

Über die Schmelzflußelektrolyse in ternären Legierungen

Von

Robert Kremann, korr. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.

(Unter experimenteller Mitwirkung von Boris Korth, Esther Inge Schwarz und Walter Pivetz)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 9 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In einer Reihe von Mitteilungen¹ habe ich mit mehreren Mitarbeitern gezeigt, daß man grundsätzlich beim Stromdurchgange durch geschmolzene Legierungen neben der der Hauptsache nach erfolgenden metallischen Leitung bei genügend hohen Stromdichten, der Größenordnung nach bei solchen von 100 bis 1000 Ampere auf den cm^2 , u. zw. in gewissen Gebieten derselben mit steigender Stromdichte in steigendem Maße, elektrolytische Stromleitung unter Massentransport beobachten kann. Letztere beträgt nur wenige Bruchteile der metallischen Leitung.

Das hiedurch hervorgerufene Erscheinungsbild ist das folgende: In einem geschmolzenen Faden einer Metallegierung treten durch Elektrolyse Konzentrationsänderungen in dem Sinne ein, daß sich das eine Metall an der Kathode, das andere Metall an der Anode anreichert.

Das nach einer bestimmten Zeit sich einstellende Konzentrationsgefälle kann durch rasches Erstarrenlassen unter Stromdurchgang fixiert und durch stückweise Analyse des erstarrten Metallfadens festgelegt werden.

Die maximalen Konzentrationsunterschiede an den Elektrodenenden in Prozenten des einen oder anderen Metalls wurden als relative Elektrolyseeffekte bezeichnet und erkannt:

1. Daß bei ein und derselben Legierung dieser Effekt mit steigender Stromdichte ansteigt, um sich einem von der Individualität des Legierungspaares, und unterhalb eines bestimmten Wertes des Elektrodenabstandes auch von diesem abhängigen Grenzwert asymptomisch zu nähern.

2. Die jeder Stromdichte sowie der Grenzstromdichte ent-

¹ Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 339, 401; 45, 1924, S. 133, 157, 177, 311, 339, 379, 385; 46, 1925, S. 409, 515, 531, 541, 547, 555, 649; 47, 1926, S. 285, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923; 133, 1924; 134, 1925; 135, 1926. Z. anorg. Chem. 140, 1924, S. 1, 183; Z. physikal. Chem. 110, 1924, S. 559.

sprechenden Effekte werden nach einer bestimmten, jeweils wieder von der Individualität des Metallpaares abhängigen Zeit erreicht.

3. Naturgemäß ist der relative Elektrolyseneffekt fast immer bei der äquimolaren Legierung ein Maximum und nimmt mit Abnahme des Gehaltes an jeder der beiden Komponenten ab.

4. Ein wesentlicher Temperatureinfluß auf die Größe der Effekte konnte bei der derzeitigen Meßschärfe nicht beobachtet werden.

Dieses ganze Erscheinungsbild zeigt also, daß die Effekte bedingt sind durch ein Kompromiß zweier inverser Einflüsse, der konzentrationsverschiebenden Wirkung des Stromes einerseits und der sie ausgleichenden Diffusion andererseits. Denn im Gegensatz zur Elektrolyse von Lösungen der Metallsalze oder von vielen Salzschnmelzen kommt es nicht zur Abscheidung des Metalls in einer anderen Phase, sondern das abgeschiedene Metall ist im Schmelzfluß löslich, ganz ähnlich wie es etwa bei der Schmelzflußelektrolyse von Wismutchlorid nach A. H. W. A t e n² der Fall ist, wo infolge der Löslichkeit von Wismut im Wismutchlorid das Faradaysche Gesetz scheinbar versagt.

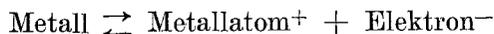
Die Konzentrationsverschiebung bei der Elektrolyse von Metallegierungen kann grundsätzlich zwei Ursachen haben:

1. Entweder — und dies war die zuerst vom Verfasser ausgesprochene, ihn zur Untersuchung des ganzen Erscheinungskomplexes anregende Annahme — es sind die in den geschmolzenen Legierungen enthaltenen Verbindungen beider Komponenten zu geringen Bruchteilen polar gespalten nach Art der Salze, etwa nach



und von den so zu geringen Bruchteilen sich amphoter verhaltenden Metallen wandert das eine als positiv geladenes Ion zur Kathode, das andere als negativ geladenes Ion zur Anode.

2. Andererseits ist es aber auch gut denkbar, daß es bei dem Vorliegen des Dissoziationsgleichgewichtes:



bei genügend hoher Stromdichte zu einer bruchteilweisen Mitbewegung der positiven Metallatome nach der Kathode kommt, während bei geringer Stromdichte die reine metallische Leitung, also ausschließlich Elektronentransport, in Erscheinung träte.

Schon S k a u p y³ hat die Möglichkeit mechanischer Veränderungen durch Elektrolyse flüssiger Metalle theoretisch behandelt und abgeleitet, daß bei genügenden Stromdichten aus Gründen elektrolytischer Leitung in Quecksilber, das in einem

² Z. physikal. Chem. 66, 1909, S. 611.

