

Über das elektromotorische Verhalten des Aluminiums

Von
Armin Dadiou

Aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 6 Textfiguren)

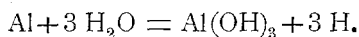
(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1926)

Wie bekannt,¹ zeigen die Metalle Mg, Al, Zn (auch die seltenen Erden) ein anormales elektromotorisches Verhalten; sie gehorchen der Nernst'schen Formel nicht und ihre Amalgame zeigen in wässrigen Lösungen ein höheres Potential als die reinen Metalle selbst. Besonders Magnesium und Aluminium, samt ihren Amalgamen, waren deshalb Objekte zahlreicher Potentialuntersuchungen.² Die Messungen beschränkten sich zuerst auf wässrige Lösungen und es zeigte sich im Falle des Aluminiums:

1. Daß das Potential weitgehend von der Vorbehandlung des Metalles abhängt. (Gewöhnliches an der Luft gelegenes Aluminium zeigt das niedrigste negative Potential, dann folgen der Reihe nach: an der Luft blankgeputztes, unter der Lösung geschabtes, mit Wood'schem Metall behandeltes und endlich amalgamiertes Aluminium.)

2. Daß geschabtes und besonders amalgamiertes Aluminium in einigen wässrigen Lösungen (AlCl_3 , HCl), wenigstens qualitativ, der Nernst'schen Formel gehorchten, daß also in verdünnten Lösungen das Potential unedler wird (Müller, l. c.).

Es bestehen zwei Theorien, welche die genannten Erscheinungen zu erklären versuchen. Die ältere (von Günther-Schulze aufgestellte) sogenannte Oxydhauttheorie nimmt an, daß gewöhnliches Al mit einer feinen, sich an der Luft und in Wasser sehr rasch bildenden Haut von Al_2O_3 , beziehungsweise $\text{Al}(\text{OH})_3$ überzogen ist, die das an sich sehr unedle Metall passiviert und dadurch ein edleres Potential vortäuscht. Durch Schaben und Amalgamieren wird diese Haut entfernt und das Al als solches gelangt zur Betätigung. Das anormale Verhalten wäre also verursacht durch die Reaktion:



¹ Nil Ratan Dhar, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem., 118, 75, 1921.

² R. Müller, Dasselbst, 121, 103, 1922; W. D. Treadwell u. H. Stern, Helv. Chim. Acta, 7, 627, 1924.

Eine andere Ansicht vertritt Smits¹ der diese Tatsache auf Grund seiner Theorie der Allotropie zu deuten versucht, indem er statt der Oxydhaut eine Schicht passiven, d. h. elektronenverarmten Metalls annimmt, welche ihrerseits die potentialveredelnde Wirkung ausüben soll. Das Hg hätte dann an sich eine aktivierende Wirkung und das Aluminiumamalgam müßte in allen Fällen aktiver sein als reines Al. Mit anderen Worten, es liegt das eigenartige elektromotorische Verhalten des Al an dem Metall selbst und ist nicht durch Einwirkung der Lösung zu erklären. (Wiewohl letztere für das spezielle Verhalten in bestimmten Fällen auch bei Smits von Bedeutung ist.)

Potentialmessungen an Al und Al-Amalgam, in vollkommen wasserfreien Lösungen, müßten eine Klärung dieser Verhältnisse bringen, falls nicht in den gewählten nichtwässerigen Lösungen Nebenreaktionen eintreten (etwa Solvolyse), die ihrerseits Komplikationen hervorrufen.

Ich habe deshalb derartige Messungen einerseits in einer Schmelze $\text{AlBr}_3 + \text{KBr}$, andererseits in einer Lösung von AlBr_3 in Äthylbromid vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abschnitt II. und III. wiedergegeben. Abschnitt I. bringt die Beschreibung der Meßmethoden und Apparatur, Abschnitt IV. ist der Diskussion der Meßergebnisse gewidmet. Ein Anhang enthält die Tabellen der Stromdichte-Spannungsmessung.

I. Meßmethode und Apparatur.

Die fraglichen Potentiale wurden auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt:

1. Durch Messung der einfachen Ketten: Al-, beziehungsweise Al-Amalgam/Lösung/Bezugselektrode.

2. Durch Bestimmung der Abscheidungsspannung an Pt- und Hg-Kathoden (Elektrolyse der Lösung unter gleichzeitiger Messung der Elektrodenpotentiale gegen eine konstante Bezugselektrode; Aufnahme der Strom-Spannungskurve).

Aus gewissen Gründen (siehe II., p. 503) wurde die Strom-Spannungskurve in einigen Fällen in umgekehrter Richtung aufgenommen, d. h. also unter langsam abfallender Spannung elektrolysiert. Diese Art der Messung ist im folgenden als »Heruntermessung« bezeichnet. Daß ihre Anwendung gestattet ist, wurde durch eine Reihe vergleichender Versuche in verschiedenen anderen Lösungen festgestellt und soll demnächst gezeigt werden.²

Im Laufe der Versuche erwies sich die gebräuchliche Form des Bezugselektrodengefäßes für die Messungen in der Schmelze als unbrauchbar. Es wurde deshalb die in Fig. 1a dar-

¹ Smits, Theorie d. Allotropie. Leipzig, 1921.

