

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen

XVIII. Mitteilung

Zusammenfassende Betrachtung über die bisherigen Ergebnisse dieser Mitteilungsfolge

Von

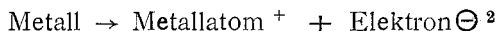
Robert Kremann

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1926)

Den allerverschiedensten Theorien über die Stromleitung (ohne Massentransport) in den Leitern erster Klasse, den Metallen und ihren Legierungen ist die sicher wohlfundierte Annahme gemeinsam, daß die negativen Valenzelektronen als die Träger des Leitvermögens wirken, wofür unter andern die Tatsache spricht, daß das atomare Leitvermögen, oder besser eine andere Funktion desselben, die Leitungskapazität¹ eine periodische Atomeigenschaft darstellt. Daraus folgt aber die Möglichkeit, daß in jedem Zeitmoment der Stromleitung im Metall eine bestimmte Anzahl positiver, beziehungsweise negativer Ionen da sein muß.

Da wir nun für die Metalle also ein Dissoziationsgleichgewicht



annehmen müssen, folgt sofort, daß beim Leitungsvorgang durch Legierungen, das ist also beim Strömen der negativen Elektronen, die zwei verschiedenen Atomarten entstammen, diejenigen, die sich leichter ionisieren, eine niedrigere Ionisierungsspannung haben, dem Metall mit der damit auch höheren Leitungskapazität entstammen, leichter gleiten, in stärkerem Maße zur Stromleitung herangezogen sein werden.

Bei genügenden Stromdichten werden nun sehr wahrscheinlich positive Massenteilchen mitgerissen, und zwar diejenigen in höherem Maße, welche stärker an den Elektronen haften, das sind diejenigen Metalle, die eine höhere Ionisierungsspannung, eine geringere Leitfähigkeit (Leitungskapazität) haben.

¹ J. C. Benediks, *Jahrb. d. Rad. u. Elektronik*, XIII, 351, 1916.

² Skaupy, *Verh. d. Deutch. phys. Ges.*, 16, 156, 1914.

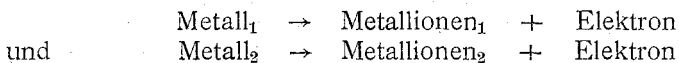
Damit kann es aber zu einer Verschiebung der Zusammensetzung der Legierung in der Stromrichtung kommen, worauf bereits vor längerer Zeit W. Nernst in seinem Lehrbuch¹ verwiesen hatte.

Der äußere Effekt wird von der Stromdichte bestimmt und kann erst von einer genügend hohen Stromdichte an meßbar in Erscheinung treten. Hiebei muß es grundsätzlich gleichgültig sein, ob die Legierungen im festen oder flüssigen Zustande vorliegen.

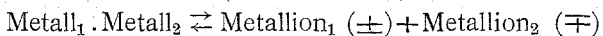
Der Unterschied wird nur im Schwellenwert der Stromdichte bestehen, der bei festen Legierungen *ceteris paribus* wegen der gleichzeitig notwendigen Arbeit der Überwindung der Gitterkräfte bei gewiß erheblich höheren Werten liegen wird, als bei flüssigen Legierungen.

Doch diese, wenn es so erlaubt ist zu sagen, rein physikalische Plattform reicht sicher nicht aus, das gesamte Erscheinungsbild zu erklären.

Es kann erst eine Vervollständigung finden, wenn wir valenzchemische Erwägungen heranziehen, die mich ausschließlich veranlaßt haben, im weiten Rahmen die Konzentrationsverschiebungen bei der Elektrolyse von Metallegierungen zu studieren. Diese können wir ganz kurz dahin präzisieren, daß wir annehmen dürfen, daß neben den Dissoziationsgleichgewichten:



sicher auch bei Bildung intermetallischer Verbindungen in genügenden Konzentrationsbeträgen der Dissoziationsvorgang



eine Rolle spielt.