³ Verh. d. deutsch. Phys. Ges. 16, 1914, S. 156.

U-Rohr mit langer Basis elektrolysiert wird, bei Stromschluß Niveaudifferenzen eintreten müßten.

Tritt in binären Metallegierungen diese Bewegung der beiden Komponenten zur Kathode ein, so ist a priori anzunehmen, daß die Wanderung beider positiver Metallionen verschieden schnell erfolgen wird. Auch in diesem Falle ist natürlich wieder die Möglichkeit einer Konzentrationsverschiebung bei der Elektrolyse von Metallegierungen gegeben, einer Anreicherung der einen Komponente an der Kathode, der andern an der Anode. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß das oben geschilderte Erscheinungsbild weder durch die eine, noch durch die andere der angenommenen Ursachen allein bedingt sein wird, sondern vielmehr durch die Wirkungen beider sich überlagernder Ursachen. Recht interessante Beiträge für die Praxis und die Theorie der geschilderten Schmelzflußelektrolyse von Legierungen geben die Untersuchungen über die Schmelzflußelektrolyse ternärer Legierungen, in denen die dritte Komponente in relativ geringer Konzentration vorliegt. Die auszugsweise Wiedergabe dieser Untersuchungen ist Gegenstand vorliegender Arbeit.

Die oben gekennzeichneten ternären Legierungen ahmen verdünnte wässrige Lösungen nach, in denen geringe Mengen des vorhandenen dritten Metalls gewissermaßen den gelösten Stoff, die beiden anderen, den Hauptbestandteil der ternären Legierung ausmachenden Metalle das Lösungsmittel darstellen, besonders dann, wenn die binären Legierungen dieser beiden Metalle keine — wie die Cu-Zn-Legierungen — oder nur geringe — wie die Cu-Sn-Legierungen — Elektrolyseneffekte zeigen.

Angeregt wurden diese Untersuchungen durch Bedürfnisse der Technik. Den Herren Direktor Junghans und Dr. Ewig vom Messingwerk Schwarzwald in Villingen schien es wünschenswert, die Möglichkeit zu prüfen, den Gehalt an den kleinen Verunreinigungen des Messings, vor allem an dem unerwünschten Blei, mit einem Prozentgehalt von ca. 1%, durch Schmelzflußelektrolyse zu entfernen bzw. zu verringern.

Wenngleich aus ökonomischen Gründen dies technisch nicht durchführbar ist, haben sich doch Ergebnisse gezeigt, die von scheinbar weittragender theoretischer Bedeutung sind.

Die von uns angestellten Versuche gliedern sich in zwei Gruppen:

1. Die mit Boris Korth durchgeführten Elektrolysen von Kupfer-Zinklegierungen mit Gehalten von 0·88, 2·97 und 6·2% Blei bzw. mit Gehalten von 1·82, 5·2 und 10·48% Zinn.

Bei diesen Legierungen wurde festgestellt, daß die der Hauptmasse nach vorhandenen Komponenten Kupfer und Zink bei den angewandten Stromdichten und im sonstigen angewandten Bedingungsbereich Konzentrationsverschiebungen nicht oder nur in einem innerhalb der Fehlergrenze liegenden

Maße erleiden. Konzentrationsänderungen an Kupfer bzw. Zink wurden daher späterhin nicht mehr untersucht und die Angabe des Kupfergehaltes unterblieb.

Das ursprünglich vorhandene Messing hatte einen Kupfergehalt von 64%, der während des Einschmelzens und der Elektrolyse infolge von Zinkabbrand auf 76 bis 83% stieg, ohne daß jedoch nach der Elektrolyse an den beiden Elektroden der Kupfergehalt nennenswerte Unterschiede zeigte.

2. Bei den von Frau Esther Inge S c h w a r z und Herrn Walter P i v e t z durchgeführten Versuchen kamen Kupfer-Zinnlegierungen mit Kupfergehalten von rund 29% zur Untersuchung, bei denen ein Teil des Zinns durch kleinere, jedoch steigende Mengen von Silber bzw. Blei ersetzt war und die folgende Zusammensetzungen hatten:

Vers. Nr.	% Cu	% Sn	% Ag	% Pb
VII	28·1	70·6	1·3	—
VIII	30·5	64·2	5·3	—
IX	31·7	57·4	10·8	—
X	28·0	69·2	—	2·9
XI	28·2	59·5	—	12·3
XII	28·8	49·2	—	21·6

Bei diesen Legierungen erleiden durch Elektrolyse auch die ursprünglichen Hauptbestandteile der Legierung Kupfer und Zinn im Gegensatz zum vorbesprochenen Messing meßbare Elektrolyseneffekte, wie dies aus gesonderten Versuchen mit dem binären System Kupfer-Zinn festgestellt wurde und für eine Bronze mit höherem Kupfergehalt, 58% Cu, von R. K r e m a n n und G r u b e r - R e h e n b u r g festgestellt wurde⁴). Da bei Versuchen bei höherer Temperatur, wie aus den früheren Erfahrungen hervorgeht, das Arbeiten mit Chamotte k a p i l l a r e n einige Schwierigkeiten bereitete und die Elektrolyse in Kapillaren nur bei bestimmten Legierungspaaren gelingt, bei anderen, z. B. bei Messing, undurchführbar erschien, gingen wir zur Verwendung von Chamottetrögen der in beistehender Figur 1 angegebene-