² In Vorbereitung.

gestellte Form verwendet. Das Glasgefäß ist dabei in ein kleines, elektrisch heizbares Paraffinbad eingekittet, welches aus einem weiten Messingrohr mit aufgelötetem Boden besteht. Außen befindet sich ein Mantel aus Asbest und einem Kitt aus Wasserglas+Talkum, in den ein Heizdraht aus Manganin eingebettet ist. Mit Hilfe eines Amperemeters und eines Regulierwiderstandes wurde das Gefäß auf die gewünschte Temperatur eingestellt.

Da die $\frac{n}{1}$ Kalomelnormalelektrode bei den hier verwendeten Lösungen als Bezugselektrode unbrauchbar ist, kamen Silber-
elektroden in den entsprechenden Lösungen zur Anwendung.

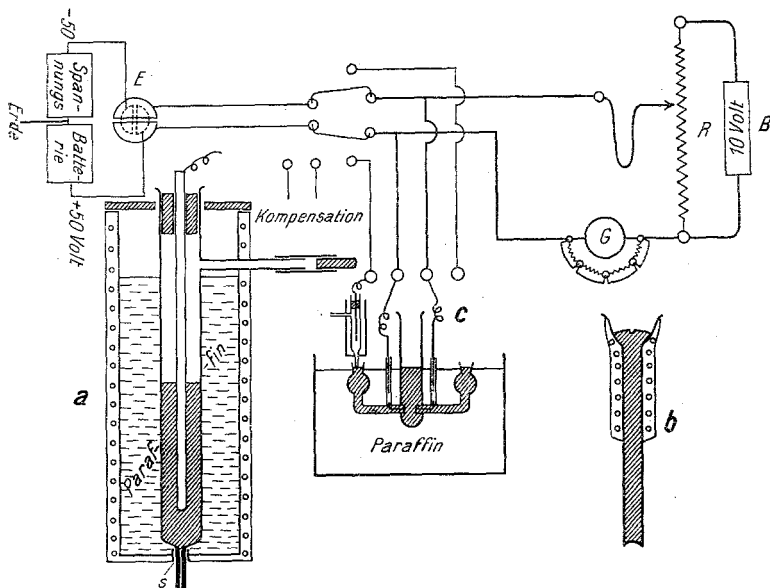


Fig. 1 a, b, c.

Die Messung dieser Bezugselektroden gegen die Kalomelnormalelektrode ist nach den gebräuchlichen Methoden nicht durchführbar, weshalb die Verbindung der beiden Halbelemente durch ein Zwischenstück aus festem AgBr erfolgte. Fig. 1b zeigt seine Form. Es wurde durch Eingießen von geschmolzenem AgBr in ein oben erweitertes Hartglasrohr hergestellt. Ein Heizmantel erwies sich für die Messungen mit der Schmelze als notwendig, weil das AlBr_3 sonst an der Berührungsstelle Bezugselektrode — festes AgBr erstarrt.

Die Elektrolysengefäße für die Abscheidung an der Pt- und Hg-Kathode hatten die von R. Müller¹ angegebene Form.

Die Versuchsanordnung für die Elektrolyse zeigt Fig. 1c. B ist eine Batterie von fünf Akkumulatoren, die über einen Wider-

¹ R. Müller, Wien. Ber., 131, 20 ff., 1922.

stand R von 10 Ohm kurz geschlossen ist. Ein Schleifkontakt gestattet beliebige Spannungen abzunehmen, die an die Zersetzungszelle gelegt und gleichzeitig am Elektrometer E gemessen werden können. Durch eine geeignete Schaltanordnung können anstatt der beiden Elektroden, auch die Kombinationen Anode—Bezugselektrode und Kathode—Bezugselektrode an das Elektrometer gelegt werden. Das Galvanometer G mißt den durch die Zelle gehenden Strom.

Zur Spannungsmessung diente ein Binantenelektrometer nach Dolezalek mit Spiegelablesung. Die Empfindlichkeit betrug bei 100 Volt Nadelspannung 3 Millivolt pro Skalenteil. Spannungen über 1 Volt wurden mit einer Batterie kleiner Weston-Normalelemente so weit kompensiert, daß die am Elektrometer liegende Spannung höchstens 1 Volt erreichte.

Das Galvanometer war ein Zeigerinstrument, nämlich ein als Amperemeter verwendetes Millivoltmeter von Siemens-Halske. Die Stromempfindlichkeit von 0.4×10^{-6} Amp. pro Teilstrich konnte durch eine Serie von vier Nebenschlüssen soweit verkleinert werden, daß Ströme bis 0.08 Ampere eben noch meßbar waren.

Bei allen Messungen in der Schmelze waren die Gefäße in ein durch einen Thermoregulator auf 102° gehaltenes Paraffinbad eingesenkt. Sämtliche Messungen in der Äthylbromidlösung wurden im Wasserbad bei 10° C. durchgeführt.

