserst schlecht leitenden Ueberzug ansehen zu müssen, welcher sich auf der Aluminiumanode bildet und dadurch die Stromstärke auf eine sehr geringe Grösse hinabdrückt. In welcher dieser drei Gestalten der Sauerstoff in grösserer Menge auftritt, hängt von den besonderen Umständen ab, unter denen die Electrolyse vor sich geht. In der ersten Zeit nach Schluss des Stromes wird vorzugsweise Aluminium aufgelöst; in dem Maasse, als sich die schlechtleitende Oxydecke bildet, wird die Anode mehr und mehr gegen die Auflösung geschützt und tritt eine grössere Sauerstoffmenge frei auf. Ich habe eine Reihe von Electrolysen angestellt, bei welchen die Gestalt und das Gewicht der Anode, die Art der electrolysirenden Batterie und die Stromstärke, sowie die Dauer des Processes mannichfach abgeändert wurden. Die Leitungsflüssigkeit war immer im Verhältniss 1:12 verdünnte Schwefelsäure, die Kathode eine Platinplatte. Das Gewicht der Anode wurde bestimmt, dann wurde sie, in einen Kautschukpfropf eingesteckt, von unten durch einen im Boden der Zersetzungszelle befindlichen Tubulus in diese eingeführt und ein ebenfalls mit der verdünnten Säure gefülltes Eudiometerrohr darübergestürzt. Das in diesem Rohre aufgefangene Gas zeigte sich immer als reiner Sauerstoff, falls nicht, durch später zu erwähnende Umstände, auch etwas Wasserstoff entwickelt worden war. Das Gasvolumen wurde auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt und daraus sein Gewicht berechnet. Die in der Lösung enthaltene Thonerde wurde durch Ammoniumcarbonat niedergeschlagen und das in ihr enthaltene Aluminium berechnet. Wiewohl die angewandten Alumi-

niumdrähte und Platten nicht eisenfrei waren, zeigte sich die Thonerde doch rein, weil in der Electrolyse das Aluminium zuerst aufgelöst wird. Nach Beendigung des Versuches war unterdess die Aluminiumanode sorgfältig abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden. Ihr Gewichtsverlust hätte gleich dem Gewichte des in der Thonerde enthaltenen Aluminiums sein sollen, es fiel aber immer zu gering aus, so dass die Differenz dieser beiden Grössen als das Gewicht des Sauerstoffes betrachtet werden musste, welcher in der das Aluminium bedeckenden grauen (auf Platten irisirenden) Schicht enthalten ist.

In den Strom war gleichzeitig ein Silbervoltameter eingeschaltet.¹⁾ Die in dem Voltameter niedergeschlagene Silbermenge müsste nun äquivalent sein dem in den genannten drei Gestalten auftretenden Sauerstoff. Meine früheren Versuche hatten gezeigt, dass dies nicht der Fall sei, es fehlte immer ein beträchtliches Sauerstoffquantum. Es hat sich nun aber ergeben, dass dieser Mangel Nebenumständen zuzuschreiben ist, wie aus den Zahlen der umstehenden Tabelle hervorgeht. Alle Gewichte in derselben sind in Grammen angegeben.

In den Versuchen 1 und 2 fehlen resp. 10.1 und 8.5 % von der, dem ausgeschiedenen Silber äquivalenten Sauerstoffmenge. Die Anoden bestanden hierbei einmal aus einem dünnen Draht, das andere mal aus einer schmalen Platte, beide von kleiner Oberfläche. Die Strom-

1) Als solchen bediene ich mich einer sehr bequemen Abänderung des Poggendorff'schen Silbervoltameters. Es besteht aus einem kleinen Stativ mit Schieferfussplatte, in welchem ein Platingefäss mit Ausguss festgeklemt ist. In diesem hängt, mit seinem breiten Rande von Ebonit aufliegend, ein poröses Porzellangefäss, das ebenso wie das Platingefäss mit Silbernitratlösung gefüllt ist. Dann wird ein dicker, spiralförmig gerollter und mittelst eines Armes am Stativ verschiebbarer Silberdraht in das Porzellangefäss gesenkt. Das auf der inneren Platinfläche niedergeschlagene Silber wird in der bekannten Weise abgewaschen, getrocknet und gewägt. Der kleine Apparat war im Kensington-Museum ausgestellt.

