

Weitere Versuche über die Elektrolyse von Natriumamalgame und die Berechnung von Überführungszahlen von Natrium, Kalium, Lithium, Barium und Wismut in ihren Amalgame

(2. Mitteilung)

Von

ROBERT KREMANN,

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

ALFRED VOGRIN und HARALD SCHEIBEL

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 20 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1930)

Wie schon R. SPRINGER und R. FRENA¹ in ihrer Arbeit der 1. Mitteilung betonten, ist bei Übertragung der Überlegungen W. HITTORFS² über die Wanderung der Ionen in wässrigen Lösungen während der Elektrolyse auf die Wanderung der Metalle bei der Elektrolyse ihrer geschmolzenen Legierungen, im besonderen ihrer Amalgame gleichfalls grundsätzlich nötig, solche Bedingungen aufzufinden, bei denen in den Elektrolysegefäßen, in den Kapillarröhren, ein Mittelstück unveränderter Konzentration festzustellen ist.

Aus den Elektrolyseversuchen mit konzentrierten Amalgame und der Auffindung eines solchen unveränderten Mittelstückes durch R. SPRINGER und R. FRENA geht hervor, daß mit steigender Rohrlänge der Verlauf des Kurvenmittelstückes immer flacher wird. Bei einer Rohrlänge von 132 cm wurde jedoch ein mittlerer Kurventeil beobachtet, bei dem die Zusammensetzung nicht konstant ist, sondern infolge sekundärer, in der genannten Arbeit von R. SPRINGER und R. FRENA näher gekennzeichnete Störungen um einen Mittelwert stark schwankt. Hand in Hand damit geht die Tatsache, daß, vermutlich infolge Verschiebung der Gesamtmasse der Legierung während der Elektrolyse, bei Auswertung der Zusammensetzung der einzelnen Teilstücke der

¹ Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 112, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 794.

² W. HITTORF, Pogg. Ann. 89, S. 177; 98, S. 1; 103, S. 1; 106, S. 337 und 513.

Elektrolysierröhre vor und nach der Elektrolyse, Änderungen der Mengen der beiden Metalle öfters im entgegengesetzten Sinne beobachtet werden, als sie den relativen Konzentrationsverschiebungen entsprechen, und oft ganz regellos erfolgen, also keinesfalls eine geeignete Basis zur Ermittlung von Überführungsversuchen abgeben.

Da gerade bei den Versuchen mit Natriumamalgame diese Störungen besonders stark in Erscheinung traten, haben wir erneut vor allem den Einfluß der Rohrlänge bei einem höher konzentrierten Amalgam studiert und dabei versucht, uns von den oben erwähnten sekundären Störungen tunlichst frei zu machen.

I. Elektrolysenversuche mit Natriumamalgame unter verschiedenen Bedingungen.

Zu oberwähntem Zwecke wurde das Natriumamalgam — es kam meist ein solches mit 32—35·5% Na in Verwendung — besonders sorgfältig im Wasserstoffstrom aus den Komponenten nach VANINO³ bereitet und in die Elektrolysierröhre eingezogen, wobei durch besonders langsames, vorsichtiges Ansaugen an einem Ende der mit dem anderen Ende in das Natriumamalgam tauchenden, genügend vorgewärmten Elektrolysierkapillare tunlichst das Auftreten von Gaseinschlüssen vermieden wurde, die eben vornehmlich die Ursache von den von R. SPRINGER und R. FRENA erkannten Störungen sein dürften.

Die verwendeten Glaskapillaren hatten 20—80 *cm* Länge, einen durch Auswägen mit Quecksilber bestimmten Querschnitt von 0·4—1·6 *mm* und waren zwecks Erleichterung des Einziehens der Legierung und zur Verhinderung des Ausrinnens während der Elektrolyse rechtwinklig aufgebogen. Nach der Füllung der Kapillaren wurden die Stromzuführungsdrähte aus Eisen in die aufgebogenen Teile eingeführt, u. zw. bis an das Knie. Die Drahtaustrittsstellen bei den Kapillarenden wurden paraffiniert, um eine Oxydation zu vermeiden, da die Drähte wegen der Wärmeausdehnung des Amalgams nicht streng eingepaßt werden durften. Zum Nachweis homogenen Einzuges wurden unelektrolysierte Röhren in Teile geschnitten und der Natriumgehalt titrimetrisch