Skaupy hat für diese Gleichgewichte der Metalle in verdünnten Amalgamen einerseits die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für sie sehr wahrscheinlich gemacht, anderseits in weiterer Verfolgung der Analogie zwischen flüssigen Metallen und Elektrolytlösungen für den Durchgang von Gleichstrom durch flüssige Legierungen das Eintreten von Konzentrationsänderungen gefolgert² und versucht, die günstigsten Bedingungen für den Nachweis solcher Konzentrationsänderungen zu geben.

Um zwischen den Enden der Strombahn eine bestimmte Konzentrationsdifferenz erreichen zu können, muß das Produkt aus Länge der Strombahn und Stromdichte einen gewissen Wert überschreiten. Ist es kleiner, kann bei noch so langer zeitlicher Ausdehnung des Versuches diese Differenz nicht hervorgerufen werden.

¹ VIII. — X. Auflage 1921, S. 473, Enkes Verlag.

² Verh. d. phys. Ges. 16, 156, 1914.

Es läßt sich nach Skaupy, bei gegebenen Werte des Produktes der Stromdichte j (Amp./ cm^2) und Länge L der Strombahn ein oberer Grenzwert für die sich einstellende Konzentrationsdifferenz ermitteln, wenn man Δc als Resultat der entgegengesetzt wirkenden osmotischen Druckdifferenz und der auf die Ionen des gelösten Stoffes wirkenden Kräfte annimmt. Man erhält so für kleine Werte von $\Delta c/c$

$$\Delta c/c = j^2/LRT \cdot 10^{12},$$

wo L die Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$ bedeutet.

Solche Konzentrationsverschiebungen unter dem Einfluß eines Potentialgefälles konnte Skaupy beim Durchgang von Gleichstrom von Edelgasgemischen tatsächlich beobachten.¹

Nach dem Hindurchsenden von Gleichstrom von etwa 1 Amp. durch ein Gemisch von Neon mit zirka 10% Argon, das sich unter einem Druck von zirka 5 *mm* in einem z. B. 10 *mm* weiten und 300 *mm* langen Entladungsrohr mit Alkalimetallkathode befindet, erhält man an der Anode fast das reine Neonspektrum, an der Kathode das des Argons und dazwischen einen kontinuierlichen Übergang beider Spektre.

Es handelt sich hier um eine ganz allgemeine Erscheinung. Helium-Argongemische verhalten sich ganz analog.

Für Edelgase gilt dabei die Regel, daß sich das Gas mit der niedrigeren Ionisierungsspannung an der Kathode, das mit der höheren an der Anode anreichert. Diese Gaselektrolyse ist nicht beschränkt auf Edelgase.

So wandern z. B. Hg-Dämpfe in einer Edelgasatmosphäre zur Kathode.

Da die Edelgase die folgende Ionisierungsspannungsreihe haben:

He	Ne	Ar
565	496	352

und ihre Ionisierungsspannung höher als die aller anderen bekannten Gase und Dämpfe liegt, ist der Schluß Skaupy's berechtigt, daß diese Größe für den Verlauf der Elektrolyse bestimmend ist; wir werden später sehen, daß dies im großen ganzen auch bezüglich der Elektrolyse geschmolzener Legierungen zutrifft.

Skaupy gibt für diese Elektrolysenerscheinungen in Gasgemischen die folgende theoretische Erklärung:

Das Gas mit der niedrigen Ionisierungsspannung wird an einer beliebigen Stelle des Rohres offenbar zu höherem Betrag ionisiert sein, als das mit der höheren Ionisierungsspannung. Das Verhältnis der Anzahl der positiven Ionen des ersten Gases mit der niedrigeren

¹ Verh. d. phys. Ges. 18, 230, 1916.

Ionisierungsspannung zu der des zweiten mit der höheren Ionisierungsspannung wird daher stets größer sein, als der totalen Zusammensetzung des Gasgemisches entspricht. Da nun die positiven Ionen zur Kathode wandern, werden mehr Ionen des ersten Gases dahin gehen. Umgekehrt müssen, um ein Auftreten von Druckunterschieden zu verhindern, verhältnismäßig mehr unelektrische Atome des Gases mit der höheren Ionisierungsspannung zur Anode wandern.

Das Ergebnis ist also, daß sich das eine Gas an der Kathode, das andere an der Anode anreichert, bis das sich ausbildende Konzentrationsgefälle der weiteren Scheidung ein Ziel setzt.