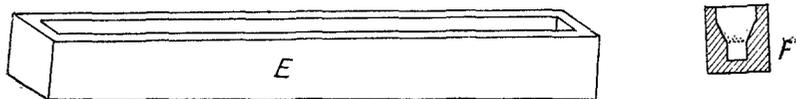


Fig. 1.

nen Form *E* über. Die innere Länge betrug nach dem Trocken- und Feuerschwund 20 cm. Der aus dem Querschnitt *F* ersichtliche untere eingeengte Teil ist zur Aufnahme des Metalles bestimmt. Seine Breite und Höhe betrug je 4 mm. Zur Vermeidung des Abbrandes wurde stets mit einer Boraxdecke gearbeitet, zu

⁴ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 311, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIB) 133, 1924, S. 311; die bei diesen Versuchen festgestellten Effekte sind relativ kleiner und bei ihnen wurden wahrscheinlich Kathoden- und Anodenende vertauscht.

deren Aufnahme der schräg sich nach oben erweiternde Teil diente. Für die Elektroden waren erweiterte, runde Öffnungen vorgesehen.

Zur Erhitzung diente teils der von R. Kremann und Gruber-Rehenburg verwendete und beschriebene, etwas modifizierte Koks-Elektroofen, teils zur besseren Erzielung von Temperaturkonstanz ein Siliziumkarbidwiderstandsofen eigener Konstruktion. Von den mit den oben erwähnten Legierungen bei wechselnder Stromdichte erhaltenen Versuchsergebnissen seien zuerst die mit den binären Kupfer-Zinnlegierungen mit 29% Cu und 71% Sn gewonnenen im Endresultat wiedergegeben. Hier wie im folgenden sind die beobachteten maximalen Konzentrationsunterschiede zwischen der Anode und der Kathode, ausgedrückt in Differenzen zwischen den analytisch festgestellten Prozentgehalten am betreffenden Metall an den beiden Elektrodenenden, als sogenannte „relative Effekte“ und dann diese Werte, bezogen auf 100 Teile des ursprünglichen Metalls, als „absolute Effekte“ angegeben.

Tabelle 1.

Stromdichte	relativ. Effekte		absolut. Effekte	
	% Cu	% Sn	% Cu	% Sn
2·8	2·6		9·1	3·7
3·7	4·5		15·5	4·3
6·0	5·8		20·1	8·0

Aus diesen in Tabelle 1 wiedergegebenen und in Figur 2 zur graphischen Darstellung gebrachten Versuchsergebnissen ist

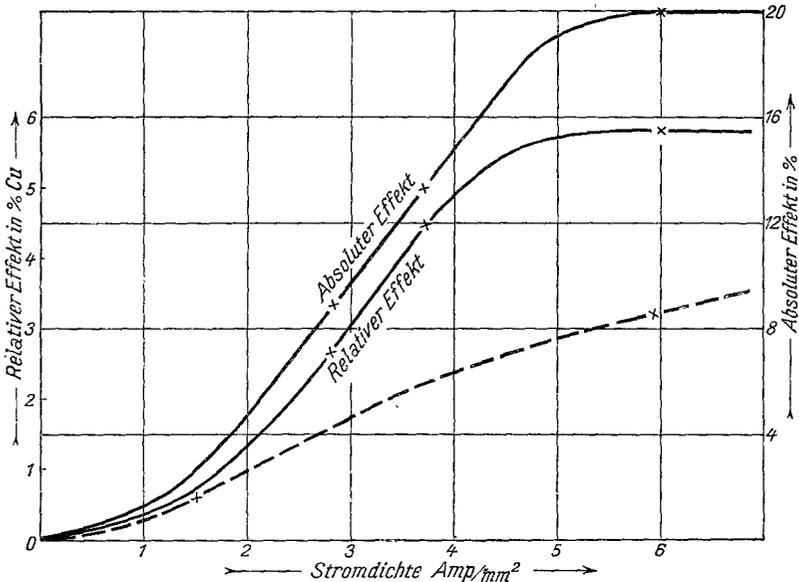


Fig. 2.

Abhängigkeit der Effekte von der Stromdichte im binären System Cu-Sn.

ersichtlich, daß die Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte bis zu einem Grenzwert ansteigen, der einer Stromdichte von 6 Amp./ mm^2 entspricht. Vergleichsweise sind die Werte von R. K r e m a n n und G r u b e r - R e h e n b u r g mit einer 58% Cu enthaltenden Legierung unter Richtigstellung im Sinne der Ausführungen auf Seite 206 eingesetzt. Der von ihnen mit 6·9 Amp./ mm^2 erreichte Effekt von 3·54% sowie die bei niedrigen Stromdichten erreichten Effekte sind *et. paribus* kleiner, jedenfalls auch deshalb, weil die Zusammensetzung dieser Legierung mit höherem Cu-Gehalt weiter abliegt vom äquimolaren Verhältnis der Komponenten, das 35% Cu entspricht.