³ VANINO, Handbuch der präparativen Chemie, I, S. 302, Enke, Stuttgart 1921.

ermittelt. Als Beispiel diene ein Nullversuch mit einem Amalgam, das im Mittel 29·45% Na enthält. Aus den Daten der Tabelle 1 und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 1 ersieht man, mit welcher Genauigkeit die Forderung nach der Homogenität erfüllt ist. Die Schwankung beträgt $\pm 0\cdot2\%$. Natürlich gibt eine solche

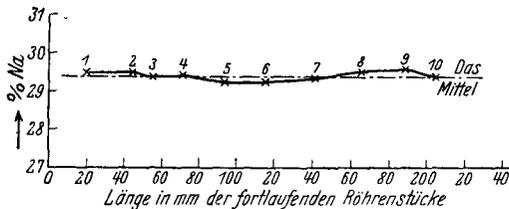


Fig. 1.

Prüfung nur Aufschluß über die *chemische Homogenität*, nicht über die *Homogenität der Massenverteilung* der gesamten Legierung im Rohre, die vor allem durch Gaseinschlüsse im Inneren oder an der Oberfläche des Legierungsfadens, oft mit dem Auge kaum sichtbar, gestört sein kann.

Tabelle 1.

Unelektrolysierte Legierung mit 29·45% Na.

Nr.	Gewicht der Legierung in g	Länge in mm	Säure-Verbrauch cm ³	Na %
1	0·2212	41	28·32	29·45
2	0·0400	9	5·14	29·55
3	0·0685	10	8·75	29·38
4	0·1021	22	13·06	29·42
5	0·1045	23	13·30	29·27
6	0·1147	24	14·60	29·28
7	0·1358	26	17·36	29·40
8	0·1164	24	14·95	29·54
9	0·1096	23	14·16	29·71
10	0·0461	9	5·90	29·44

Ihr Vorhandensein erkennt man daran, daß sich oft erst während der Elektrolyse Lunken bilden, u. zw. häufig derart, daß durch sie in der Nähe der Kathode, also in jenem Teile, wo sich das Natrium anreichte, die Kapillare plötzlich gesprengt wurde. Dies ist für die Deutung der Beobachtungen von R. SPRINGER und R. FRENA von Interesse. Es ist verständlich, daß bei Anreicherung von Gasteilchen an der Kathode die Masse der Legierung

zur Anode gedrängt und so eine scheinbare Anreicherung beider Metalle dortselbst vorgetäuscht wird.

Als Elektrolysierofen diente ein langgestreckter Widerstandsofen, in dessen Sandfüllung die Kapillare bequem eingebettet werden konnte. Die Temperatur konnte verhältnismäßig gut konstant erhalten werden und wurde diese stets mittels eingebauter Thermometer kontrolliert. Sehr wichtig ist, die bei einer Temperatur, bei der die Legierung auch bei den eintretenden Konzentrationsänderungen noch flüssig blieb, elektrolysierten Legierungsfäden so rasch als möglich unter Stromdurchgang zur Erstarrung zu bringen, um die Wirkung der Rückdiffusion tunlichst zurückzudrängen. Wie stark bei Kühlung *ohne* Stromdurchgang der Rückgang des Effektes gegenüber bei Kühlung *mit* Stromdurchgang ist, zeigen die beiden Elektrolysierversuche mit einem rund 35% igem Amalgam unter sonst gleichen Bedingungen

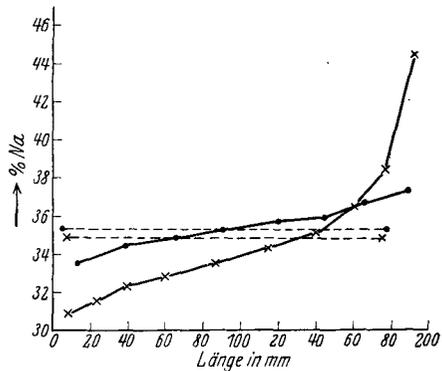


Fig. 2.

in den Tabellen 2 und 3 bzw. ihrer graphischen Darstellung in Fig. 2. Im ersten Falle ist der Effekt *ceteris paribus* etwa 10% kleiner.