Bei der experimentellen Prüfung der obigen Skaupy'schen Formel an Metallegierungen ergab sich jedoch, daß sie in quantitativer Hinsicht den Verhältnissen nicht gerecht wird.

Kinsky¹ hat Elektrolysenversuche mit Bariumamalgam mit rund 0·13% bei einer Stromstärke von 1·5 Amp. und einer Zeitdauer von 2500 Amperestunden durchgeführt.

Bei einer Länge der Strombahn l von 10 cm entsprach die angewandte Stromdichte j gleich 0·5 Amp./cm². Skaupy errechnet demgemäß eine relative Konzentrationsänderung $\Delta c/c$ von 0·02, die sich analytisch hätte nachweisen lassen müssen, was aber Kinsky nicht gelang.

Nach den Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit R. Müller und F. Kienzl² ausgeführt habe, ist es verständlich, warum Kinsky keine Effekte beobachten konnte: die von ihm angewandte Stromdichte war um ungefähr zwei Zehnerpotenzen zu klein. Zum zweiten aber gibt die Skaupy'sche Formel nicht Raum für das Ansteigen von Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte bis zu einer Grenzstromdichte, eines der wichtigsten experimentellen Ergebnisse der in dieser Mitteilungsfolge niedergelegten Versuchsreihen, über die zusammenfassend sich folgendes sagen läßt:

Der stationäre Zustand zwischen der unter dem Einfluß des Potentialgefälles erfolgenden Konzentrationsverschiebung und der Rückdiffusion wird jeweils in zeitlicher Folge erreicht, die je nach der Individualität der Legierung und den sonstigen äußeren Bedingungen 3 bis 24 Stunden entspricht. Für jede Legierung bestimmter Zusammensetzung ist der erreichte Elektrolyseneffekt bei bestimmter Temperatur abhängig von der Stromdichte und dem Abstand der Elektroden.

Es ergab sich, daß mit steigender Stromdichte und bestimmtem Elektrodenabstand die Elektrolyseneffekte ansteigen, um sich schließlich einer Grenzstromdichte zu nähern, oberhalb der eine weitere Stromdichtesteigerung keine Effektsteigerung mehr hervorruft. Andererseits steigt der Elektrolyseneffekt bei konstanter Stromdichte

¹ Zeitschr. f. Elektr. 14, 406, 1908.

² Monatsh. f. Chem. 45, 157, 1924.

mit steigendem Elektrodenabstand an, wieder bis zu einem »Grenz-
elektrodenabstand«, oberhalb dem eine weitere Steigerung des
Elektrodenabstandes keine Effektsteigerung mehr hervorruft, das
heißt man wird also bei ein und demselben Legierungspaar für
einen jeden Elektrodenabstand eine gesonderte Stromdichteeffekt-
kurve erhalten, welche jeweils mit steigendem Elektrodenabstand
immer höheren Werten der Elektrolyseneffekt entspricht, solange
man sich unter dem Elektrodengrenzabstand befindet, oberhalb der
eine weitere Steigerung der Rohrlänge eben keine Effektsteigerung
mehr hervorruft.

Viel weniger durchsichtig und erforschbar scheint der Einfluß
der Temperatur auf die Größe der Elektrolyseneffekte.

Es liegt schon in der Natur der Sache, daß sich bei den ver-
schiedenen Legierungspaaren die Elektrolysenversuche nicht bei der
gleichen Temperatur durchführen lassen. Jedem Legierungspaar
entspricht ein optimales Temperaturgebiet der günstigsten Unter-
suchungsmöglichkeit. Aus Gründen der Versuchstechnik können im
allgemeinen tiefschmelzende Legierungen nur bei tieferen Tem-
peraturen, hochschmelzende nur bei hohen Temperaturen unter-
sucht werden und in beiden Fällen ist in der Regel das Temperatur-
intervall der Untersuchungsmöglichkeiten ein recht beschränktes.

Nur in einzelnen Fällen gelang es, das Phänomen innerhalb
von Temperaturintervallen von mehreren hundert Graden zu unter-
suchen.

