

Versuche zur quantitativen Ermittlung von Überführungszahlen der Metalle bei der Elektrolyse ihrer Legierungen

(1. Mitteilung)

Von

RICHARD SPRINGER und RICHARD FRENA¹

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität in Graz

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1930)

Quantitative Ermittlungen der Überführungszahlen von Metallen wurden bislang nur für die Elektrolyse von den Alkalimetallen in ihren sehr verdünnten Lösungen in Quecksilber durchgeführt. LEWIS, ADAMS und LANMANN², welche in sehr verdünnten Amalgamen von Kalium bzw. Natrium in Übereinstimmung mit anderen Autoren eine Wanderung dieser Metalle nach der Anode, des Quecksilbers nach der Kathode beobachteten³, haben für die bei verhältnismäßigen niedrigen Stromdichten bei Elektrolyse durch 1000 Amperestunden pro Farad transportierten Mengen in Grammäquivalenten die folgenden Zahlen gefunden:

In einem 3·24 atomprozentigen Na-Amalgam . .	$2\cdot9 \times 10^{-6}$,
„ „ 0·57 „ „ „ . .	$0\cdot29 \times 10^{-6}$;
„ „ 2·16 „ „ „ . .	$3\cdot2 \times 10^{-6}$.

Die Überführung der Metalle bei der Elektrolyse ihrer Legierungen ist demgemäß um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als bei der Überführung der Metallionen bei der Elektrolyse wässriger Lösungen. Auf Anregung R. KREMANNS versuchten wir, die Über-

¹ Diese Versuche wurden bereits im Jahre 1928 durchgeführt. Ihre Veröffentlichung erfolgte einerseits wegen des Abganges Dr. R. SPRINGERS in die Industrie, andererseits durch anderweitige Überlastung des Institutsvorstandes erst im jetzigen Zeitpunkt.

² Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1915, S. 2656.

³ Siehe LE BLANC und JACKH, Z. Elektrochem. 35, 1905, S. 395, und R. KREMANN, F. BAUER, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 35 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 305 ff.

legungen HITTORFS⁴ bei seinen klassischen Arbeiten über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse, für wässrige Lösungen ganz allgemein ohne Einschränkung auf verdünnte Amalgame auf geschmolzene Metallegierungen, anzuwenden.

Bekanntlich erfolgt die Bestimmung der Überföhrungszahlen in wässrigen Lösungen dermaßen, daß man nach erfolgter Elektrolyse aus einem, bzw. beiden Elektrodenschenkeln des Elektrolysergefäßes die Flüssigkeit schichtenweise abläßt, so lange, bis die Analyse ergibt, daß man sich in einem Gebiet unveränderter Konzentration befindet. Da der Gehalt der abgelassenen Flüssigkeitsmenge vor der Elektrolyse durch die Konzentration der verwendeten Lösung bekannt ist und da der Gehalt nach der Elektrolyse sich unmittelbar aus dem Gehalt der analysierten Schichten ergibt, findet man die zu- oder weggewanderte Menge durch einfache Subtraktion.

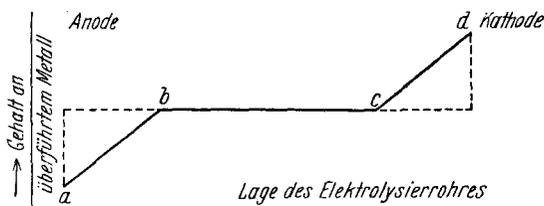


Fig. 1.

Die Überföhrungszahl kann also gewissermaßen aus den Konzentrationsänderungen des Anoden- oder Kathodenteiles, die (Fig. 1) den Stöcken ab oder cd entsprechen, als das Verhältnis des ab- oder zugewanderten Metalls zu der in der als Einheit gewählten Zeit durchgegangenen Strommenge ermittelt werden, u. zw. müssen im Idealfalle die aus ab und cd abgeleiteten Werte identisch sein.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenen Metallen liegen im Prinzip die gleichen Verhältnisse vor wie in wässrigen Lösungen, und ist das schichtweise Abtrennen nach der Elektrolyse schon durch die stöckweise Analyse der elektrolysierten Fäden gegeben.

⁴ Pogg. Ann. chim. 89, S. 177, 98, S. 1, 103, S. 1, 106, S. 337 und 513.

Es scheint also von vornherein für die exakte Bestimmung von Überführungszahlen bei der Metallelektrolyse notwendig, unter solchen Bedingungen zu arbeiten, bei denen nach der Elektrolyse in der Mitte der Röhre ein Gebiet unveränderter Konzentration festzustellen ist. Der Ausbildung eines solchen Mittelstückes wirkt schon bei der Elektrolyse wässriger Lösungen die Diffusion entgegen. Im stärkeren Maße noch ist das bei der Elektrolyse von Metallegierungen der Fall. Es wäre daher nötig, Röhren von solcher Länge zu verwenden, daß während der Dauer der Elektrolyse die Rückdiffusion die Konzentrationsverhältnisse im Mittelstück nicht beeinflussen kann.

1. Versuche mit Natriumamalgamen.

Als geeignetes Legierungspaar erschienen uns die Natrium-Quecksilberlegierungen, da hier auch in konzentrierteren Amalgamen sekundäre Schwierigkeiten äußerlich wenigstens in — gegenüber anderen Legierungspaaren — geringerem Maße auftreten, wie aus den Untersuchungen von R. KREMANN, RICHARD MÜLLER und F. KIENZL über „Die Elektrolyse von Quecksilber-Natriumlegierungen“⁵ hervorgeht. Bei den Versuchen dieser Autoren ist an den Konzentrations-Lagekurven der unter verschiedenen Bedingungen elektrolysierten Röhren ein unverändertes Mittelstück noch nicht zu erkennen. Die Kurven verlaufen mehr oder weniger stetig, von der Anode zur Kathode abfallend. Die Länge der Röhren schwankte zwischen 10—30 *cm*. Eine einzige Röhre von 60 *cm* Länge (Röhre XI) wurde bloß an den Enden analysiert, so daß hier ein etwaiger geradliniger Verlauf des mittleren Teiles der Kurve nicht festgestellt werden konnte. Wir studierten daher zunächst die Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse eines 30-, 31- bzw. 28%igen Natriumamalgams in Röhren von 78, 73, bzw. 132 *cm* bei Stromdichten von 3·4, 4·56 bzw. 5·5 Amp./*cm*² bei einer Elektrolysierdauer von neun Stunden.

Die Arbeitsweise war ganz die gleiche, wie sie von R. KREMANN, RICHARD MÜLLER und F. KIENZL beschrieben wurde. Um uns von der Art der Gleichmäßigkeit des Einzuges zu überzeugen und zugleich den Natriumgehalt der ursprünglichen Legierung festzu-

⁵ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 157.

stellen, wurden jeweils Stücke eines unelektrolysierten Rohres analysiert, wie Tab. 1 als Beispiel für einen Einzug des für Röhre II verwendeten Amalgams zeigt.

Die Versuchsergebnisse mit den elektrolysierten Röhren sind in den folgenden Tabellen 2 bis 4 wiedergegeben, in denen, wie auch in den folgenden Tabellen die am Kopfe geschriebenen Buchstaben die nachstehende Bedeutung haben:

L = Rohrlänge	t = Temperatur
I = Stromstärke	Z = Zeitdauer der Elektrolyse
D_k = Stromdichte	q = Flächenquerschnitt der
E = Elektrolyseneffekt	Kapillare

Auch wurde in den einzelnen Fällen der Querschnitt der Röhren zu Anfang, in der Mitte und am Ende des Rohres gemessen. Als „Anfang“ der Röhre wurde die Anodenseite bezeichnet.

Die mit den Röhren I—III beobachteten, aus den Tabellen 2 bis 4 ersichtlichen Konzentrationsverschiebungen sind in bekannter Weise in den Figuren 2—4 dargestellt. Wir sehen bei den beiden Versuchen mit 78 bzw. 73·5 *cm* Länge, abgesehen von geringen Fehlerüberlagerungen, tatsächlich ein kurzes unverändertes Mittelstück, während mit steigender Rohrlänge bis 132 *cm*, wie Fig. 4 es zeigt, die Fehlerüberlagerung in den Vordergrund tritt. Immerhin versuchten wir, für alle drei untersuchten Fälle die Überführungszahl zu berechnen.

Tabelle 1.

Analyse der einzelnen Teilstücke einer unelektrolysierten Röhre II mit einem zirka 31% igen Amalgam.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %	Glas <i>g</i>	Legierung auf 1 <i>g</i> Röhre
1	0·1209	0·0373	16·2	30·82	0·8128	0·145
2	0·1406	0·0437	19·0	31·08	0·8650	0·163
3	0·1302	0·0405	17·6	31·09	1·1199	0·116
4	0·1223	0·0382	16·6	31·21	0·7454	0·164
5	0·1198	0·0377	16·4	31·48	0·7284	0·165
6	0·0671	0·0208	9·05	31·02	0·4763	0·141

Mittlerer Prozentgehalt vor der Elektrolyse 31·11.

Tabelle 2.

Röhre I.

$L = 78 \text{ cm}$	$t = 240^\circ$
$I = 8.3 \text{ Amp.}$	$Z = 9 \text{ Stunden}$
$D_k = 3.4 \text{ Amp.}$	$q \text{ i. M.} = 2.36 \text{ mm}^2$
$E = 13.72\% \text{ Na.}$	

Der Querschnitt beträgt: zu Anfang der Röhre . . . 2.35 mm^2
 in der Mitte der Röhre . . . 2.42 mm^2
 am Ende der Röhre . . . 2.30 mm^2 .

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
1	0.1101	0.0299	0.0802	0.6204	13.0	27.15
2	0.1303	0.0354	0.0949	0.7317	15.4	27.18
3	0.1759	0.0478	0.1281	1.0037	20.8	27.19
4	0.1885	0.0522	0.1363	1.0844	22.7	27.69
5	0.2068	0.0575	0.1493	1.1986	25.0	27.80
6	0.1964	0.0554	0.1410	1.1500	24.1	28.22
7	0.1709	0.0492	0.1217	1.0305	21.4	28.80
8	0.1831	0.0527	0.1304	1.1121	22.9	28.76
9	0.1766	0.0511	0.1255	1.0987	22.2	28.91
10	0.1825	0.0531	0.1294	1.1387	23.1	29.11
11	0.1892	0.0554	0.1338	1.2033	24.1	29.29
12	0.1796	0.0529	0.1267	1.1542	23.0	29.45
13	0.1805	0.0538	0.1267	1.1515	23.4	20.81
14	0.1664	0.0501	0.1163	1.0870	21.8	30.13
15	0.1860	0.0561	0.1299	1.2216	24.4	30.16
16	0.1796	0.0543	0.1253	1.1939	23.6	30.22
17	0.1821	0.0552	0.1269	1.2301	24.0	30.31
18	0.1771	0.0539	0.1232	1.1776	23.45	30.45
19	0.1784	0.0547	0.1237	1.1872	23.8	30.68
20	0.1752	0.0531	0.1221	1.1315	23.1	30.32
21	0.1736	0.0518	0.1218	1.2183	22.5	29.81
22	0.1914	0.0584	0.1330	1.2542	25.4	30.52
23	0.1747	0.0536	0.1211	1.1417	23.3	30.67
24	0.1893	0.0582	0.1311	1.2513	25.5	30.74
25	0.1856	0.0580	0.1246	1.2617	25.2	31.22
26	0.1816	0.0577	0.1239	1.2343	25.1	31.79
27	0.1654	0.0529	0.1125	1.1351	23.0	31.98
28	0.1623	0.0526	0.1096	1.1230	22.85	32.38
29	0.1565	0.0505	0.1060	1.0779	21.95	32.26
30	0.1515	0.0507	0.1008	1.1042	22.05	33.47
31	0.1220	0.0430	0.0790	1.0038	18.7	35.25
32	0.1075	0.0439	0.0636	0.9612	19.1	40.86
Summe:	5.4766	1.6551	3.8215	35.6734		

Der errechnete Prozentgehalt der Röhre an Natrium nach der Elektrolyse beträgt durchschnittlich 30.22.

Der gefundene Prozentgehalt vor der Elektrolyse betrug 30.06.

Tabelle 3.

Röhre II.

$L = 73.5 \text{ cm}$ $t = 240^\circ$
 $I = 8.4 \text{ Amp.}$ $Z = 9 \text{ Stunden}$
 $D_k = 4.56 \text{ Amp.}$ $q \text{ i. M.} = 1.84 \text{ mm}^2$
 $E = 12.45\% \text{ Na.}$

Der Querschnitt beträgt: zu Anfang der Röhre . . . 1.87 mm^2
 in der Mitte der Röhre . . . 1.85 mm^2
 am Ende der Röhre . . . 1.81 mm^2 .

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
1	0.0854	0.0220	0.0634	0.4262	9.55	25.72
2	0.1060	0.0270	0.0786	0.5236	11.9	25.82
3	0.1599	0.0413	0.1183	0.8025	18.1	26.03
4	0.1422	0.0366	0.1051	0.7102	16.5	26.12
5	0.1692	0.0452	0.1237	0.8766	19.8	26.91
6	0.1458	0.0395	0.1057	0.7666	17.45	27.52
7	0.1349	0.0374	0.0972	0.7257	16.4	27.96
8	0.1320	0.0369	0.0946	0.7154	16.25	28.31
9	0.1262	0.0366	0.0894	0.7108	16.29	29.13
10	0.1345	0.0396	0.0945	0.7688	17.4	29.75
11	0.1304	0.0392	0.0911	0.7612	17.1	30.16
12	0.1426	0.0436	0.0989	0.8454	19	30.64
13	0.1304	0.0408	0.0902	0.7914	17.5	30.86
14	0.1195	0.0387	0.0827	0.7520	16	30.79
15	0.1235	0.0391	0.0850	0.7580	16.75	31.19
16	0.1362	0.0416	0.0941	0.8072	18.3	30.90
17	0.1427	0.0438	0.0983	0.8506	19.3	31.10
18	0.1478	0.0453	0.1018	0.8793	20	31.12
19	0.1152	0.0355	0.0790	0.6897	15.75	31.44
20	0.1113	0.0366	0.0762	0.7111	15.15	31.51
21	0.1172	0.0363	0.0803	0.7034	16.05	31.50
22	0.1286	0.0410	0.0877	0.7961	17.8	31.83
23	0.1164	0.0370	0.0786	0.7170	16.4	32.40
24	0.1382	0.0449	0.0931	0.8706	19.6	32.62
25	0.1375	0.0453	0.0913	0.8792	20.1	33.62
26	0.1317	0.0446	0.0865	0.8652	19.65	34.31
27	0.1145	0.0393	0.0740	0.7628	17.6	35.35
28	0.1000	0.0367	0.0633	0.7130	15.95	36.68
29	0.0951	0.0366	0.0597	0.7093	15.4	37.24
30	0.0955	0.0359	0.0593	0.6967	15.75	37.93
31	0.0699	0.0290	0.0432	0.5630	11.6	38.17
32	0.0767	0.0316	0.0479	0.6139	12.5	37.44
Summe:	3.9570	1.2245	2.7325	23.7625		

Der errechnete Prozentgehalt der Röhre an Natrium nach der Elektrolyse beträgt durchschnittlich 30.95.

