

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

X. Mitteilung

Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber durch Gleichstrom

Von

Robert Kremann und Alexander Hrasovec

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 19 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925)

Aus den in den früheren Mitteilungen niedergelegten Versuchen des Einen von uns mit einer Reihe von Mitarbeitern geht hervor, daß man in geschmolzenen Metallegierungen unter geeigneten Bedingungen bei Stromdurchgang Konzentrationsverschiebungen der beiden Komponenten erzielen kann. Als notwendige Folge ergibt sich die Möglichkeit, bei entsprechender Stromrichtung die Diffusion von Metallen in Quecksilber zurückzudrängen.

Das experimentelle Studium dieser Frage schien uns für eine energetische Behandlung des in dieser Mitteilungsfolge studierten Phänomens von einiger Bedeutung und verhältnismäßig nicht allzuschwer durchführbar.

Der Grundgedanke der im folgenden geschilderten Versuche war der folgende. Es handelte sich darum festzustellen, mit welcher Geschwindigkeit ein vorgegebenes Metall in reines Quecksilber bei bestimmter Versuchsanordnung diffundiert und dann, welche Stromdichte, beziehungsweise Spannung eines entsprechend gerichteten Stromes ausreicht, der Diffusion entgegenwirkend, dieselbe zum Stillstand zu bringen.

Das Fortschreiten der Diffusion läßt sich in beiden Parallelversuchsreihen durch Bestimmung der galvanischen Spannung des Quecksilbers, beziehungsweise Amalgams gegen die Lösung eines Salzes des diffundierenden Metalls an verschiedenen Stellen eines Diffusionsrohres messend verfolgen. Denn die Spannung der verdünnten (einphasigen) Amalgame steigt von der Spannung des Quecksilbers in Abhängigkeit vom Gehalt an unedlerem Metall stetig nach der Seite der unedleren Potentiale an, um schließlich bei Sättigung an demselben (zweiphasigem) Amalgam die konstante Spannung der festen Phase (meist des unedlen Metalles selbst) zu erreichen.

Als Vorarbeit erschien es notwendig, die Diffusion von einigen Metallen — es wurden Zn, Cd, Sn, Pb und Bi gewählt — in Quecksilber unter solchen Versuchsbedingungen, wie sie auch bei Stromdurchgang anwendbar waren, elektromotorisch messend zu verfolgen,

d. h. festzustellen, wie weit die genannten Metalle in einer bestimmten Zeit und bei bestimmten äußeren Bedingungen in Quecksilber vordringen.

Zu diesem Zwecke wurde das Metall, dessen Diffusionsgeschwindigkeit in Quecksilber verfolgt werden sollte, geschmolzen, sorgfältig von Oxydschichten befreit und hierauf in Kapillarröhrchen auf eine Höhe von 10 bis 40 *mm* aufgesogen. Hierauf wurde Hg mit einer Kapillarpipette in die Kapillare auf das Metall eingelassen (Fig. 1). Um Lunker zu vermeiden und das Hg sicher mit den

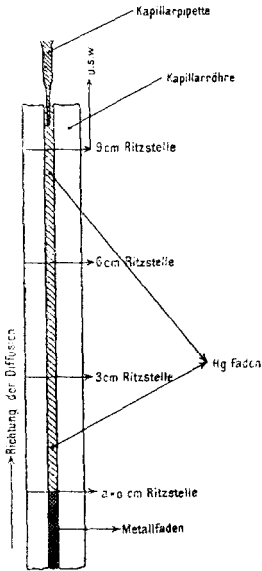


Fig. 1.

Metall ohne Luftblasenbildung in Berührung zu bringen, mußte beim Füllen mit Hg immer ein Roßhaarfaden in die Kapillare eingeführt werden, welcher sogleich nach der Füllung herausgezogen wurde. Der Moment des Inberührungtretens des Hg mit dem Metall bei *a* wurde mit einem Chronometer festgehalten. Nach bestimmten, jeweils verschiedenen Zeiten wurde die Kapillare an den Ritzstellen, die bereits vor dem Füllen mit Hg in Abständen von 3 zu 3 *cm* angebracht worden waren (siehe Fig. 1), zerschnitten und der Inhalt eines jeden solchen 3 *cm* langen Teilchens durch einen anderen Trichter sogleich in die eigens hierzu gefertigten Elektrodengefäße geschüttet.

Am günstigsten wäre es, die einzelnen Abschnitte so klein als möglich zu wählen. Kleinere Abschnitte als 3 *cm* zu wählen, schien deshalb untunlich, weil kürzere Teile einen so geringen Amalgamgehalt gehabt hätten, daß dieser nicht mehr den ohnehin klein dimensionierten Elektrodenplatin draht umhüllt, sondern infolge der Oberflächenspannung nur einseitig berührt haben würde, wodurch die Gefahr entstanden wäre, daß Amalgam und Elektrolytflüssigkeit auf den Platindraht gelangt und so andere Potentiale vorgetäuscht worden wären.

Die verwendeten Elektrodengefäße, in welche der Röhreninhalt geschüttet wurde, zeigt Fig. 2 in natürlicher Größe. Diese waren unten mit einer kleinen sackförmigen Vertiefung *a* versehen, welche derart dimensioniert war, daß der Amalgam(Hg)inhalt einer 3 *cm* langen Kapillare diese Vertiefung aus vorerwähnten Gründen gerade ausfüllte und den hineinragenden Platindraht noch überdeckte. Der Platindraht ragte nur einen halben Millimeter in die Elektrode hinein, um die Berührung mit dem Elektrolyten auf alle Fälle zu verhindern. Die mit dem Legierungstropfen (Hg) gefüllte Elektrode wurde mit dem der Lösung eines Salzes der zu diffundierenden Metalles als Elektrolyten aufgefüllt und in ein mit Hg gefülltes Gefäß *E*, Fig. 2, welches als metallischer Leiter diente, gestellt.

Das Polende dieser Elektrode bildete endlich ein Kupferdraht, der in das in E befindliche Hg tauchte.

In dieses Halbelement tauchte ein Heber, der die Verbindung mit einem Zwischengefäß herstellte, in welches wieder eine Kalomelnormalelektrode tauchte, so daß die Kette:

Hg, beziehungsweise Amalgam / Elektrolyt / Zwischenlösung / Normalelektrode
jeweils zur Messung kam.

Die Art der Zwischenlösung wird bei der tabellarischen Wiedergabe der Versuche fallweise angegeben. Die Messung der Ketten erfolgte jeweils nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode, der Kalomelnormalelektrode wurde der Wert $\varepsilon_h = 0.284$ Volt zugrunde gelegt.

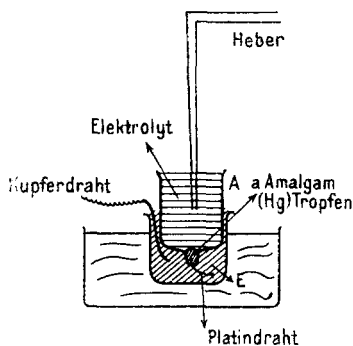


Fig. 2.

Die Länge des in die Kapillare eingezogenen Metallfadens über 10 mm war, wie bei den Versuchen sich herausstellte, ganz ohne Belang auf den Verlauf der Diffusion, denn es zeigte sich beim Öffnen des Röhrchens, daß selbst bei langer Dauer der Berührung von Hg mit dem Metall nur 1 höchstens 2 mm des Metalles vom Hg aufgelöst worden waren.

Was dagegen die Länge der auf das Metall aufgeschichteten Hg-Säule betrifft, so war diese im Vorhinein jedesmal mindestens so lange zu bemessen, daß mit Sicherheit wenigstens die oberste 3 cm Schichte reines Hg ergab. Große Diffusionsgeschwindigkeit und längere Diffusionszeit erforderten daher auch längere Hg-Säulen, so z. B. beim Cd bis zu 450 mm bei nur 15 Minuten Diffusionsdauer.

Der Querschnitt der Kapillare schwankt zwischen 1.53 mm^2 ($r = 0.7\text{ mm}$) und 2.26 mm^2 ($r = 0.85\text{ mm}$) und war, soweit es sich innerhalb dieser Grenzen beobachten ließ, ohne wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Diffusion, bei der von uns eingehaltene Methode der Messung derselben. Querschnitt und Quecksilberfadenlänge sind stets in den folgenden Tabellen angegeben.

Zwecks Einstellung des Gleichgewichtes innerhalb des Amalgams selbst, andererseits zwischen diesem und dem Elektrolyten

wurden die Messungen mit oben erwähnten Ketten, nach einiger Zeit, meist 4 Minuten nach dem Übersichten des Elektrolyten über das Amalgam, beziehungsweise Hg und, wo es anging, zwecks Kontrolle noch nach einer Stunde durchgeführt.

Die Anfangsversuche mit Zn wurden zunächst bei einer konstanten Temperatur von 100° C. (Tab. I) durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, daß die Diffusion bei dieser Temperatur so rasch fortschritt, daß wir gezwungen gewesen wären, sehr lange Hg-Säulen (1 *m* oder mehr) zu verwenden, um bei dieser Temperatur zu einem Röhrenteilchen zu gelangen, in welches noch kein Metall diffundiert war. Alle weiteren Versuche wurden daher bei Zimmertemperatur (19 bis 23° C.) durchgeführt, weil schon bei Zimmertemperatur die Diffusion rasch genug vonstatten geht.

I. Diffusionsversuche ohne Stromdurchgang.

1. Diffusionsversuche mit Zn in Hg.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen I bis VII wiedergegeben.

Bei jeder der einzelnen Tabellen ist hier wie im folgenden am Kopfe die Diffusionsdauer und die Versuchstemperatur angegeben.

In der Rubrik »Hg-Fadenhöhe« bedeutet + und — jedesmal den Pol der Legierungselektrode; die Zahlen 30, 60, 90 *mm* usw. in dieser Rubrik bedeuten die Hg-Fadenlängen (die Summe der einzelnen abgeschnittenen Kapillarteilchen) in der Richtung der Diffusion vom Metallfaden aus gerechnet.

Kapillarquerschnitt 2·01 *mm*².

Tabelle I.

1. Versuch. 30 Minuten bei 100° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
300 —	1·1135	— 0·829
300 —	1·1135	— 0·829

2. Versuch. 30 Minuten bei 100° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
300 —	1·1094	— 0·825
300 —	1·1094	— 0·825

3. Versuch. 60 Minuten bei 100° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
420 —	1·0846	— 0·800
420 —	1·0846	— 0·800

Gemessen wurde nur der oberste Teil (30 *mm*), da die unterhalbliegenden ohnehin alle »zinkisch« waren.

4. Versuch. 60 Minuten bei 100° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
420 —	1·1115	— 0·827
420 —	1·1073	— 0·823

5. Versuch. 30 Minuten bei 100° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
420 —	1·0639	— 0·779
420 —	1·0639	— 0·779

Tabelle II.