II. Messungen in der Schmelze $\text{AlBr}_3 + \text{KBr}$.

Die Lösung von KBr in AlBr_3 wurde von W. D. Treadwell und H. Stern¹ näher untersucht und dabei nachgewiesen, daß die obere der zwei sich bildenden Schichten reines AlBr_3 ist, während die untere (Schmelzpunkt unter 85°) definiert ist dadurch, daß auf 1 Mol KBr $2\frac{1}{2}$ Mol AlBr_3 kommen. Diese Doppelverbindung leitet den Strom sehr gut und liefert bei der Elektrolyse Al und Br_2 .

1. Die Bezugselektrode.

Diese war eine Silberelektrode in einer (bei 100°) 0.1 norm. AgBr-Lösung in $\text{AlBr}_3 + \text{KBr}$. Ihre Messung gegen die Kalomelnormalelektrode geschah mit Hilfe des AgBr-Zwischenstückes und ergab an 4 verschiedenen Tagen die Werte -0.289 , -0.286 , -0.283 und -0.290 Volt; im Mittel -0.287 Volt. Ag ist also hier negativ gegen die Kalomelnormalelektrode.

2. Messung der einfachen Ketten.

Der bei der Messung verwendete Al-Stift wurde zuerst an der Luft blank geputzt und dann möglichst rasch in die Schmelze gebracht. Nach der Messung wurde er gereinigt, in einer salzsauren

¹ W. D. Treadwell und H. Stern, l. c.

Sublimatlösung amalgamiert und nach raschem Abtrocknen sofort wieder in die gleiche Schmelze versenkt.

Die Kette Al/AlBr_3 , $\text{KBr}/\text{Bezugselektrode}$ zeigte die Potentialwerte 0·354, 0·347, 0·353, 0·361 Volt, im Mittel 0·354 Volt.

Die Kette $\text{Al-Amalgam}/\text{AlBr}_3$, $\text{KBr}/\text{Bezugselektrode}$ ergab 0·361, 0·358, 0·361 und 0·361 Volt; im Mittel 0·360 Volt.

Al und Al-Amalgam sind dabei negativ gegen Ag .

Wie man sieht, sind die Werte für das Amalgam fast konstant. Die Werte für das Metall schwanken etwas und liegen im Mittel um 6 Millivolt tiefer; doch fällt das höchste gemessene Potential mit dem konstanten Amalgamwert zusammen. Daraus

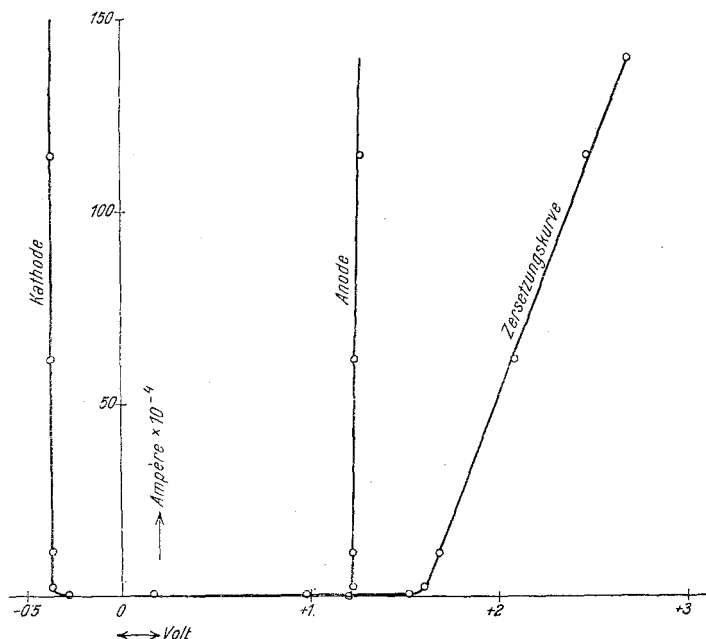


Fig. 2. $\text{AlBr}_3 + \text{KBr}$; mit Pt-Kathode (Tabelle 3).

könnte man schließen, daß die beiden Potentialwerte gleich sind, daß aber die Werte für das reine Metall von dessen Vorbehandlung abhängen. Möglicherweise findet nach dem Schmelzgeln an der Luft fast augenblicklich eine neue Passivierung statt und verursacht dadurch das etwas niedrigere Potential. Um Gewißheit zu erlangen, wurde ein weiterer Versuch unternommen, bei dem der Aluminiumstift unter der Schmelze mit einem scharfkantigen Glasstab verletzt wurde. Es ergaben sich dabei die etwas höheren Werte von 0·362 und 0·360 Volt.

3. Elektrolyse der Schmelze (Aufnahme der Zersetzungskurven).

a) Mit Platinkathode. Es wurden im ganzen drei Messungen ausgeführt, deren Ergebnisse in den Tabellen 1, 2 und 3 im Anhang

mitgeteilt sind. Wie aus Fig. 2 zu ersehen, ist die Stromspannungskurve vom einfachsten Typus.

b) Mit Quecksilberkathode. Die zuerst durchgeführte Messung ist in Fig. 3 und Tabelle 4 wiedergegeben.