Bei der Elektrolyse einer rund 42%₀ enthaltenden Blei-Wis-
mut-Legierung¹ mit einer Stromdichte von 2·53 Amp./mm² und
einem den Grenzelektrodenabstand übersteigenden Elektrodenabstand
von 20 bis 21 cm ergab sich im Temperaturintervall von 140 bis
440°, ein praktisch konstanter Effekt von $19\cdot5 \pm 0\cdot4\%$. Zum
gleichen Ergebnis führten Versuche mit einer 58·5 Atomprozent Sn
enthaltenden Zinn-Aluminiumlegierung² mit einer Stromdichte von
8·3 Amp./mm² und einer Rohrlänge von 20 cm, im Temperatur-
bereich von 800 bis 1600°, wo der Effekt $3\cdot75 \pm 0\cdot5\%$
betrug.

Diese Tatsache ist recht auffällig und, wenn es nicht gerade
eine Zufallserscheinung bei den beiden untersuchten Legierungs-
paaren ist, lautet das Ergebnis, daß innerhalb der Fehlergrenze die
Elektrolyseneffekte geschmolzener Metallegierungen praktisch von
der angewandten Temperatur unabhängig zu sein scheinen.

Wir sahen, daß die Elektrolyseneffekte durch ein Kompromiß
zweier inverser Faktoren zustande kommen: des einen Kon-
zentrationunterschied anstrebenden Einflusses des Potentialgefälles
und der einen Konzentrationsausgleich bewirkenden Rückdiffusion.
Der Temperatureinfluß auf die Elektrolyseneffekte muß demnach

¹ R. Kremann u. A. Brodar, Monatsh. f. Chemie. 44, 343, 1923.

² R. Kremann u. J. Dellacher, Monatsh. f. Chemie. 45, 387, 1924.

durch die Temperaturabhängigkeit beider inverser Teileigenschaften bedingt werden. Wir wissen nur sicher, daß die Rückdiffusion mit steigender Temperatur steigt und aus diesem Grunde die Effekte mit steigender Temperatur abnehmen sollten.

Andererseits dürfen wir vermuten, daß die Konzentrationsverschiebung unter dem Einfluß des Potentialgefälles als eine vom Schwingungszustand der Atome abhängige Größe mit steigender Temperatur zunehmen wird. Wenn also beide Einflüsse in den betrachteten Temperaturintervallen gleichsinnig und annähernd gleichdimensional mit der Temperatur sich ändern, ist kompensationsmäßig praktische Unabhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Temperatur im Sinne der vorgegebenen experimentellen Beobachtungen möglich. Aus den Versuchen mit den Zinn-Aluminium-Legierungen folgt, daß die zuerst auf Grund der Ergebnisse mit den Bi-Pb-Legierungen ausgesprochene Vermutung unrichtig ist, daß bei höheren Temperaturen die Rückdiffusion überwiegt und die Elektrolyseneffekte dann *ceteris paribus* stark abnehmen müßten, d. h. daß hochschmelzende Legierungen aus diesem Grunde *ceteris paribus* nur geringe Elektrolyseneffekte zeigen und bei diesen sinngemäß zur Erzielung höherer Elektrolyseneffekte höhere Stromdichten notwendig sein würden, als *ceteris paribus* bei niedrig schmelzenden.

Der scheinbare Widerspruch, daß auf Grund der experimentellen Tatsachen dies aber zutrifft, kann vielleicht dadurch seine Erklärung finden, daß eben nicht der Temperatureinfluß als solcher es ist, der bei hochschmelzenden Legierungen jeweils unter gleichen Bedingungen kleinere Effekte verursacht, als bei tiefer schmelzenden Legierungen, sondern der individuelle Charakter der betreffenden Legierungspaare.

Eine experimentelle Prüfung dieser Annahmen, die ja ihrerseits zur Deutung experimentell gefundenen Materials aufgestellt wurden, also nur den Wert von Arbeitshypothesen tragen, ist deshalb schwer tunlich, weil, wie schon eingangs erwähnt, die verschiedensten Legierungspaare, hoch- wie niedrigschmelzende, sich in den gleichen und weit ausgedehnten Temperaturintervallen auf ihre Elektrolyseneffekte, wenigstens nach der bisher eingehaltenen Methode, nicht untersuchen lassen.