Batterie	1 6 Meidinger	2 6 Meidinger	3 6 Meidinger	4 6 Grove	5 10 Bunsen
	Draht	Platte	Spirale	Spirale	Spirale
Gestalt der Anode . .	0.0506	0.5725	1.7230	1.9565	1.3893
Gewicht der Anode . .	1740	2420	1845	466	100
Zeit, Minuten	0.1470	2.9816	3.7555	3.6213	3.2465
Silber im Voltameter .	0.013	0.188	0.311	1.168	4.887
Stromstärke	0.0170	0.3690	0.3293	0.4164	0.4720
Thonerde	0.0075	0.1722	0.1538	0.1944	0.2204
Sauerstoff in ders. . .	0.0085	0.1968	0.1755	0.2220	0.2516
Aluminium in ders. . .	0.0080	0.1900	0.1688	0.2100	0.2458
Aluminium verloren .	0.0005	0.0068	0.0067	0.0120	0.0058
Sauerstoff im Oxyd . .	0.0018	0.0230	2.4	4.6	2.4
Sauerstoff frei	0.0098	0.2020	0.1028	0.0396	0.0173
Summe des Sauerstoffes	0.0169	0.2209	0.2633	0.2460	0.2435
Sauerstoff äquiv. Silber	0.0011	0.0189	0.2783	0.2583	0.2406
Zn wenig Sauerstoff .		8.5	5.4	4.7	—

stärke J (immer nach absolutem magnetischen Maasse angegeben) war sehr klein, die Dauer der Zersetzung sehr gross, die Gasentwicklung äusserst spärlich. Bei den folgenden Versuchen vergrösserte ich die wirksame Aluminiumfläche, indem ich den Aluminiumdraht zu einer Spirale rollte. Hierdurch wurde die Sauerstoffentwicklung viel lebhafter, wenn an der Batterie nichts geändert wurde, wie in Versuch 3, bei welchem wie bei 1 und 2 zur Zersetzung 6 Meidinger-Elemente dienten; der Sauerstoffverlust wurde geringer, nämlich 5.4%. Wurde die Stromstärke aber bedeutend vermehrt, wie in Versuch 4 durch Anwendung von 6 Grove- oder in Versuch 5 von 10 Bunsen-Elementen, so verminderte sich die Menge des frei abgeschiedenen Sauerstoffes wieder, die Gesamtmenge des erhaltenen Sauerstoffes aber näherte sich immer mehr der dem Silber äquivalenten, so dass in Versuch 5 beide Mengen innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen einander gleich sind.

Der Grund, weshalb bei den ersten Versuchen so viel Sauerstoff abhanden kam, liegt augenscheinlich in der spärlichen Entwicklung des gasförmigen Theiles desselben. Die kleinen Gasblasen werden lebhaft von der Leitungsflüssigkeit in der Umgebung der Anode absorbirt und entweichen zum grossen Theil in die Luft. Bei den späteren Versuchen steigen die Blasen sofort lebhafter auf, bei Anwendung starker Ströme aber erhitzt sich die Flüssigkeit so stark, dass auch die Gasabsorption nur gering sein kann. Unterbricht man den Strom auch nur auf kurze Zeit, so enthält das Gas sofort Wasserstoff, der durch die rein chemische Auflösung des Aluminiums in der heissen Säure entsteht. Man muss deshalb bei der Beendigung eines Versuches und dem Auseinandernehmen des Apparates besonders sorgfältig und schnell verfahren. Der kleine Ueberschuss, den der Versuch 5 liefert, ist wohl auch einer solchen Beimengung einer geringen Wasserstoffmenge zuzuschreiben. Auch während des Stromschlusses entwickelt sich bei zu grosser Erhitzung der

Leitungsflüssigkeit am Aluminium leicht Wasserstoff, so dass man gut thut, dieselbe kühl zu halten.