Tabelle 2.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·40% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 2·01 mm², Temp.: 240° C,

Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·1574	0·0529	0·1045	1·0346	26	23·00	33·61
2	0·1542	0·0531	0·1011	0·9712	26	23·11	34·47
3	0·1486	0·0518	0·0968	0·9594	26	22·50	34·82
4	0·1474	0·0520	0·0954	0·9726	27	22·62	35·30
5	0·1567	0·0560	0·1007	1·0651	27	24·33	35·71
6	0·1249	0·0447	0·0802	0·8757	22	19·44	35·80
7	0·1194	0·0440	0·0754	0·8256	22	19·14	36·87
8	0·0892	0·0333	0·0559	0·8240	22	14·46	37·29

Elektrolyseneffekt = 3·68% Na.

Tabelle 3.

Elektrolyse von Na-Hg mit 34·92% Na.

 Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 2·01 mm², Temp.: 240° C,
 Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung	Na	Hg	Glas		Säure	Na %
	g	g	g	g	mm	cm ³	
1	0·0811	0·0248	0·0563	0·5177	15	10·86	30·80
2	0·0950	0·0300	0·0650	0·6116	16	13·03	31·55
3	0·0990	0·0320	0·0670	0·6458	16	13·90	32·29
4	0·1468	0·0480	0·0988	1·0016	25	20·87	32·70
5	0·1728	0·0577	0·1151	1·1758	28	25·09	33·40
6	0·1630	0·0577	0·1073	1·1349	27	24·23	34·19
7	0·1380	0·0484	0·0896	0·9984	24	21·03	35·05
8	0·1056	0·0385	0·0671	0·7780	18	16·72	36·42
9	0·0724	0·0277	0·0447	0·7183	17	12·04	38·25
10	0·0295	0·0131	0·0164	0·5022	14	5·68	44·28

Elektrolyseeffekt = 13·48% Na.

Im Gegensatz zu den früheren Bearbeitern der Elektrolyse konzentrierter Natriumamalgame⁴, die die in der Nähe der Grenze: Stromzuführungsdraht-Legierung befindlichen Anteile verwarfen, da diese Stelle nicht genau präzisiert war, wurden hier, genau von den Knien der Rohre an, bis zu denen bei unseren jetzigen Versuchen die Stromzuführungsdrähte genau reichten, angefangen, die Teilstücke des elektrolysierten Rohres der Analyse zugeführt. Diese wurde so durchgeführt, daß die gesamten Rohrstücke gewogen, das Natrium herausgelöst, mit 0·1 n. NaOH und Methylorange titriert und das leere Glasrohr zurückgewogen wurde. Durch diese genaue Präzisierung der Analysenreichweite macht man sich von einer gewissen Subjektivität des Bearbeiters frei und erreicht, daß sicher auch die ersten Endstücke an der Elektrode, die die größten Konzentrationsverschiebungen zeigten, mit analysiert werden und nicht der Verwerfung anheimfallen.

Aus diesen Gründen wird es auch verständlich, wenn wir, wie wir noch im folgenden sehen werden, nunmehr relativ größere Effekte erhalten, als bei den früheren Versuchen der Fall war. Bei dieser schärfer die Konzentrationsverschiebungen erfassenden Arbeitsart gelang es uns auch, einen bisher nicht beobachteten Ein-

⁴ R. KREMANN, R. MÜLLER und H. KIENZL, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 157; daselbst 46, 1925, S. 515, bzw. Sitzb. Ak. Wien 133, 1924, S. 157; 134, 1925, S. 515, sowie F. BAUER in der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER, A. VOGGIN und H. SCHEIBEL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 35, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 139, 1930, S. 305.