Die Elektrolysenversuche mit den oben erwähnten ternären Legierungen VII—XII bei wechselnder Stromdichte sind in folgenden Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Leg. Nr.	Stromdichte in Amp./ mm	Relative Effekte			Absolute Effekte		
		Ag %	Cu %	Sn %	Ag %	Cu %	Sn %
VII 28·1% Cu	2·5	0·374	5·37	4·65	28·77	19·11	6·59
	3·6	0·695	7·49	7·91	53·46	26·56	11·21
	5·0	0·894	8·3	9·01	68·75	29·54	12·76
VIII 30·5% Cu	2·5	1·72	5·49	6·99	32·33	18·00	10·89
	3·6	2·18	7·10	8·85	40·98	23·28	13·79
	5·7	2·74	8·76	11·37	51·56	28·72	17·67
IX 31·7% Cu	2·5	4·00	4·48	9·41	36·9	15·3	16·38
	3·6	5·42	6·10	10·66	48·34	19·24	18·56
	5·0	5·5	8·55	13·09	50·74	26·96	22·79

Tabelle 3.

Leg. Nr.	Stromdichte in Amp./ mm	Relative Effekte			Absolute Effekte		
		Pb %	Cu %	Sn %	Pb %	Cu %	Sn %
X 28·0% Cu	3·75	0·83	5·24	4·46	28·92	18·73	6·45
	4·79	1·57	7·08	4·71	54·67	25·31	6·66
	5·93	1·85	8·38	7·13	64·46	32·94	10·31
XI 28·2% Cu	3·0	2·69	4·90	1·96	21·91	17·88	3·29
	3·95	3·98	6·29	3·03	32·45	20·53	5·93
	6·5	6·84	8·2	6·36	41·66	30·84	10·69
XII 28·8% Cu	2·2	3·41	4·327	1·03	15·82	15·03	2·07
	4·5	5·12	6·406	2·09	23·76	21·00	4·2
	6·0	6·49	7·352	3·87	30·02	29·01	7·79

Zunächst sehen wir, daß sich in diesen Legierungen das Blei wie das Zinn an der Anode, das Silber dagegen wie das Kupfer an der Kathode anreichert.

In den folgenden Figuren 3, 4, 5 und 6 ist die Abhängigkeit der relativen bzw. absoluten Effekte für die drei jeweiligen Legierungsteilnehmer Cu, Sn und Ag bzw. Pb aufgetragen. Man sieht, daß die Effekte mit steigender Stromdichte ansteigen und sich

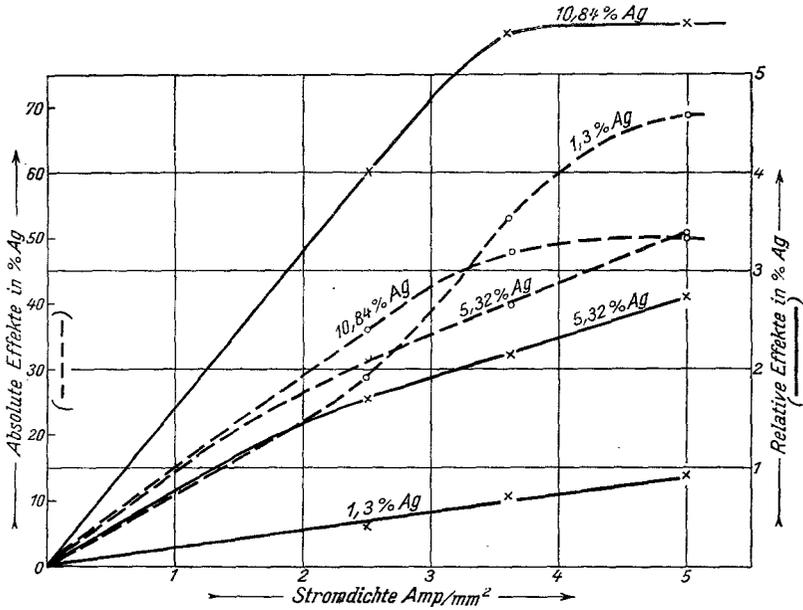


Fig. 3.

Abhängigkeit der Silbereffekte von der Stromdichte bei Cu—Sn—Ag.