Die Kurve zeigt hier nicht denselben einfachen Verlauf wie bei Abscheidung an der Pt-Kathode. Sie steigt bereits bei tieferer Spannung scharf an und gibt einen ersten Zersetzungspunkt bei etwa 0·98 Volt. Die Anode zeigt gleichzeitig das Brompotential, während die Kathode noch zu 0·24 Volt positiv gegen die Be-

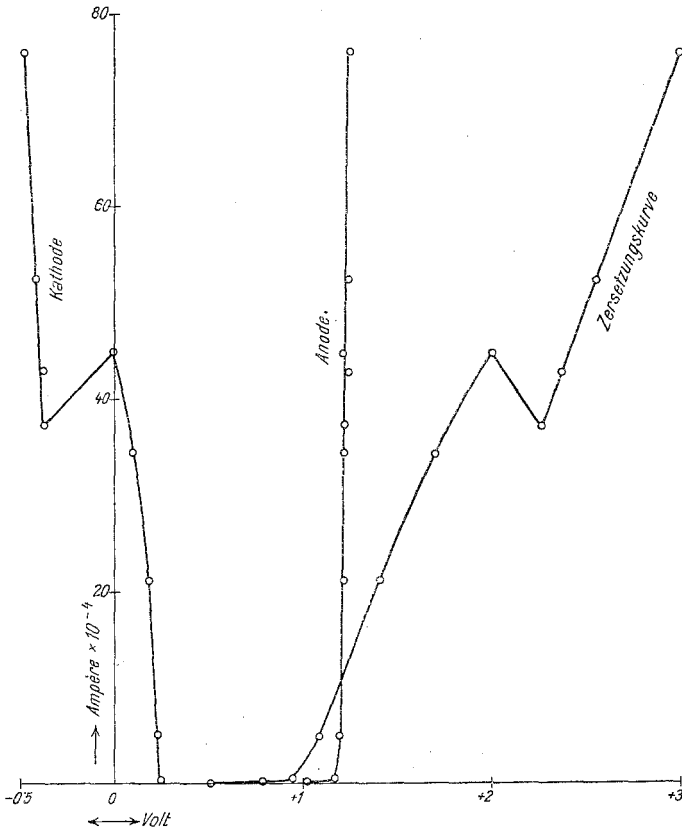


Fig. 3. $\text{AlBr}_3 + \text{KBr}$; mit Hg-Kathode.

zugselektrode ist. Zweifellos handelt es sich hier gar nicht um eine Al-Abscheidung; vielmehr muß dieses Potential der Entladung eines anderen Ions zukommen. Da an der Anode schon Brom abgeschieden wird, liegt es nahe, eine stufenweise Dissoziation und dementsprechend an der Kathode die Entladung eines noch bromhaltigen Komplexes anzunehmen. Die aufsteigenden Äste der Kurve zeigen — die Anode ausgenommen — mit steigender Stromdichte zuerst ein gewisses Ausbiegen und bei einem Stromdurchgang von zirka 40×10^{-4} Amp. ein plötzliches Überspringen auf einen höheren Potentialwert. Alsdann steigt die Kurve in normaler Weise an.

Das Kathodenpotential beträgt nach dem Überspringen -0.38 Volt, ein Beweis dafür, daß hier Aluminium abgeschieden wird. Obwohl also die Zersetzungsspannung schon bei ungefähr 1.60 Volt erreicht ist, muß doch eine Überspannung von zirka 0.6 Volt angewendet werden, um das Aluminium an Quecksilber wirklich abzuscheiden. Eine genaue Konstruktion der Zersetzungspunkte ist übrigens kaum möglich, da eine Extrapolation auf so große Entfernung immer mit einer gewissen Willkür behaftet ist. Das um so

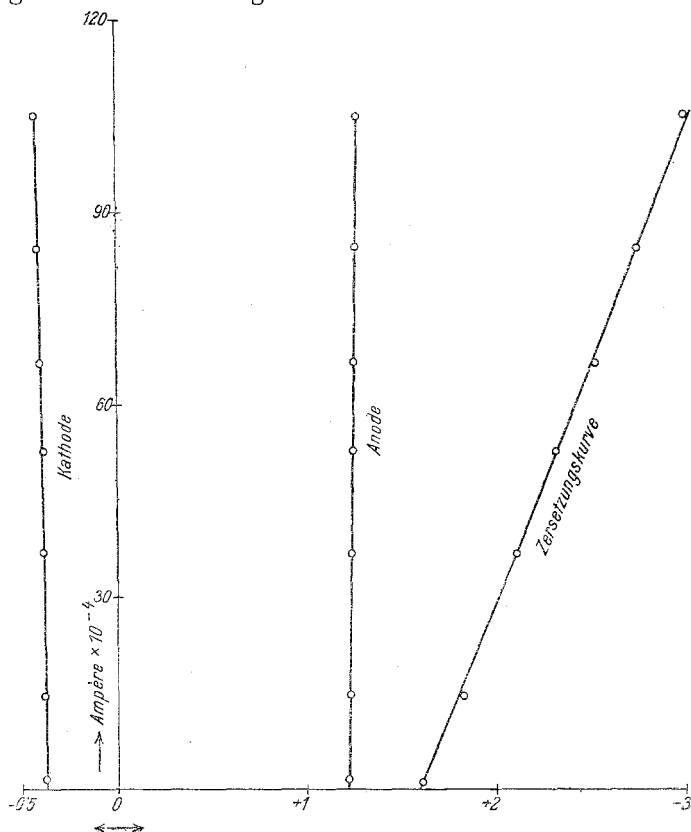


Fig. 4. $\text{AlBr}_3 + \text{KBr}$; mit Hg-Kathode.

mehr, als ja auch die gemessenen Punkte bei höheren Stromstärken, wegen der auftretenden Konzentrations- und Temperaturschwankungen, selbst schon mehr oder minder ungenau sind. So ist es z. B. ausgeschlossen, aus beiliegender Kurve den kathodischen Zersetzungspunkt exakt zu bestimmen.