Der gefundene Prozentgehalt vor der Elektrolyse betrug 31.11, siehe Tab. 1.

Tabelle 4.
Röhre III.

$L = 132 \text{ cm}$	$t = 240^\circ$
$I = 6 \text{ Amp.}$	$Z = 9 \text{ Stunden}$
$D_k = 5.5 \text{ Amp.}$	$q \text{ i. M.} = 1.095 \text{ mm}^2$
$E = 12.18\% \text{ Na.}$	

Die Stufen der Querschnittsänderungen betragen:

1. 1.07 mm^2 ; 2. 1.09 mm^2 ; 3. 1.14 mm^2 ; 4. 1.08 mm^2 ; 5. 1.07 mm^2 .

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
1	0.0595	0.0133	0.0462	0.7252	5.8	22.42
2	0.0782	0.0179	0.0603	0.9197	7.8	22.94
3	0.1005	0.0234	0.0771	1.1910	10.2	23.29
4	0.0900	0.0214	0.0686	1.1005	9.3	23.76
5	0.1018	0.0246	0.0772	1.2580	10.7	24.17
6	0.1046	0.0260	0.0786	1.3392	11.3	24.84
7	0.1126	0.0288	0.0838	1.4845	12.5	25.53
8	0.1014	0.0274	0.0740	1.4219	11.0	26.99
9	0.0949	0.0260	0.0689	1.3774	11.3	27.38
10	0.0982	0.0278	0.0704	1.4502	12.1	28.34
11	0.0858	0.0251	0.0607	1.3076	10.9	29.22
12	0.0802	0.0235	0.0567	1.3016	10.2	29.25
13	0.0917	0.0271	0.0646	1.4329	11.8	29.59
14	0.0922	0.0269	0.0653	1.3933	11.7	29.18
15	0.0976	0.0281	0.0695	1.4524	12.2	28.79
16	0.0988	0.0276	0.0712	1.3988	12.0	27.93
17	0.0959	0.0269	0.0690	1.3622	11.7	28.06
18	0.0893	0.0255	0.0638	1.2762	11.1	28.59
19	0.0905	0.0258	0.0647	1.3427	11.2	28.46
20	0.1100	0.0317	0.0783	1.6086	13.8	28.85
21	0.0980	0.0283	0.0697	1.4668	12.3	28.86
22	0.0928	0.0271	0.0657	1.3851	11.8	29.24
23	0.0895	0.0268	0.0627	1.3874	11.65	29.94
24	0.0912	0.0275	0.0637	1.4244	11.95	30.13
25	0.0856	0.0259	0.0597	1.3124	11.25	30.22
26	0.0704	0.0198	0.0506	1.3168	8.6	28.09
27	0.0938	0.0267	0.0671	1.5622	11.6	28.44
28	0.0978	0.0276	0.0702	1.4848	12.0	28.22
29	0.0950	0.0262	0.0688	1.4130	11.4	27.60
30	0.0997	0.0277	0.0720	1.4403	12.05	27.79
31	0.1122	0.0313	0.0809	1.6628	13.6	27.88
32	0.0928	0.0263	0.0665	1.3656	11.45	28.37
33	0.0922	0.0258	0.0664	1.3892	11.2	27.94
34	0.0746	0.0217	0.0529	1.1142	9.45	29.13
35	0.0875	0.0246	0.0629	1.3326	10.7	28.12
36	0.0810	0.0339	0.0471	1.2356	10.4	29.53
37	0.0878	0.0263	0.0615	1.3630	11.45	29.99

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Säure <i>cm³</i>	Na %
38	0·0772	0·0235	0·0538	1·2224	10·2	30·38
39	0·0770	0·0230	0·0540	1·1886	10	29·88
40	0·0738	0·0219	0·0519	1·1978	9·5	29·61
41	0·0904	0·0255	0·0649	1·3908	11·1	28·24
42	0·0782	0·0219	0·0563	1·1724	9·5	27·94
43	0·0930	0·0253	0·0677	1·3430	11·25	27·19
44	0·0938	0·0274	0·0664	1·3392	—	29·21 ⁶
45	0·0940	0·0271	0·0669	1·3868	11·8	28·87
46	0·0897	0·0271	0·0626	1·3907	11·8	30·25
47	0·0829	0·0253	0·0576	1·4181	11	30·52
48	0·0800	0·0256	0·0544	1·3154	11·15	32·05
49	0·0731	0·0238	0·0493	1·2034	10·35	32·56
50	0·0785	0·0260	0·0525	1·3401	11·3	33·10
51	0·0642	0·0215	0·0427	1·0974	9·35	33·49
52	0·0607	0·0205	0·0402	1·0892	8·9	33·71
53	0·0545	0·0186	0·0359	0·9748	8·1	34·18
54	0·0432	0·0150	0·0282	0·9824	6·5	34·60
Summe:	4·7198	1·3573	3·3625	70·8526		

Der errechnete Prozentgehalt der Röhre an Natrium nach der Elektrolyse beträgt 28·75.

Der gefundene Prozentgehalt vor der Elektrolyse betrug in einem Versuch 27·93, in einem anderen 28·6.

Kurve für Röhre I.

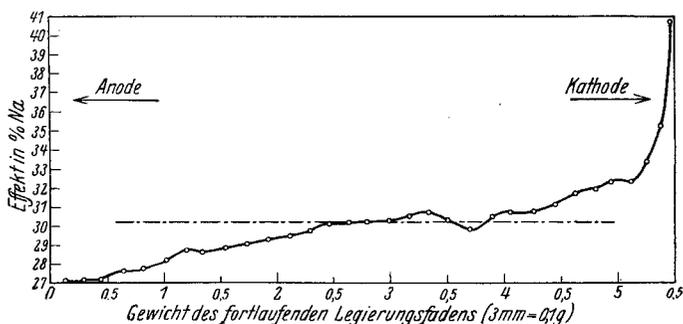


Fig. 2.

Das für die Ermittlung der Überföhrungszahl in wässrigen Lösungen nötige schichtenweise Abtrennen nach der Elektrolyse ist, wie erwähnt, bei der Elektrolyse von Metallegierungen durch die stückweise Analyse der Röhre gegeben. Wir wissen also von jedem

⁶ Durch Hg-Bestimmung indirekt ermittelt.

Stück seinen Gehalt an Natrium und Quecksilber *nach* der Elektrolyse. Die Menge der Metalle, die in jedem dieser Stücke *vor* der Elektrolyse vorhanden gewesen ist, läßt sich leicht unter der vereinfachenden Annahme ermitteln, daß das Rohr über

Kurve für Röhre II.

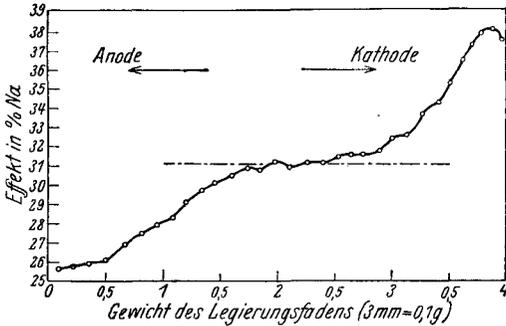


Fig. 3.

seine ganze Länge hin gleiche Wandstärke und gleichen Querschnitt hat. Das ist nun natürlich nicht streng der Fall, doch läßt sich im Hinblick auf größere Fehlerquellen, die weiter unten zu besprechen sein werden, diese Annahme in erster Annäherung

Kurve für Röhre III.

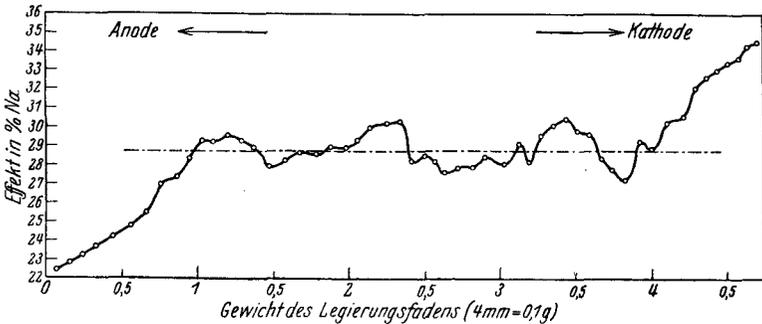


Fig. 4.

machen. Dividiert man das Gesamtgewicht von Natrium und Quecksilber durch das Gesamtgewicht der leeren Glasröhrchen, so bekommt man zwei Faktoren, die angeben, wieviel Natrium bzw. Quecksilber 1 g leerer Glasröhre entsprechen. Multipliziert man mit diesen Faktoren die Gewichte der leeren Rohrstücke, so erhält man die gesuchten Gehalte an Natrium und Quecksilber

für jedes Stück *vor* der Elektrolyse. Aus diesen Zahlen läßt sich sofort die Gehaltsänderung der Metalle für jedes Stück errechnen.

Die Rechnung sei am Beispiel der Röhre I erläutert.

35·6734 g Glasröhre enthalten 5·4766 g Legierung
 bzw. 1·6551 g Na
 und 3·8215 g Hg

Dementsprechend enthielt vor der Elektrolyse

1 g Glasröhre 0·0464 g Na

1 g „ 0·1071 g Hg

Rohrstück 1 enthielt demnach bei einem

Glasrohrgewicht von 0·6204 g (vor der
 Elektrolyse) 0·0288 g Na
 0·0665 g Hg

Rohrstück 2 enthielt bei einem Glasrohr-

gewicht von 0·7317 g 0·0340 g Na
 0·0784 g Hg

usw.

Die durch Konzentrationsverschiebung durch Elektrolyse hervorgerufenen Differenzen der Zusammensetzung für jedes Stück bestimmt man durch Subtraktion dieser so errechneten Werte von den nach der Elektrolyse analytisch gefundenen und in den betreffenden Tabellen (2 bzw. 3 und 4) aufgezeichneten Werten.

Rohrstück 1 enthielt beispielsweise:

	Na	Hg
Nach der Elektrolyse	0·0299	0·0802
Vor der Elektrolyse	0·0288	0·0665
Zunahme +	$\frac{0·0011}{}$	$+\frac{0·0137}{}$

Die folgenden Tabellen 5, 6 und 7 geben die so ermittelten Resultate für die Versuche der Tabellen 2—4 wieder, wobei die Zunahme an dem betreffenden Metall nach der Elektrolyse als +, die Abnahme als — gekennzeichnet ist.

Man sollte nun erwarten, daß entsprechend den absoluten in den Figuren 2—4 gekennzeichneten Konzentrationsverschiebungen in den einzelnen Teilstücken des Anodenteiles eine Zunahme von Quecksilber und eine Abnahme von Natrium, in den einzelnen Teilstücken des Kathodenteiles dagegen eine Zunahme an Natrium und eine Abnahme an Quecksilber festzustellen wäre. Dagegen beobachtet man, abgesehen von einer ziemlich unregelmäßigen Verteilung der Zu- und Abnahme der Natrium- und Quecksilbergehalte im Mittelteile, überlagernd eine deutliche Anreicherung *beider* Metalle im Anodenteil und eine Abnahme *beider* Metalle im äußersten Kathodenteil. Diese ganz verblüffende ex-

⁷ Auf diese sonderbare Gewichtszunahme *beider* Metalle kommen wir noch später zurück.

perimentelle Beobachtung könnte entweder im ursächlichen Zusammenhang mit der Art der elektrolytischen Stromleitung stehen oder auf sekundäre Ursachen bzw. systematische Fehler der Versuchsführung zurückzuführen sein.

Wir haben daher einerseits noch ähnliche Versuche angestellt mit anderen konzentrierten Amalgamen, u. zw. Kalium- und Zinnamalgamen, andererseits versucht, die von R. KREMANN und seinen Mitarbeitern angestellten Elektrolysenversuche mit Metallegierungen in ähnlicher zur Errechnung von Überführungszahlen nötigen Weise auszuwerten, um über die Feinstruktur der Konzentrationsverschiebungen etwas zu erfahren. Natürlich ist unter der gegebenen Sachlage, im besonderen in den letzten Fällen, wo die Versuche ein unverändertes Metallstück *nicht* aufweisen, es zunächst illusorisch, Überführungszahlen im Sinne HITTORFS auszuwerten.

Tabelle 5.					
Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
1	vor ^s	0·0288	+	0·0665	+
	nach	0·0299	0·0011	0·0802	0·0137
2	vor	0·0340	+	0·0784	+
	nach	0·0354	0·0014	0·0940	0·0165
3	vor	0·0466	+	0·1075	+
	nach	0·0478	0·0012	0·1281	0·0206
4	vor	0·0503	+	0·1162	+
	nach	0·0522	0·0019	0·1363	0·0201
5	vor	0·0556	+	0·1288	+
	nach	0·0575	0·0019	0·1493	0·0209
6	vor	0·0534	+	0·1232	+
	nach	0·0554	0·0020	0·1410	0·0178
7	vor	0·0478	+	0·1104	+
	nach	0·0492	0·0014	0·1217	0·0113
8	vor	0·0516	+	0·1191	+
	nach	0·0527	0·0011	0·1304	0·0113
9	vor	0·0510	+	0·1177	+
	nach	0·0511	0·0001	0·1255	0·0078
10	vor	0·0528	+	0·1220	+
	nach	0·0531	0·0003	0·1294	0·0074
11	vor	0·0558	—	0·1289	+
	nach	0·0554	0·0004	0·1338	0·0049

^s „Vor“ und „nach“ bedeutet hier wie im folgenden: „vor“ und „nach“ der Elektrolyse.