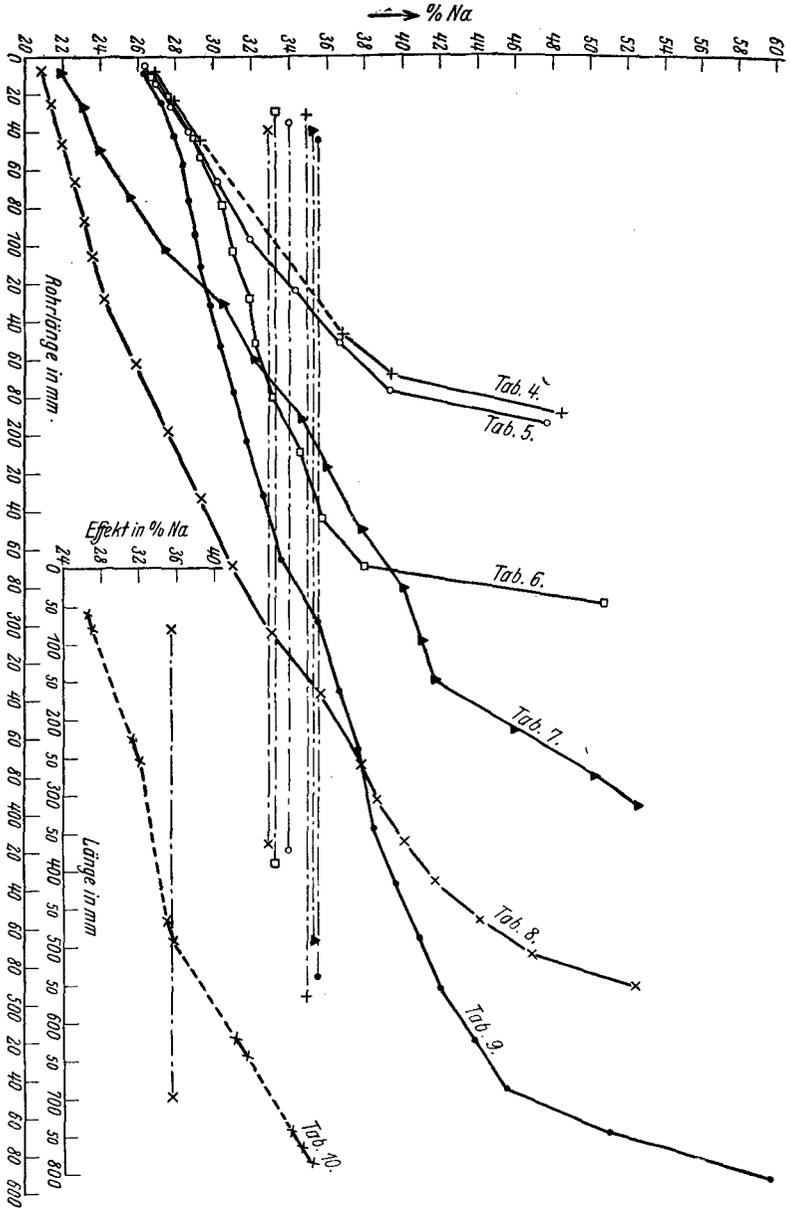


Fig. 3.

fluß des Querschnittes der Elektrolysierröhre auf die Elektrolysenefekte festzustellen. Bei den meisten Versuchen wurde, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, mit einer Stromdichte von 6 Amp. und einer Zeitdauer von 70 Stunden gearbeitet.

Die diesbezüglichen mit A. VOGRIN durchgeführten Versuche

sind in den Tabellen 4—10 niedergelegt und in der Fig. 3 für dieselben die schrittweisen Änderungen des Prozentgehaltes an Natrium aufgetragen.