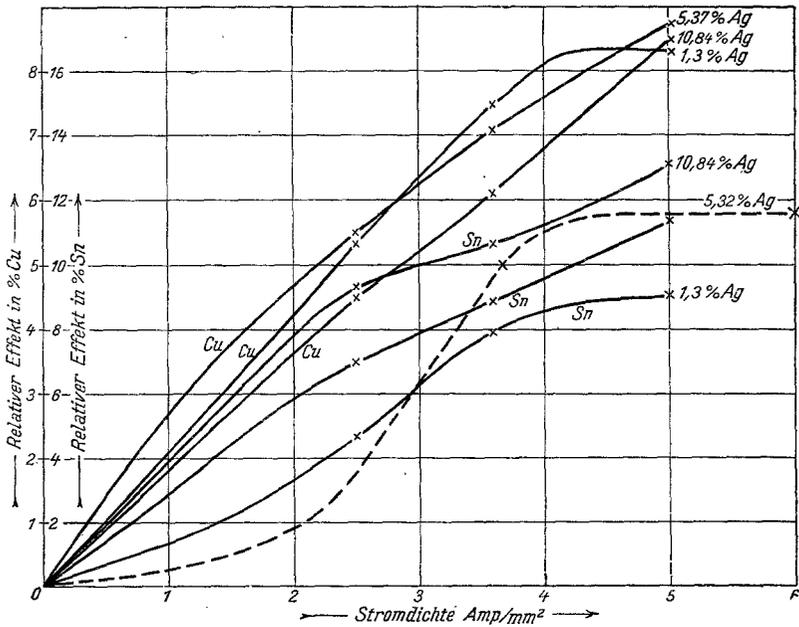


Fig. 4.

Abhängigkeit der relativen Effekte von Kupfer und Zinn von der Stromdichte im ternären System Ag—Cu—Sn (—). Abhängigkeit der relativen Effekte von der Stromdichte im binären System Cu—Sn (---).

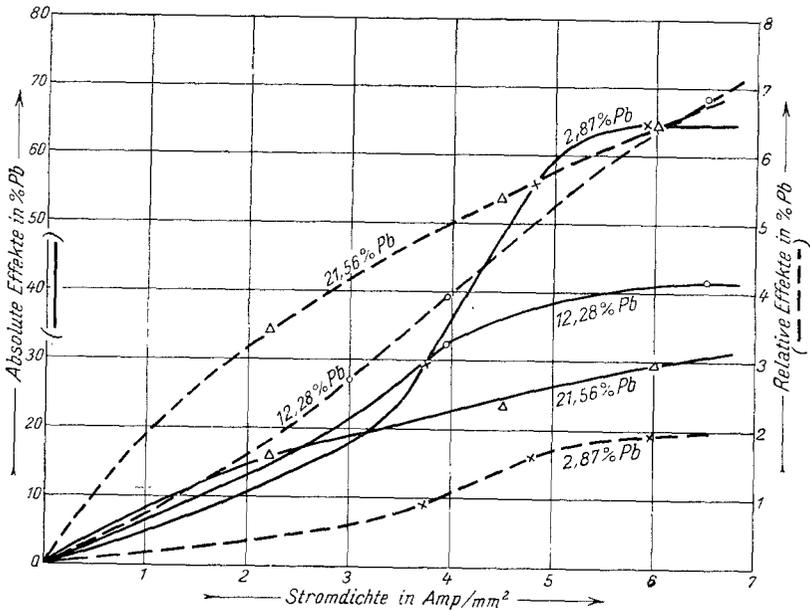


Fig. 5. Abhängigkeit der Bleieffekte von der Stromdichte bei Cu—Sn—Pb.

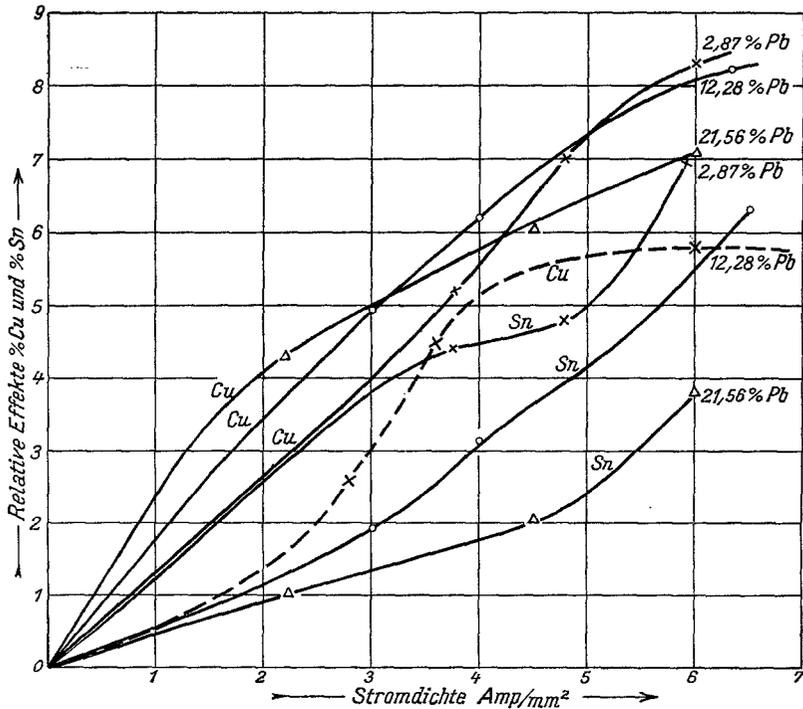


Fig. 6. Abhängigkeit der relativen Effekte von Cu—Sn von den Stromdichten im ternären System Pb—Cu—Sn (—). Abhängigkeit der relativen Effekte der binären Cu—Sn—Legierung von der Stromdichte (---).

in vielen Fällen auch einem Grenzwert nähern. Wenn solche in manchen Fällen nicht erreicht werden, möge die immerhin stark hervortretende experimentelle Unsicherheit zum Teil die Schuld tragen, die auch Überschneidungen dieser Kurven und daher Unstetigkeiten in der Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte von ihren Parametern hervorrufen können. Dies tritt vornehmlich bezüglich der in größeren Mengen vorhandenen Legierungsteilnehmer, also an den Lösungsmittelbestandteilen in Erscheinung. Einwandfrei steht aber fest, daß sowohl die relativen als die absoluten Effekte bezüglich Cu und Sn in den ternären Legierungen größer sind als in den binären Legierungen.