Quantitative Ermittlung von Überföhrungszahlen der Metalle I 123

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
12	vor	0·0536	—	0·1237	+
	nach	0·0529	0·0007	0·1267	0·0030
13	vor	0·0534	+	0·1234	+
	nach	0·0538	0·0004	0·1267	0·0033
14	vor	0·0504	—	0·1165	—
	nach	0·0501	0·0003	0·1163	0·0002
15	vor	0·0567	—	0·1308	—
	nach	0·0561	0·0006	0·1299	0·0009
16	vor	0·0554	—	0·1279	—
	nach	0·0543	0·0011	0·1253	0·0026
17	vor	0·0570	—	0·1318	—
	nach	0·0552	0·0018	0·1269	0·0049
18	vor	0·0546	—	0·1261	—
	nach	0·0539	0·0007	0·1232	0·0029
19	vor	0·0551	—	0·1272	—
	nach	0·0547	0·0004	0·1237	0·0035
20	vor	0·0525	+	0·1212	+
	nach	0·0531	0·0006	0·1221	0·0009
21	vor	0·0565	—	0·1305	—
	nach	0·0518	0·0047	0·1218	0·0087
22	vor	0·0582	+	0·1343	—
	nach	0·0584	0·0002	0·1330	0·0013
23	vor	0·0530	+	0·1223	—
	nach	0·0536	0·0006	0·1211	0·0012
24	vor	0·0581	+	0·1340	—
	nach	0·0582	0·0001	0·1311	0·0029
25	vor	0·0585	—	0·1352	—
	nach	0·0580	0·0005	0·1276	0·0076
26	vor	0·0573	+	0·1322	—
	nach	0·0577	0·0004	0·1230	0·0083
27	vor	0·0527	+	0·1217	—
	nach	0·0529	0·0002	0·1125	0·0092
28	vor	0·0521	+	0·1203	—
	nach	0·0526	0·0005	0·1097	0·0106
29	vor	0·0500	+	0·1155	—
	nach	0·0505	0·0005	0·1060	0·0095
30	vor	0·0512	—	0·1183	—
	nach	0·0507	0·0005	0·1008	0·0175
31	vor	0·0466	—	0·1075	—
	nach	0·0430	0·0036	0·0709	0·0285
32	vor	0·0446	—	0·1030	—
	nach	0·0439	0·0007	0·0636	0·0394

Tabelle 6.

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0·0220	0·0000	0·0490	+
	nach	0·0220		0·0634	0·0144
2	vor	0·0270	+	0·0602	+
	nach	0·0274	0·0004	0·0786	0·0184
3	vor	0·0413	+	0·0923	+
	nach	0·0416	0·0003	0·1183	0·0260
4	vor	0·0366	+	0·0817	+
	nach	0·0371	0·0005	0·1051	0·0234
5	vor	0·0452	+	0·1008	+
	nach	0·0455	0·0003	0·1237	0·0229
6	vor	0·0395	+	0·0881	+
	nach	0·0401	0·0006	0·1057	0·0176
7	vor	0·0374	+	0·0834	+
	nach	0·0377	0·0003	0·0972	0·0138
8	vor	0·0369	+	0·0823	+
	nach	0·0374	0·0005	0·0946	0·0123
9	vor	0·0366	+	0·0817	+
	nach	0·0368	0·0002	0·0894	0·0077
10	vor	0·0396	+	0·0884	+
	nach	0·0400	0·0004	0·0945	0·0061
11	vor	0·0392	+	0·0875	+
	nach	0·0393	0·0001	0·0911	0·0036
12	vor	0·0436	+	0·0972	+
	nach	0·0437	0·0001	0·0989	0·0017
13	vor	0·0408	—	0·0910	—
	nach	0·0402	0·0006	0·0902	0·0008
14	vor	0·0387	—	0·0865	—
	nach	0·0368	0·0019	0·0827	0·0038
15	vor	0·0391	—	0·0872	—
	nach	0·0385	0·0006	0·0850	0·0022
16	vor	0·0416	+	0·0928	+
	nach	0·0421	0·0005	0·0941	0·0013
17	vor	0·0438	+	0·0978	+
	nach	0·0444	0·0006	0·0983	0·0005
18	vor	0·0453	+	0·1011	+
	nach	0·0460	0·0007	0·1018	0·0007
19	vor	0·0355	+	0·0793	—
	nach	0·0362	0·0007	0·0790	0·0003

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
20	vor	0·0366	—	0·0818	—
	nach	0·0351	0·0015	0·0762	0·0056
21	vor	0·0363	+	0·0809	—
	nach	0·0369	0·0006	0·0803	0·0006
22	vor	0·0410	—	0·0915	—
	nach	0·0409	0·0001	0·0877	0·0038
23	vor	0·0370	+	0·0824	—
	nach	0·0377	0·0007	0·0787	0·0037
24	vor	0·0449	+	0·1001	—
	nach	0·0451	0·0002	0·0931	0·0070
25	vor	0·0453	+	0·1011	—
	nach	0·0462	0·0009	0·0913	0·0098
26	vor	0·0446	+	0·0994	—
	nach	0·0452	0·0006	0·0865	0·0129
27	vor	0·0393	+	0·0877	—
	nach	0·0405	0·0012	0·0740	0·0137
28	vor	0·0367	—	0·0820	—
	nach	0·0367	0·0000	0·0633	0·0187
29	vor	0·0366	—	0·0816	—
	nach	0·0354	0·0012	0·0597	0·0219
30	vor	0·0359	+	0·0801	—
	nach	0·0362	0·0003	0·0593	0·0208
31	vor	0·0290	—	0·0647	—
	nach	0·0267	0·0023	0·0432	0·0215
32	vor	0·0316	—	0·0706	—
	nach	0·0288	0·0028	0·0479	0·0227

Tabelle 7.

Anode.

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0·0139	—	0·0344	+
	nach	0·0133	0·0006	0·0462	0·0118
2	vor	0·0176	+	0·0436	+
	nach	0·0179	0·0003	0·0603	0·0167
3	vor	0·0228	+	0·0565	+
	nach	0·0234	0·0006	0·0771	0·0206
4	vor	0·0211	+	0·0522	+
	nach	0·0214	0·0003	0·0686	0·0164
5	vor	0·0241	+	0·0597	+
	nach	0·0246	0·0005	0·0772	0·0175

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
6	vor	0·0257	+	0·0636	+
	nach	0·0260	0·0003	0·0786	0·0150
7	vor	0·0284	+	0·0704	+
	nach	0·0288	0·0004	0·0838	0·0134
8	vor	0·0272	+	0·0675	+
	nach	0·0274	0·0002	0·0740	0·0065
9	vor	0·0264	—	0·0654	+
	nach	0·0260	0·0004	0·0689	0·0035
10	vor	0·0278	—	0·0688	+
	nach	0·0278	0·0000	0·0704	0·0016
11	vor	0·0251	—	0·0621	—
	nach	0·0251	0·0000	0·0607	0·0014
12	vor	0·0249	—	0·0618	—
	nach	0·0235	0·0014	0·0567	0·0051
13	vor	0·0275	—	0·0680	—
	nach	0·0271	0·0004	0·0646	0·0034
14	vor	0·0267	+	0·0661	—
	nach	0·0269	0·0002	0·0653	0·0008
15	vor	0·0278	+	0·0689	+
	nach	0·0281	0·0003	0·0695	0·0006
16	vor	0·0268	+	0·0664	+
	nach	0·0276	0·0008	0·0712	0·0048
17	vor	0·0261	+	0·0647	+
	nach	0·0269	0·0008	0·0690	0·0043
18	vor	0·0245	+	0·0606	+
	nach	0·0255	0·0010	0·0638	0·0032
19	vor	0·0258	—	0·0637	+
	nach	0·0258	0·0000	0·0647	0·0010
20	vor	0·0308	+	0·0764	+
	nach	0·0317	0·0009	0·0783	0·0019
21	vor	0·0281	+	0·0697	—
	nach	0·0283	0·0002	0·0697	0·0000
22	vor	0·0265	+	0·0657	—
	nach	0·0271	0·0006	0·0657	0·0000
23	vor	0·0266	+	0·0659	—
	nach	0·0268	0·0002	0·0627	0·0032
24	vor	0·0273	+	0·0675	—
	nach	0·0275	0·0002	0·0637	0·0038
25	vor	0·0252	+	0·0623	—
	nach	0·0259	0·0007	0·0597	0·0026

Quantitative Ermittlung von Überführungszahlen der Metalle I 127

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
26	vor	0·0252	—	0·0625	—
	nach	0·0198	0·0054	0·0506	0·0119
27	vor	0·0299	—	0·0731	—
	nach	0·0267	0·0032	0·0671	0·0070
28	vor	0·0285	—	0·0705	—
	nach	0·0276	0·0009	0·0702	0·0003
29	vor	0·0272	—	0·0671	+
	nach	0·0262	0·0010	0·0688	0·0017
30	vor	0·0276	+	0·0683	+
	nach	0·0277	0·0004	0·0720	0·0037
31	vor	0·0319	+	0·0789	+
	nach	0·0313	0·0006	0·0809	0·0020
32	vor	0·0262	+	0·0648	+
	nach	0·0263	0·0001	0·0665	0·0017
33	vor	0·0261	—	0·0644	+
	nach	0·0258	0·0003	0·0664	0·0020
34	vor	0·0214	+	0·0529	—
	nach	0·0217	0·0003	0·0529	0·0000
35	vor	0·0255	—	0·0633	—
	nach	0·0246	0·0009	0·0629	0·0004
36	vor	0·0237	+	0·0587	—
	nach	0·0339	0·0102	0·0471	0·0116
37	vor	0·0261	+	0·0647	—
	nach	0·0263	0·0002	0·0615	0·0032
38	vor	0·0234	—	0·0580	—
	nach	0·0234	0·0000	0·0538	0·0042
39	vor	0·0228	+	0·0569	—
	nach	0·0230	0·0003	0·0540	0·0029
40	vor	0·0229	—	0·0569	—
	nach	0·0219	0·0010	0·0519	0·0050
41	vor	0·0267	—	0·0660	—
	nach	0·0255	0·0012	0·0649	0·0011
42	vor	0·0225	—	0·0557	+
	nach	0·0219	0·0006	0·0563	0·0006
43	vor	0·0257	—	0·0638	+
	nach	0·0253	0·0004	0·0677	0·0039
44	vor	0·0256	+	0·0635	+
	nach	0·0274	0·0018	0·0664	0·0029
45	vor	0·0266	+	0·0658	—
	nach	0·0271	0·0005	0·0669	0·0011

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
46	vor	0·0266	+	0·0660	—
	nach	0·0271	0·0005	0·0626	0·0034
47	vor	0·0271	—	0·0673	—
	nach	0·0253	0·0018	0·0576	0·0097
48	vor	0·0252	+	0·0625	—
	nach	0·0256	0·0004	0·0544	0·0081
49	vor	0·0231	+	0·0571	—
	nach	0·0238	0·0007	0·0493	0·0078
50	vor	0·0257	+	0·0636	—
	nach	0·0260	0·0003	0·0525	0·0111
51	vor	0·0210	+	0·0521	—
	nach	0·0215	0·0005	0·0427	0·0094
52	vor	0·0209	—	0·0517	—
	nach	0·0205	0·0004	0·0402	0·0115
53	vor	0·0187	—	0·0463	—
	nach	0·0186	0·0001	0·0359	0·0194
54	vor	0·0189	—	0·0466	—
	nach	0·0150	0·0039	0·0282	0·0184

Bevor wir jedoch auf diese weiteren Versuche bzw. Berechnungen übergehen, soll noch eines Versuches mit einem rund 34% Natrium enthaltenden Amalgam gedacht werden, das mit relativ geringer Stromdichte bei Zimmertemperatur elektrolysiert wurde.

Die Röhre erfuhr durch die JOULESCHE Wärme eine nur geringe Temperaturerhöhung, so daß der Schmelzpunkt der Legierung sicher nicht erreicht wurde, so daß die Legierung unter den gegebenen Versuchsbedingungen einem Gemisch von festem und wenigem flüssigem Amalgam entsprach.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 wiedergegeben und in Fig. 5 zur graphischen Darstellung gebracht. In Tabelle 9 sind die Analysen der Teilstücke eines *nicht* elektrolysierten Fadens der gleichen Legierung wiedergegeben.

Es ist nicht zu verkennen, daß hier infolge der verminderten Diffusion es schon bei relativ kurzen Rohrlängen zur Ausbildung eines unveränderten Mittelstückes kommt, wenn man von den stärkeren Fehlerschwankungen absieht, und der Elektrolysen-

effekt mit 8·4% im Hinblick auf die relativ geringe Stromdichte abnorm hoch ist.

Für die gleiche Stromdichte in geschmolzenen Natrium-amalgamen ungefähr gleicher Zusammensetzung und bei gleichen sonstigen Versuchsbedingungen ergibt sich nach den Versuchen von R. KREMANN, RICHARD MÜLLER und F. KIENZL nach Fig. 3 ihrer Arbeit interpolatorisch ein Wert von rund 3%. Möglicherweise kann auch durch mechanische Mitführung fester Teilchen bei der Elektrolyse der höhere Effekt mit bedingt werden. Wir haben auch für diesen Versuch die Mengen und Zusammen-setzungen der einzelnen Teilstückchen vor und nach der Elektrolyse in der oben geschilderten, für die Ermittlung der Über-führungszahlen nötigen Weise ausgewertet. Aus den entsprechen- den Zahlen in Tabelle 10 sieht man wie bei den früheren Ver- suchen eine Anreicherung beider Metalle an der Anode, dann im anschließenden Mittelstück eine ungleichmäßige Verteilung von Zu- und Abnahme beider Metalle und im letzten Kathodenstück eine Abnahme beider Metalle.

Tabelle 8.

Röhre IV.

$L = 20\text{ cm}$ $t = \text{Zimmertemp.} + \text{Joulsche Wärme}$
 $I = 2\text{ Amp.}$ $q = 2\cdot27\text{ mm}^2$
 $D_k = 0\cdot88\text{ Amp.}$ $Z = 19\text{ Stunden}$
 $E = 8\cdot38\% \text{ Na}$

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
1	0·1186	0·0353	0·0833	0·6714	15·35	29·76
2	0·1101	0·0361	0·0740	0·6902	15·7	32·79
3	0·1158	0·0396	0·0762	0·7650	17·2	34·16
4	0·1320	0·0449	0·0871	0·8670	19·52	34·91
5	0·0930	0·0331	0·0599	0·6530	14·4	35·61
6	0·1146	0·0382	0·0764	0·7476	16·62	33·35
7	0·1238	0·0425	0·0813	0·8328	18·5	34·37
8	0·1451	0·0503	0·0948	0·9662	21·86	34·65
9	0·1048	0·0359	0·0689	0·6872	15·47	33·95
10	0·1008	0·0367	0·0641	0·6960	15·97	36·44
11	0·0820	0·0313	0·0507	0·6982	13·6	38·14
Summe:	1·2406	0·4239	0·8167	8·2746		

Der durchschnittliche Prozentgehalt vor der Elektroanalyse betrug 34·05, siehe Tab. 9.