Verfolgt man aber die Kurve nach Erreichen des zweiten Zersetzungspunktes in umgekehrter Richtung, wendet man also die »Heruntermessung« an, dann springt die Kurve nicht mehr auf den niedrigen Wert zurück und man ist nun imstande die Zersetzungsspannung genau zu bestimmen.

Nach Feststellung dieser Tatsache wurde die nächste Messung noch etwas anders durchgeführt: Die Elektrolyse erfolgte in normaler Richtung, also mit steigender Spannung, aber erst nachdem durch eine höhere angelegte Spannung (zirka 3·5 Volt, etwa eine halbe Minute lang) sicher Al abgeschieden war (siehe Fig. 4 und Tabelle 5).

4. Diskussion der in der Schmelze erhaltenen Werte.

Bildet man das Mittel aus den Werten für die kathodische Zersetzungsspannung und die kathodische Polarisation, so ergibt sich für Aluminium — 0·372 Volt, für Aluminiumamalgam — 0·370 Volt. Die entsprechenden mittleren Fehler findet man zu

$$\Delta_{\text{Al}} = \pm 0\cdot0040 \text{ Volt und } \Delta_{\text{Am}} = \pm 0\cdot0027 \text{ Volt.}$$

Die wirklich gefundene Abweichung von 2 Millivolt liegt also innerhalb der Fehlergrenzen. Daraus kann geschlossen werden, daß die Potentiale für Al und Al-Amalgam in dieser Lösung einander gleich sind.

Der gefundene Wert für die Zersetzungsspannung stimmt mit dem von J. Isbekow¹ angegebenen Wert von 1·60 Volt gut überein. Dagegen finden W. D. Treadwell und H. Stern (l. c.) 1·76 Volt. Diese Autoren haben allerdings nicht die Zersetzungsspannung gemessen, sondern die elektromotorische Kraft der Kette Al/AlBr₃, KBr/Br. Dabei war die Anode ein Pt-Draht, der in die an dieser Seite mit elementarem Brom überschichtete Schmelze eintauchte. Wurde nur Bromdampf an der Elektrode eingeleitet, dann ergab sich bei 115° ein Wert von 1·62 Volt für die Kette.

III. Messungen in der Lösung AlBr₃ in Äthylbromid.

Nachdem eine Reihe von Versuchen in Lösungen von AlBr₃ in Brombenzol zu keinem Ergebnis geführt hatten (Komplexsalzbildung, geringe Leitfähigkeit) wurden die Potentialverhältnisse in der analogen Äthylbromidlösung untersucht.

1. Bezugsselektrode.

Auch hier wurde eine Silberelektrode verwendet, und zwar in einer Lösung von 0·1 norm. AgBr in AlBr₃ + C₂H₅Br. Ihre Messung gegen die Kalomelnormalelektrode (Verbindung durch festes AgBr) ergab Potentialwerte von — 0·265, — 0·269, — 0·268 und — 0·264 Volt, im Mittel — 0·266 Volt. Ag ist wieder negativ gegen die Kalomelnormalelektrode. Eigentümlicherweise wird die Silberelektrode von der Lösung unter merklicher Gasentwicklung (C₄H₁₀?) angegriffen.

Bemerkung: Bei Herstellung der Lösung für die Bezugsselektrode wurde folgende interessante Feststellung gemacht: Während

¹ J. Isbekow, Zeitschr. f. phys. Chem., 116, 304, 1925.

AgBr in Äthylbromid praktisch unlöslich ist, zeigt es in der Lösung $\text{AlBr}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ eine ganz bedeutende Löslichkeit (100 cm^3 der gesättigten Lösung lösen mindestens 4 g AgBr). Es ist anzunehmen, daß die chemische Eigenart des AlBr_3 diese Löslichkeitserhöhung verursacht. Einige qualitative Versuche zeigten, daß außer AgBr auch KBr und NaBr unter diesen Bedingungen eine stark gesteigerte Löslichkeit aufweisen. Man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man in allen diesen Fällen die Existenz von Doppelverbindungen annimmt, zu deren Bildung das Al wegen seiner hohen Wertigkeit — bei bemerkenswert niedrigem Atomvolumen — besonders geeignet