1. Versuch. 4 Minuten bei 20° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·1669	+ 0·450
180 +	0·1628	+ 0·446
150 —	1·0144	— 0·730
120 —	1·0531	— 0·769
90 —	1·0612	— 0·777
60 —	1·0694	— 0·785
30 —	1·0734	— 0·789

2. Versuch. 4 Minuten bei 22·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·1849	+ 0·468
180 +	0·1605	+ 0·444
150 +	0·1015	+ 0·385
120 —	0·9961	— 0·712
90 —	1·0469	— 0·762
60 —	1·0530	— 0·769
30 —	1·0632	— 0·779

3. Versuch. 4 Minuten bei 22·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·1707	+ 0·454
180 +	0·2255	+ 0·509
150 +	0·2296	+ 0·513
120 +	0·2296	+ 0·513
90 +	0·2255	+ 0·509
50 —	1·0286	— 0·744
30 —	1·0440	— 0·760

4. Versuch. 4 Minuten bei 22·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·2198	+ 0·503
	0·2174	+ 0·501
180 +	0·1648	+ 0·448
	0·2113	+ 0·495

(Zu Tabelle II, 4. Versuch.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 +	0·2260	+ 0·510
	0·2072	+ 0·491
120 +	0·2154	+ 0·499
	0·2072	+ 0·491
90 +	0·2012	+ 0·485
	0·1442	+ 0·428
60 —	1·0307	— 0·746
	1·0307	— 0·746
30 —	1·0530	— 0·769
	1·0530	— 0·769

Tabelle III.

1. Versuch. 7·5 Minuten bei 20° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·1323	+ 0·416
	0·1689	+ 0·452
180 +	0·1608	+ 0·444
	0·2117	+ 0·495
150 +	0·2036	+ 0·487
	0·2178	+ 0·501
120 —	0·9981	— 0·714
90 —	1·0429	— 0·758
60 —	1·0470	— 0·763
30 —	1·0551	— 0·771

2. Versuch. 7·5 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 +	0·1616	+ 0·445
	0·1994	+ 0·483
150 +	0·2204	+ 0·504
	0·2288	+ 0·512
120 +	0·2288	+ 0·512
	0·2351	+ 0·519
90 +	0·0734	+ 0·357
	0·1784	+ 0·462
60 —	1·0563	— 0·772
	1·0500	— 0·766
30 —	1·0857	— 0·801
	1·0731	— 0·789

3. Versuch. 7·5 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 +	0·0734	+ 0·357
	0·1826	+ 0·466

(Zu Tabelle III, 3. Versuch.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 +	0·2246	+ 0·508
	0·2015	+ 0·485
120 +	0·1091	+ 0·393
	0·1511	+ 0·435
90 +	0·2351	+ 0·519
	0·2351	+ 0·519
60 -	1·0122	- 0·728
	1·0185	- 0·734
30 -	0·6720	- 0·388
	0·4935	- 0·209

Tabelle IV.

1. Versuch. 15 Minuten bei 19·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
240 +	0·2158	+ 0·489
	0·2158	+ 0·489
210 +	0·1363	+ 0·420
	0·2036	+ 0·487
180 -	1·0327	- 0·748
	1·0429	- 0·758
150 -	1·0653	- 0·781
120 -	1·1040	- 0·820
90 -	1·1284	- 0·844
60 -	1·2222	- 0·938
30 -	1·2222	- 0·938

2. Versuch. 15 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
240 +	0·1490	+ 0·433
	0·1931	+ 0·477
210 +	0·1721	+ 0·456
	0·2036	+ 0·487
180 +	0·1784	+ 0·462
	0·2162	+ 0·500
150 +	0·2036	+ 0·487
	0·2246	+ 0·508
120 -	1·0080	- 0·724
	1·0080	- 0·724
90 -	1·1235	- 0·839
	1·1087	- 0·824
60 -	1·0689	- 0·784
	1·0731	- 0·789

3. Versuch. 15 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·2141	+ 0·498
	0·2117	+ 0·495
180 +	0·2330	+ 0·517
	0·2306	+ 0·514
150 +	0·1886	+ 0·472
	0·2327	+ 0·516
120 —	1·0165	— 0·732
	1·0165	— 0·732
90 —	1·0375	— 0·753
	1·0375	— 0·753
60 —	1·2659	— 0·981
	1·2722	— 0·988

Tabelle V.

1. Versuch. 22·5 Minuten bei 20·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	1·0490	— 0·765
180 —	1·0490	— 0·765
150 —	1·0531	— 0·769
120 —	1·0551	— 0·771
90 —	1·0551	— 0·771
60 —	1·0673	— 0·783
30 —	1·0734	— 0·789

2. Versuch. 22·5 Minuten bei 20·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	1·0184	— 0·734
180 —	1·0429	— 0·758
150 —	1·0613	— 0·777
120 —	1·0572	— 0·773
90 —	1·0592	— 0·775
60 —	1·0633	— 0·779

3. Versuch. 22·5 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
270 +	0·1635	+ 0·447
	0·2201	+ 0·504
240 +	0·0671	+ 0·351
	0·0859	+ 0·369
210 +	0·1656	+ 0·449
	0·2180	+ 0·502
180 —	1·0312	— 0·747
	1·0312	— 0·747
150 —	1·0563	— 0·772
	1·0484	— 0·764

(Zu Tabelle V, 3. Versuch.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 —	1·0689	— 0·784
	1·0521	— 0·768
90 —	1·0584	— 0·774
	1·0605	— 0·776

Tabelle VI.

1, Versuch. 30 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·2281	+ 0·512
180 +	0·2214	+ 0·485
150 +	0·2220	+ 0·506
100 +	0·1932	+ 0·477
50 —	1·0372	— 0·753

Tabelle VII.

Bestimmung des Potenciales von Hg gegen 0·1 norm. ZnSO₄.Kette: + Hg/0·1 norm. ZnSO₄·7 H₂O/gesätt. Na₂SO₄/NE.

	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Anmerkung
1.	0·2635	+ 0·547	Gleich nach Füllung
2.	0·2635	+ 0·547	gemessen
3.	0·2635	+ 0·547	

Der Kapillarquerschnitt war 2·01 *mm*².

Bei der Bestimmung der Einzelspannungen diente als Elektrolyt 0·1 norm. ZnSO₄·7 H₂O-Lösung und als Zwischenelektrolyt eine gesättigte Na₂SO₄-Lösung. Die bei den Versuchen gemessene Kette war also:

HgZn/0·1 norm. ZnSO₄·7 H₂O/gesätt. Na₂SO₄/NE.

Das eine Grenzpotential für Zn/0·1 norm. ZnSO₄ beträgt — 0·826 Volt,¹ das andere Grenzpotential von Hg gegen 0·1 norm. ZnSO₄·7 H₂O ergab sich auf Grund der Messungen in Tabelle VII zu + 0·547 Volt.

Stellt man die Werte ϵ_h der Legierungspotentiale in Abhängigkeit von der Hg-Fadenlänge so dar, wie sie für die einzelnen Kapillarteilchen fortschreitend von 30 zu 30 *mm* gemessen wurden, erhält man für jeden einzelnen Versuch eine S-förmige Kurve, welche vom obersten Teil des Hg-Fadens gerechnet, beim reinen Hg-Potential beginnt und beim Zn-Potential endet.

¹ Neumann (1894), siehe Metallographie Gürtler, III. Abschnitt, von R. Kremann, p. 196.

Als Beispiel für diesen Kurventypus, der für alle Versuche zu Recht besteht, erscheint als Beispiel der Versuch Tabelle II/1 in Fig. 3 wiedergegeben. Das Kurvenstück AB der Fig. 3 entspricht bereits gesättigtem Zinkamalgam, das Stück DE praktisch reinem Quecksilber.

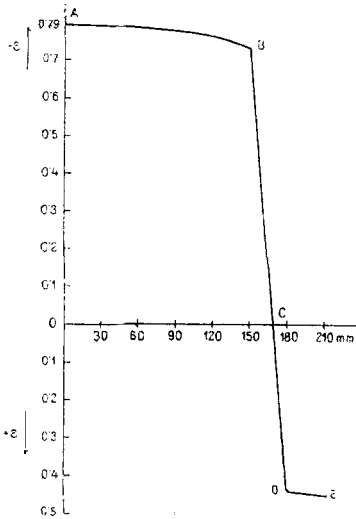


Fig. 3.

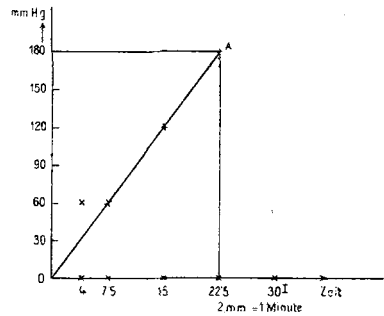


Fig. 4.

Die Ursache, daß die Stücke AB und DE in Fig. 3 keine Horizontale, sondern eine schwach geneigte Gerade darstellen, liegt jedenfalls darin, daß sich sowohl die inneren Gleichgewichte der Legierungselektroden als auch das Gleichgewicht zwischen Legierungselektrode und Elektrolyt nicht immer ganz gleich eingestellt haben. Auch sekundäre chemische Reaktionen dürften dabei im Spiele sein; so können Oxydschichten jedenfalls Veredelungen der Potentiale hervorrufen.

Die ersten Versuche mit Zink wurden, wie schon erwähnt, bei 100°C. und mit relativ langer Diffusionsdauer angestellt. Diese in der Tabelle I enthaltenen Versuche zeigen, daß die Diffusion bei dieser Temperatur so rasch vor sich geht, daß mit Hg-Säulen von 420 mm Höhe der oberste 3 cm lang abgeschnittene Teil der Kapillare bereits immer das Zinkpotential zeigte, also »zinkisch« war.

Die folgenden Versuche wurden daher bei Zimmertemperatur (19 bis 23°C.) und mit kürzerer Diffusionsdauer durchgeführt (Tabelle II bis VI). Hierbei zeigte sich sehr deutlich ein Diffusionsfortschritt bei zunehmender Zeit, wenn man die Versuche Tabellen II/1, II/2, III/1, IV/1 und V/1, 2 ausschaltet. Die Ausschaltung dieser Versuche geschieht mit Recht, da bei diesen sechs Versuchen noch kein Roßhaarfaden in die Kapillare beim Füllen mit Hg eingeführt worden war und die sich daher bildenden Luftblasen und

Lunker durch Schütteln der Kapillare zum Verschwinden gebracht werden mußten. Dieses ziemlich lange Schütteln bewirkte ein rascheres Fortschreiten der Diffusion als unter normalen Bedingungen.

Der Versuch Tabelle VI/1 zeigt andererseits wieder ein langsames Vordringen des Zn in Hg, was dadurch verursacht wurde, daß das in die Kapillare aufgezogene Zink schwach oxydiert war, welcher Umstand die Diffusion behinderte. Das Zn diffundiert bei diesem Versuch trotz 30 Minuten langer Diffusionsdauer nur 50 *mm* weit, somit weniger weit als bei 15 Minuten Diffusionsdauer unter normalen Bedingungen. Bei allen folgenden Versuchen wurde sorgfältig darauf geachtet, daß keine Oxydschichten in die Kapillare gelangten.

Das Zn diffundiert somit in Hg

bei 4 Min. Diffusionsdauer	60 <i>mm</i> weit,	Tabelle II/3, 4,
» 7·5 »	» 60	» » III/2, 3,
» 15 »	» 120	» » IV/2, 3,
» 22·5 »	» 180	» » V/3.