Der durchschnittliche Prozentgehalt nach der Elektrolyse betrug 34·17.

Tabelle 9.

Analyse der Teilstücke eines nichtelektrolysierten Fadens gleicher Zusammensetzung wie beim elektrolysierten Faden der Röhre IV (Tabelle 8).

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
1	0·1015	0·0345	15	33·99
2	0·1032	0·0352	15·3	34·1
3	0·1114	0·0382	16·6	34·27
4	0·1193	0·0405	17·63	33·99

i. M. 34·05

Kurve für Röhre IV.

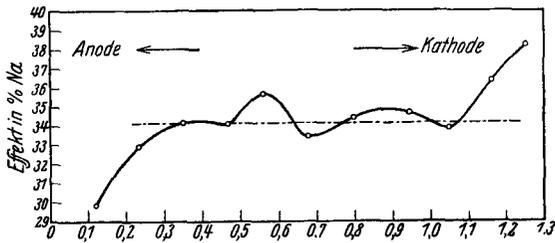


Fig. 5.

Tabelle 10.

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0·0344	+	0·0663	+
	nach	0·0353	0·0009	0·0833	0·0170
2	vor	0·0354	+	0·0681	+
	nach	0·0361	0·0007	0·0740	0·0059
3	vor	0·0392	+	0·0755	+
	nach	0·0396	0·0004	0·0762	0·0007
4	vor	0·0444	+	0·0856	+
	nach	0·0449	0·0005	0·0871	0·0015
5	vor	0·0334	—	0·0645	—
	nach	0·0331	0·0003	0·0599	0·0046
6	vor	0·0383	—	0·0738	+
	nach	0·0382	0·0001	0·0764	0·0026
7	vor	0·0427	—	0·0822	—
	nach	0·0425	0·0002	0·0813	0·0009
8	vor	0·0495	+	0·0954	—
	nach	0·0503	0·0008	0·0948	0·0006

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
9	vor	0·0352	+	0·0678	+
	nach	0·0359	0·0007	0·0689	0·0011
10	vor	0·0357	+	0·0687	—
	nach	0·0367	0·0010	0·0641	0·0046
11	vor	0·0358	—	0·0689	—
	nach	0·0313	0·0045	0·0507	0·0182

2. Experimentelle Versuche mit Kalium- bzw. Zinnamalgamen.

Die experimentellen Schwierigkeiten sind, wie auch aus den Beobachtungen der früheren Autoren⁹ hervorgeht, bei der

Kurve für Röhre I.

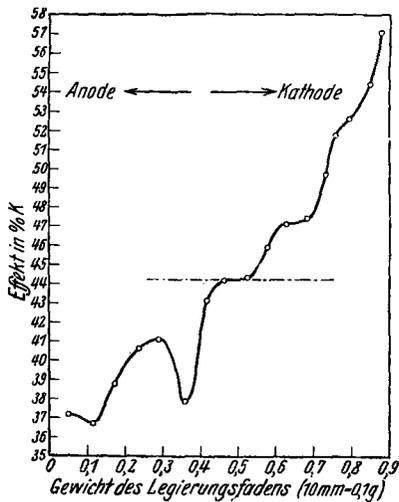


Fig. 6.

Elektrolyse von Kaliumamalgamen erheblich größer als bei der Elektrolyse von Natriumamalgamen.

So mißlingen uns beispielsweise alle Versuche mit Rohrlängen mit 85 cm und es gelangen uns nur zwei Versuche mit

⁹ R. KREMANN, RICH. MÜLLER und HUGO ORTNER, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 177, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 177.

Rohrlängen von 40 *cm* und Amalgamen mit rund 46 bzw. 43% Kalium und Stromdichten von 4 bzw. 1·8 Amp./*cm*².

Wie man aus der graphischen Darstellung der in den Tabellen 11 und 13 niedergelegten Versuchsergebnisse in den Figuren 6 und 7 ersieht, sind hier die experimentellen Fehlerschwankungen erheblich größer und ein unverändertes Mittelstück ist kaum abzuleiten. Man kann nur erkennen, daß sich Kalium an der Kathode anreichert und, wie in fast allen bislang

Kurve für Röhre II.

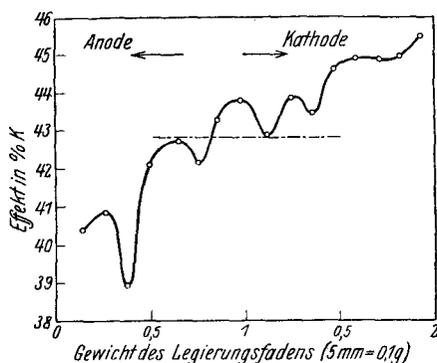


Fig. 7.

beobachteten Fällen, daß die Effekte mit steigender Stromdichte ansteigen.

Aus den zur Ermittlung von Überföhrungszahlen nötigen Berechnungen der Mengen der beiden Metalle in den einzelnen Teilstücken, wie sie in den Tabellen 15 und 16 wiedergegeben sind, ersieht man, abgesehen je von dem äußersten Rohrstück Nr. 1 auf der Anodenseite, wo eine Anreicherung beider Metalle erfolgt, daß trotz der scheinbar größeren Fehlerschwankungen entsprechend den Kurvenbildern in Figur 6 und 7, eine Anreicherung von Quecksilber und eine wenn auch quantitativ geringere Abnahme des Kaliumgehaltes in den Anodenteilstücken und eine Anreicherung von Kalium bzw. Abnahme von Quecksilber in den Kathodenstückchen abzuleiten ist.

Tabelle 11.

Röhre I.

$L = 40 \text{ cm}$	$t = 250^\circ$
$I = 5 \text{ Amp.}$	$Z = 4 \text{ Stunden}$
$D_k = 4 \text{ Amp.}$	$q = 1.23 \text{ mm}^2$
$E = 20.05\% \text{ K}$	

Der Querschnitt der Röhre war an verschiedenen Stellen praktisch konstant.

Nr.	Legierung <i>g</i>	K <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	K %
1	0.0559	0.0207	0.0352	1.1374	5.3	37.07
2	0.0628	0.0231	0.0397	1.2846	5.9	36.73
3	0.0629	0.0244	0.0385	1.3495	6.23	38.72
4	0.0597	0.0242	0.0355	1.3467	6.2	40.60
5	0.0588	0.0242	0.0346	1.3568	6.18	41.09
6	0.0642	0.0242	0.0400	1.3410	6.2	37.76
7	0.0584	0.0252	0.0332	1.4006	6.45	43.18
8	0.0558	0.0246	0.0312	1.3712	6.3	44.15
9	0.0539	0.0238	0.0301	1.3376	6.1	44.25
10	0.0529	0.0242	0.0287	1.3573	6.2	45.82
11	0.0499	0.0235	0.0264	1.3016	6	47.01
12	0.0479	0.0227	0.0252	1.2591	5.8	47.34
13	0.0462	0.0229	0.0233	1.2613	5.85	49.51
14	0.0371	0.0192	0.0179	1.0432	4.9	51.64
15	0.0394	0.0207	0.0187	1.1258	5.3	52.59
16	0.0366	0.0199	0.0167	1.0838	5.1	54.48
17	0.0397	0.0227	0.0170	1.1861	5.8	57.12
Summe:	0.8821	0.3902	0.4919	21.5436		

Der errechnete Prozentgehalt der Röhre an Kalium nach der Elektrolyse beträgt 44.2, während sich nach Tabelle 12 durch Analyse eines unelektrolysierten Fadens ein Wert von 46.0% ergab.

Tabelle 12.

Analyse der Teilstücke einer unelektrolysierten Röhre gleicher Füllung wie beim Versuch der Tabelle 11.

Nr.	Legierung <i>g</i>	K <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	K %
1	0·1104	0·0504	12·9	45·68
2	0·0932	0·0428	10·95	45·93
3	0·0893	0·0414	10·6	46·41
4	0·0579	0·0267	6·85	46·26
5	0·0614	0·0281	7·2	45·85
				i. M. 46·06

Tabelle 13.

Röhre II.

$L = 40 \text{ cm}$	$t = 260^\circ$
$I = 4 \text{ Amp.}$	$g = 2 \cdot 24 \text{ mm}^2$
$D_k = 1 \cdot 8 \text{ Amp.}$	$Z = 4 \text{ Stunden } 30'$
$E = 4 \cdot 54 \% \text{ K}$	

Der Querschnitt beträgt zu Beginn der Röhre (Anodenseite): $2 \cdot 27 \text{ mm}^2$
 „ „ „ „ Ende „ „ (Kathodenseite): $2 \cdot 22 \text{ mm}^2$

Nr.	Legierung <i>g</i>	K <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	K %
1	0·1248	0·0504	0·0744	1·2060	12·9	40·41
2	0·1340	0·0547	0·0793	1·3207	14·0	40·85
3	0·1298	0·0504	0·0794	1·3064	12·9	38·86
4	0·1194	0·0504	0·0790	1·2148	12·9	42·24
5	0·1282	0·0547	0·0735	1·3090	14·0	42·70
6	0·1159	0·0485	0·0664	1·1765	12·4	42·19
7	0·1165	0·0504	0·0661	1·2008	12·9	43·29
8	0·1133	0·0497	0·0636	1·1917	12·7	43·82
9	0·1441	0·0618	0·0823	1·4749	15·8	42·87
10	0·1257	0·0551	0·0706	1·3245	14·1	43·86
11	0·1165	0·0506	0·0659	1·2151	12·95	43·46
12	0·1147	0·0512	0·0635	1·2154	13·1	44·65
13	0·1185	0·0532	0·0653	1·2655	13·6	44·87
14	0·1144	0·0512	0·0632	1·2164	13·1	44·77
15	0·1227	0·0551	0·0676	1·2936	14·1	44·95
Summe: 1·8375		0·7874	1·0501	18·9313		

Der durchschnittliche Prozentgehalt vor der Elektrolyse betrug 43·08% K laut Tabelle 14.

Der durchschnittliche Prozentgehalt nach der Elektrolyse betrug 42·85% K.

Tabelle 14.

Analyse der Teilstücke eines unelektrolysierten Rohres gleicher Füllung wie beim Versuch der Tabelle 13.

Nr.	Legierung <i>g</i>	K <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Säure <i>cm</i> ³	K %
1	0·1116	0·0479	0·0637	1·4730	12·25	42·92
2	0·1356	0·0586	0·0770	1·3334	15·1	43·25

i. M. 43·08

Tabelle 15.

Anode.

Nr.		K	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0·0206	+	0·0260	+
	nach	0·0207	0·0001	0·0352	0·0092
2	vor	0·0233	—	0·9293	+
	nach	0·0231	0·0002	0·0397	0·0104
3	vor	0·0244	0·0000	0·0308	+
	nach	0·0244		0·0385	0·0077
4	vor	0·0244	—	0·0308	+
	nach	0·0242	0·0002	0·0355	0·0047
5	vor	0·0246	—	0·0310	+
	nach	0·0242	0·0004	0·0346	0·0036
6	vor	0·0243	—	0·0306	+
	nach	0·0242	0·0001	0·0400	0·0094
7	vor	0·0254	—	0·0320	+
	nach	0·0252	0·0002	0·0332	0·0012
8	vor	0·0248	—	0·0313	—
	nach	0·0246	0·0002	0·0312	0·0001
9	vor	0·0242	—	0·0305	—
	nach	0·0238	0·0004	0·0301	0·0004
10	vor	0·0246	—	0·0310	—
	nach	0·0242	0·0004	0·0287	0·0023
11	vor	0·0236	—	0·0297	—
	nach	0·0235	0·0001	0·0264	0·0033
12	vor	0·0228	—	0·0288	—
	nach	0·0227	0·0001	0·0252	0·0036

Nr.		K	Differenz	Hg	Differenz
13	vor	0·0228	+	0·0288	—
	nach	0·0229	0·0001	0·0233	0·0055
14	vor	0·0189	+	0·0238	—
	nach	0·0192	0·0003	0·0179	0·0059
15	vor	0·0204	+	0·0257	—
	nach	0·0207	0·0003	0·0187	0·0070
16	vor	0·0196	+	0·0247	—
	nach	0·0199	0·0003	0·0167	0·0080
17	vor	0·0215	+	0·0271	—
	nach	0·0227	0·0012	0·0170	0·0101

Tabelle 16.

Anode.

Nr.		K	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0·0502	+	0·0669	+
	nach	0·0504	0·0002	0·0744	0·0075
2	vor	0·0549	—	0·0733	+
	nach	0·0547	0·0002	0·0793	0·0060
3	vor	0·0543	—	0·0725	+
	nach	0·0504	0·0039	0·0794	0·0069
4	vor	0·0505	—	0·0674	+
	nach	0·0504	0·0001	0·0690	0·0016
5	vor	0·0544	+	0·0726	+
	nach	0·0547	0·0003	0·0735	0·0009
6	vor	0·0478	+	0·0638	+
	nach	0·0485	0·0007	0·0664	0·0026
7	vor	0·0499	+	0·0666	—
	nach	0·0504	0·0005	0·0661	0·0005
8	vor	0·0496	+	0·0661	—
	nach	0·0497	0·0001	0·0636	0·0025
9	vor	0·0618	—	0·0824	—
	nach	0·0618	0·0000	0·0823	0·0001
10	vor	0·0551	—	0·0735	—
	nach	0·0551	0·0000	0·0706	0·0029
11	vor	0·0505	+	0·0674	—
	nach	0·0506	0·0001	0·0659	0·0015
12	vor	0·0505	+	0·0674	—
	nach	0·0512	0·0007	0·0635	0·0039

Nr.		K	Differenz	Hg	Differenz
13	vor	0·0526	+	0·0702	—
	nach	0·0532	0·0006	0·0653	0·0049
14	vor	0·0506	+	0·0675	—
	nach	0·0512	0·0006	0·0632	0·0043
15	vor	0·0538	+	0·0717	—
	nach	0·0551	0·0013	0·0676	0·0041

In den Mittelstücken sind wieder Unregelmäßigkeiten vorhanden, u. zw. derart, daß es teils zur Anreicherung, teils zur Verminderung beider Metalle kommt.