Die gestrichelt punktierten Geraden geben die aus Nullversuchen, d. h. mit unelektrolysierten Legierungen, ermittelten Gehalte der korrespondierenden elektrolysierten Legierungen wieder, wie sie z. B. in Tabelle 1 angegeben wurden. Man sieht aus diesen Bildern, daß wir bis zu Röhren von 80 *cm* Länge ein ausgesprochenes Mittelstück unveränderter Zusammensetzung nicht auffinden konnten. Mißt man die Neigungswinkel der Kurvenmittelstücke und trägt ihre Tangenten als Ordinate, die Länge der zugehörigen Kurven als Abszissen auf, so kann man annähernd jene Länge ermitteln, die voraussichtlich ein Mittelstück aufweisen würde, welches dem idealen Falle nahekommen dürfte.

Tabelle 4.

Elektrolyse von Na-Hg mit 34·92% Na.

 Rohrlänge: 20 *cm*, Flächenquerschnitt: 1·02 *mm*², Temp.: 240° C,
 Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung	Na	Hg	Glas		Säure	Na %
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>mm</i>	<i>cm</i> ³	
1	0·0476	0·0129	0·0347	0·8312	16	5·60	27·06
2	0·0591	0·0165	0·0426	0·8328	18	7·17	27·90
3	0·0527	0·0155	0·0372	0·8908	22	6·73	29·37
4	0·0580	0·0210	0·0370	1·0558	21	9·12	36·17
5	0·0508	0·0187	0·0321	0·9370	19	8·14	36·88
6	0·0552	0·0212	0·0340	1·0916	22	9·22	38·42
7	0·0308	0·0150	0·0158	0·8294	20	6·51	48·61

Elektrolyseneffekt = 21·55% Na.

Tabelle 5.

Elektrolyse von Na-Hg mit 33·98% Na.

 Rohrlänge: 20 *cm*, Flächenquerschnitt: 0·95 *mm*². Temp.: 240° C,
 Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung	Na	Hg	Glas		Säure	Na %
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>mm</i>	<i>cm</i> ³	
1	0·0520	0·0141	0·0379	0·7250	17	6·11	27·02
2	0·0586	0·0164	0·0422	0·8004	17	7·12	27·94
3	0·0652	0·0187	0·0465	0·8744	18	8·14	28·71
4	0·1012	0·0306	0·0706	1·4436	30	13·31	30·25
5	0·0885	0·0284	0·0601	1·4255	31	12·34	32·07
6	0·0576	0·0199	0·0377	1·2312	27	8·65	34·54
7	0·0636	0·0234	0·0402	1·0918	23	10·15	36·71
8	0·0646	0·0241	0·0405	1·2044	26	10·49	37·35
9	0·0137	0·0066	0·0071	0·4220	10	2·85	47·85

Elektrolyseneffekt = 20·83% Na.

Tabelle 6.

Elektrolyse von Na-Hg mit 33·31% Na.

Rohrlänge: 30 cm, Flächenquerschnitt: 1·05 mm², Temp.: 240° C,

Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0507	0·0134	0·0373		10	5·81	26·36
2	0·0498	0·0135	0·0363		10	5·85	27·02
3	0·0675	0·0189	0·0486		13	8·20	27·94
4	0·0794	0·0232	0·0562		13	10·10	29·25
5	0·1269	0·0371	0·0898		20	16·13	29·25
6	0·1502	0·0456	0·1046		24	19·85	30·40
7	0·1569	0·0483	0·1086		26	21·00	30·92
8	0·1478	0·0473	0·1005		25	20·55	31·98
9	0·1330	0·0426	0·0904		23	18·55	32·08
10	0·1811	0·0598	0·1213		32	26·00	33·02
11	0·1620	0·0559	0·1061		31	24·30	34·50
12	0·1617	0·0573	0·1044		31	24·93	35·46
13	0·1005	0·0380	0·0625		20	16·52	37·81
14	0·0436	0·0221	0·0215		20	9·60	50·64

Elektrolyseneffekt = 24·28% Na.

Tabelle 7.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·34% Na.