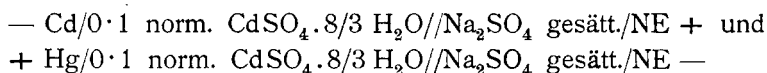
Zwecks graphischer Darstellung der Gesamtergebnisse wurden diejenigen Hg-Fadenlängen, die nach einer bestimmten Zeit durch Diffusion »zinkisch« geworden sind, in Abhängigkeit von der Diffusionsdauer dargestellt; man erhält so eine Kurve, welche das Flächenbild $O-22\cdot5-A-180$ Fig. 4 in zwei Gebiete teilt; oberhalb der Kurve das Gebiet der reinen Hg-Potentiale, wo keine Diffusion und unterhalb das Gebiet der Zinkpotentiale (Legierungspotentiale), wo Diffusion stattgefunden hat. Die Kurve selbst zeigt also die Abhängigkeit von Weg und Zeit an, und kann man aus dieser Darstellung extrapolatorisch den Diffusionsfortschritt zu einer gegebenen Zeit ermitteln, soweit sie in die bei den Versuchen angewendeten Zeiten hineinfällt.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß die Diffusion derart fortschreitet, daß sich eine ziemlich schmale Diffusionsschicht ausbildet, die des Gebiet der gesättigten Amalgame und des reinen Quecksilbers trennt. Demgemäß ist das Gebiet, in dem die wechselnden Potentiale Stück *DB* in Fig. 3 gemessen werden, nur relativ schmal. Da die Messung des Fortschrittes dieser Grenzschicht mit der Zeit methodisch auf einer Differentialmethode basiert, indem nur von 30 zu 30 *mm* fortschreitend die elektromotorische Analyse des Fadens durchgeführt wird, erklärt es sich auch, daß nach 4 Minuten und 7·5 Minuten scheinbar die Diffusionsschicht praktisch gleichweit fortgeschritten ist. Legt man durch die den Versuchen mit größerer Zeitdauer entsprechenden Punkte eine Gerade, so sollte nach 4 Minuten die Diffusionsschicht laut Fig. 4 nur bis etwa 30 *mm* fortgeschritten sein. Nun liegt die Sache so, daß hier wie auch in andern Fällen so eine kleine Überschreitung über diesen Wert ausreicht, um das Potential des zweiten Stückes auf das Zinkpotential zu bringen. Man hat also gewissermaßen beim 4-Minuten-

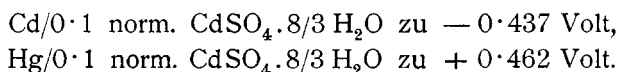
versuch im zweiten 30 *mm*-Stück den Anfang, beim 7·5 Minutenversuch im zweiten 30 *mm*-Stück das Ende der Diffusionsschicht gehabt. Beide Versuche unterscheiden sich also tatsächlich, aber unsere Differentialmethode, die nur von Stücken von 30 zu 30 *mm* Fadenlänge fortschreitet spricht hier nicht genügend scharf an. Dies ist der Grund, weshalb wir den 4-Minutenversuch weniger Gewicht beimessen dürfen, im besondern bei Berücksichtigung der übrigen experimentellen Fehler. Die gleiche hier beobachtete Erscheinung wird uns ebenso bei den Versuchen mit den übrigen Metallen begegnen.

2. Diffusionsversuche mit Cd in Hg.

Znnächst wurden wieder die Potentiale von reinem Cd, beziehungsweise Hg durch Messung der Ketten:



ermittelt. Aus den Versuchsergebnissen in Tabelle VIII/1, 2 ergeben sich die folgenden Potentialsprünge:



Als Elektrolyt diente also bei allen Versuchen 0·1 norm. CdSO₄·8/3 H₂O, als Zwischenelektrolyt eine gesättigte Na₂SO₄-Lösung. Diffusionsversuche wurden mit 4, 7·5 und 15 Minuten Zeitdauer angestellt, deren Ergebnisse in den Tabellen IX bis XI wiedergegeben sind.

Der Kapillarquerschnitt betrug 1·53 *mm*².

Tabelle VIII.

1. Versuch.

Bestimmung des Potentials von Hg gegen 0·1 norm. CdSO₄·8/3 H₂O.

Kette: + Hg/0·1 norm. CdSO₄·8/3 H₂O//Na₂SO₄ gesätt./NE —.

Element E.M.K.	Legierungselektrode	Anmerkung
1. 0·1622	+ 0·446	4 Min. nach Füllung
2. 0·1744	+ 0·458	gemessen.
3. 0·1785	+ 0·462	
4. 0·1785	+ 0·462	

2. Versuch.

Bestimmung des Potentials von Cd gegen 0·1 norm. CdSO₄·8/3 H₂O.

Kette: — Cd/0·1 norm. CdSO₄·8/3 H₂O//Na₂SO₄ gnsätt./NE +.

Element E.M.K.	Legierungselektrode	Anmerkung
1. 0·7156	— 0·431	4 Min. nach Füllung
2. 0·7198	— 0·435	gemessen.
3. 0·7219	— 0·437	nach 16 Stunden

Tabelle IX.

1. Versuch. 4 Minuten bei 19·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·2211	+ 0·505
	0·2303	+ 0·514
180 +	0·2348	+ 0·518
	0·2404	+ 0·524
150 —	0·6074	— 0·323
	0·5982	— 0·314
120 —	0·6297	— 0·345
	0·6305	— 0·364
90 —	0·6406	— 0·356
	0·6406	— 0·356
60 —	0·6467	— 0·362
	0·6467	— 0·362
30 —	0·6583	— 0·374
	0·6588	— 0·374

Tabelle X.

1. Versuch. 7·5 Minuten bei 20·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
240 +	0·2113	+ 0·495
	0·2215	+ 0·505
210 —	0·6382	— 0·354
	0·6382	— 0·354
180 —	0·6423	— 0·358
	0·6423	— 0·358
150 —	0·6390	— 0·355
	0·6390	— 0·355
120 —	0·6451	— 0·361
	0·6512	— 0·367
90 —	0·6512	— 0·367
	0·6532	— 0·369
60 —	0·6532	— 0·369
	0·6634	— 0·379
30 —	0·6634	— 0·379

2. Versuch. 7·5 Minuten bei 19° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
270 +	0·1838	+ 0·467
	0·2000	+ 0·484
240 +	0·2142	+ 0·498
	0·2303	+ 0·514
210 —	0·6062	— 0·322
	0·6123	— 0·328
180 —	0·6386	— 0·354
	0·6386	— 0·354

(Zu Tabelle VIII, 2. Versuch.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 —	0·6527	-- 0·368
	0·6527	-- 0·368
120 ---	0·6568	-- 0·372
	0·6568	-- 0·372

Tabelle XI.

1. Versuch. 15 Minuten bei 19° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
450 +	0·2142	+ 0·498
	0·2198	+ 0·503
420 +	0·2182	+ 0·502
	0·2218	+ 0·505
390 -	0·6292	-- 0·345
	0·6353	-- 0·351
360 --	0·6434	- 0·359
	0·6434	- 0·359
330 --	0·6434	-- 0·359
300 —	0·6434	-- 0·359
270 ---	0·6434	- 0·359
240 ---	0·6434	- 0·359
210 -	0·6514	- 0·367
180 -	0·6555	-- 0·371

2. Versuch. 15 Minuten bei 19° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
450 +	0·2235	+ 0·507
420 +	0·2316	+ 0·515
390 -	0·5834	-- 0·299
360 -	0·5854	- 0·301
330 -	0·6269	0·342
300 -	0·6451	- 0·361
270 ---	0·6532	- 0·369
240	0·6593	0·375
210	0·6674	- 0·383
180	0·6674	- 0·383

Aus der beispieisweisen graphischen Darstellung des Versuches Tabelle XI/1 in Fig. 5 folgt wieder, daß eine relativ schmale Diffusionschicht fortschreitet, unterhalb der das Cd-Potential oder richtiger das Potential eines Cd-Hg-Mischkrystalles, oberhalb das Hg-Potential bestimmend ist. Aus den Versuchen folgt, daß unter gegebenen Versuchbedingungen:

Cd in Hg bei 5 Minuten Diffusionsdauer 150 *mm* (Tabelle IX),
 » 7·5 » » 210 (» X/1, 2),
 » 15 » » 390 (» XI/1, 2)
 diffundierte.

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Fortschrittes der Diffusionsschicht mit der Zeit zeigt Fig. 6, wo das Gebiet

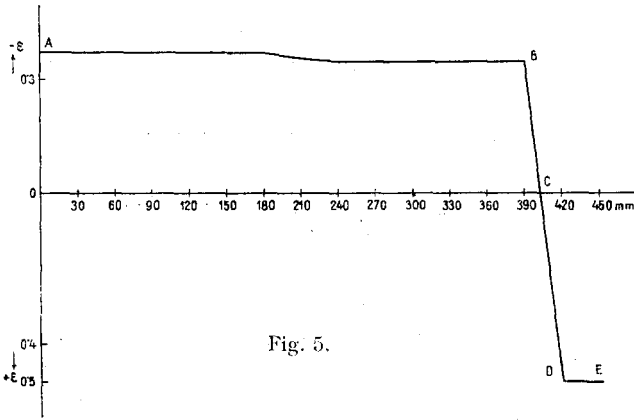


Fig. 5.

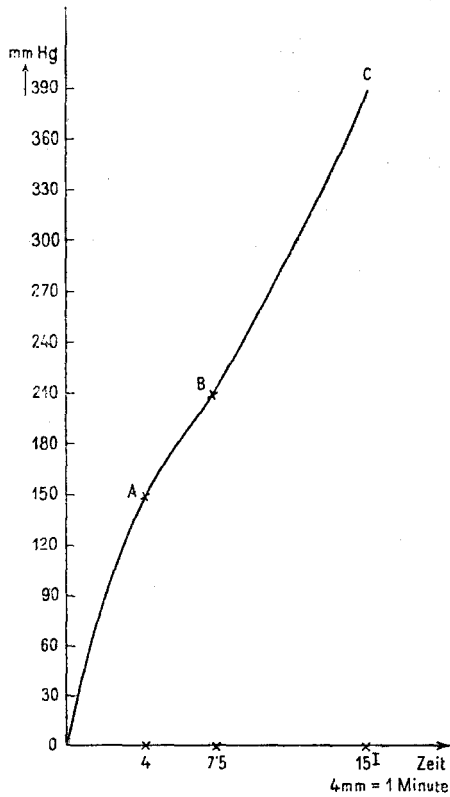


Fig. 6.

unterhalb der Kurve $O-A-B-C$ dasjenige der Legierungspotentiale — wo alles »kadmisch« ist — und oberhalb dasjenige der Hg-Potentiale, wo somit noch keine Diffusion erfolgte, darstellt.

3. Diffusionsversuche mit Pb in Hg.

Aus der Spannung der Ketten:

— Pb/0·1 norm. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} // \text{NaCH}_3\text{COO}$ gesätt./NE + und
+ Hg/0·1 norm $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} // \text{NaCH}_3\text{COO}$ gesätt./NE —
ergab sich für den Potentialsprung:

Pb/0·1 norm. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ein Wert von $-0\cdot206$ Volt
und für

Hg/0·1 norm. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ein Wert von $+0\cdot490$ bis
 $+0\cdot523$ Volt,

wie aus Tabelle XII hervorgeht.

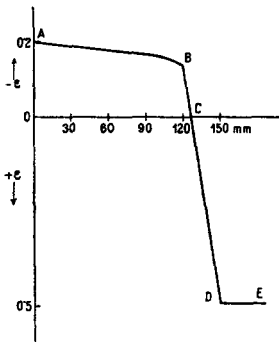


Fig. 7.