Selbstverständlich erscheint es, daß die jeweils erreichten Elektrolyseneffekte bei einem Legierungspaar abhängig sind von der Zusammensetzung desselben und zwar so, daß sie bei der gleichatomigen Legierung ein Maximum aufweisen, sowohl dann, wenn wir dieses Phänomen dominierend als durch rein physikalische Ursachen bedingt ansehen, als auch bei valenzchemischer Auffassung desselben, wenn die beiden Komponenten der Legierung der Hauptsache nach eine äquimolare Verbindung liefern, sei es auch nur im flüssigen Zustande, ohne daß es zu ihrer Abscheidung im festen Zustande kommt. Vertreten wir aber die Ansicht, daß das behandelte Phänomen durch valenzchemische Ursachen bedingt oder wenigstens beeinflusst wird, so darf man annehmen, daß

einer jeden Verbindung zweier Metalle ein ausgezeichneter Elektrolyseffekt entspricht, der bei Überschuß der einen oder andern Komponente seinem Werte nach vermindert wird. Es werden dann entweder die Konzentrations-Effektkurven beiderseits des der äquimolaren Zusammensetzung entsprechenden Maximums nicht ganz symmetrisch verlaufen, wie bei dem Legierungspaar Zinn-Quecksilber bei einer Stromdichte von 10 Amp./mm^2 beobachtet wurde, oder wird eine Verschiebung des Maximums der Konzentrationseffektkurve nach oder zumindest in der Richtung der Zusammensetzung dieser Verbindung eintreten, wie es die Bi-Sn-Legierungen¹ bei einer Reihe verschiedener Stromdichten bei genügend langer Versuchsdauer zeigen.

Im besonderen ergab sich noch bei den Na-Hg-Legierungen, daß im Bereich von 13 bis 32% Na die Elektrolyseffekte mit steigendem Natriumgehalt stetig ansteigen, woraus man schließen darf, daß die Verbindung $\text{Na}_3 \cdot \text{Hg}_2$ die kleinsten, die Verbindung $\text{Na}_3 \cdot \text{Hg}$ die höchsten Elektrolyseffekte aufweist.

Aus den besprochenen Versuchsergebnissen scheint es wahrscheinlich, daß wohl in erster Linie physikalische Ursachen das Phänomen der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen bedingen, daß aber in zweiter Linie auch valenzchemische Momente mit eine Rolle spielen.

Zu ganz ähnlichen Schlüssen führt uns die Betrachtung des

Wanderungssinnes

der Komponenten bei den einzelnen Legierungsparen.

Welche Annahmen wir über die Stromleitung bei Metallegierungen auch machen, sicher ist jedenfalls, daß in erster Linie jeweils die leicht ablösbaren Elektronen der äußeren Schalen für die metallische Leitung verantwortlich zu machen sind, was schon die bereits erwähnte Tatsache plausibel macht, daß die Leitungskapazität der Metalle eine periodische Atomeigenschaft ist.

Es wäre daher auch ein Zusammenhang zwischen Leitungskapazität und Wanderungssinn bei der Elektrolyse von Metallegierungen ganz verständlich, der seinen Ausdruck in der Tatsache findet, daß es auf Grund des Beobachtungsmaterials fast die Regel schien, daß bei der Elektrolyse von Legierungen unter Massentransport das Metall mit der höheren Leitungskapazität sich an der Kathode anreichert.

Neuere Untersuchungen haben nun ergeben, daß nicht immer die leicht ablösbaren Elektronen der Metalle, die außerhalb der stabilen Schalen sich befinden, als die Valenzelektronen anzusprechen sind. Vielmehr werden nach neueren Untersuchungen von Bohr die Valenzelektronen, wie z. B. bei Vanadium, Titan, Cer

¹ R. Kremann, H. Krieghammer u. A. Tröster. Monatsh. f. Chemie. 46, 1926.

und vielen anderen Elementen, in die nächstinnere Schale aufgenommen.