Rohrlänge: 40 cm, Flächenquerschnitt: 1·02 mm², Temp.: 240° C

Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0548	0·0120	0·0428	1·3040	16	5·22	21·91
2	0·0718	0·0166	0·0552	1·7424	23	7·22	23·13
3	0·0665	0·0159	0·0506	1·7035	22	6·92	23·94
4	0·0758	0·0194	0·0564	2·0298	27	8·45	25·64
5	0·0737	0·0202	0·0535	2·1233	28	8·80	27·46
6	0·0634	0·0194	0·0440	2·1052	28	8·44	30·62
7	0·0785	0·0253	0·0532	2·6369	34	11·00	32·23
8	0·0604	0·0210	0·0394	2·1630	28	9·14	34·81
9	0·0409	0·0147	0·0262	1·6733	23	6·40	35·99
10	0·0820	0·0311	0·0509	3·1424	40	13·54	37·98
11	0·0452	0·0181	0·0271	1·8838	24	7·89	40·15
12	0·0424	0·0173	0·0251	1·8254	24	7·53	40·85
13	0·0434	0·0180	0·0254	1·9548	25	7·84	41·55
14	0·0353	0·0162	0·0191	1·7125	22	7·05	45·94
15	0·0349	0·0175	0·0174	1·8082	24	7·63	50·28
16	0·0120	0·0063	0·0057	0·8674	10	2·74	52·48

Elektrolyseneffekt = 30·57% Na.

Tabelle 8.

Elektrolyse von Na-Hg mit 32·94% Na.

 Rohrlänge 50 cm, Flächenquerschnitt: 0·95 mm², Temp.: 240° C,

Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	Säure <i>cm³</i>	Na %
1	0·0582	0·0122	0·0460	0·6904	14	5·31	20·89
2	0·0984	0·0211	0·0773	1·1578	22	9·16	21·41
3	0·0932	0·0200	0·0732	1·1578	21	8·70	21·97
4	0·0806	0·0183	0·0623	0·9786	18	7·96	22·71
5	0·0882	0·0204	0·0678	1·1772	21	8·86	23·10
6	0·0734	0·0172	0·0562	0·9570	18	7·48	23·44
7	0·1172	0·0288	0·0884	1·6798	30	12·52	24·14
8	0·1480	0·0384	0·1096	2·0586	36	16·70	25·95
9	0·1387	0·0384	0·1003	2·0523	36	16·67	27·64
10	0·1191	0·0349	0·0842	1·9177	34	15·17	29·30
11	0·1274	0·0394	0·0880	2·1470	37	17·13	30·93
12	0·1006	0·0332	0·0674	1·7966	32	14·45	33·04
13	0·1142	0·0398	0·0744	1·8536	32	17·27	34·78
14	0·0727	0·0268	0·0459	1·4412	26	11·66	36·89
15	0·0300	0·0116	0·0184	1·2542	23	5·04	38·64
16	0·0526	0·0211	0·0315	1·0940	20	9·17	40·10
17	0·0630	0·0263	0·0367	1·1328	21	11·44	41·77
18	0·0424	0·0187	0·0237	1·0100	19	8·14	44·16
19	0·0312	0·0146	0·0166	0·9720	18	6·36	46·89
20	0·0252	0·0132	0·0120	0·8970	18	5·75	52·48

Elektrolyseeffekt = 31·59% Na.

Tabelle 9.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·57% Na.

 Rohrlänge: 60 cm, Flächenquerschnitt: 1·20 mm², Temp.: 240° C,

Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	Säure <i>cm³</i>	Na %
1	0·1073	0·0282	0·0791	0·7442	17	12·26	26·28
2	0·1081	0·0295	0·0786	0·6915	16	12·85	27·34
3	0·1010	0·0283	0·0727	0·6572	16	12·30	28·01
4	0·1038	0·0295	0·0743	0·6842	17	12·85	28·47
5	0·1110	0·0318	0·0792	0·7440	18	13·83	28·66
6	0·1112	0·0322	0·0790	0·7268	18	14·00	28·96
7	0·1005	0·0293	0·0712	0·6926	17	12·76	29·20
8	0·1372	0·0411	0·0961	0·9360	22	17·87	29·96
9	0·1255	0·0380	0·0875	0·8905	22	16·50	30·24
10	0·1566	0·0488	0·1078	1·1396	27	21·20	31·11
11	0·1514	0·0481	0·1033	1·1058	26	20·90	31·75
12	0·1882	0·0613	0·1269	1·4132	33	26·67	32·59