Die Resultate der Diffusionsversuche, bei welchem als Elektrolyt 0·1 norm. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und als Zwischen- elektrolyt eine gesättigte NaCH_3COO -Lösung zur Verwendung gelangten, sind in den Tabellen XIII bis XXIV wiedergegeben. In Fig. 7 ist wieder beispielsweise der Versuch der Tabelle XVI graphisch dargestellt, der zeigt, daß hier wieder eine schwache Diffusionsschicht sich verschiebt, oberhalb der das Quecksilberpotential, unterhalb der das Pb-Potential bestimmend ist. Aus den Diffusionsversuchen geht hervor, daß das

Blei im Verhältnis zum Zink und Cadmium erheblich langsamer diffundiert. Es ergab sich:

nach	Minuten	ein Diffusionsfortschritt von	30 mm,	Tab. XIII/1, 2,
»	7·5	»	»	» 60 » XIV,
»	15	»	»	» 60 » XV,
»	30	»	»	» 60 » XVI,
»	1 Stunde	»	»	» 120 » XVII,
»	2	»	»	» 120 » XVIII,
»	3	»	»	» 120 » XIX,
»	6	»	»	» 120 » XX,
»	12	»	»	» 150 » XXI,
»	24	»	»	» 150 » XXII,
»	36	»	»	» 150 » XXIII,
»	48	»	»	» 210 » XXIV.

Tabelle XII.

Bestimmung des Potenciales von: Pb/0·1 norm. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Kette: — Pb/0·1 norm. Bleiacetat/Natriumacetat/NE +.

1. Versuch.

	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Anmerkung
1.	0·4900	— 0·206	4 Min. nach Füllung
2.	0·4816	— 0·197	gemessen.
3.	0·4816	— 0·197	

2. Versuch.

Bestimmung des Potenciales von Hg/0·1 norm. Bleiacetat.

Kette: + Hg/0·1 norm. Bleiacetat//Natriumacetat gesätt./NE —.

	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Anmerkung
1.	0·2309	+ 0·514	4 Min. nach Füllung gemessen.
2.	0·2370	+ 0·521	
3.	0·2390	+ 0·523	

Wiederholung.

	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Anmerkung
1.	0·2076	+ 0·491	4 Min. nach Füllung gemessen.
2.	0·2060	+ 0·490	

Tabellen XIII bis XXIV.

Kette: HgPb/0·1 norm. Pb(CH₃COO)₂·3 H₂O//NaCH₃COO gesätt./NE.
Kapillarquerschnitt 2·26 mm².

Tabelle XIII.

1. Versuch. 4 Minuten bei 21° C.

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
90 +	0·1124	+ 0·396
	0·1466	+ 0·430
60 +	0·1968	+ 0·480
	0·2229	+ 0·506
30 —	0·6207	— 0·336
	0·4339	— 0·149

2. Versuch. 4 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
90 +	0·2173	+ 0·501
	0·1982	+ 0·482
60 +	0·1790	+ 0·463
	0·2258	+ 0·509
30 —	0·4545	— 0·170
	0·4581	— 0·174

Tabelle XIV.

7·5 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 +	0·2255	+ 0·509
90 +	0·2231	+ 0·507
60 —	0·4268	— 0·142
30 —	0·4573	— 0·173

Tabelle XV.

15 Minuten bei 21° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 +	0·2015	+ 0·485
	0·2117	+ 0·495
120 +	0·1017	+ 0·385
	0·2117	+ 0·495
90 +	0·1730	+ 0·457
	0·2117	+ 0·495
60 --	0·4256	-- 0·141
	0·4256	-- 0·141
30 --	0·4480	-- 0·164
	0·4521	-- 0·168

Tabelle XVI.

30 Minuten bei 21° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 +	0·2312	+ 0·515
	0·2215	+ 0·509
120 +	0·2215	+ 0·505
	0·2231	+ 0·507
90 +	0·2251	+ 0·509
	0·2251	+ 0·509
60 --	0·4463	-- 0·162
	0·4463	-- 0·162
30 --	0·4492	-- 0·165
	0·4625	-- 0·178

Tabelle XVII.

1 Stunde bei 22° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 +	0·2215	+ 0·505
	0·2072	+ 0·491
120 --	0·4321	-- 0·148
	0·4199	-- 0·135
90 --	0·4625	-- 0·178
	0·4585	-- 0·174
60 --	0·4544	-- 0·170
	0·4605	-- 0·176
30 --	0·4788	-- 0·194
	0·4666	-- 0·182

Tabelle XVIII.

2 Stunden bei 22·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 +	0·2272	+ 0·511
	0·2272	+ 0·511

(Zu Tabelle XVIII.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 +	0·2332	+ 0·517
	0·2332	+ 0·517
120 --	0·4118	-- 0·127
	0·4118	-- 0·127
90 --	0·4483	-- 0·164
	0·4483	-- 0·164
60 --	0·4564	-- 0·172
	0·4605	-- 0·176
30 --	0·3935	-- 0·109
	0·4706	-- 0·186

Tabelle XIX.

3 Stunden bei 22·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 +	0·2251	+ 0·509
	0·2243	+ 0·508
150 +	0·2312	+ 0·515
	0·2279	+ 0·511
120 --	0·4576	-- 0·173
	0·4517	-- 0·167
90 --	0·4535	-- 0·169
	0·4598	-- 0·175
60 --	0·4637	-- 0·179
	0·4598	-- 0·175
30 --	0·4627	-- 0·178
	0·4719	-- 0·187

Tabelle XX.

6 Stunden bei 22·5° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·2137	+ 0·497
	0·2153	+ 0·499
180 +	0·2097	+ 0·493
	0·2153	+ 0·499
150 +	0·2178	+ 0·501
	0·2173	+ 0·501
120 --	0·4468	-- 0·162
	0·4468	-- 0·162
90 --	0·4589	-- 0·174
	0·4649	-- 0·180
60 --	0·4810	-- 0·197
	0·4750	-- 0·191
30 --	0·4770	-- 0·193
	0·4720	-- 0·189

Tabelle XXI.

12 Stunden bei 21° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
240 +	0·2153	+ 0·499
	0·2117	+ 0·495
210 +	0·2193	+ 0·503
	0·2214	+ 0·505
180 +	0·2229	+ 0·506
	0·2254	+ 0·509
150 —	0·4057	— 0·121
	0·3945	— 0·110
120 —	0·4399	— 0·155
	0·4448	— 0·160
90 —	0·4600	— 0·176
	0·4629	— 0·178
60 —	0·4680	— 0·184
	0·4669	— 0·182
30 —	0·4820	— 0·198
	0·4766	— 0·192

Tabelle XXII.

24 Stunden bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
270 +	0·2278	+ 0·511
	0·2334	+ 0·517
240 +	0·2299	+ 0·513
	0·2399	+ 0·523
210 +	0·2321	+ 0·516
	0·2292	+ 0·513
180 +	0·1498	+ 0·433
	0·2313	+ 0·515
150 —	0·4436	— 0·159
	0·4436	— 0·159
120 —	0·4564	— 0·172
	0·4564	— 0·172
90 —	0·4629	— 0·178
	0·4629	— 0·178
60 —	0·4671	— 0·183
	0·4671	— 0·183
30 —	0·4650	— 0·181
	0·4650	— 0·181

Tabelle XXIII.

36 Stunden bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·2270	+ 0·511
	0·2291	+ 0·513

(Zu Tabelle XXIII.)

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 +	0·2376	+ 0·511
	0·2373	+ 0·521
150 —	0·4264	— 0·142
120 —	0·4498	— 0·165
	0·4477	— 0·163
90 —	0·4646	— 0·180
	0·4646	— 0·180
60 —	0·4731	— 0·189
	0·4682	— 0·184
30 —	0·4752	— 0·191
	0·4555	— 0·171

Tabelle XXIV.

48 Stunden bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
300 +	0·2344	+ 0·518
	0·2344	+ 0·518
270 +	0·1794	+ 0·463
	0·1963	+ 0·480
240 +	0·2344	+ 0·518
	0·2196	+ 0·503
210 —	0·4583	— 0·174
	0·4245	— 0·140
180 —	0·4583	— 0·174
	0·4499	— 0·165
150 —	0·4647	— 0·180
	0·4647	— 0·180
120 —	0·4752	— 0·191
	0·4752	— 0·191
90 —	0·5027	— 0·218
	0·4858	— 0·201
60 —	0·5429	— 0·258
	0·5217	— 0·237

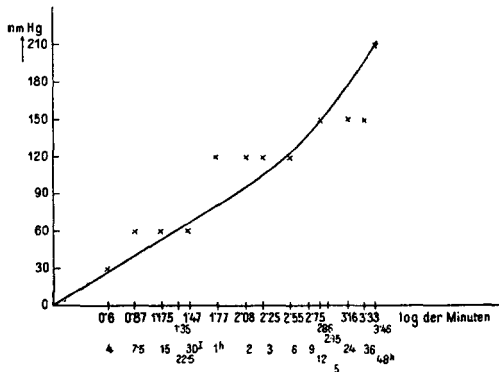


Fig. 8.

In Fig. 8 erscheint die Abhängigkeit der Zeitdauer vom Fortschritt der Diffusionsschicht aufgetragen, wobei im Hinblick auf die langen Zeiten, der Übersichtlichkeit halber deren Logarithmen als Abszisse, als Ordinaten die zugehörigen Fadenlängen aufgetragen erscheinen, die in der fraglichen Zeit »plumbisch« geworden sind. Wie man sieht, erfolgt infolge der bereits früher erwähnten Tatsache, daß die Methode der Messung des Fortschritts der Diffusionsschicht eine Differentialmethode ist, das Fortschreiten der Diffusionsschicht scheinbar ruckweise und bleibt dieselbe scheinbar während längerer Zeit stehen.

Die Ursachen dieser Erscheinung wurden bereits bei den Diffusionsversuchen mit Zink erörtert und werden im besondern noch bei den Versuchen mit Zinn erörtert werden. Es scheint daher erlaubt, den treppenförmigen Kurvenzug durch eine Integralkurve auszugleichen, der in bekannter Weise das Zeichenfeld in zwei Teile teilt, das obere das das Hg-Potential und das untere das das Pb-Potential zeigt.

4. Diffusionsgeschwindigkeit von Sn in Hg.

Aus den gemessenen Ketten:

— Sn/0·1 norm. SnCl₂·2 H₂O//KCl gesätt./NE + und

— Hg/0·1 norm. SnCl₂·2 H₂O//KCl gesätt./NE +

ergab sich nach (Tabelle XXV/1, 2) der Potentialsprung:

Sn/0·1 norm. SnCl₂·2 H₂O zu - 0·229 Volt und

Hg/0·1 norm. SnCl₂·2 H₂O zu + 0·162 Volt.

Die Diffusionsversuche mit Zinn in Hg sind in den Tabellen XXVI bis XXXII wiedergegeben und ergeben sich folgende Diffusionsgeschwindigkeiten: Nach

Zeit	Diffusionsfortschritt	Fadenlänge	Tabellennummer
4 Min.	ein	75 mm	Tab. XXVI/1, 2
7·5 »	»	»	» 120 » XXVII/1, 2,
15 »	»	»	» 120 » XXVIII/1, 2,
22·5 »	»	»	» 120 » XXIX/1, 2,
1 Stunde	»	»	» 120 » XXX,
3 »	»	»	» 180 » XXXI,
6 »	»	»	» 300 » XXXII.