Aus der Elektronenverteilung an der Oberfläche z. B. bei Skandium 2, 8, 9, 2 kann man nicht auf die Zahl der ablösbaren Elektronen schließen, sondern entnimmt erst aus dem Verhalten des Skandiums bei chemischen Reaktionen und dem optischen Verhalten, daß drei Elektronen unter Bildung eines Ions mit Edelgasschale abgelöst werden.

Beim Kupfer fungiert sogar ein Elektron aus einer stabilen 18-Schale als Valenzelektron, während andererseits z. B. beim zweiwertigen Zinn und Blei nicht alle außerhalb der stabilen 18-Schale liegenden abgelöst werden.¹

Es ist also die leichte »Ablösbarkeit« der Elektronen, welche die Wertigkeit und den Verlauf chemischer Reaktionen, und, was im Hinblick auf unser Thema zu betonen wichtig scheint, das Leitvermögen bedingen, nicht eindeutig durch die Zugehörigkeit zu einer stabilen Schale (Edelgasschale) bedingt.

Das Maß für die Ablösbarkeit eines Elektrons sind vielmehr die Ionisierungsarbeiten oder Ionisierungsspannungen des Metalls, d. h. die Energien J_1 , J_2 , die man zuführen muß, um dem Metall das erste, zweite usw. Elektron zu entreißen.

Wenn man eine Reihe von Ionisierungsarbeiten in Kalorien pro Grammatom angeben will, so kann man eine solche entweder aufstellen für die Ablösbarkeit jeweils des ersten Elektrons, oder aber für die Ablösbarkeit bis zu dem Elektron, wie es etwa der normalen chemischen Wertigkeit entspricht, also z. B. bei Zn bezüglich des zweiten, bei Aluminium bezüglich des dritten Elektrons, eine Grenze, die meist, nach obigem jedoch nicht immer, zusammenfällt mit der Grenze zwischen den Ablösbarkeiten der Elektronen der äußersten betreffenden Edelgasschale von den nächsten außen umlaufenden Elektronen. Die Ionisierungsarbeiten, die sich aus Stossionisations- und röntgenoskopischen Messungen ableiten lassen, steigen mit der Anzahl der abgelösten Ionen und machen bekanntlich einen ganz besonderen Sprung, wenn ein Elektron aus einer stabilen Edelgasschale abgetrennt wird.

Für die Abtrennungsarbeiten jeweils des ersten leichtest ablösbaren Elektrons ergibt sich die folgende Reihe:

He >	Ne >	Ar >	Hg >	Zn >	Cd >	Pb >
565	496	352	240	215	205	183
Cu >	Mg >	Ag >	Mn >	Tl >	Ca >	Al >
178	174	173	170	170	139	137
Sr >	Li >	Ba >	Na >	K >	Rb >	Cs
130	123	119	118	99	95	89

¹ H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, *Zeitschr. f. Phys.* 19, 141, 1923.

Bei Ordnung nach Ablösarbeit bis zu dem höchstwertigen Ion, sofern es noch in der äußeren Schale sich befindet,¹ ergibt sich die Reihe:

Al >	Zn >	Cd >	Mg >	Ca >	Sr >	Ba >	
650	451	429	344	271	251	228	
Cu >	Ag >	Mn >	Li >	Na >	K >	Rb >	Cs
278	173	170	123	118	99	95	89

Vergleicht man damit die Reihe der Leitungskapazitäten:

Bi <	Sb <	Li <	Mn <	Hg <	Al <	Sn <
0·1	0·2	0·2	0·22	0·33	0·43	0·44
Mg <	Zn <	Cd <	Cu <	Ca <	Sr <	Pb
0·49	0·55	0·6	0·65	0·75	0·8	0·45
Ba <	Ag <	Na <	K <	Rb <	Cs <	
1·0	1·45	1·4	3·2	3·4	3·7	

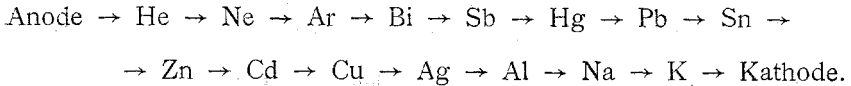
so sieht man beim Vergleich mit der Reihe der Ionisierungs-
spannungen bezüglich des ersten abspaltenden Ions eine Übereinstimmung in dem Sinne, daß mit sinkendem Wert der Ablösarbeit die Leitungskapazität steigt, wie die Auswahl der folgenden Elemente dartut:

Hg <	Zn <	Cd <	Cu <	Ag <	Na <
		K <	Rb <	Cs.	