Ich glaube nach diesen Ergebnissen meiner Versuche, jeden Zweifel an der Richtigkeit des electrolytischen Gesetzes bei der Electrolyse an Aluminiumelectroden als beseitigt ansehen zu dürfen.

Die schon von Buff¹⁾ beobachtete Eigenschaft des die Aluminiumanode bedeckenden Ueberzuges, dem Strom einen ungemein grossen Leitungswiderstand entgegenzusetzen, ist neuerdings wiederholentlich abermals entdeckt worden. Gleichzeitig mit meinen oben citirten Versuchen über diesen Gegenstand sind ähnliche angestellt von Ducretet,²⁾ welcher sagt, dass ein Strom durch ein Voltameter mit einer Platin- und einer Aluminiumelectrode nur in einer Richtung gehe; bei Umkehrung des Stromes höre die Zersetzung auf und fast gar keine Electricität werde hindurchgelassen. Er glaubt sogar, durch Anwendung solcher, als Ventile dienenden Voltameter das Problem des gleichzeitigen Durchganges zweier Telegramme in entgegengesetzter Richtung durch denselben Draht in der einfachsten Weise lösen zu können; wie das erreicht werden soll, ist freilich nicht angegeben. Auch Ducretet hält den schützenden Ueberzug für ein Oxyd des Aluminiums und zwar für Thonerde, die sich freilich wohl in der Säure lösen dürfte. Eine Isolirung des Ueberzuges will nicht gelingen. Bei lange fortgesetzter Electrolyse trübt sich wohl die Leitungsflüssigkeit, und man kann eine kleine Menge des sich loslösenden Beschlages in sehr feinem Pulverzustande auf einem Filtrum sammeln. Die Menge betrug in meinen Versuchen nie mehr als einige Milligramm. Trotz sorgfältigsten Waschens mit heissem Wasser behielt ich auf dem Filtrum immer eine Substanz, welche vor dem Löthrohr auf Thonerde reagirte, während

1) Liebig Ann. CII. p. 296.

2) C. R. LXXX. p. 280 und Sillim. J. (3) IX. p. 467, aus J. d. Phys. IV. p. 84.

ich niemals Silicium darin nachzuweisen vermochte. Ich glaube daher ebenfalls, den Ueberzug bestimmt für ein Aluminiumoxyd halten zu müssen, um so mehr, als die siliciumreichsten, wie die reinsten Aluminiumsorten sich in Bezug auf die beschriebenen electrolytischen Vorgänge ganz gleich verhielten. Ganz siliciumfreies Aluminium mir zu verschaffen, ist mir freilich nicht gelungen, und dies ist die Hauptursache, weshalb ich diese zur Ergänzung meiner früheren Mittheilung dienende Notiz derselben so spät folgen lasse.

VIII. *Weitere Versuche über die galvanische Ausdehnung; von Dr. Franz Exner.*

(Ausgeführt im physikalischen Cabinet der Wiener Universität. Aus den Sitzber. d. k. k. Wien. Akad. d. Wiss. 8. März 1877, mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)

Wenn ein electrischer Strom einen metallischen Leiter durchfließt, so soll nach Edlund die Verlängerung, welche er dadurch erleidet, grösser sein als die durch die gleichzeitig auftretende Erwärmung bedingte wäre; diese galvanische Ausdehnung hat Edlund in seiner Arbeit: „Experimenteller Beweis, dass der galvanische Strom unabhängig von der entwickelten Wärme feste Körper ausdehnt“,¹⁾ nachzuweisen gesucht auf eine Weise, die mir und auch anderen²⁾ nicht ganz einwurfsfrei zu sein schien. Ich habe deshalb die diesbezüglichen Versuche in einer Weise angestellt,³⁾ die es gestattete, die durch den Strom im Leiter erzeugte Wärme von demselben abzuleiten und so

1) Pogg. Ann. CXXIX u. CXXXI.

2) Wiedemann, Galv. (2) I p. 961.

3) Wien. Ber. LXXI. Pogg. Ann. Ergbd. VII.