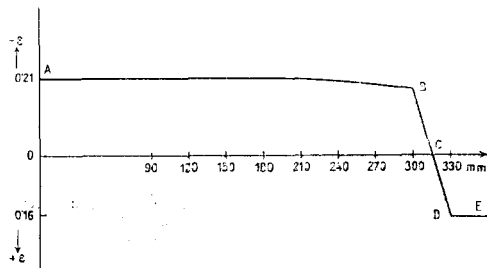


Fig. 8

Fig. 9, in der beispielsweise der Versuch der Tabelle XXXII graphisch dargestellt erscheint, zeigt wieder, daß sich eine schmale Diffusionsschicht wechselnder Potentiale ausbildet, unterhalb der der gesammte Faden das Zinnpotential, oberhalb der er das Hg-Potential zeigt.

Unsere Diffusionsversuche zeigen, daß Sn bis 120 *mm* rasch diffundiert, da hierzu nur 7·5 Minuten benötigt werden, dann aber die Diffusionsschicht 52·5 Minuten scheinbar stehen bleibt (ähnlich dem Blei), um nach einer Stunde Diffusionsdauer abermals weiter zu diffundieren.

Wie schon erwähnt läßt sich dieses scheinbare Stehenbleiben und ruckweises Fortschreiten so erklären, daß das Zinn nach

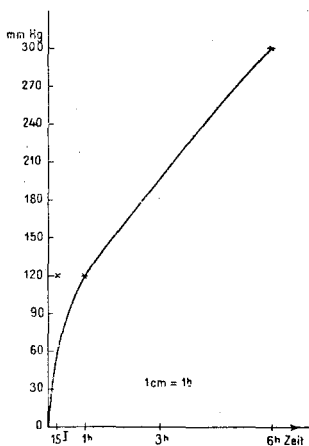


Fig. 10.

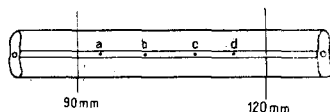


Fig. 11.

7·5 Minuten Diffusionsdauer gerade den 90 *mm* Teilstrich der Kapillare überschritten hat, nach weiteren 7·5 Minuten, also zur Zeit 15 Minuten bei *b*, nach abermals 7·5 Minuten, also zur Zeit 22·5 Minuten bei *c* und endlich nach einer Stunde Diffusionsdauer bei *d* angelangt ist (siehe Fig. 11). Das Fortschreiten innerhalb dieses 30 *mm* langen Kapillarröhrchens, dessen Inhalt stets nur als Ganzes zur Messung gelangen konnte, da die Kapillare aus bereits bekannten Gründen nicht kürzer zu schneiden war, kommt also bei den Messungen nicht zum Ausdruck.

Auf diese Weise kommt das scheinbare Stehenbleiben der Diffusionsschicht hier wie in den früher erwähnten Fällen zustande, daß im besonderen auch aus der graphischen Darstellung in Fig. 10 zum Ausdruck kommt.

Dazu kommen noch die, besonders für kleine Zeiten stärker ins Gewicht fallende experimentellen Fehler, welche gleichfalls im gleichen Sinne wirken, so daß ein Ausgleichen dieser Differentialkurve durch eine Integralkurve erlaubt erscheint.

Tabelle XXV.

1. Versuch.

Bestimmung des Potentials von $\text{Sn}/0.1 \text{ norm. SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.Kette: $-\text{Sn}/0.1 \text{ norm. SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}/\text{KCl gesätt.}/\text{NE} +$.

	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Anmerkung
1.	0.5198	- 0.235	4 Min. nach Füllung gemessen.
2.	0.5156	- 0.231	
3.	0.5156	- 0.233	
4.	0.5134	- 0.229	
5.	0.5127	- 0.228	
6.	0.5133	- 0.229	Nach 21 Stunden.

2. Versuch.

Bestimmung des Potentials von $\text{Hg}/0.1 \text{ norm. SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.Kette: $-\text{Hg}/0.1 \text{ norm. SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}/\text{KCl gesätt.}/\text{NE} +$.

	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Zeit	Anmerkung
1.	0.1311	+ 0.153	4 Min. nach Füllung gemessen.	
2.	0.1375	+ 0.147		
3.	0.1172	+ 0.167		
4.	0.1225	+ 0.162		
5.	0.1117	+ 0.173		
				Nach 12 Stunden.

Kette für Tabellen XXVI bis XXVII:

 $\text{HgSn}/0.1 \text{ norm. SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}/\text{KCl gesätt.}/\text{NE}$.Kapillarquerschnitt 1.76 mm^2 .

Tabelle XXVI.

1. Versuch.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 —	0.1235	+ 0.161
	0.1260	+ 0.158
120 —	0.1389	+ 0.146
	0.1345	+ 0.150
90 —	0.1134	+ 0.171
	0.4770	- 0.193
60 —	0.4725	- 0.188
	0.5042	- 0.220
30 —	0.5014	- 0.217

2. Versuch. 4 Minuten bei 23° C .

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 —	0.1343	+ 0.150
	0.1385	+ 0.146
120 —	0.1471	+ 0.137
	0.1599	+ 0.125

(Zu Tabelle XXVI, 2. Versuch.)

Hg-Hadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
90 —	0·4615	— 0·177
	0·4609	— 0·176
60 —	0·4872	— 0·203
	0·4823	— 0·198
30 —	0·4929	— 0·208
	0·4929	— 0·208

Tabelle XXVII.

1. Versuch. 7·5 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	0·1311	+ 0·153
	0·1220	+ 0·162
180 —	0·1289	+ 0·156
	0·1198	+ 0·165
150 —	0·1198	+ 0·165
120 —	0·4685	— 0·184
	0·4661	— 0·182
90 —	0·4792	— 0·195
	0·4800	— 0·196
60 —	0·4942	— 0·210
	0·4929	— 0·208
30 —	0·4929	— 0·208
	0·4972	— 0·213

2. Versuch. 7·5 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 —	0·1449	+ 0·140
	0·1427	+ 0·142
150 —	0·1321	+ 0·152
	0·1129	+ 0·172
120 —	0·3930	— 0·109
	0·4440	— 0·160
90 —	0·4837	— 0·199
	0·4653	— 0·181
60 —	0·4922	— 0·208
	0·4738	— 0·189
30 —	0·5071	— 0·223
	0·4887	— 0·204

Tabelle XXVIII.

1. Versuch. 15 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	0·1385	+ 0·146
	0·1214	+ 0·163
180 —	0·1385	+ 0·146
	0·1278	+ 0·157

(Zum 1. Versuch der Tabelle XXVIII.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 —	0·1385	+ 0·146
120 —	0·4630	— 0·179
	0·4567	— 0·172
90 —	0·4951	— 0·211
	0·4944	— 0·210

2. Versuch. 15 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	0·1209	+ 0·164
	0·1463	+ 0·138
180 —	0·1272	+ 0·157
	0·1145	+ 0·170
150 —	0·1272	+ 0·157
	0·1230	+ 0·161
120 —	0·4689	— 0·184
	0·4518	— 0·167
90 —	0·4880	— 0·204
	0·4872	— 0·203
60 —	0·4965	— 0·212
	0·4936	— 0·209
30 —	0·5049	— 0·220
	0·5021	— 0·218

Tabelle XXIX.

1. Versuch. 22·5 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 —	0·1414	+ 0·143
	0·1498	+ 0·135
150 —	0·1456	+ 0·139
	0·1456	+ 0·139
120 —	0·3590	— 0·075
90 —	0·4752	— 0·191
	0·4752	— 0·191
60 —	0·4964	— 0·212
	0·4985	— 0·214
30 —	0·5090	— 0·225
	0·5112	— 0·227

2. Versuch. 22·5 Minuten bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 —	0·1350	+ 0·149
	0·1266	+ 0·158
150 —	0·1456	+ 0·139
	0·1498	+ 0·135

(Zum 2. Versuch der Tab. XXIX)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Zeit
120 —	0·4731	— 0·188	
	0·4731	— 0·189	
90 —	0·4900	— 0·206	
	0·4900	— 0·206	
60 —	0·4964	— 0·212	
	0·4964	— 0·212	
30 —	0·5006	— 0·216	
	0·5006	— 0·216	

Tabelle XXX.

1 Stunde bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Zeit
240 —	0·1498	+ 0·135	
210 —	0·1535	+ 0·131	
180 —	0·1456	+ 0·139	
150 —	0·1393	+ 0·145	
120 —	0·4689	— 0·184	
90 —	0·5006	— 0·216	

Tabelle XXXI.

3 Stunden bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Zeit
240 —	0·1448	+ 0·140	
	0·1353	+ 0·129	
210 —	0·1364	+ 0·148	
	0·1301	+ 0·154	
180 —	0·4556	— 0·171	
	0·4556	— 0·171	
150 —	0·5585	— 0·274	
	0·5060	— 0·222	
120 —	0·4955	— 0·211	
	0·4955	— 0·211	
90 —	0·5018	— 0·217	

Tabelle XXXII.

6 Stunden bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Zeit
330 —	0·1322	+ 0·152	
	0·1217	+ 0·163	
300 —	0·4640	— 0·180	
	0·4640	— 0·180	
270 —	0·4892	— 0·205	
	0·4829	— 0·198	

(Zu Tabelle XXXII.)

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
240 —	0·5039	— 0·219
	0·4934	— 0·209
210 —	0·4997	— 0·215
	0·4997	— 0·215
180 —	0·5039	— 0·219
	0·5018	— 0·217
150 —	0·5039	— 0·219
	0·5039	— 0·219
120 —	0·5039	— 0·219
	0·5039	— 0·219
90 —	0·5039	— 0·219
	0·5039	— 0·219

5. Diffusionsgeschwindigkeit von Bi in Hg.

Für dieses System gelangte $0\cdot1$ norm. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als Elektrolyt¹ und eine gesättigte Kaliumchloridlösung als Zwischen- elektrolyt zur Anwendung.

Aus der gemessenen Kette:

+ Hg/0·1 norm. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ //gesätt. KCl/NE — ergab sich, wie Tabelle XXXIII zeigt, für den Potentialsprung Hg/0·1 norm. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ein Wert von + 0·550 Volt.

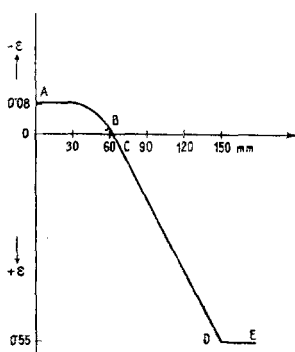


Fig. 12.

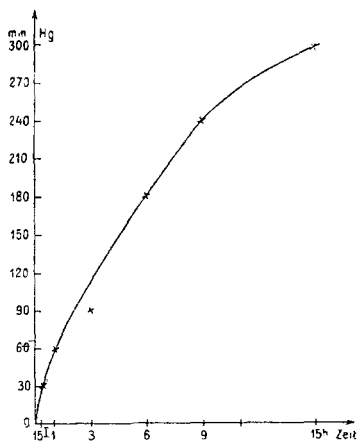


Fig. 13.

Die Ergebnisse der Diffusionsversuche sind aus den fortlaufenden Tabellen XXXIV bis XL ersichtlich.

¹ Das infolge starker Hydrolyse aufgetretene basische Salz von Wismut-oxynitrat wurde abfiltriert und sodann die klare Lösung verwendet.