Abgesehen von diesen Unregelmäßigkeiten haben diese Versuche mit Kaliumamalgamen in *qualitativer* Hinsicht, im Gegensatz zu den vorherbeschriebenen Versuchen mit Natriumamalgamen zu einem anderen, u. zw. zu dem von vornherein zu erwartenden Resultat geführt. Bei *quantitativer* Betrachtung sehen wir aber, daß die Abnahmen von Kalium an der Anodenseite besonders bei Röhre I relativ klein sind, viel kleiner, als nach den absoluten Konzentrationsverschiebungen zu erwarten wäre. Es muß also auch hier jene Wirkung tätig gewesen sein, die eine Verschiebung auch von Kalium nach der Anode bewirkt, wie das bezüglich Natrium bei dem Natriumamalgamen der Fall war, ohne daß dem Vorzeichen nach eine solche Kaliumanreicherung an der Anode zum Ausdruck kommt.

Bei der Elektrolyse eines rund 50%igen Zinnamalgams unter den in der folgenden Tabelle 17 angegebenen Bedingungen sehen wir aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse in Fig. 8, daß bei der Elektrolyse in einer 60 cm langen Kapillare die Fehlerschwankungen wieder recht groß sind. In Übereinstimmung mit früheren Versuchen von R. KREMANN und Ing. BUDAN¹⁰ reichert sich das Zinn an der Kathode, das Quecksilber an der Anode an. Die Effekte sind etwas größer als nach den Versuchen von BUDAN. Möglicherweise ist die hohe Rohrlänge die Ursache des Unterschiedes, indem BUDAN die Grenzrohrlänge nicht erreicht hatte.

Es wurde noch ein zweiter Versuch mit einem Zinnamalgam ungefähr gleicher Zusammensetzung und einer kurzen Röhre, aber

¹⁰ Siehe R. KREMANN und KAPAUN, Z. anorg. u. allgem. Chem. 140, 1924, S. 196.

bei Zimmertemperatur gemacht, wo das Amalgam nur *teilweise* flüssig war.

Kurve für Röhre I.

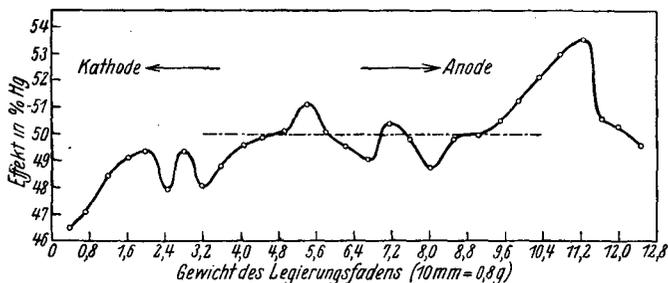


Fig. 8.

Kurve für Röhre II.

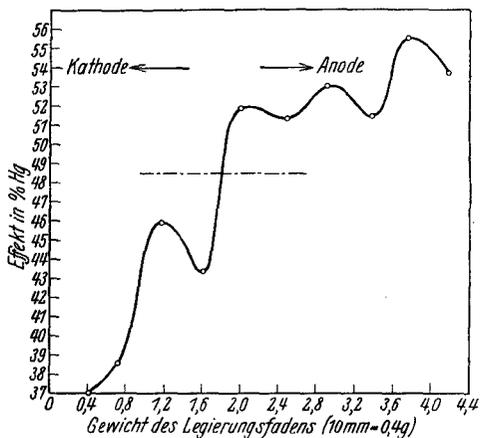


Fig. 9.

Die bezüglichen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 20 und 21 wiedergegeben und in Fig. 9 graphisch dargestellt.

Ähnlich wie bei dem Versuch in Tabelle 8 mit Röhre IV dieser Arbeit mit einem Natriumamalgam bei Zimmertemperatur

sind die Effekte relativ groß, jedenfalls infolge geringerer Diffusionswirkung bei der niedrigen Temperatur, wogegen ein horizontales Mittelstück hier nicht zu ersehen ist, vielleicht durch die besondere Fehlerverteilung bei der Elektrolyse zweiphasiger Systeme einerseits, die geringe Rohrlänge andererseits. Trotz der relativ großen Fehlerstreuung bei diesem Versuch sieht man bei Berechnung der Mengen beider Metalle in den einzelnen Teilstücken in Tabelle 22 deutlich eine Zunahme von Zinn bzw. Abnahme von Quecksilber im Kathodenteil und eine Abnahme von Zinn bzw. Zunahme von Quecksilber im Anodenteil.

Weniger kommt dies zum Ausdruck bei der Elektrolyse von Zinnamalgam in Röhre I. Aus der entsprechenden Tabelle 19 ersieht man, daß gleichzeitig Anhäufung und Abnahme beider Metalle in den einzelnen Teilstücken mit Abnahme bzw. Zunahme des einen oder des anderen Metalls in regelloser Folge abwechseln.

Während also bei den Natriumamalgamen eine scheinbare Wanderung beider Metalle nach der Anode erfolgt, erfolgt, wie erwartet, bei den Kalium- und Zinnamalgamen eine Zunahme von Kalium bzw. Zinn in den Kathodenstückchen, von Hg in den Anodenstückchen, wenn auch hier Unregelmäßigkeiten dieses Bild erheblich stören, so daß es fraglich ist, ob die scheinbare Wanderung beider Metalle nach der Anode bei den Natriumamalgamen ursächlich mit dem Phänomen der Metallelektrolyse zusammenhängt.

Wir haben daher versucht, die älteren Versuche von R. KREMANN und seinen Mitarbeitern in gleicher Weise auszuwerten, worüber im nun folgenden Abschnitt berichtet werden soll.

Tabelle 17.

Röhre I.

$L = 60 \text{ cm}$	$t = 250^\circ$
$I = 2.2 \text{ Amp.}$	$q = 2.29 \text{ mm}^2$
$D_k = 0.98 \text{ Amp.}$	$Z = 4 \text{ Stunden}$
$E = 3.16\% \text{ Hg}$	

Die Querschnittsmessungen ergaben für die ganze Röhre den gleichen Wert.

Kathode.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Sn <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Rhoda-Lg. <i>cm</i> ³	Hg %
1	0·3546	0·1900	0·1646	0·8282	16·25	46·42
2	0·4216	0·2231	0·1985	0·7828	19·6	47·09
3	0·4104	0·2119	0·1985	0·8198	19·6	48·38
4	0·4238	0·2156	0·2082	0·8010	20·55	49·12
5	0·4236	0·2149	0·2087	0·8148	20·6	49·26
6	0·4097	0·2132	0·1965	0·7685	19·4	47·96
7	0·3730	0·1891	0·1839	0·7238	18·15	49·29
8	0·3323	0·1723	0·1600	0·7020	15·75	48·01
9	0·4135	0·2114	0·2021	0·8247	19·95	48·87
10	0·4590	0·2310	0·2280	0·8882	22·5	49·65
11	0·4670	0·2340	0·2330	0·8950	23·0	49·89
12	0·4547	0·2267	0·2280	0·8653	22·5	50·12
13	0·4188	0·2051	0·2137	0·8196	21·1	51·03
14	0·4246	0·2109	0·2137	0·8094	21·0	50·10
15	0·4624	0·2335	0·2289	0·8908	22·6	49·51
16	0·4252	0·2165	0·2087	0·8201	20·6	49·08
17	0·4630	0·2300	0·2330	0·9010	23·0	50·32
18	0·4774	0·2399	0·2375	0·9488	23·45	49·76
19	0·4452	0·2284	0·2168	0·8542	21·4	48·69
20	0·4234	0·2132	0·2102	0·8180	20·75	49·64
21	0·4996	0·2454	0·2452	0·9478	24·2	49·97
22	0·5086	0·2513	0·2573	1·0280	25·4	50·59
23	0·4469	0·2180	0·2289	0·8270	22·6	51·23
24	0·4313	0·2064	0·2249	0·8567	22·2	52·14
25	0·4356	0·2051	0·2305	0·8180	22·75	52·90
26	0·4329	0·2009	0·2320	0·8656	22·9	53·59
27	0·4034	0·1999	0·2035	0·7908	20·09	50·45
28	0·3850	0·1915	0·1935	0·7932	19·1	50·25
29	0·4088	0·2061	0·2027	0·8424	20·1	49·58
Summe	10·4263	6·2353	6·1910	24·3455		

Der durchschnittliche Prozentgehalt betrug vor der Elektrolyse 49·55% Hg
laut Tabelle 18.

Der errechnete Prozentgehalt beträgt nach der Elektrolyse 49·98% Hg.

Tabelle 18.

Analyse eines nichtelektrolysierten Metallfadens gleicher Zusammensetzung wie in Versuch der Tabelle 17.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Sn <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Rhodan-Lg. <i>cm</i> ³	Hg %
1	0·4610	0·2321	0·2289	0·9004	22·6	49·66
2	0·2515	0·1279	0·1236	0·4837	12·2	49·14
3	0·5771	0·2894	0·2877	—	28·4	49·85

i. M. 49·55

Tabelle 19.

Kathode.

Nr.		Hg	Differenz	Sn	Differenz
1	vor	0·2142	—	0·2158	—
	nach	0·2027	0·0115	0·2061	0·0097
2	vor	0·2017	—	0·2032	—
	nach	0·1935	0·0082	0·1915	0·0117
3	vor	0·2011	+	0·2025	—
	nach	0·2035	0·0024	0·1999	0·0026
4	vor	0·2201	+	0·2217	—
	nach	0·2320	0·0129	0·2009	0·0208
5	vor	0·2080	+	0·2095	—
	nach	0·2305	0·0225	0·2051	0·0044
6	vor	0·2179	+	0·2194	—
	nach	0·2249	0·0070	0·2064	0·0130
7	vor	0·2103	+	0·2118	+
	nach	0·2289	0·0186	0·2180	0·0062
8	vor	0·2614	—	0·2633	—
	nach	0·2573	0·0041	0·2513	0·0120
9	vor	0·2410	+	0·2427	+
	nach	0·2452	0·0042	0·2454	0·0027
10	vor	0·2080	+	0·2095	+
	nach	0·2102	0·0022	0·2132	0·0037
11	vor	0·2172	—	0·2188	+
	nach	0·2168	0·0004	0·2284	0·0096
12	vor	0·2413	—	0·2430	—
	nach	0·2375	0·0038	0·2399	0·0031
13	vor	0·2291	+	0·2308	—
	nach	0·2330	0·0039	0·2300	0·0008

Nr.		Hg	Differenz	Sn	Differenz
14	vor	0·2086	+	0·2100	+
	nach	0·2087	0·0001	0·2165	0·0065
15	vor	0·2265	+	0·2281	+
	nach	0·2289	0·0024	0·2335	0·0054
16	vor	0·2058	+	0·2073	+
	nach	0·2137	0·0079	0·2109	0·0036
17	vor	0·2084	—	0·2099	—
	nach	0·2137	0·0053	0·2051	0·0038
18	vor	0·2201	+	0·2216	+
	nach	0·2280	0·0079	0·2267	0·0051
19	vor	0·2276	+	0·2292	+
	nach	0·2330	0·0054	0·2340	0·0048
20	vor	0·2259	+	0·2275	+
	nach	0·2280	0·0021	0·2310	0·0035
21	vor	0·2097	—	0·2112	+
	nach	0·2021	0·0076	0·2114	0·0002
22	vor	0·1785	—	0·1798	—
	nach	0·1600	0·0185	0·1723	0·0075
23	vor	0·1840	—	0·1854	+
	nach	0·1839	0·0001	0·1891	0·0037
24	vor	0·1954	+	0·1968	+
	nach	0·1965	0·0011	0·2132	0·0164
25	vor	0·2072	+	0·2087	+
	nach	0·2087	0·0015	0·2149	0·0062
26	vor	0·2037	+	0·2052	+
	nach	0·2082	0·0045	0·2156	0·0104
27	vor	0·2085	—	0·2100	+
	nach	0·1985	0·0100	0·2119	0·0019
28	vor	0·1991	—	0·2005	+
	nach	0·1985	0·0006	0·2231	0·0226
29	vor	0·2106	—	0·2121	—
	nach	0·1646	0·0460	0·1900	0·0221

Tabelle 20.

Röhre II.

$L = 19·6 \text{ cm}$
 $I = 3 \text{ Amp.}$
 $D_k = 1·22 \text{ Amp.}$
 $E = 18·68\% \text{ Hg}$

$t = \text{Zimmertemperatur} + \text{Joulsche}$
 Wärme
 $q = 2·45 \text{ mm}^2$
 $Z = 16 \text{ Stunden}$

(Zu Tabelle 20.)

Nr.	Legierung <i>g</i>	Sn <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Rhodan-Lg. <i>cm</i> ³	% Hg
1	0·4011	0·2527	0·1484	0·8145	7·4	37·01
2	0·3338	0·2054	0·1284	0·6370	6·4	38·46
3	0·4309	0·2333	0·1976	0·8084	9·85	45·85
4	0·4476	0·2534	0·1942	0·7956	9·68	43·38
5	0·4042	0·1952	0·2000	0·7504	10·42	51·71
6	0·4351	0·2114	0·2237	0·7638	11·15	51·4
7	0·4499	0·2112	0·2387	0·8155	11·9	53·06
8	0·4464	0·2167	0·2297	0·7765	11·45	51·45
9	0·4088	0·1811	0·2277	0·7028	11·35	55·69
10	0·4402	0·2035	0·2367	0·7880	11·8	53·77
Summe: 4·1980		2·1639	2·0341	7·6525		

Der durchschnittliche Prozentgehalt betrug vor der Elektrolyse 46·82 laut Tabelle 21.

Der durchschnittliche (errechnete) Prozentgehalt beträgt nach der Elektrolyse 48·45.

Tabelle 21.

Analysen vom Anfangs- und Endstück eines nichtelektrolysierten Fadens gleicher Herkunft wie beim Versuch der Tabelle 20.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Sn <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Rhodan-Lg. <i>cm</i> ³	Hg %
1	0·4530	0·2404	0·2126	0·8225	10·6	46·94
2	0·2986	0·1592	0·1394	0·7012	6·95	46·69

i. M. 46·82

Tabelle 22.

Kathode.

Nr.		Hg	Differenz	Sn	Differenz
1	vor	0·2165	—	0·2303	+
	nach	0·1484	0·0681	0·2527	0·0224
2	vor	0·1693	—	0·1801	+
	nach	0·1284	0·0409	0·2054	0·0253
3	vor	0·2149	—	0·2286	+
	nach	0·1976	0·0173	0·2333	0·0047

Nr.		Hg	Differenz	Sn	Differenz
4	vor	0·2115	—	0·2250	+
	nach	0·1942	0·0173	0·2534	0·0284
5	vor	0·1995	+	0·2122	—
	nach	0·2090	0·0095	0·1952	0·0170
6	vor	0·2030	+	0·2160	—
	nach	0·2237	0·0207	0·2114	0·0046
7	vor	0·2167	+	0·2306	—
	nach	0·2387	0·0220	0·2112	0·0194
8	vor	0·2064	+	0·2196	—
	nach	0·2297	0·0233	0·2167	0·0029
9	vor	0·1868	+	0·1989	—
	nach	0·2277	0·0409	0·1811	0·0176
10	vor	0·2095	+	0·2228	—
	nach	0·2367	0·0272	0·2035	0·0193

3. Ermittlung der Massenverschiebung der beiden Legierungsteilnehmer auf Grund der experimentellen Versuche von R. KREMANN und seinen Mitarbeitern.