Bei Einbeziehung der übrigen Elemente in die vergleichende Betrachtung ergaben sich, abgesehen von kleineren Unterschieden in der Reihung von Mg und den Erdmetallen, die erheblichsten Unterschiede in der Stellung von Aluminium und Lithium: Keine wesentlich bessere Übereinstimmung erzielt man beim Vergleich mit der Ablösarbeit der höchstwertigen Ionen. Hier läßt sich nur noch vor Zn das Al reihen: Al < Zn < Cd < usw. Versuchen wir nun auf Grund der bisherigen Versuche über die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen und der Skaupy'schen Versuche über die Gleichstromelektrolyse von Gasgemischen bezüglich der

¹ Nach den Angaben von Herzfeld und Grimm, *Zeitschrift für Physik*, 19, 141, 1923 und Frank, *Phys. Zeitschrift*, 22, 413, 1921, beziehungsweise einer gütigen Privatmitteilung Prof. Herzfelds, für die ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Wanderungsrichtung der Metalle in geschmolzenen Legierungen bei der Elektrolyse eine Art Spannungsreihe in dem Sinne aufzustellen, daß jeweils das rechts befindliche Metall zur Kathode sich verschiebt, so erhält man die Reihe:



Abgesehen vom Aluminium fällt diese Reihe zusammen mit der Reihe steigender Leitungskapazität und im rechten Teil der Reihe auch mit der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen.

Denn obgleich eine Symbasie zwischen steigender Leitungskapazität und sinkender Ionisierungsspannung bei allgemeiner Betrachtung nicht vorhanden ist, so besteht eine solche, wenn man von Aluminium absieht, bei Auswahl nur derjenigen Elemente, welche zufällig aus technischen Gründen zu den Versuchen über die Elektrolyse Verwendung fanden.

Man käme also zu dem Schluß, daß jeweils der Unterschied der Leitungskapazität für die Stromrichtung maßgebend wäre, wenn nicht die Stellung des Aluminiums zeigen würde, daß dieser aus dem zunächst vorliegenden Material gezogene Schluß nicht richtig sein kann.

Vielmehr scheint die Spannungsreihe mit der Reihe der Ionisierungsspannungen bezüglich der Abspaltung des ersten Elektrons symbath zu gehen, worauf die Stellung des Aluminiums in beiden Reihen deutet, sowie die Tatsache, daß bei der Gleichstromelektrolyse von Edelgasgemischen, beziehungsweise Gemischen von Edelgasen und den Dämpfen anderer Metalle jeweils die Komponente mit der niedrigeren Ionisierungsspannung zur Kathode sich verschiebt.

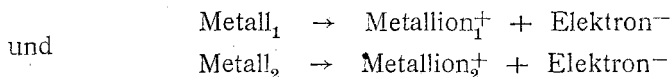
Dagegen beobachtet man andererseits auch zwischen der Spannungsreihe in der Richtung zur Kathode und der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen gewisse Unterschiede. Vor allem ist es das Blei, das zur Herstellung des Parallellismus zwischen den beiden Reihen in der Spannungsreihe vor dem Kadmium zu stehen kommen müßte, was aber mit den experimentellen Befunden, die zur Aufstellung der Spannungsreihe geführt hatten, in Widerspruch steht.

Solche Unterschiede können aber kaum auffallen, da ja der Vergleich der experimentell festgestellten Spannungsreihe und der Ionisierungsspannungsreihe bezüglich des ersten Elektrons a priori willkürlich ist.