Es ergibt sich nach

7·5 Minuten	ein Diffusionsfortschritt von	30 mm,	Tab. XXXIV,
15 » » » »		30	» XXXV,
1 Stunde	» » » »	60	» XXXVI,
3 Stunden	» » » »	90	» XXXVII,
6 » » » »	» » » »	180	» XXXVIII,
9 » » » »	» » » »	240	» XXXIX,
15 » » » »	» » » »	300	» XL.

Fig. 12, in der als Belegbeispiel der Versuch der Tabelle XXXVI zur graphischen Darstellung kam, zeigt, daß auch hier wieder nur eine schmale Diffusionsschicht wechselnder Potentiale fortschreitet. Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des Fortschrittes der Diffusionsschicht von der Zeit (Fig. 13) ersieht man, daß hier das ruckweise Fortschreiten weniger stark als sonst zum Ausdruck kommt, sondern bloß ein etwas zu rasches Fortschreiten in den Anfangszeiten sich zeigt.

Tabelle XXXIII.

Bestimmung des Potentials von Hg 0·1 norm. Bi(NO₃)₃·5 H₂O.

Kette: + Hg 0·1 norm. Bi(NO₃)₃·5 H₂O gesätt. KCl/NE ---.

	Element E.M.K.	Legierungselektrode	Anmerkung
1.	0·2666	+ 0·550	4 Min. nach Fällung
2.	0·2666	+ 0·550	gemessen.
3.	0·2374	+ 0·521	Nach 20 Stunden
			gemessen.

Tabelle XXXIV.¹

7·5 Minuten bei 22° C.

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 +	0·0895	+ 0·375
90 +	0·1062	+ 0·390
60 +	0·1000	+ 0·384
30 —	0·4130	— 0·129

Tabelle XXXV.

15 Minuten bei 22° C.

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 +	0·2541	+ 0·538
90 +	0·2603	+ 0·544
60 +	0·1895	+ 0·473
30 —	0·3353	— 0·051

¹ Der Kapillarquerschnitt betrug bei diesen Versuchen 1·76 mm².

Tabelle XXXVI.

1 Stunde bei 22° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 +	0·2728	+ 0·556
120 +	0·1687	+ 0·452
90 +	0·0041	+ 0·288
60 —	0·3082	— 0·024
30 —	0·3645	— 0·080

Tabelle XXXVII.

3 Stunden bei 22° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 +	0·2728	+ 0·556
150 +	0·2374	+ 0·521
120 +	0·0041	+ 0·288
90 —	0·3853	— 0·101
60 —	0·4165	— 0·132
30 —	0·3853	— 0·101

Tabelle XXXVIII.

6 Stunden bei 21° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
270 +	0·2228	+ 0·506
240 +	0·1478	+ 0·431
210 +	0·2770	+ 0·561
180 —	0·3374	— 0·053
150 —	0·3936	— 0·109
120 —	0·4040	— 0·120
90 —	0·4082	— 0·124
60 —	0·4186	— 0·134

Tabelle XXXIX.

9 Stunden bei 21° C.

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
330 +	0·2666	+ 0·550
300 +	0·2749	+ 0·558
270 +	0·0083	+ 0·392
240 —	0·3853	— 0·101
210 —	0·4186	— 0·134
180 —	0·4145	— 0·130
150 —	0·4811	— 0·197

Tabelle XL.
15 Stunden bei 23° C.

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
330 +	0·2603	+ 0·544
300 —	0·3853	— 0·101
270 —	0·4146	— 0·134
240 —	0·4072	— 0·123
210 —	0·4040	— 0·120
180 —	0·4186	— 0·134
150 —	0·4124	— 0·128
120 —	0·4124	— 0·128
90 —	0·4200	— 0·136
60 —	0·4200	— 0·136

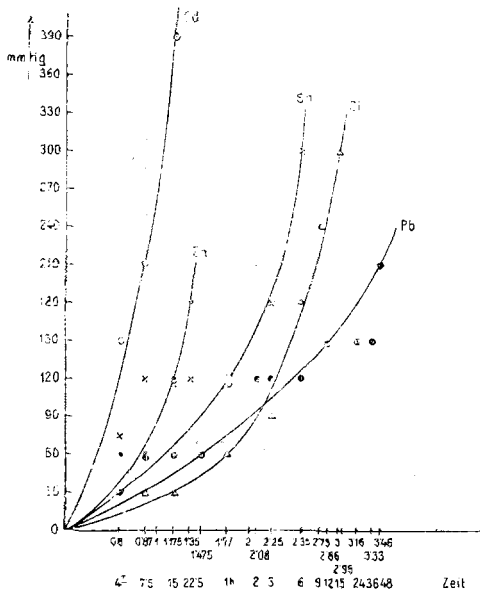


Fig. 14.

Zwecks zusammenfassender Betrachtung der Diffusionsversuche mit den fünf erwähnten Metallpaaren wurde versucht in Fig. 14, in der die Steighöhen der Diffusionsschicht als Ordinaten, die Logarithmen der zugehörigen Zeiten als Abszissen aufgetragen erscheinen, die allfälligen beobachteten Stufen durch je eine stetige Kurve auszugleichen.

Wie man sieht, ist der Typus dieser Diffusionsgeschwindigkeitskurven bei der Diffusion von Cd, Zn, Sn und Bi in Hg grundsätzlich gleich und zeigen diese Kurven folgende qualitative Reihe der Diffusionsgeschwindigkeiten an

$$Cd > Zn > Sn > Bi.$$

Der Kurventypus der Kurve für Pb ist ein etwas anderer, indem Pb unter der gegebenen Versuchsanordnung bei kleinen

Zeiten rascher als das Bi, bei großer Zeit dagegen scheinbar langsamer als Bi wandert.

Die Tatsache, daß weder eine a priori theoretisch¹ zu erwartende Proportionalität mit dem Atomgewicht auch nicht qualitativ zu Recht besteht noch die von M. Wogau² erwiesene Tatsache, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Metalle in Hg eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist, bei unseren Versuchen in Erscheinung trat, zeigt einmal der Umstand, daß Cd schneller wandert als

Diff.- Dauer	Cd	Zn	Sn	Pb	Bi	Atomgew. Atomvol.
	112·0/12·97	65·7/9·25	118·7/16·48	207·2/17·72	208·0/21·33	
	diffundiert in der nebenstehenden Zeit Millimeter weit in Hg.					
4 Min.	150	60	75	30		
7·5 »	210	60	120	60	30	
15 »	390	120	120	60	30	
22·5 »		180	120			
30 »				60		
1 Stunde			120	120	60	
2 »				120		
3 »			180	120	90	
6 »			300	120	180	
9 »					240	
12 »				150		
15 »					300	
24 »				150		
36 »				150		
48 »				210		

Zn, zum zweiten, daß Blei mit dem praktisch gleichen Atomgewicht wie Bi sich in der Diffusionsgeschwindigkeit von diesem erheblich unterscheidet. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß sekundäre, zum Teil unbekannte Ursachen diese Abnormität bei der von uns angewendeten Methode veranlassen. Eine Ursache mag in der Tatsache gelegen sein, daß die Berührungsstelle zwischen Metall und Hg einmal bei ein und demselben Metall bei verschiedenen Versuchen nicht stets gleichartig reproduziert werden kann und daher eine verschiedene Anfangsaktivität zeigen kann. Dies kann zum Teil auch zu den Anfangszeiten die hohe Lage der Stufen bedingen.

Zum zweiten wird die Art der Oberflächenaktivität der Berührungsstelle von Metall zu Metall je nach dessen Individualität verändert werden. Dies wäre die Ursache der Tatsache, daß z. B. die Diffusionsschicht des Cd rascher fortschreitet als die des leichteren Zinks, daß Pb sich dem gleichschweren Bi gegenüber verschieden verhält.

Doch spielt dies für den eigentlichen Zweck der Arbeit, den Fortschritt der Diffusionsschicht durch einen gleich gerichteten Gegen-

¹ Ostwald, Z. f. phys. Chemie. 24, 530, 1897.

² Ann. d. Physik 4 E. XXIII., 345—370, 1907.

strom zurückzudrängen, keine bedeutungsvolle Rolle. Die Hauptsache war eben eine Methode anzuwenden, die diese Absicht zu verwirklichen gestattet.

Zu diesem Zweck war es vorher notwendig zu prüfen, wie weit ohne Stromdurchgang bei den verwendeten Metallen die Diffusionsschicht zu bestimmten Zeiten fortschreitet sowie die Reproduzierbarkeit dieser Versuche zu prüfen. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit haben wir die Tabelle auf p. 32 wiedergegeben, in der die Fortschritte der Diffusionsschicht zu verschiedenen Zeiten für die fünf verschiedenen Metalle eingetragen sind, wie sie aus den früher beschriebenen Versuchen sich ergeben, ohne daß hierbei ein Ausgleich der Stufen vorgenommen wurde.

Diese Tabelle gestattet also festzustellen, wie weit bei jedem Metallpaar zu bestimmter Zeit ohne Elektrolysierstrom die Diffusion fortgeschritten war.

II. Diffusionsversuche bei gleichzeitigem Stromdurchgang.

Da, wie eingangs erwähnt, bei geeigneten Stromdichten in Metallegierungen Elektrolyse unter Massentransport in dem Sinne eintritt, daß das eine Metall, meist das mit höherer Leistungskapazität gegen die Kathode, das andere gegen die Anode sich verschiebt, muß es möglich sein, das Fortschreiten der Diffusionsschicht bei den in den vorigen Abschnitten beschriebenen Versuchen durch einen entsprechend gerichteten Strom zu beschleunigen oder zurückdrängen, beziehungsweise zum Stillstand zu bringen.

Die Versuchsanordnung war sehr einfach. In das an einem Ende der vorhin beschriebenen Kapillare eingezogene Metall, das in Hg diffundieren sollte, wurde ein Stromzuführungsdraht eingeschmolzen und ebenso in das in die Kapillare eingefüllte Quecksilber ein Eisendraht eingeführt, sodann mit Chamotte verkittet und unter Zwischenschaltung eines Regulierwiderstandes an die 150 Volt Leitung angeschlossen, so daß das am Boden der Kapillare eingeschlossene Metall als eine Elektrode, das darüber geschichtete Quecksilber als andere Elektrode fungierte. Um jeweils die Wirkung des elektrischen Stromes feststellen zu können wurde der Elektrolysierstrom eine solche Zeit durchgesandt, wie sie einem geeigneten vorbeschriebenen Diffusionsversuch der vorigen Tabellen ohne Stromdurchgang entsprach.

Ganz allgemein sollte man von vorneherein meinen, daß die größten Unterschiede des Fortschrittes der Diffusionsschicht ohne und mit Stromdurchgang eintreten würden, je höher die Stromdichte ist. Nun hat sich aber, wie wir im folgenden noch sehen werden, herausgestellt, daß bei halbwegs höheren Stromdichten die Joulewärme eine solche Temperatursteigerung hervorruft, daß diese supponierend die Diffusionsgeschwindigkeit soweit erhöht, daß bei hoher Stromdichte unabhängig von der Stromrichtung stets eine Beschleunigung eintritt. Dies ist auch ganz verständlich, wenn man sich an den Dif-

fusionsversuch von Zn in Hg bei 100° C. (Tab. I) ohne Stromdurchgang erinnert, wo es bei dieser Temperatur nicht möglich war die Diffusion messend zu verfolgen und als Versuchstemperatur eben Außentemperatur gewählt werden mußte.