Wir haben nun in der gleichen Weise, wie auf Seite 121 dieser Arbeit angegeben und wir es in den Tabellen 5, 6, 7, 10, 15, 16, 19 und 22 bezüglich unserer eigenen Experimentalversuche durchgeführt hatten, fast das ganze Zahlenmaterial der früheren Arbeiten durchgerechnet, soweit es die Zahlenangaben gestatteten. Die Rechnung war nicht möglich in jenen Fällen, wo die Angaben der Länge der Einzelstücke fehlten, da ein anderes Maß für die Stücklänge (wie in unserem Falle das Gewicht der leeren Rohrstücke) nicht vorhanden war. So kam z. B. für die Auswertung des von R. KREMANN, ORTNER und MARKL¹¹ untersuchten Systems

Antimon-Zink

bließ Tabelle 4 der genannten Arbeit in Frage.

Die in der Veröffentlichung fehlenden Angaben über die Längen der Einzelstücke konnten der Dissertation entnommen werden.

¹¹ R. KREMANN, ORTNER und MARKL, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 401, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 401.

Tabelle 23.

 $L = 330 \text{ mm}$ $q = 0.7 \text{ mm}^2$ $t = 450\text{--}500^\circ$ $Z = 17.75 \text{ Stunden}$ $I = 4.1 \text{ Amp.}$ $D_k = 5.85 \text{ Amp.}$

Von der Kathode an gerechnet.

Nr.		Sb	Differenz	Zn	Differenz
1	vor	0.0420	—	0.1521	+
	nach	0.0262	0.0158	0.1538	0.0017
2	vor	0.0394	—	0.1425	—
	nach	0.0265	0.0129	0.1355	0.0070
3	vor	0.0289	—	0.1045	—
	nach	0.0237	0.0052	0.1023	0.0022
4	vor	0.0367	—	0.1330	—
	nach	0.0218	0.0149	0.0997	0.0333
5	vor	0.0215	—	0.0760	+
	nach	0.0186	0.0024	0.0784	0.0024
6	vor	0.0144	+	0.0533	+
	nach	0.0150	0.0006	0.0605	0.0082
7	vor	0.0184	+	0.0665	+
	nach	0.0215	0.0031	0.0845	0.0180
8	vor	0.0210	+	0.0760	+
	nach	0.0225	0.0015	0.0855	0.0095
9	vor	0.0262	—	0.0950	+
	nach	0.0249	0.0013	0.0938	0.0012
10	vor	0.0157	—	0.0570	+
	nach	0.0211	0.0054	0.0749	0.0179
11	vor	0.0210	—	0.0760	—
	nach	0.0175	0.0035	0.0625	0.0135
12	vor	0.0236	+	0.0855	+
	nach	0.0247	0.0011	0.0903	0.0048
13	vor	0.0364	+	0.1330	+
	nach	0.0452	0.0088	0.1793	0.0463
14	vor	0.0315	—	0.1140	—
	nach	0.0269	0.0046	0.1031	0.0109
15	vor	0.0144	+	0.0523	+
	nach	0.0150	0.0006	0.0695	0.0082
16	vor	0.0184	+	0.0665	+
	nach	0.0215	0.0031	0.0845	0.0180
17	vor	0.0262	—	0.0950	—
	nach	0.0226	0.0036	0.0864	0.0086

Nr.		Sb	Differenz	Zn	Differenz
18	vor	0·0315	—	0·1141	—
	nach	0·0272	0·0043	0·1008	0·0133
19	vor	0·0224	+	0·0808	+
	nach	0·0229	0·0005	0·0846	0·0038
20	vor	0·0197	—	0·0713	—
	nach	0·0179	0·0018	0·0751	0·0062
21	vor	0·0262	—	0·0950	—
	nach	0·0254	0·0008	0·0916	0·0034
22	vor	0·0131	+	0·0475	+
	nach	0·0157	0·0026	0·0528	0·0053
23	vor	0·0328	+	0·1188	—
	nach	0·0357	0·0029	0·1125	0·0063
24	vor	0·0472	+	0·1710	—
	nach	0·0506	0·0034	0·1384	0·0326
25	vor	0·0263	+	0·0950	+
	nach	0·0481	0·0218	0·1319	0·0369
26	vor	0·0472	+	0·1710	—
	nach	0·0506	0·0034	0·1384	0·0326
27	vor	0·0184	+	0·0665	—
	nach	0·0280	0·0096	0·0595	0·0070
28	vor	0·0144	+	0·0523	+
	nach	0·0188	0·0044	0·0639	0·0116
29	vor	0·0131	+	0·0475	+
	nach	0·0201	0·0070	0·0659	0·0184
30	vor	0·0210	—	0·0760	—
	nach	0·0176	0·0034	0·0629	0·0131
31	vor	0·0394	—	0·1426	—
	nach	0·0333	0·0061	0·1182	0·0244
32	vor	0·0236	+	0·0855	+
	nach	0·0247	0·0011	0·0903	0·0048

In großen Zügen wechseln hier in gleichartig unregelmäßiger Verteilung gleichzeitige Zu- und Abnahmen beider Metalle und Zu- bzw. Abnahmen des einen bzw. anderen Metalls ab, ähnlich wie z. B. die Tabelle 19 bei Elektrolyse eines Zinnamalgams es zeigt.

Dagegen ergibt sich aus den Berechnungen der Elektrolysenversuche mit

Silber-Zinnlegierungen

auf Grund der auswertbaren Versuche in den Tabellen 1 und 3, sowie mit

Silber-Antimonlegierungen

auf Grund der auswertbaren Versuche der Tabellen 9 und 10 der Arbeit von R. KREMANN und O. BAYER¹² nach den Tabellen 24 und 25 bzw. 26 und 27 dieser Arbeit mehr oder minder ausnahmslos eine scheinbare Anreicherung *beider* Metalle an der Anode und eine Abnahme beider Metalle an der Kathode, ähnlich wie wir es bei der Elektrolyse von Natriumamalgamen in einzelnen in dieser Arbeit mitgeteilten Fällen beobachtet hatten.

Es schien daher von besonderem Interesse, auch die älteren Versuche mit *konzentrierten*

Natriumamalgamen

näher zu studieren.

Während sich infolge von Mangel an Angabe der Rohrstücklängen die älteren Versuche von R. KREMANN, RICH. MÜLLER und F. KIENZL¹³ nicht auswerten ließen, war dies möglich bei den Angaben von R. KREMANN, H. KRIEGHAMMER und P. GRUBER v. REHENBURG¹⁴, u. zw. bezüglich der in den Tabellen 8, 9, 10 und 14 der in dortiger Arbeit wiedergegebenen Versuche, bei denen laut der dortigen Fig. 8, 9, 10 und 14 eine ziemlich stetige Anreicherung von Natrium an der Kathode eintritt.

Tabelle 24 (Ag-Sn).

(Tabelle 1 der Arbeit von R. Kremann und K. Bayer.)

$$L = 186 \text{ mm}$$

$$I = 4 \cdot 15 \text{ Amp.}$$

$$D_k = 2 \cdot 76 \text{ Amp./mm}^2$$

$$Z = 6 \text{ Stunden}$$

$$E = 2 \cdot 09 \%$$

¹² Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 649, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 649.

¹³ R. KREMANN, RICH. MÜLLER und H. KIENZL, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 157.

¹⁴ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 515, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 515.

Tabelle 26 (Ag-Sb).

(Tabelle 9 der Arbeit von R. Kremann und K. Bayer.)

$L = 187 \text{ mm}$ $Z = 6 \text{ Stunden}$
 $I = 8.5 \text{ Amp.}$ $E = 1.27 \%$
 $D_k = 5.66 \text{ Amp.}$

Nr.		Anode.			
		Ag	Differenz	Sb	Differenz
1	vor	0.1219	+	0.1892	+
	nach	0.1710	0.0491	0.2749	0.0857
2	vor	0.2032	+	0.3153	+
	nach	0.2596	0.0564	0.4118	0.0965
3	vor	0.2845	—	0.4415	—
	nach	0.2763	0.0082	0.4312	0.0103
4	vor	0.3007	—	0.4667	—
	nach	0.2744	0.0263	0.4250	0.0417
5	vor	0.2845	—	0.4415	—
	nach	0.2564	0.0281	0.3841	0.0574
6	vor	0.2032	—	0.3153	—
	nach	0.1813	0.0219	0.2763	0.0390
7	vor	0.1219	—	0.1892	—
	nach	0.1010	0.0209	0.1554	0.0338

Tabelle 27 (Ag-Sb).

(Tabelle 10 der Arbeit von R. Kremann und K. Bayer.)

$L = 150 \text{ mm}$ $Z = 6 \text{ Stunden}$
 $I = 12.5 \text{ Amp.}$ $E = 2.47 \%$
 $D_k = 8.33 \text{ Amp.}$

Nr.		Anode.			
		Ag	Differenz	Sb	Differenz
1	vor	0.1488	+	0.2347	+
	nach	0.1598	0.0110	0.2744	0.0397
2	vor	0.2480	+	0.3912	+
	nach	0.4381	0.1901	0.7039	0.3127
3	vor	0.3471	+	0.5477	+
	nach	0.4750	0.1279	0.7154	0.1677
4	vor	0.3471	—	0.5477	—
	nach	0.2090	0.1381	0.3325	0.2152
5	vor	0.2480	—	0.3912	—
	nach	0.1320	0.1160	0.2067	0.1845
6	vor	0.1488	—	0.2347	—
	nach	0.0738	0.0750	0.1142	0.1205

Tabelle 28 (Na-Hg).

(Tabelle 8 der Arbeit von R. Kremann, H. Krieghammer und P. Gruber-Rehenburg.)

		Na = 13·7%	Kathode.		
		$L = 235\cdot9$ mm	$Z = 6$ Stunden		
		$D_k = 6$ Amp.	$t = 200^\circ$		
			$E = 6\%$		
Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0·047	+	0·278	—
	nach	0·053	0·006	0·224	0·054
2	vor	0·063	—	0·368	—
	nach	0·058	0·005	0·271	0·097
3	vor	0·088	+	0·517	+
	nach	0·091	0·093	0·539	0·022
4	vor	0·092	—	0·541	+
	nach	0·090	0·002	0·594	0·053
5	vor	0·065	—	0·382	+
	nach	0·063	0·002	0·424	0·042
6	vor	0·054	0·000	0·319	+
	nach	0·054		0·353	0·034

Tabelle 29 (Na-Hg).

(Tabelle 9 der Arbeit von R. Kremann, H. Krieghammer und P. Gruber-Rehenburg.)

		Na = 17·8%	Anode.		
		$L = 2\cdot268$ mm	$Z = 6$ Stunden		
		$D_k = 6$ Amp.	$t = 200^\circ$		
			$E = \text{ca. } 7\%$		
Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0·0141	—	0·0664	+
	nach	0·0136	0·0005	0·0774	0·0110
2	vor	0·0161	—	0·0761	+
	nach	0·0155	0·0006	0·0915	0·0154
3	vor	0·0205	—	0·0966	+
	nach	0·0195	0·0010	0·1040	0·0074
4	vor	0·0237	+	0·1120	+
	nach	0·0260	0·0023	0·1100	0·0020
5	vor	0·0230	0·0000	0·1086	—
	nach	0·0230		0·0950	0·0136
6	vor	0·0159	+	0·0751	—
	nach	0·0201	0·0042	0·0724	0·0027
7	vor	0·0142	—	0·0672	—
	nach	0·0098	0·0054	0·0517	0·0155

Tabelle 30 (Na-Hg).

(Tabelle 10 der Arbeit von R. Kremann, H. Krieghammer und P. Gruber-Rehenburg.)

$$Na = 22.5\%$$

$$L = 161 \text{ mm}$$

$$D_k = 6.6 \text{ Amp.}$$

$$Z = 6 \text{ Stunden}$$

$$t = 100^\circ$$

$$E = \text{ca. } 4.5\%$$

Kathode.

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0.0378	—	0.1430	—
	nach	0.0300	0.0078	0.0063	0.0467
2	vor	0.0343	+	0.1295	+
	nach	0.0378	0.0035	0.1306	0.0011
3	vor	0.0752	+	0.2841	+
	nach	0.0772	0.0020	0.2863	0.0022
4	vor	0.0804	+	0.3038	+
	nach	0.0845	0.0041	0.3245	0.0207
5	vor	0.0608	—	0.2296	+
	nach	0.0599	0.0009	0.2340	0.0044
6	vor	0.0544	+	0.2055	+
	nach	0.0577	0.0033	0.2245	0.0190
7	vor	0.0378	—	0.1430	—
	nach	0.0337	0.0041	0.1423	0.0007

Tabelle 31 (Na-Hg).

(Tabelle 14 der Arbeit von R. Kremann, H. Krieghammer und P. Gruber-Rehenburg.)

$$Na = 30.4\%$$

$$L = 265.5 \text{ mm}$$

$$D_k = 6 \text{ Amp.}$$

$$Z = 10 \text{ Stunden}$$

$$t = \text{ca. } 200^\circ$$

$$E = \text{ca. } 12\%$$

Anode.

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
1	vor	0.0213	—	0.0499	+
	nach	0.0203	0.0010	0.0622	0.0123
2	vor	0.0315	+	0.0737	+
	nach	0.0322	0.0007	0.0973	0.0236
3	vor	0.0424	+	0.0993	+
	nach	0.0442	0.0018	0.1200	0.0207
4	vor	0.0431	+	0.1010	+
	nach	0.0455	0.0024	0.1110	0.0100
5	vor	0.0458	+	0.1055	—
	nach	0.0473	0.0015	0.0997	0.0078

Nr.		Na	Differenz	Hg	Differenz
6	vor	0·0425	+	0·0998	—
	nach	0·0431	0·0006	0·0824	0·0174
7	vor	0·0333	—	0·0782	—
	nach	0·0327	0·0006	0·0593	0·0189
8	vor	0·0212	—	0·0497	—
	nach	0·0158	0·0054	0·0272	0·0225

Aus den in den Tab. 28—31 wiedergegebenen Berechnungen sieht man, daß in den ersten beiden Fällen, abgesehen von einzelnen Fehlern, eine Zunahme der Quecksilbermasse in den Anodenteilchen und eine, wenn auch relativ geringe Zunahme von Natrium an der Kathodenseite statthabte.