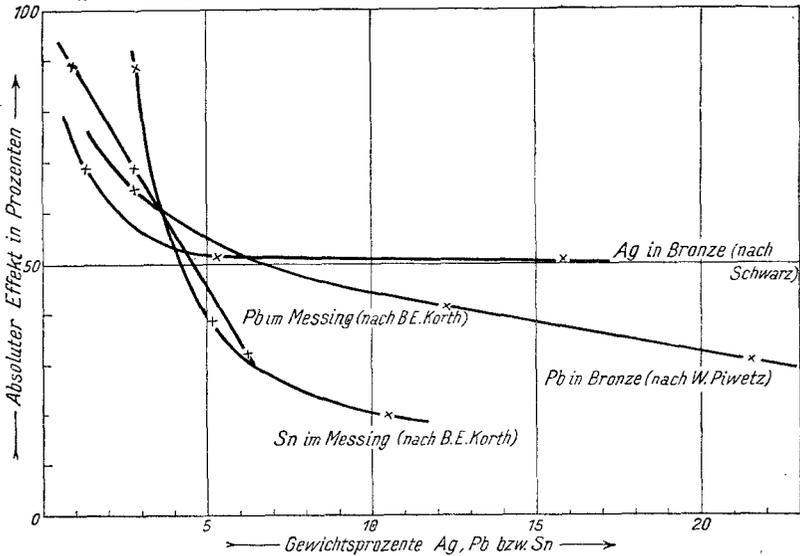


Fig. 7.

Abhängigkeit des absoluten Effektes von der Konzentration bei maximaler Stromdichte.

gen. Ebenso beobachten wir, über die Versuchsfehler überlagernd, bezüglich der in kleinen Mengen gelösten Stoffe Ag und Pb folgende interessante Beziehung: Die absoluten Effekte bezüglich Ag und Pb nehmen, wie die graphische Darstellung in Fig. 7 es zeigt, im untersuchten Konzentrationsgebiete bei abnehmendem Gehalt an Ag und Pb stetig zu.

Ganz zu den gleichen Ergebnissen führten die Versuche von B. K o r t h bezüglich kleiner Mengen von Pb und Sn in Cu-Zinklegierungen, wie sie in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben und in den Figuren 8 und 9 graphisch dargestellt erscheinen.

Wie schon erwähnt, wird bei der Elektrolyse dieser ternären Legierungen der Gehalt an Kupfer und Zink durch Elektrolyse an den Elektroden unmerklich geändert, weshalb in den folgenden Tabellen 4 und 5 nur die Effekte für die dritte Komponente, Pb bzw. Sn, angegeben erscheinen.

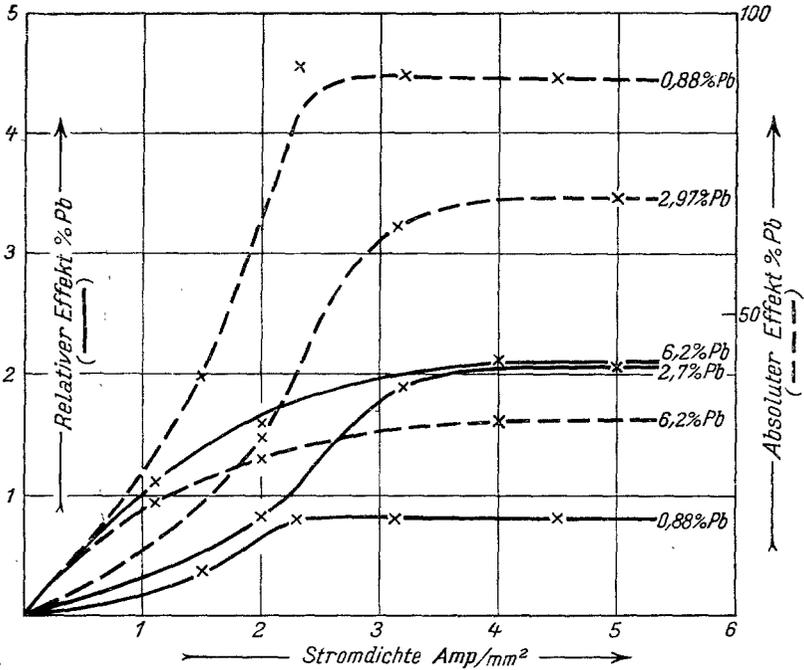


Fig. 8.

Abhängigkeit der Effekte des Bleies im Messing von der Stromdichte.