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	<i>mm</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
13	0·1686	0·0567	0·1119	1·3049	31	24·65	33·63
14	0·1906	0·0660	0·1246	1·4942	36	28·70	34·63
15	0·1983	0·0727	0·1256	1·6358	40	31·60	36·63
16	0·1716	0·0651	0·1065	1·4658	36	28·30	37·93
17	0·1592	0·0613	0·0979	1·2285	30	26·65	38·50
18	0·1253	0·0496	0·0757	1·1311	28	21·58	39·59
19	0·1134	0·0466	0·0668	1·0580	27	20·26	41·09
20	0·1037	0·0435	0·0602	1·0305	26	18·93	41·99
21	0·1134	0·0500	0·0634	1·1256	28	21·74	44·09
22	0·0950	0·0432	0·0518	0·9946	25	18·78	45·47
23	0·0709	0·0465	0·0344	0·8912	22	15·88	51·51
24	0·0324	0·0187	0·0137	0·9614	21	8·14	57·78

Elektrolyseneffekt = 31·50% Na.

Tabelle 10.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·66% Na.

Rohrlänge: 80 *cm*, Flächenquerschnitt: 2·01 *mm*², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 22 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	<i>mm</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
					50		
1	0·1486	0·0398	0·1088	0·6910	20	17·3	26·78
2	0·1912	0·0520	0·1392	0·9158	25	22·6	27·19
					116		
3	0·1984	0·0620	0·1364	1·0924	28	26·98	31·28
4	0·2108	0·0676	0·1432	1·2164	31	29·37	32·05
					180		
5	0·1338	0·0467	0·0871	1·0260	27	20·30	34·90
6	0·1979	0·0701	0·1278	1·0905	28	30·46	35·40
					80		
7	0·1334	0·0564	0·0770	1·0241	27	24·53	42·29
8	0·1382	0·0598	0·0784	1·0550	27	26·01	43·29
					70		
9	0·1013	0·0487	0·0526	0·8904	24	21·18	48·09
10	0·0865	0·0428	0·0437	0·8139	21	18·63	49·54
11	0·0994	0·0429	0·0565	0·8960	23	21·58	49·53

Da bei diesem Versuch das Endstück an der Anodenseite abgesprungen ist, mußte der Grenzeffekt durch Extrapolation festgestellt werden, er beträgt 24·63% Na. Die tabellarische Aufstellung dieses Versuches erfolgte nur wegen des Mittelstückes und konnte in die Kurve Fig. 5, welche die Abhängigkeit der Effekte von den Rohrlängen darlegt, nicht eingetragen werden, weil der Versuch nur 22 Stunden dauerte und auch der Querschnitt erheblich größer war.

Wie man aus Fig. 4 sieht, nehmen, abgesehen vom Punkt des Versuches der Tabelle 6, die Tangenten der Mittelstücke stetig ab und nähern sich asymptotisch dem Nullwert, der praktisch bei einer Rohrlänge von 120 cm erreicht wird, in Übereinstimmung mit den

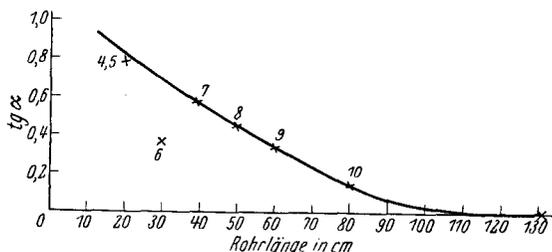


Fig. 4.

Mitteilungen von R. SPRINGER und R. FRENA, die bei einer Rohrlänge von 132 cm ein solches Mittelstück bis zu einem gewissen Grade realisierten, doch ist dieses Mittelstück durch eine Fehlerhäufung, die mit steigender Rohrlänge in steigendem Maße in Erscheinung tritt, entstellt, indem es nicht horizontal, sondern wellenförmig verläuft.