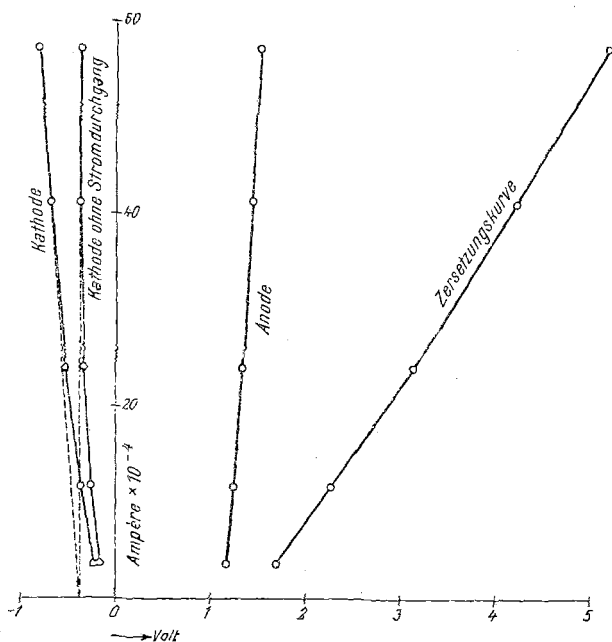


Fig. 5. AlBr_3 in Äthylbromid; mit Pt-Kathode.

erscheint. Von einer weiteren Untersuchung dieser Erscheinung wurde in diesem Zusammenhang abgesehen

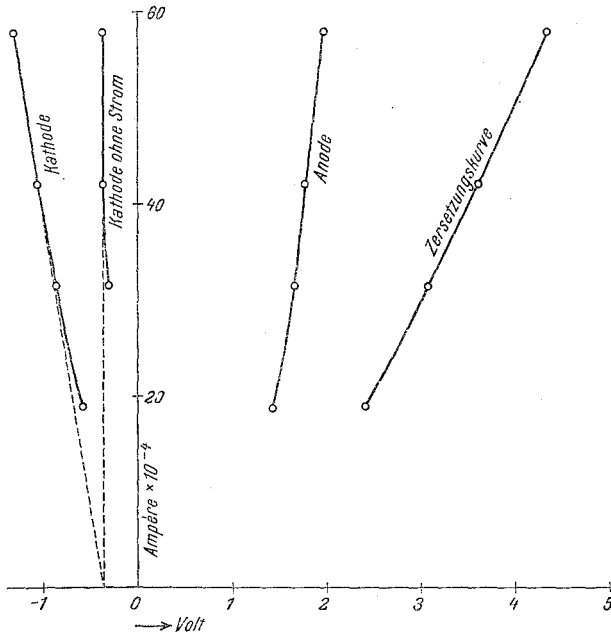
2. Messung der einfachen Ketten.

Die Kette $\text{Al}/\text{AlBr}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}/\text{Bezugselektrode}$ ergab Potentialwerte von 0.40, 0.35, 0.365, 0.365, 0.35 und 0.38 Volt. Al und Al-Amalgam sind wieder negativ gegen die Bezugselektrode.

3. Elektrolyse der Lösung. Aufnahme der Zersetzungskurven.

a) Mit Pt-Kathode. Das an der Kathode abgeschiedene Al wird sehr rasch aufgelöst; erstens durch die Lösung selbst und zweitens durch das anodisch gebildete Brom, welches zur Kathode

diffundiert. Erst bei höheren Stromdichten sind die ausgeschiedenen Al-Mengen groß genug, um einen zusammenhängenden Überzug auf der Elektrode zu bilden. Das hat zur Folge, daß auch nach Beginn der Zersetzung, besonders die Kathode, noch undefiniert ist und keineswegs das Abscheidungspotential des Al aufweist. Exakte Werte konnten nur erhalten werden, wenn die Elektrolyse bei hohen Stromdichten begonnen wurde und durch längeren Stromdurchgang nennenswerte Al-Mengen abgeschieden waren (Heruntermessung!) Alsdann zeigte auch die Kathode ohne Stromdurchgang den erwarteten mit der einfachen Kette übereinstimmenden Wert. Bei normaler Durchführung der Elektrolyse (steigende Spannung)



Ab. 6. AlBr_3 in Äthylbromid; mit Hg-Kathode.

findet ein zu früher, nicht der Abscheidung von Al entsprechender Anstieg der Zersetzungskurve statt. Bei höheren Stromdichten tritt dann das Überspringen auf den Al-Wert ein.

Die Elektrolyse in umgekehrter Richtung ergibt die in Tabelle 6 aufgezeichneten Werte.

Eine genaue Konstruktion der Zersetzungspunkte scheitert daran, daß die Punkte nicht auf einer Geraden liegen (ungenügende Definition der Elektroden bei den niederen Stromdichten). Die Kathode zeigt nach Ausschalten des Elektrolysenstromes bei den zwei höchsten gemessenen Stromdichten das Potential des Al. Benützt man nur diese zwei obersten Punkte zur Konstruktion des kathodischen Zersetzungspunktes, dann ergibt sich, -0.37 Volt, das Potential des Al. Zwei weitere Messungen der Kathode ohne

Stromdurchgang — nach vorhergehender Elektrolyse bei hoher Stromdichte — ergaben Werte von -0.36 , beziehungsweise -0.38 Volt.