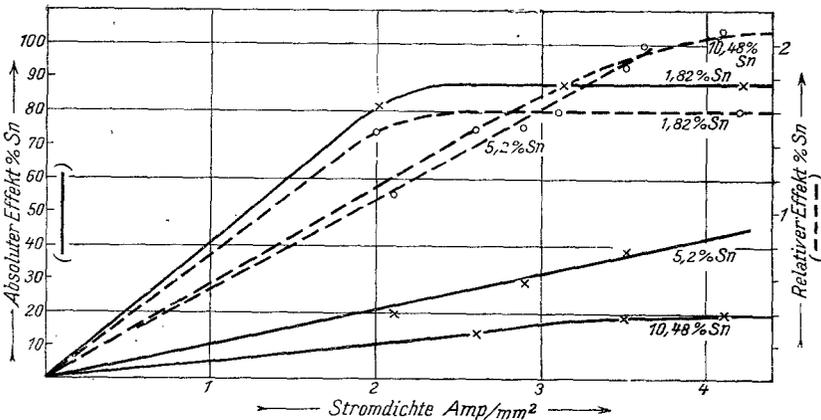


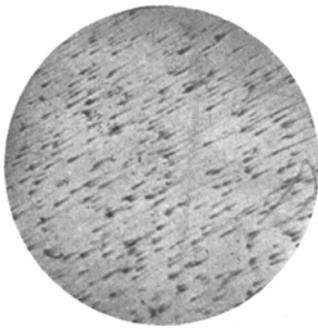
Fig. 9.

Abhängigkeit der Effekte des Zinns im Messing von der Stromdichte.

Tabelle 4.

Ternäre Legierungen von Cu und Zn mit Blei.

Leg. Nr.	% Pb bzw. Sn	Stromdichte	relativ. Effekt Pb bzw. Sn	absolut. Effekt Pb bzw. Sn
I.	0.88	1.5	0.35	39.8
	0.88	2.3	0.809	91.9
	0.88	3.2	0.786	89.4
	0.88	4.5	0.79	89.5



1. Messing mit 0.88% Pb, Material d. Messingwerkes „Schwarzwald“. Nicht elektrolysiert.



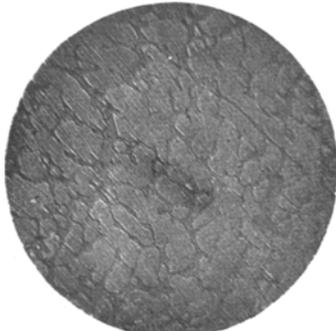
2. Messing mit 0.965% Pb nach d. Elektrolyse von 1. Anodenende.



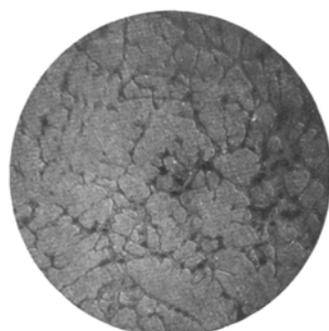
3. Messing mit 0.5727% Pb, Mittelstück d. elektrolyt. Metallfadens von 1.



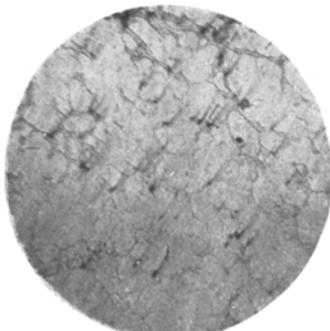
4. Messing mit 0.11% Pb nach d. Elektrolyse von 1. Kathodenende.



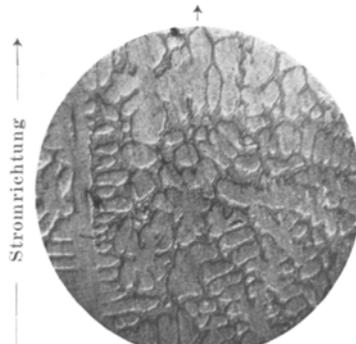
5. Messing mit 5.2% Sn, nicht elektrolysiert.



6. Messing mit 6.13% Sn nach d. Elektrolyse von 5. Anodenende.



7. Messing mit 4.6% Sn nach d. Elektrolyse von 5. Kathodenende.



8. Messing mit 6.336% Sn n. d. Elektrol. von 5. Längsschliff d. Anodenendes.

Leg. Nr.	% Pb bzw. Sn	Stromdichte	relativ. Effekt Pb bzw. Sn	absolut. Effekt Pb bzw. Sn
II	2·97	2·0	0·83	27·95
	2·97	3·2	1·94	65·4
	2·97	5·0	2·07	69·7
III	6·2	1·1	1·23	19·8
	6·2	2·0	1·6	25·9
	6·2	4·0	2·0	32·4

Tabelle 5.

Ternäre Legierungen von Cu und Zn mit Zinn.