In den beiden anderen Fällen wechseln, wie bei *unseren* Versuchen Zu- oder Abnahmen *beider* Metalle mit Zu- oder Abnahme des einen Metalls regellos ab; es herrschen hier also grundsätzlich die gleichen Ergebnisse vor, wie bei unseren eigenen Versuchen. Eine mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Anreicherung *beider* Metalle in den Anodenstückchen und eine Abnahme *beider* in den Kathodenstückchen finden wir in einzelnen Versuchen auch bei dem von R. KREMANN und K. BAYER¹⁵ studierten System

Silber-Wismut,

den von R. KREMANN und J. DELLACHER¹⁶ untersuchten Systemen

Silber-Aluminium und Zinn-Aluminium,

sowie dem von R. KREMANN und O. BAUKOVAC¹⁷ untersuchten

System Zinn-Zink,

wie die Tabellen 32—38 es zeigen.

¹⁵ R. KREMANN und K. BAYER, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 653, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 653.

¹⁶ R. KREMANN und J. DELLACHER, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 547, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 547.

¹⁷ R. KREMANN und O. BAUKOVAC, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 380, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 380.

Tabelle 32 (Ag-Bi).

(Tabelle 4 der Arbeit von R. Kremann und K. Bayer.)

$L = 190 \text{ mm}$

$I = 4 \text{ Amp.}$

$D_k = 2.66 \text{ Amp.}$

$Z = 6 \text{ Stunden}$

$E = 1.89 \%$

Nr.	Anode.				
		Ag	Differenz	Bi	Differenz
1	vor	0.1011	+	0.2456	+
	nach	0.2325	0.1314	0.5935	0.3479
2	vor	0.2023	—	0.4912	+
	nach	0.1177	0.0816	0.2935	0.1974
3	vor	0.2023	—	0.4912	—
	nach	0.1505	0.0518	0.3702	0.1210
4	vor	0.2697	+	0.6549	+
	nach	0.2787	0.0090	0.6650	0.0101
5	vor	0.2023	—	0.4912	—
	nach	0.1885	0.0138	0.4530	0.0382
6	vor	0.2023	+	0.4912	+
	nach	0.2224	0.0101	0.5002	0.0090
7	vor	0.1011	—	0.2456	—
	nach	0.1010	0.0001	0.2353	0.0103

Zeigt undeutliche Anreicherung an der Anode.

Tabelle 33 (Ag-Bi).

(Tabelle 5 der Arbeit von R. Kremann und K. Bayer.)

$L = 180 \text{ mm}$

$D_k = 4.53 \text{ Amp.}$

$I = 6.8 \text{ Amp.}$

$Z = 6 \text{ Stunden}$

$E = 1.18 \%$

Nr.	Anode.				
		Ag	Differenz	Bi	Differenz
1	vor	0.0697	+	0.1845	+
	nach	0.0797	0.0100	0.2176	0.0331
2	vor	0.0929	+	0.2460	+
	nach	0.1143	0.0214	0.3060	0.0600
3	vor	0.1627	—	0.4306	—
	nach	0.1502	0.0125	0.4041	0.0265
4	vor	0.2091	+	0.5536	+
	nach	0.2166	0.0075	0.5718	0.0182
5	vor	0.1255	+	0.3322	+
	nach	0.1359	0.0104	0.3521	0.0199
6	vor	0.0978	—	0.2583	—
	nach	0.0749	0.0229	0.1958	0.0625
7	vor	0.0790	—	0.2091	—
	nach	0.0649	0.0141	0.1669	0.0422

Tabelle 34 (Ag-Bi).

(Tabelle 7 der Arbeit von R. Kremann und K. Bayer.)

 $L = 135 \text{ mm}$
 $I = 13 \text{ Amp.}$
 $D_k = 8.66 \text{ Amp.}$
 $Z = 6 \text{ Stunden}$
 $E = 2.69\%$

		Anode.			
Nr.		Ag	Differenz	Bi	Differenz
1	vor	0.0803	—	0.1962	—
	nach	0.0729	0.0074	0.1889	0.0073
2	vor	0.1070	+	0.2616	+
	nach	0.1205	0.0135	0.3007	0.0391
3	vor	0.1338	—	0.3270	—
	nach	0.1275	0.0063	0.3153	0.0117
4	vor	0.1873	—	0.4579	—
	nach	0.1710	0.0163	0.4205	0.0374
5	vor	0.1338	+	0.3270	+
	nach	0.1554	0.0216	0.3695	0.0425
6	vor	0.0803	—	0.1962	—
	nach	0.0752	0.0051	0.1711	0.0251

Tabelle 35 (Ag-Al).

(Tabelle 1 der Arbeit von R. Kremann und J. Dellacher.)

 $L = 190 \text{ mm}$
 $D_k = 2.71 \text{ Amp.}$
 $t = 900^\circ$
 $E = 6.9\%$

		Kathode.			
Nr.		Ag	Differenz	Al	Differenz
1	vor	0.0363	—	0.0492	—
	nach	0.0285	0.0078	0.0443	0.0049
2	vor	0.0604	—	0.0819	+
	nach	0.0555	0.0049	0.0847	0.0028
3	vor	0.0846	—	0.1147	+
	nach	0.0812	0.0034	0.1153	0.0006
4	vor	0.0967	+	0.1310	+
	nach	0.0986	0.0019	0.1334	0.0024
5	vor	0.0846	—	0.1147	—
	nach	0.0804	0.0042	0.1072	0.0075
6	vor	0.0604	+	0.0819	+
	nach	0.0727	0.0123	0.0881	0.0062
7	vor	0.0363	+	0.0492	+
	nach	0.0425	0.0062	0.0497	0.0005

Tabelle 36 (Sn-Al).

(Tabelle 2 der Arbeit von R. Kremann und J. Dellacher.)

		Anode.			
		Sn	Differenz	Al	Differenz
		$L = 189 \text{ mm}$		$Z = 4 \text{ Stunden}$	
		$I = 8 \text{ Amp.}$		$t = 800^\circ$	
		$D_k = 4.3 \text{ Amp.}$		$E = 5.4 \%$	
Nr.		Sn	Differenz	Al	Differenz
1	vor	0.1217	+	0.0172	—
	nach	0.1465	0.0248	0.0168	0.0004
2	vor	0.2029	+	0.0287	—
	nach	0.2539	0.0510	0.0273	0.0014
3	vor	0.2353	+	0.0333	+
	nach	0.3058	0.0705	0.0398	0.0065
4	vor	0.3814	—	0.0539	—
	nach	0.3734	0.0080	0.0525	0.0014
5	vor	0.3083	—	0.0436	+
	nach	0.2730	0.0353	0.0456	0.0020
6	vor	0.2029	—	0.0287	—
	nach	0.1263	0.0766	0.0246	0.0041
7	vor	0.0811	—	0.0115	—
	nach	0.0547	0.0264	0.0102	0.0013

Tabelle 37 (Sn-Al).

(Tabelle 9 der Arbeit von R. Kremann und J. Dellacher.)

		Anode.			
		Sn	Differenz	Al	Differenz
		$L = 195 \text{ mm}$		$Z = 4 \text{ Stunden}$	
		$D_k = 8.3 \text{ Amp.}$		$t = 800^\circ$	
		$\text{Sn} = 26.6 \text{ Atom\%}$		$E = 6 \%$	
Nr.		Sn	Differenz	Al	Differenz
1	vor	0.0718	+	0.0388	+
	nach	0.0954	0.0236	0.0441	0.0053
2	vor	0.1197	+	0.0646	+
	nach	0.1533	0.0336	0.0727	0.0081
3	vor	0.1436	+	0.0776	—
	nach	0.1490	0.0054	0.0734	0.0042
4	vor	0.2010	—	0.1086	—
	nach	0.1893	0.0117	0.1057	0.0029
5	vor	0.1675	—	0.0905	—
	nach	0.1147	0.0528	0.0671	0.0234
6	vor	0.1580	+	0.0853	+
	nach	0.1582	0.0002	0.0970	0.0117
7	vor	0.0718	+	0.0388	+
	nach	0.0735	0.0017	0.0742	0.0064

Tabelle 38 (Sn-Zn).

(Tabelle 7 der Arbeit von R. Kremann und O. Baukovac.)

Sn = 12 Atom% t = 400°
 I = 16 Amp. Z = 4 Stunden
 D_k = 8·7 Amp. E = 3·4%

		Anode.			
Nr.		Sn	Differenz	Zn	Differenz
1	vor	0·0351	+	0·1382	+
	nach	0·0416	0·0065	0·1474	0·0092
2	vor	0·0538	+	0·2119	+
	nach	0·0604	0·0066	0·2405	0·0286
3	vor	0·0772	+	0·3041	+
	nach	0·0874	0·0102	0·3231	0·0190
4	vor	0·0913	—	0·3593	—
	nach	0·0877	0·0036	0·3417	0·0176
5	vor	0·0725	+	0·2857	+
	nach	0·0904	0·0179	0·3770	0·0913
6	vor	0·0351	—	0·1382	—
	nach	0·0175	0·0176	0·0699	0·0683
7	vor	0·0357	—	0·1382	—
	nach	0·0151	0·0200	0·0760	0·0622

Auch die den Tabellen 3 und 5 entsprechenden Versuche mit Stromdichten von 8·3 Amp. ergaben eine Anreicherung beider Metalle an der Anode.

Doch beobachtet man bei anderen, u. zw. der Mehrzahl der Elektrolysenversuche mit den letztgenannten vier Systemen, daß korrespondierend mit der Konzentrationverschiebung, sich die Massen des einen Metalls an der Anode, des anderen Metalls an der Kathode anreichern. Das war der Fall beim System Silber-Wismut beim Versuch der Tabelle 6 der zitierten Arbeit bei einer Stromdichte von 8·66 Amp., wo auch in den einzelnen Teilstückchen eine Anreicherung von Bi an der Anode und von Ag an der Kathode erfolgt, im System Silber-Aluminium, bei den Versuchen der Tabellen 2—4 (mit Stromdichten von 7·07 bzw. 9 Amp.), wo Anreicherung von Ag in den Anoden- und von Al in den Kathodenstückchen erfolgt, im System Zinn-Aluminium bei den Versuchen der Tabellen 1, 3 und 4 mit den Stromdichten 2·2, 8·3, 12·3 Amp., wo eine Anreicherung von Zinn in den Anoden- und von Aluminium in den Kathodenstückchen erfolgt, und schließlich im System Zinn-Zink bei dem Versuch der

Tabelle 1 mit einer Stromdichte von 2·2 Amp., wo eine Anreicherung von Zinn in den Anoden- und Zink in den Kathodenstücken erfolgt.

Ganz besonders verschiedenartig sind die Ergebnisse mit dem von R. KREMANN und O. BAUKOVAC¹⁸ untersuchten System: Zinn-Kadmium.

Wie die Berechnungen der Tabellen 39 und 40 zeigen, beobachteten wir bei einem Versuch, Tabelle 39, Tabelle 3 der zitierten Arbeit, eine Anreicherung der Massen beider Metalle an die Anode, eine Verminderung beider Metalle an der Kathode, in einem zweiten Versuch mit niedriger Stromdichte (Tabelle 40 und Tabelle 1 der zitierten Arbeit) eine starke Verarmung an beiden Metallen im Mittelstück, eine Anreicherung beider Metalle an beiden Elektroden.

Tabelle 39 (Sn-Cd).

(Tabelle 3 der Arbeit von R. Kremann und O. Baukovac.)

		$L = 195 \text{ mm}$				$t = 300^\circ$
		$D_k = 7 \text{ Amp.}$				$Z = 4 \text{ Stunden}$
		$E = 4 \cdot 49 \%$				
		Kathode.				
Nr.		Sn	Differenz	Cd	Differenz	
1	vor	0·0604	—	0·0603	—	
	nach	0·0485	0·0119	0·0538	0·0065	
2	vor	0·1007	—	0·1005	+	
	nach	0·0952	0·0055	0·1030	0·0025	
3	vor	0·1410	—	0·1407	—	
	nach	0·1252	0·0157	0·1312	0·0095	
4	vor	0·1813	—	0·1809	—	
	nach	0·1427	0·0386	0·1450	0·0359	
5	vor	0·1410	—	0·1407	—	
	nach	0·1410	0·0000	0·1341	0·0066	
6	vor	0·1007	+	0·1005	+	
	nach	0·1291	0·0284	0·1207	0·0202	
7	vor	0·0604	+	0·0603	+	
	nach	0·1040	0·0436	0·0963	0·0360	

¹⁸ R. KREMANN und O. BAUKOVAC, *Monatsh. Chem.* 46, 1925, S. 542, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 134, 1925, S. 542.

Tabelle 40 (Sn-Cd).

(Tabelle 1 der Arbeit von R. Kremann und O. Baukovac.)

 $L = 190 \text{ mm}$
 $D_k = 2.5 \text{ Amp.}$
 $t = 300^{\circ}$
 $Z = 4 \text{ Stunden}$
 $E = 2.42\%$

		Kathode.			
Nr.		Sn	Differenz	Cd	Differenz
1	vor	0.0673	+	0.0663	+
	nach	0.0790	0.0117	0.0822	0.0159
2	vor	0.1122	+	0.1105	+
	nach	0.1151	0.0029	0.1177	0.0072
3	vor	0.1571	—	0.1547	—
	nach	0.1309	0.0262	0.1331	0.0216
4	vor	0.1796	—	0.1768	—
	nach	0.1608	0.0188	0.1568	0.0200
5	vor	0.1571	—	0.1547	—
	nach	0.1486	0.0085	0.1425	0.0122
6	vor	0.1122	+	0.1105	+
	nach	0.1248	0.0126	0.1187	0.0082
7	vor	0.0673	+	0.0663	+
	nach	0.0937	0.0264	0.0886	0.0223

Bei dem Versuch der Tabelle 4 ($D = 9.9 \text{ Amp.}$) errechnet sich eine wenig deutliche Anreicherung von Sn an der Anode und Cd an der Kathode, wogegen im Versuch der Tabelle 6 eine scheinbare Wanderung beider Metalle zur Kathode ersichtlich ist, ein Fall, der vereinzelt dasteht, und jedenfalls auf die bei diesem System überhaupt stark in Erscheinung tretenden sekundären Störungen zurückzuführen ist.

Im Falle des von R. KREMANN, H. KIENZL und MARKTL¹⁹ untersuchten Systems

Blei-Natrium

sowie des von R. KREMANN und A. KAPAUN²⁰ untersuchten Systems

Wismut-Quecksilber

zeichnen sich die vorliegenden Versuche, bei denen es sich ja von

¹⁹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 133, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Iib), 133, 1924, S. 133.