b) Mit Hg-Kathode. Abscheidungsversuche dieser Art hat R. Müller¹ angestellt. Die Zersetzungskurve zeigte aber einen zu frühen Anstieg und auch bei hoher Überspannung fand der Sprung des Kathodenpotentials auf den Al-Wert nicht statt. Bei Anwendung der Heruntermessung dagegen gelingt die Abscheidung. Im übrigen herrschen die gleichen Verhältnisse wie bei Abscheidung an der Pt-Kathode; auch hier sind nur die obersten, den höchsten Stromdichten entsprechenden Punkte zur Konstruktion des kathodischen Zersetzungspunktes brauchbar.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 7 mitgeteilt. Zwei weitere Messungen der Kathode ohne Stromdurchgang — nach vorhergehender Elektrolyse bei höherer Stromdichte — ergaben Werte von -0.365 und -0.385 Volt.

4. Diskussion der in der Lösung erhaltenen Werte.

Bildet man die Mittel aus den bei der Elektrolyse gefundenen Werten und berechnet die mittleren Fehler, so ergibt sich für Al -0.372 ± 0.0037 Volt, für Al-Amalgam -0.368 ± 0.0056 Volt. Mit den Elektrolysenwerten stimmen die Werte für die einfachen Ketten recht gut überein.

Eine Elektrolyse dieser Lösung (zwischen Pt-Elektroden) mit Messung der Elektroden-Einzelpotentiale hat schon Patten² durchgeführt. Er fand: Gesamtzersetzungsspannung 2.3 Volt; Kathodenzersetzungsspannung -1.1 Volt und Anodenzersetzungsspannung $+1.2$ Volt. Genauigkeit der Messung ± 0.2 Volt. Diese Werte, die allerdings unter wesentlich anderen Bedingungen gefunden wurden, konnten durch die hier durchgeführten Messungen nicht bestätigt werden.

IV. Folgerungen aus den Versuchsergebnissen.

In den hier untersuchten Lösungen sind die Potentiale von Al und Al-Amalgam gleich, denn die geringen Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Demnach zeigt also Al in diesen Lösungen ein normales elektromotorisches Verhalten. Eine Aktivierung durch Hg im Sinne Smits' findet nicht statt, es ist vielmehr anzunehmen, daß die von ihm beobachteten Wirkungen, Erscheinungen speziell in wässrigen Lösungen sind. Die Folgerungen, die Smits³ aus sehr komplizierten und langwierigen Versuchen in wässrigen Lösungen von $Al_2(SO_4)_3$ und $AlCl_3$ zog und

¹ R. Müller, Nicht publiziert, mündliche Mitteilung.

² Patten, Journ. phys. chem., **8**, 548, 1904.

³ A. Smits, Zeitschr. f. Elektrochem., **31**, 304, 1925.

die nach ihm für eine Sonderstellung des Al überhaupt (nicht nur in wässrigen Lösungen) sprechen sollen, können den hier festgestellten Tatsachen gegenüber nicht aufrechterhalten werden. Vielmehr scheint eben aus den Smits'schen Versuchen hervorzugehen, daß es ungünstig ist, die Potentialverhältnisse des Al in wässrigen Lösungen zu studieren, da gerade in diesen die Verhältnisse eigenartig kompliziert liegen. In einer neuerdings erschienenen Arbeit untersuchen auch A. Smits und A. Gerding¹ das Potential von Al-Amalgamen in einer nichtwässrigen Lösung, nämlich in Acetylaceton + Aluminiumacetylacetonat und stellen dabei folgende Tatsachen fest: Während der größte Teil aller möglichen Amalgame (von 0·8 bis 99·97 Atomprozent Hg) unter bestimmten Bedingungen ein Potential von zirka $-1\cdot40$ Volt aufweist, zeigen die Amalgame mit geringerem Hg-Gehalt (0·7 bis 0·35 Atomprozent) steigendes Potential bis $-1\cdot465$ Volt. Gewöhnliches, reines Al zeigt in dieser Lösung nur ein Potential von $-0\cdot74$ Volt. Es ist nach Smits »verstört« (passiviert, elektronenverarmt) und befindet sich nicht im inneren Gleichgewicht. Geringe Zusätze von Hg wirken als Katalysatoren, d. h. beschleunigend auf die Einstellung des inneren Gleichgewichtes. Reines Al im inneren Gleichgewicht hätte nach ihm ein Potential von $-1\cdot52$ Volt, ein Wert, der sich durch Extrapolation der ϵ - χ -Kurve für Hg $\equiv 0$ ergibt. Es besteht aber keine Möglichkeit das Potential des »unverstörten« Al praktisch wirklich zu messen, weil es im aktiven Zustand eben nicht zu erhalten ist.

Demgegenüber kann behauptet werden: da die kathodische Zersetzungsspannung die Arbeit ist, die man benötigt, um das Metall aus der Ionenform in den neutralen Zustand zu überführen, also definitionsgemäß das Potential des Metalles selbst, so wurde mit der kathodischen Abscheidungsspannung — in den zwei hier untersuchten Lösungen — zweifellos das Potential des Al selbst gemessen. Da anderseits das gefundene Amalgampotential (es muß bei der Abscheidung auf Hg sicher eine Zusammensetzung zwischen 0·8 und 99·97 Atomprozent Hg haben) innerhalb der Fehlergrenzen von gleichem Betrag ist, so steht wohl fest, daß in diesen Lösungen der von Smits gefundene Effekt nicht vorhanden ist. Wenn er aber auch nur in einem Lösungsmittel nicht auftritt, so beweist das, daß eine Erklärung nicht durch Annahme der Besonderheit des Metalles selbst versucht werden darf.