IV	1·82	2·0	1·49	81·9
	1·82	3·1	1·6	87·9
	1·82	4·2	1·6	88·46
V	5·2	2·1	1·01	19·42
	5·2	2·9	1·50	28·9
	5·2	3·5	2·00	38·5
VI	10·5	2·6	1·5	14·31
	10·5	3·5	1·86	17·8
	10·5	4·1	2·09	19·94

Sowohl Zinn als Blei reichern sich an der Anode an, und aus den Figuren 8 und 9 folgt, daß mit steigender Stromdichte sowohl die relativen als die absoluten Effekte für Pb und Sn zunehmen und sich scheinbar einem Grenzwert nähern. Bei vergleichbarer Stromdichte — es wurde je die wahrscheinliche Grenzstromdichte gewählt — sieht man aus Fig. 7, wie schon früher erwähnt, daß die absoluten Effekte wieder mit abnehmendem Gehalt an Pb und Sn, also steigender Verdünnung des dritten Metalls geringer Konzentration zunehmen, wie wir es bezüglich Ag und Pb in den Kupfer-Zinnlegierungen oben sahen.

Die Anreicherung von Pb. bzw. Sn in dem Anodenteil bzw. deren Abnahme in dem Kathodenteil haben wir auch durch in der Tafel auf der folgenden Seite auszugsweise wiedergegebene metallographische Untersuchungen belegt.

Bild 1 ist ein Schliff des normalen Villinger Messings mit 0·88% Pb im unelektrolysierten Zustande.

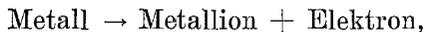
Nr. 2, 3 und 4 sind Schliffe eines Anoden-, Mittel- und Kathodenstückes dieses Messings mit 0·88% Blei, das der Elektrolyse unterzogen wurde. Im unelektrolysierten Messing sieht man sehr deutlich die regelmäßige Verteilung des Bleis. Weiters sieht man, daß das Anodenstück mit 0·965% Blei (Nr. 2) annähernd dem unelektrolysierten Teil entspricht, im Mittelstück Nr. 3 mit dem Bleigehalt von 0·573% deutlich abgenommen hat und im Kathodenstück mit 0·11% Pb weit vermindert erscheint. Als sekundäres Moment zeigt sich im Anoden- und noch deutlicher im Kathoden-Stück ein Zusammenballen der Bleistücke zu größeren Konglomeraten.

Auch bezüglich des Sn-Gehaltes im Messing sieht man beim Vergleich des reliefpolierten Gefügebildes Nr. 5, das sich auf ein unelektrolysiertes Messing mit 5·2% Sn bezieht, mit dem Gefügebilde 6 und 7 des gleichen Messings nach der Elektrolyse, das im Anodenteil 6·31% und Kathodenteil 4·6% Sn enthielt, die deutlichen Gefügeänderungen durch Elektrolyse.

Diese Schlitze waren senkrecht zur Stromrichtung hergestellt. Ein im Bild 8 dargestellter Schliff eines Messings mit 6·34% Sn im Anodenteil, in der Richtung des Stromes geschliffen, zeigt, daß zwar eine absolute Richtung der Kristalle nach den Stromlinien nicht mit Sicherheit erkennbar ist, wohl aber kann aus dem Vergleich der breiteren Querschnitte der Kristallite im Querschliffe mit den länglicheren Querschnitten derselben im Längsschliff mit einiger Berechtigung gesagt werden, daß die Ausbildung der Dendriten in ihrer Längsachse in der Richtung des Stromes von diesem begünstigt wird.

Als Hauptergebnis vorliegender Arbeit kann also das sehr interessante Ergebnis zusammenfassend hervorgehoben werden, daß ganz allgemein ein drittes Metall, in kleineren Mengen in einer binären Legierung gelöst, erheblich stärkere Elektrolyseneffekte zu zeigen scheint, als die in größerer Menge vorhandenen Komponenten, zum zweiten, daß diese Effekte bis zu einem gewissen Grad mit sinkender Konzentration des gelösten dritten Metalles größere sind. Natürlich müssen die Effekte bei sehr kleinen Konzentrationen wieder abnehmen, um beim Konvergieren gegen Null selbst Null zu werden.

Wir können daher einen Parallelismus ersehen zwischen der Dissoziation von Salzen in Wasser und der Dissoziation von Metallen nach dem Schema



wenn sie in genügend geringer Menge in einem metallischen Lösungsmittel gelöst sind. Denn mit steigender Verdünnung wird der Dissoziationsgrad größer, was aus dem Ansteigen der absoluten Elektrolyseneffekte mit der Verdünnung hervorgeht. Das Messing oder Bronze diente hier als Lösungsmittel, das Zinn, Silber oder Blei als Elektrolyt. Wenngleich dieser Schluß heute nur in qualitativer Hinsicht die erwähnte Analogie bzw. die in der Einleitung ausgesprochene Annahme der Ursache der Elektrolyseneffekte durch Metalldissoziation stützt, ist zu hoffen, daß, sobald die experimentelle Versuchsmethodik der Schmelzflußelektrolyse verfeinert sein wird, an Hand geeigneter Legierungspaare die Möglichkeit gegeben sein wird, die klassische Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Salze in wässrigen Lösungen von Arrhenius auch auf die elektrolytische Dissoziation der Metalle bzw. von Metallegierungen in schmelzflüssigem Zustande mutatis mutandis anzuwenden.