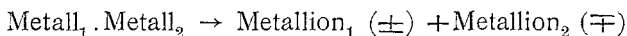
Es ist wohl wahrscheinlich, daß meist die leichtere oder schwerere Abtrennung des ersten Elektrons im Zusammenhang mit dem Wanderungssinn der Komponenten binärer Legierungen stehen

wird, doch ist es sehr gut möglich, daß in einzelnen Fällen auch die Abtrennung eines zweiten oder höheren Elektrons eine Rolle spielen kann. Damit würde sich für die betreffenden Fälle die Stellung des in Frage kommenden Metalles in der Reihe der vergleichbaren Ionisierungsspannungen verschieben und eine Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Spannungsreihe wäre dann zu gewärtigen, d. h. es käme mit der Spannungsreihe zum Vergleich eine Reihe von Ablösungsspannungen von Elektronen verschiedener Ordnung, wenn es erlaubt ist, diesen Ausdruck zu gebrauchen, ohne daß sich von vornherein sagen läßt, welche bei den einzelnen Metallen gerade zu wählen wären. Dies ließe sich eben nur aus der experimentell festgestellten Spannungsreihe ableiten, falls man für das Phänomen der Elektrolyse von Metalllegierungen und den Wanderungssinn der Komponenten eben die Ionisierungsspannung Metall—Elektron als entscheidend ansehen würde.

Diese Annahme allein erscheint aber sicher nicht ausreichend, weil, wie bereits erwähnt, neben dem physikalischen Moment der jeweiligen Dissoziation:



sicher auch bei Bildung intermetallischer Verbindungen in genügenden Konzentrationsbeträgen der Dissoziationsvorgang



eine Rolle spielt.

Auch dieser Vorgang ist natürlich für den Wanderungssinn bei der Elektrolyse mitbestimmend und kann die Unterschiede der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen bezüglich des ersten, leichtest abspaltbaren Ions und der Spannungsreihe mit-erklären.

Noch viel größeren Schwierigkeiten begegnet man bei der Suche nach quantitativen Beziehungen. Einmal lassen sich, wie erwähnt, bei den verschiedenen Metallpaaren ungemein schwer die Elektrolyseneffekte bei merklich vergleichbaren Bedingungen untersuchen. Dazu kommt, daß der Elektrolyseneffekt ja einen stationären Zustand darstellt, der durch zwei inverse Einflüsse bestimmt wird. Es wird also die die Wanderungsrichtung einsinnig bestimmende Komponente des Elektrolyseneffekts, die Konzentrationsverschiebung unter dem Einfluß des Potentialgefälles bei den verschiedenen Metallegierungen nicht immer symbath gehen mit dem total beobachteten Effekt. Denn die entgegengesetzte Wirkung der Rückdiffusion, wird bei Betrachtung von Metallpaar zu Metallpaar in anderem Maße sich ändern, als die Konzentrationsverschiebung unter dem Einfluß des Potentialgefälles, die nach früherem ihrerseits ja im Zusammenhang mit den Ionisierungsspannungen der in Betracht kommenden Komponenten stehen dürfte.

So sieht man beispielsweise, daß im System K-Na, wo die Unterschiede der Ionisierungsspannung kleiner sind als z. B. im System Ag-Al, die Elektrolyseneffekte sicher erheblich größer sind als im System Ag-Al. Wenngleich dieses Beispiel sich auch auf nicht vergleichbare Bedingungen bezieht, macht das bei einer so grobsinnigen Betrachtung wenig aus und es zeigt immerhin, daß es aus den oben erwähnten Gründen ungemein schwer ist, quantitative Schlüsse aus dem vorliegenden Versuchsmaterial zu ziehen.

Eines kann man wohl mit Sicherheit sagen: Immer dort, wo eine Komponente ein Metall mit mehr metalloiden Charakter ist, wie Bi oder Sb, sind die Effekte besonders groß, und zwar jedenfalls deshalb, weil der Polaritätsunterschied der Komponente relativ am größten zu sein scheint. Dies deutet eben darauf hin, daß die gegenseitige Verbindungsfähigkeit der Metalle im Sinne der Ausführungen des Verfassers in der ersten Mitteilung dieser Folge mit dem Wert der jeweils erzielten Elektrolyseneffekte im Zusammenhang stehen wird und so das Bild der Gesamterscheinung wohl noch verwickelter macht.