Bei den Messungen Smits und Gerdings ist anzunehmen, daß das Lösungsmittel diese Erscheinungen verursacht hat. Dafür spricht auch der Umstand, daß nach Angabe der Autoren die Lösungen, mit denen sie operierten, sich anfänglich veränderten und daß erst nach längerer Zeit Konstanz der Werte erzielt werden konnte.

¹ A. Smits und A. Gerding, Zeitschr. f. Elektrochem., 37, 304, 1925.

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß sich Aluminium als solches in elektromotorischer Beziehung völlig normal benimmt und daß die in einigen Lösungen beobachteten Anomalien durch Reaktion zwischen Metall und Lösungsmittel erklärt werden müssen. Das gesamte Tatsachenmaterial kann durch die Oxydhauttheorie besser erklärt werden, so daß dieser, nach dem jetzigen Stand der Untersuchungen, vor den Smit'schen Anschauungen der Vorzug zu geben ist.

Anhang.

In den folgenden Tabellen bedeutet: ε = angelegte Spannung in Volt, ε_K = Kathodenpotential in Volt, ε_A = Anodenpotential in Volt, i = durchgehender Strom in Amp. $\times 10^{-4}$, ε_k = Kathode ohne Strom.

Tabelle 1.

ε	i	ε_K	ε_A
0.55	0.56	+0.44	—
0.94	2.64	—0.21	—
1.36	2.16	—0.25	—
1.59	2.92	—0.46	—
1.60	4.24	—0.46	—
1.61	5.88	—0.39	—
1.76	37.00	—0.39	—
1.96	94.60	—0.40	—
Zersetzungsspannung.....		1.57	
Kathode ohne Strom...		—0.37	

Tabelle 2.

ε	i	ε_K	ε_A
0.39	0.11	+0.655	+1.08
0.53	0.28	+0.62	1.18
0.93	0.52	+0.24	1.19
1.34	0.68	+0.16	1.19
1.50	0.60	—0.29	1.19
1.61	2.84	—0.36	1.21
1.64	5.36	—0.36	1.21
1.83	29.10	—0.36	1.23
2.40	54.60	—0.37	1.24
2.60	131.5	—0.38	1.27
Zersetzungsspannung.....		1.59 Volt	
Kathodenzersetzungsspannung		—0.36	»
Anodenzersetzungsspannung..		+1.22	»
Kathode ohne Strom.....		—0.37	»

Tabelle 3.

ε	i	ε_K	ε_A
0.98	0.57	—0.16	+1.20
1.40	0.62	—0.22	1.21
1.52	0.65	—0.29	1.19
1.60	2.12	—0.37	1.22
2.08	61.50	—0.37	1.24
2.47	114.30	—0.37	1.27
Zersetzungsspannung...		1.59 Volt	
Kathodenzersetzungssp..		—0.37	»
Anodenzersetzungssp. ..		+1.22	»
Kathode ohne Strom...		—0.373	»

Tabelle 4.

ε	i	ε_K	ε_A
0.51	0.07	+0.25	+0.75
0.78	0.13	+0.25	1.02
0.94	0.49	+0.24	1.16
1.08	5.12	+0.23	1.19
1.40	21.2	+0.18	1.21
1.69	34.4	+0.09	1.21
1.99	44.8	—0.02	1.21
2.25	37.4	—0.38	1.22
2.36	43.0	—0.395	1.23
2.54	52.4	—0.42	1.23
2.98	76.0	—0.48	1.24
Kathode ohne Strom...		—0.375 Volt	

Tabelle 5.

ε	i	ε_K	ε_A
1.605	1.48	-0.37	+1.22
1.82	14.8	—	1.23
2.11	37.0	-0.375	1.24
2.32	52.8	-0.39	1.24
2.53	66.7	-0.40	1.26
2.77	84.3	-0.42	1.27
3.02	105.0	-0.425	1.27

Zersetzungsspannung..... 1.59 Volt

Kathodenzersetzungsspannung..... -0.37 »Anodenzersetzungsspannung..... +1.22 »

Kathode ohne Strom..... -0.375 »

Tabelle 6.

ε	i	ε_K	ε_k	ε_A
5.18	57.0	-0.83	-0.37	+1.51
4.21	41.1	0.70	0.38	1.43
3.14	24.1	0.55	0.35	1.34
2.27	11.6	0.37	0.26	1.25
1.70	3.72	0.23	0.16	1.17

Tabelle 7.

ε	i	ε_K	ε_k	ε_A
4.34	57.8	-1.30	-0.37	+1.98
3.62	42.0	1.05	0.36	1.79
3.08	31.6	0.86	0.30	1.67
2.41	18.8	0.58	—	1.43