²⁰ Z. anorg. Chem. 140, 1924, S. 202.

vornherein um die Ermittlung des Wanderungssinnes und der Größe der Effekte unter verschiedenen Versuchsbedingungen handelte, durch das Fehlen längerer unanalysierter Mittelteile aus. Es ließ sich daher die oben, Seite 121, gegebene Methode nur in der Weise anwenden, daß man sich zwei gleich lange Stücke vom Anoden- und Kathodenende abgeschnitten denkt und nach dem Gehalt beider Stücke an Pb und Na fragt. Für den einzigen Versuch mit Blei-Natrium-Legierungen, entsprechend Tabelle 4 der zitierten Arbeit, die die Angaben der Rohrstücklängen aufweist, wurde für je zwei 50 mm lange Stücke folgendes Ergebnis erhalten:

An der Anode:	An der Kathode:
Pb = 1·0619 g	Pb = 0·9772 g
Na = 0·1125 g	Na = 0·1118 g

Also besteht an der Anode ein Mehrgehalt beider Metalle, u. zw. von Na 0·0008 g und von Pb ein solcher von 0·0847 g.

In dem System Wismut-Quecksilber wurde in der gleichen Weise in einem Falle bei einer Stromdichte von 2·34 Ampere Anreicherung beider Metalle an der Anode und in drei Fällen (bei den Stromdichten: 7·55, 10·93, 4·78 Ampere) Anreicherung von Bi an der Anode und von Hg an der Kathode festgestellt, so daß in diesen drei Fällen zwischen den Konzentrationsverschiebungen und den Mengen der beiden Metalle in den Anoden- und den Kathodenstückchen völlige Korrespondenz besteht. Das gleiche wurde bei der Durchrechnung der Systeme: Blei-Quecksilber, Zinn-Quecksilber, Zinn-Blei, Zinn-Antimon, Wismut-Zinn, Wismut-Kadmium sowie Kalium-Natrium festgestellt. Da es der Zweck der vorliegenden Arbeit war, vornehmlich die *Abweichungen* von diesem normalen zu erwartenden Verhältnis, wie sie von uns in unseren experimentellen Versuchen dieser Arbeit zuerst aufgefunden wurden, aufzuzeigen, haben wir von der Wiedergabe des weiteren Zahlenmaterials an dieser Stelle Abstand genommen.

4. Zusammenfassung und Erklärungsversuche.

Überblickt man das gesamte Versuchsmaterial, so sieht man, daß bei den 19 Legierungspaaren, an denen eine zahlenmäßige Auswertung in dem oben angegebenen Sinne möglich war, drei Fälle unterschieden werden können.

I. Gruppe: Von beiden Metallen reichert sich die Masse des einen an der Anode, die des anderen an der Kathode an, korrespondierend mit dem Verlauf der Konzentrationsänderungen von dem einen gegen das andere Ende des Elektrolysierrohres und der von R. KREMANN ausgeführten heteropolaren Theorie der Elektrolyse der Metallegierungen, nach der eben die Ionen der einen Komponente positiv geladen sind und zur Kathode, die der anderen negativ geladen sind und zur Anode wandern. Zu dieser Gruppe gehört über die Hälfte der untersuchten Legierungspaare, u. zw.:

K-Hg, Pb-Hg, Sn-Hg, Sn-Pb, Sn-Sb, Bi-Sn, Bi-Cd, K-Na.

II. Bei einer zweiten Gruppe von Systemen, der kleineren Hälfte von Legierungspaaren, u. zw. den Systemen:

Na-Hg, Bi-Hg, Sn-Zn, Sn-Al, Ag-Al, Ag-Bi, Sn-Cd,

beobachtet man für jedes Legierungspaar je nach den Versuchsbedingungen entweder das gleiche Verhalten oder aber eine scheinbare Wanderung beider Legierungsteilnehmer zur Anode, falls nicht Zu- oder Abnahmen beider Metalle in den Anodenstückchen mit Zu- oder Abnahmen je eines der beiden Metalle in regelloser Reihe abwechseln, wie es im besonderen bei dem einen auswertbaren Versuch des Systems Zn-Sb der Fall ist. Zwischen den Versuchsbedingungen und der Verschiebungsrichtung beider Komponenten besteht kein stets zutreffender Zusammenhang, wenngleich auch *häufig* die Verschiebung *beider* Metalle zur Anode meist bei höheren Stromdichten eintritt.

III. Einer dritten Gruppe, bei der bei jedem Legierungspaar und allen untersuchten Versuchsbedingungen beide Metalle zur Anode wandern, entsprechen nur wenige Systeme, u. zw. die folgenden: Ag-Sn, Ag-Sb und Pb-Na.

Wie R. KREMANN öfter betont hat, reicht die oben kurz skizzierte heteropolare Theorie der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen nicht aus zur Erklärung der beobachteten Erscheinungsfolge, und es ist möglich, daß die Konzentrationsverschiebungen auch durch Ursachen bewirkt werden können, die sich in der „homöopolaren“ Theorie der Metallelektrolyse zusammenfassen lassen, die meist mit einer Wanderung der Ionen beider Metalle, die je nach ihrer Ionisierungsspannung in verschiedenem Maße gespalten und mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit ausgestattet sind, in der gleichen Richtung rechnet.

SchlieÖlich besteht noch in Anlehnung an die Vorstellungen SKAUPYs folgende M6glichkeit. Zwischen dem positiven Atomkern und den Elektronen besteht auch im Zustande der Abspaltung sicher eine elektrostatische Anziehung, die sich dahin auswirken wird, daÖ der Kern gegen die Anode ein kurzes Stöck mitgezogen wird, so lange, bis das Elektron abreißt und seine Stelle von einem der nachfolgenden Elektronen eingenommen wird, worauf das Spiel neu beginnt.

Der sich von der Kathode zur Anode bewegende Elektronenstrom k6nnte also rein mechanisch positive Atomionen mitschleppen. Es ist nun klar, daÖ auf diesem Wege Metalle mit h6herer Ionisierungsspannung st6rker nach der Anode gezogen werden, weil ihre positiven Atomkerne gleichsam fester an den Elektronen haften. Es k6me also auf diesem Wege zu einer Konzentrationsverschiebung dadurch, daÖ im Gegensatz zu der von R. KREMANN ausgeföhrten hom6polaren Theorie, die mit einer Anreicherung beider Metalle an der Kathode rechnet, sich beide Metalle an der Anode anreichern. Wir sind der Meinung, daÖ sich m6glicherweise die Konzentrationsverschiebungen in den F6llen der dritten Gruppe und jenen der zweiten Gruppe, bei denen wir eine Anreicherung der Massen *beider* Metalle in den Anodenstöckchen beobachten, auf obigem Wege nach SKAUPY erkl6ren lassen.

Hiefür wörd auch der Umstand sprechen, daÖ in der zweiten Gruppe der Legierungspaare h6ufig, wenigstens bei den Versuchen mit *h6herer* Stromdichte, eine Anreicherung der Massen beider Metalle an der Anode eintritt, Bedingungen, bei denen die oben geschilderte Wirkung des Elektronenstromes st6rker in Erscheinung treten kann.



Fig. 10.

W6hrend die heteropolare Theorie der Stromleitung in Metallegierungen mit einer mehr oder weniger unver6nderten Fadendicke des elektrolysierten Fadens rechnet, etwa in Fig. 10 Bild *a*

entsprechend, rechnet die homöopolare Theorie mit einer im idealen Falle stetigen Verjüngerung des Fadens an der Anode, recte eine Verbreiterung an der Kathodenseite, Bild *b* in Fig. 10 entsprechend.

Das umgekehrte Bild *c* in Fig. 10 würde der von uns gegebene Erklärungsversuch bedingen, denn nur so ist ja auch die Anreicherung der Menge beider Metalle an die Anode und Abnahme beider an der Kathode verständlich.

R. KREMANN ist der Meinung, daß das Verhalten der Systeme der Gruppe I das normale ist und alle Abweichungen davon, die teils in Gruppe II, teils in Gruppe III beobachtet wurden, durch sekundäre, gleichsinnig wie der Elektronenstrom in unserem Erklärungsversuch wirkende Ursachen, die größtenteils den Charakter von mehr oder weniger schwer vermeidlichen Versuchsfehlern tragen, bedingt werden.

Zu allergeringstem Teil sind es Analysenfehler, die hier eine Rolle spielen, doch muß natürlich in einzelnen Fällen auch mit ihrer Möglichkeit gerechnet werden. Außer diesen kann zunächst die Tatsache eine Rolle spielen, daß der Faden von seinem Einzug her schon von der Idealgestalt eines Zylinders, der durch die gesamte Rohrlänge den gleichen Durchmesser hat, abweicht, teils bedingt durch die Ungleichmäßigkeit des Durchmessers der Kapillaren an verschiedenen Stellen der Rohre, wie er an den Köpfen der Tabellen dieser Arbeit gekennzeichnet ist, in weitaus größerem Maße aber durch die unvermeidlichen Verschiedenheiten der „Fülldichte“ eines chemisch sonst homogenen Einzuges bei der Anfüllung der Elektrolysierröhren. Man kann sich durch Wägen gleich langer Stücke einer solchen Röhre hievon leicht überzeugen. Die Nullstücke von Röhre II in Tabelle 1 dieser Arbeit, in der die Mengen der Legierung ausgerechnet sind, die jeweils auf 1 g leere Glasröhren kommen, zeigen das starke Schwanken der Füllmassen, ohne daß eine solche Schwankung in der chemischen Zusammensetzung einer solchen Legierung zum Ausdruck zu kommen braucht. Die Füllung weicht also von der Idealgestalt des Zylinders, Bild *a*, Fig. 10, nach der etwa in Bild *d* der Fig. 10 übertrieben gekennzeichneten Weise ab. Bei der Errechnung der Erfüllung und Zusammensetzung der Legierung vor der Elektrolyse in den Teilstücken des elektrolysierten Rohres ist man aber gezwungen, die Annahme von Erfüllung des Elektrolysierröhres vor der Elektrolyse in Gestalt eines idealen

Zylinders zu machen, was natürlich Fehler bedingt, die das wahre Erscheinungsbild verwischen können.

Es sind also mehr oder weniger große Hohlräume zwischen Legierungsfaden und Rohrwänden vorhanden, die mit Luft erfüllt sind. Die schon *vor* der Elektrolyse vorhandene, disharmonische, Fehler bedingende Querschnittsverteilung erleidet durch die Elektrolyse Veränderungen dadurch, daß während der Elektrolyse die in den Metallen gelösten, bei höheren Temperaturen infolge Löslichkeitsverminderung frei werdenden oder durch Reaktion mit den Glaswänden erzeugten Gasteilchen teils neue ruhende Hohlräume bilden oder selbst, im Stromgefälle mehr oder weniger regelmäßig wandernd, Massenverschiebungen der festen Anteile bewirken können. Solche Störungen werden besonders bei hohen Stromdichten und hochschmelzenden Legierungen bzw. solchen, wo die Wahrscheinlichkeit einer Wanderreaktion größer ist, leichter eintreten, und es spricht dafür, daß die oben geschilderten Abweichungen in Gruppe II und III sich *hauptsächlich* auf solche Fälle beziehen. Für eine solche Wirkung gelöster oder eingeschlossener Gasteilchen spricht im übrigen auch ein Versuch von SPRINGER und FRENA, nach dem bei der Elektrolyse von gewöhnlich gereinigtem Quecksilber der Metallfaden bei einer bestimmten Temperatur unter Bildung einer 2—3 mm langen Lücke riß und dieser Zwischenraum sich auch nach dem Erkalten nicht schloß, ein Zeichen, daß es sich nicht um Quecksilberdampf, sondern um andere gelöste Gase (Luft) handelt. Wenn sich nun die Gasteilchen an der Kathode anreichern, wird somit die Metallmasse nach der Anode verschoben. Diese im flüssigen Zustande eintretende Verformung des Fadens während der Elektrolyse im Sinne des Bildes *b*, Fig. 10, die durch Abkühlen oder Abschrecken unter Stromdurchgang verfestigt und stabilisiert werden, bewirken somit eine scheinbare Anreicherung beider Metalle in den Anodenteilchen durch Elektrolyse. Dem entspricht auch das äußere Bild des erkalteten Legierungsfadens nach der Elektrolyse: an der Anode homogen, an der Kathode rissig.

Natürlich ist bei der geringen Definiertheit dieser Einflüsse durch diese ebenso die endliche Stabilisierung einer ganz disharmonischen Massenverteilung des erstarrten Legierungsfadens denkbar, wie er öfter, z. B. beim System Sb-Zn und in manchen Fällen bei Na-Hg-Legierungen, in dieser Arbeit beobachtet wurde.

Querschnittsveränderungen können aber auch dadurch entstehen, daß beim Abschrecken an verschiedenen Stellen verschieden schnelle Kristallisationen und damit verschieden starke Kontraktionen des Metallfadens erfolgen. Im Gefolge damit stehen aber auch Konzentrationsveränderungen der Metallfäden während der Kristallisation, indem sich Kristallisationszentren an verschiedenen Stellen in verschiedenem Maße ausbilden können, Konzentrationsänderungen, die das Bild der stetigen Konzentrationsänderung des Fadens durch Elektrolyse verschleiern.

Gegen die Annahme, daß die Anreicherung beider Metalle an der Anode in einzelnen Fällen *primär* mit der Elektrolyse der Metallegierungen als solcher zusammenhängt, spricht vor allem, daß bezüglich der Stofflichkeit der Metallpaare, bei denen dies beobachtet wurde, und jenen, bei denen normales Verhalten, Anreicherung der Masse des einen Metalls an der Anode, der anderen an der Kathode, vorliegt, kein Zusammenhang besteht. Ebenso wenig besteht ein inniger Zusammenhang bezüglich der Bedingungen, bei denen bei einem und demselben Metallpaare das eine Mal Anreicherung beider Metalle an der Anode, das andere Mal Anreicherung des einen an der Anode, des anderen an der Kathode statthat, wie es bei obiger Gruppe II beobachtet wurde.

Jedenfalls wird es nötig sein, um allgemein Überföhrungszahlen von Metallen bei der Elektrolyse ihrer Legierungen zu ermitteln, ganz exakte Versuchsbedingungen aufzufinden bzw. sich auf solche Bereiche zu beschränken, wo solche anwendbar sind.

Hierüber wird von R. KREMANN mit A. VOGRIN und H. SCHEIBEL demnächst berichtet werden.