Um bei den Versuchen mit Stromdurchgang nun den Einfluß der Diffusionsbeschleunigung und den Einfluß von Joulewärme tunlichst zurückzudrängen, haben wir einmal bei Stromdurchgang stets mit Eiskühlung gearbeitet und gingen zweitens jeweils mit der Stromdichte soweit herab, daß ein Optimumwert für den Effekt der Rückdrängung der Diffusionsschicht bei Stromdurchgang erreicht wurde.

1. Die Versuche mit dem System Zn—Hg.

Nach den bisherigen Erfahrungen müßte bei der Elektrolyse von Zinkamalgalmen das Zn mit höherer Leistungskapazität zur Kathode, das Hg zur Anode wandern. Eine Rückdrängung der Diffusion mußte demnach bei Schaltung des Zn als Kathode und des Hg als Anode zu erwarten sein.

Die Fortschritte der Diffusionsschicht für die einzelnen Versuche sind in Fig. 15 als Ordinaten in Millimeter Hg aufgetragen. *a* entspricht dem Versuch ohne Stromdurchgang, denn Zn schreitet

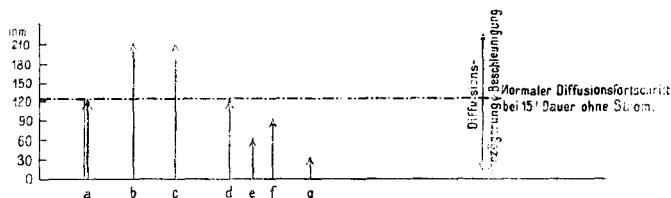


Fig. 15.

bei unserer Versuchsanordnung in Hg nach 15 Minuten (Tab. IV/2, 3) ohne Strom 120 *mm* weit fort. Bei den Versuchen der Tab. XLI/1, 2 mit Stromdichten von 5·97 und 7·22 Amp.-*mm*² dringt es 210 *mm* vor (Fig. 20, *b, c*), was also einer Diffusionsbeschleunigung von 90 *mm* entspricht, was auf das Überwiegen der durch Joulewärme bedingten Temperatursteigerung zurückzuführen ist. Diese Versuche wurden nämlich ohne Kühlung durchgeführt. Bei sorgfältiger Kühlung und noch geringerer Stromdichte läßt sich noch wie aus Tab. XLI/3 und Fig. 15*d* hervorgeht, bei einer Stromdichte 2·48 Amp.-*mm*² gegenüber den zwei ersten Versuchen Fig. 20 *b, c*, zwar eine Zurückdrängung der Beschleunigung der Diffusion infolge Joulewärme feststellen, aber gegenüber dem Diffusionsversuch ohne Stromdurchgang Tab. IV/2, 3, Fig. 15*a*, tritt weder eine Zurückdrängung, noch eine Beschleunigung ein, d. h. eine allfällige Stromwirkung wird durch den Einfluß der Joulewärme gerade kompensiert. Die erwartete Verzögerung der Diffusion von Zn in Hg durch den elektrischen Strom gelang uns erst bei kleiner Stromdichte von 1·42 Amp.-*mm*² zu realisieren. Die drei Versuche Tab. XLI/4, 5, 6,

Fig. 20, *e, f, g*, ergeben eine Verzögerung der Diffusion durch den elektrischen Strom um 60, 30 und 90 *mm*, in dem das Zn hierbei nur bis 60, 90 und 30 *mm* in das Hg vordrang, gegenüber 120 *mm* bei den gewöhnlichen Versuchen.

Die verschiedenen Grade der Rückdrängung der Diffusion, die als solche durch diese Versuche gewiß als einwandfrei feststeht, unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Einmal liegt, wie schon oben angeführt, die Höhe von ± 30 *mm* in der Fehlergrenze, zum zweiten kann aber auch bei diesen Versuchen die Rekompensation der Wirkung der Joulewärme durch Kühlung innerhalb dieser Fehlergrenze ungleichartig wirksam sein.

Tabelle XLI.

1. Versuch.

Kette: HgZn⁰·1 norm. ZnSO₄·7 H₂O; Na₂SO₄ gesätt. NE.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 15 Minuten; Zinkkathode.

Kapillarquerschnitt: 2·01 *mm*², Stromdichte: 5·97 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	1·0647	— 0·780
180 —	1·0647	— 0·780
150 —	1·0689	— 0·784
120 —	1·0668	— 0·782
90 —	1·0647	— 0·780
60 —	1·0647	— 0·780
30 —	1·0647	— 0·780

2. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 15 Minuten; Zinkkathode.

Kapillarquerschnitt: 2·01 *mm*², Stromdichte: 7·22 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	1·0689	— 0·784
—	—	— 1
30 —	1·0689	— 0·784

¹ Die Zwischenstücke wurden, da ohnedies zinkisch, nicht gemessen.

3. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 15 Minuten; Zinkkathode.

Kapillarquerschnitt: 2·01 *mm*², Stromdichte: 2·48 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·1623	+ 0·446
	0·1947	+ 0·478
180 +	0·1110	+ 0·395
	0·1236	+ 0·407
150 +	0·1236	+ 0·407
	0·1236	+ 0·407
120 —	1·0899	— 0·805
	1·1003	— 0·816

(Zu Tab. XLI, 3. Versuch.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
90 —	1·0669	— 0·782
	1·0606	— 0·776
60 —	1·0773	— 0·793
	1·1024	— 0·818
30 —	1·0773	— 0·793
	1·1108	— 0·826

4. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 15 Minuten: Zinkkathode.

Querschnitt: 1·76 *mm*², Stromdichte: 1·42 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 +	0·1550	+ 0·439
	0·2449	+ 0·528
90 +	0·1947	+ 0·478
	0·2428	+ 0·526
60 —	1·0920	— 0·808
	1·0983	— 0·814
30 —	1·0878	— 0·803
	1·0773	— 0·793

5. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 15 Minuten: Zinkkathode.

Querschnitt: 1·76 *mm*², Stromdichte: 1·42 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 +	0·1027	+ 0·386
	0·0943	+ 0·378
90 —	1·1087	— 0·824
	1·0543	— 0·770
60 —	1·0438	— 0·760
	1·0773	— 0·793
30 —	1·1234	— 0·839
	1·1443	— 0·960

6. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 15 Minuten; Zinkkathode.

Querschnitt: 1·76 *mm*², Stromdichte: 1·42 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
90 +	0·1027	+ 0·386
	0·1947	+ 0·478
60 +	0·2052	+ 0·489
	0·2324	+ 0·516
30 —	1·0397	— 0·755
	1·0397	— 0·755

2. Die Versuche mit dem System Cd—Hg.

Entsprechend der Tatsache, daß bei der Elektrolyse von Cd-Amalgam das Cd an der Kathode sich anreichert,¹ zeigt, Cd als Kathode geschaltet, eine Verzögerung der Diffusion durch den Strom bei niedrigen Stromdichten 1·96 und 1·63 Amp.-mm². Es gelang bei den Versuchen Tab. XLII/1, 2 jedesmal eine Zurückdrängung

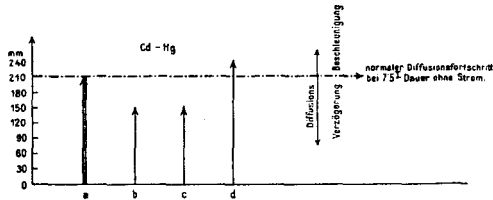


Fig. 16.

der Diffusion um 60 mm zu erzwingen (Fig. 16b, c). Höhere Stromdichte verursachte bereits, ähnlich wie beim Zn, eine geringe Beschleunigung von 30 mm,² was aus Versuch Tab. XLII/3 und Fig 16d, wo die Stromdichte 5·00 Amp.-mm² war, hervorgeht.

Die Versuche mit Cd wurden bei 7·5 Minuten Stromdurchgang gemacht, wo Cd ohne Strom 210 mm weit diffundiert (Tab. X/1, 2 und Fig. 21a).

Tabelle XLII.

Kette: HgCd/0·1 norm. CdSO₄·8,3 H₂O//Na₂SO₄ gesätt./NE.

1. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 7·5 Minuten; Kadmiumkathode.

Querschnitt: 2·54 mm², Stromdichte: 1·96 Amp.-mm².

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 +	0·2312	+ 0·515
180 +	0·1645	+ 0·448
150 —	0·5873	— 0·303
120 —	0·6228	— 0·338
90 —	0·6269	— 0·342
60 —	0·6478	— 0·363

2. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 7·5 Minuten; Kadmiumkathode.

Querschnitt: 1·53 mm², Stromdichte: 1·63 Amp.-mm².

Hg-Fadenhöhe in mm	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	0·1687	+ 0·452
180 —	0·1562	+ 0·440

¹ R. Kremann, R. Müller u. H. Ortner, V. Mitteilung dieser Folge Monatshefte für Chemie, 45, 177, 1924.

² Wahrscheinlich ist die Beschleunigung in quantitativer Hinsicht noch etwas größer, doch konnte dies nicht festgestellt werden, da die Länge der Kapillare bloß 240 mm betrug.

(Zu Tabelle XLII, 2. Versuch.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
150 —	0·5853	— 0·301
120 —	0·6123	— 0·328
90 —	0·6269	— 0·342
60 —	0·6436	— 0·359

3. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 7·5 Minuten; Kadmiumkathode.

Querschnitt: 2·83 *mm*², Stromdichte: 5·00 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
240 —	0·6665	— 0·382
210 —	0·6665	— 0·382
180 —	0·6665	— 0·382
150 —	0·6665	— 0·382
120 —	0·6769	— 0·392
90 —	0·6665	— 0·382
60 —	0·6769	— 0·392

3. Die Versuche mit dem System Pb—Hg.

In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß in Bleiamalgamen das Pb bei der Elektrolyse zur Kathode wandert,¹ zeigt Pb bei der Diffusion in Hg als Kathode geschaltet bei Stromdurchgang eine Rückdrängung der Diffusion. Um diesen Effekt zu beobachten, darf nicht nur eine geringe Stromdichte angewendet werden, sondern es darf auch der Stromdurchgang nicht zu lange stattfinden.

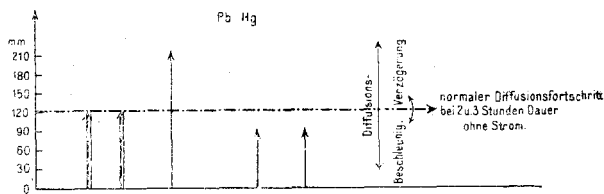


Fig. 17.

Blei diffundiert in Hg ohne Strom bei 2 und 3 Stunden Diffusionsdauer 120 *mm* weit (Tab. XVIII und XIX, Fig. 17 a, b).

Ein Versuch bei 3 Stunden Stromdurchgang und einer Stromdichte von 1·25 Amp.-*mm*² ergibt nach Tab. XLIII/1, keine Zurückdrängung der Diffusion, sondern eine Beschleunigung derselben um 90 *mm*, da bis 210 *mm* alle Röhrenteilchen »plumbisch« gemessen wurden (Fig. 17 c).

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß hier durch Hg korrodierte winzige Bleiteilchen eben durch die lange Einwirkung des Stromes weiter zunächst kataphoretisch in das Hg getrieben und

¹ R. Kremann u. A. Kapaun, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 140, 183, 1924.

zu einem »Mittelleiter« wurden, welcher im Verein mit der langen Stromeinwirkung und der Wirkung der Joulewärme scheinbar ein entgegengesetztes Wandern des Pb, nämlich zur Anode verursachte.

Dagegen ergaben die Versuche Tab. XLIII/2, 3 Pb wieder als Kathode geschaltet bei kürzerem, zweistündigem Stromdurchgang, wo die Wahrscheinlichkeit oberwählter Einflüsse geringer ist, sogar mit einer etwas höheren Stromdichte von 1.62 Amp.-mm^2 eine Verzögerung der Diffusion um 30 mm (Fig. 17 d, e).

Tabelle XLIII.

Kette: $\text{HgPb}0.1 \text{ norm. Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} // \text{gesätt. NaCH}_3\text{COO, NE.}$

1. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 3 Stunden; Bleikathode.

Querschnitt: 2.00 mm^2 , Stromdichte: 1.25 Amp.-mm^2 .

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
240 +	0.1966	+ 0.480
210 —	0.4527	— 0.168
180 —	0.4610	— 0.177
150 —	0.4715	— 0.187
120 —	0.4715	— 0.187
90 —	0.4715	— 0.187
60 —	0.4715	— 0.187

2. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 2 Stunden; Bleikathode.

Querschnitt: 1.53 mm^2 , Stromdichte: 1.62 Amp.-mm^2 .

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 +	0.1167	+ 0.400
	0.1355	+ 0.419
90 —	0.5612	— 0.277
60 —	0.5779	— 0.293
	0.5299	— 0.245
30 —	0.5049	— 0.220
	0.5049	— 0.220

3. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 2 Stunden; Bleikathode.

Querschnitt: 1.53 mm^2 , Stromdichte: 1.62 Amp.-mm^2 .

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 +	0.1876	+ 0.471
90 —	0.5049	— 0.220
60 —	0.5257	— 0.241
30 —	0.5257	— 0.241

4. Die Versuche mit dem System Sn—Hg.

Auf Grund von Elektrolysierversuchen mit Zinnamalgalmen¹ sollte das Zinn als Kathode geschaltet bei Stromdurchgang eine Diffusionsverzögerung zeigen. Doch konnte ein solcher Effekt von uns nicht beobachtet werden.

Es geht die Diffusion sowohl bei kürzerem 22·5 Minuten (Tab. XLIV, Fig. 18*b*), als auch bei längerem, einstündigem Stromdurchgang (Tab. XLIV/2, Fig. 18*c*) und kleinen Stromdichten ebenso weit (bis 120 *mm*) wie ohne Strom (Tab. XXIX/1, 2 und Tab. XXX, Fig. 18*a*).

Bei längerer Einwirkung des Stromes — 3 Stunden — zeigt sich (Tab. XLIV/3), wie dies bei Blei ebenfalls der Fall war, bei kathodischer Schaltung sogar eine Diffusionsbeschleunigung, deren

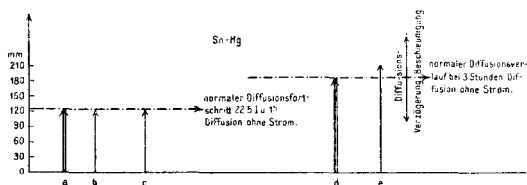


Fig. 18.

Ursache hier vielleicht wieder im Auftreten von Zinnteilchen als »Mittelleiter« liegt. Zinn ging hier bis 210 *mm*, während es ohne Strom nur bis 180 *mm* ging (Tab. XXXI, Fig. 18*d, e*).

Die Versuche mit dem Zinn zeigten auch die Eigentümlichkeit, daß das Zinn trotz Kühlung und niedriger Stromdichten in der Kapillare erweichte, also die hierbei auftretende Wärme nicht nur die Diffusion an und für sich beschleunigte, sondern jedenfalls auch Zinnteilchen in das Quecksilber vortrieb, die dann einen Mittelleiter abgeben konnten.

Man darf also sagen, daß bei diesem System die optimalen Bedingungen für den Rückdrängungseffekt bei der von uns eingehaltenen Versuchsanordnung nicht realisierbar waren.

Tabelle XLIV.

Kette: HgSn|0·1 norm. SnCl₂·2 H₂O//KCl gesätt./NE.

1. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 22·5 Minuten; Zinnkathode.

Querschnitt: 1·76 *mm*², Stromdichte: 1·42 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 —	0·1278	+ 0·157
	0·1571	+ 0·127
150 —	0·1152	+ 0·169
	0·1194	+ 0·165

¹ R. Kremann u. A. Kapaun, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 140, 183, 1924.

(Zur Tabelle XLIV, 1. Versuch.)

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
120 —	0·4583	— 0·174
	0·4478	— 0·163
90 —	0·6152	— 0·331
	0·5545	— 0·270
60 —	0·5022	— 0·218
	0·5022	— 0·218
30 —	0·5106	— 0·226
	0·5106	— 0·226

2. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 3 Stunden; Zinnkathode.

Querschnitt: 1·76 *mm*², Stromdichte: 1·42 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
180 —	0·1299	+ 0·155
	0·1110	+ 0·173
150 —	0·1299	+ 0·155
	0·1299	+ 0·155
120 —	0·4834	— 0·199
	0·4771	— 0·193
90 —	0·4981	— 0·214
	0·4981	— 0·214
60 —	0·5022	— 0·218
	0·5022	— 0·218
30 —	0·5085	— 0·224
	0·5085	— 0·224

3. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 3 Stunden; Zinnkathode.

Querschnitt: 2·26 *mm*², Stromdichte: 1·10 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	0·5064	— 0·222
180 —	0·5064	— 0·222
150 —	Nicht gemessen.	
120 —	0·5085	— 0·224
90 —	0·5085	— 0·224

5. Die Versuche mit dem System Bi—Hg.

Auf Grund der Elektrolysierversuche wandert in Wismutamalgamen Wismut zur Anode,¹ d. h. es sollte bei Schaltung das Bi als Anode eine Rückdrängung der Diffusion schnell eintreten. Es ergab sich jedoch, daß Wismut sowohl kathodisch geschaltet bei 6 Stunden Stromdurchgang (Tab. XLV/2, Fig. 24*c*) gegenüber dem normalen Diffusionsverlauf ohne Strom (Tab. XXXVIII ist 180 *mm*, Fig. 19*a*) eine Beschleunigung der Diffusion von mindestens 90 *mm*, als

¹ R. Kremann u. A. Kapaun, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 140, 183, 1924.

auch anodisch geschaltet in derselben Zeit ebenfalls eine Beschleunigung von mindestens 90 *mm* aufwies (da die Hg-Säule nicht höher war, Tab. XLV/1, Fig. 19*b*).

Wir dürfen also auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen meinen, daß sekundäre Ursachen (Wirkung der Joulewärme bei gleichzeitiger relativ langer Versuchsdauer mit Bildung von Mittel-leiter) den Einfluß des Stromes auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Diffusionsschicht einseitig überdecken. Geht man jedoch zu etwas geringerer Stromdauer über, wodurch die Wirkung oberwählter sekundärer Einflüsse zurückgedrängt wird, so sieht man

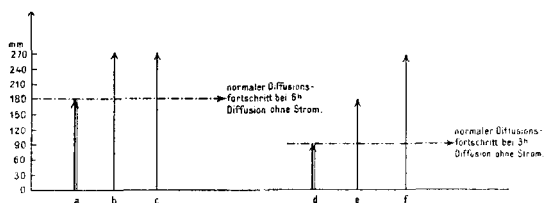


Fig. 19.

aus den beiden Versuchen mit kürzerem Stromdurchgang von je 3 Stunden (Tab. XLV/3, 4, Fig. 19*e, f*), daß Wismut anodisch geschaltet nur bis 180 *mm*, dagegen bei denselben Bedingungen kathodisch geschaltet bis 270 *mm* in das Hg diffundierte, somit anodisch nur um 90, dagegen kathodisch um 180 *mm* weiter wandert als ohne Strom (Fig. 19*d*).

Man sieht also, daß — im Einklang mit der Tatsache, daß Bi in Amalgamen zur Anode wandert — bei anodischer Schaltung Wismut eine relativ geringere Diffusionsgeschwindigkeit aufweist als bei kathodischer Schaltung, wenn auch infolge der oberwählten sekundären Einflüsse eine absolute Rückdrängung gegenüber den Versuchen ohne Stromdurchgang nicht zu beobachten war.

Tabelle XLV.

Kette: HgBi₀·1 norm. Bi(NO₃)₃·5 H₂O, KCl gesätt. NF.

1. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 6 Stunden; Wismutanode.

Querschnitt: 1·76 *mm*², Stromdichte: 1·42 Amp.-*mm*².

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
270 —	0·4290	— 0·145
240 —	0·4311	— 0·147
210 —	0·3343	— 0·050
180 —	0·3166	— 0·032
150 —	0·2936	— 0·009
120 —	0·3020	— 0·018
90 —	0·3145	— 0·030
60 —	0·3551	— 0·071

2. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 6 Stunden; Wismutkathode.

Querschnitt: 1.76 mm^2 , Stromdichte: 1.42 Amp.-mm^2 .

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
270 —	0.3551	— 0.071
240 —	0.4020	— 0.118
210 —	0.3145	— 0.030
180 —	0.3145	— 0.030
150 —	0.3145	— 0.030
120 —	0.3020	— 0.018
90 —	0.3811	— 0.097
60 —	0.3645	— 0.080

3. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 3 Stunden; Wismutanode.

Querschnitt: 1.53 mm^2 , Stromdichte: 1.62 Amp.-mm^2 .

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
210 —	0.2166	+ 0.500
180 —	0.2186	— 0.034
150 —	0.3936	— 0.109
120 —	0.4082	— 0.124
90 —	0.4103	— 0.126
60 —	0.4165	— 0.132
30 —	0.4249	— 0.140

4. Versuch.

Diffusionsdauer und Stromdurchgang: 3 Stunden; Wismutkathode.

Querschnitt: 1.53 mm^2 , Stromdichte: 1.62 Amp.-mm^2 .

Hg-Fadenhöhe in <i>mm</i>	Element E.M.K.	Legierungselektrode
270 —	0.3728	— 0.088
240 —	0.3520	— 0.068
210 —	0.3770	— 0.093
180 —	0.3936	— 0.109
150 —	0.3874	— 0.103
120 —	0.3811	— 0.097
90 —	0.3520	— 0.068
60 —	0.3728	— 0.088

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß eine Rückdrängung des Fortschrittes der Diffusion unter dem Einfluß des elektrischen Stromes nur bei geringer Stromdichte und nicht allzulänglichem Stromdurchgang, also unter ganz besonderen Bedingungen zu realisieren ist.

Die Gründe, die die Wahl dieser Bedingung nötig machen, eine generelle Beschleunigung infolge der Joulewäre und der lokalaktiven Wirkungen können in einzelnen Fällen diese Rückdrängung der Diffusion durch einen geeignet geschalteten Strom gänzlich überdecken. D. h. also, in einzelnen Fällen läßt sich das Bedingungsgebiet der Rückdrängung durch den Strom nicht experimentell realisieren.

Eine solche Rückdrängung durch den Strom läßt sich experimentell bei solchen Metallpaaren am besten realisieren, welche ohne Stromdurchgang am schnellsten in Quecksilber diffundieren.