Trägt man die Effekte dieser Versuche in Abhängigkeit von der Rohrlänge auf, so sieht man aus Fig. 5, daß in Übereinstimmung mit sämtlichen Versuchen der früheren Autoren die Effekte mit steigender Rohrlänge sich einem Grenzwerte nähern, doch sind sämtliche Effekte bedeutend größer, als sie von den früheren Autoren angegeben wurden. Diese Unterschiede sind, wie schon oben erwähnt, darauf zurückzuführen, daß die früheren Autoren am Anoden- und Kathodenende die gebogenen und senkrechten Teile der Kapillare, in die die Elektroden mehr oder weniger weit ein-

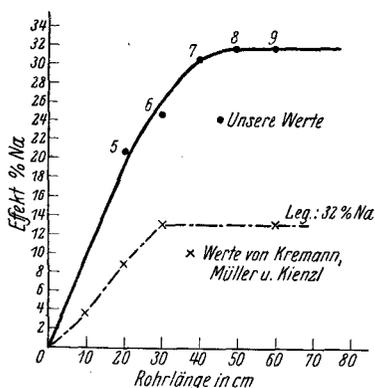


Fig. 5.

tauchten, also Stücke, in der gerade die besonders starken Konzentrationsunterschiede vorlagen, verwarfen, während wir nunmehr die Elektroden so tief, bis unten ans Knie einsenkten, daß die Stromlänge vollkommen horizontal war, und wir bis knapp ans Knie die Analysenstücke entnahmen.

Wenn man in unseren Versuchen, etwa je 3 cm von den

Elektrodenenden an, ein Stück, welches etwa den Abständen der Elektrodenenden bis knapp an das Knie entspricht, das von den früheren Autoren verworfen wurde, ebenfalls verwirft, erhält man ungefähr die gleichen Werte wie die älteren Autoren.

Aus der gleichen Ursache erklärt es sich auch, daß die Kurve der Abhängigkeit der Effekte von der Zeit in Fig. 6, wie

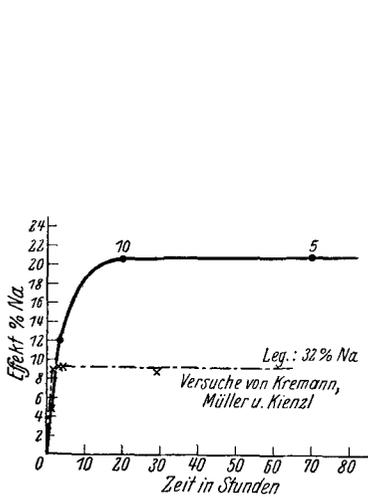


Fig. 6.

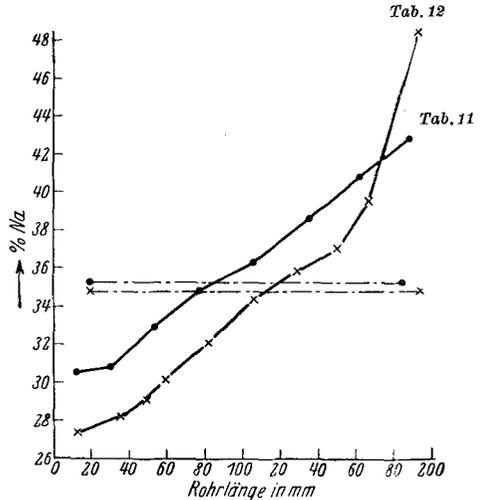


Fig. 7.

sie auf Grund unserer Versuche mit gleicher Rohrlänge von 20 cm, gleichem Querschnitt und gleicher Konzentration, aber mit vier- bzw. zwanzigstündiger Dauer, in den Tabellen 11 und 12 wiedergegeben und in Fig. 7, unter Einbeziehung des unter

Tabelle 11.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·30% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·95 mm², Temp.: 240° C
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 4 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0518	0·0159	0·0359	0·8610	21	6·92	30·73
2	0·0651	0·0197	0·0454	1·0849	23	8·60	30·39
3	0·0688	0·0225	0·0463	1·1158	24	9·82	32·83
4	0·0654	0·0228	0·0426	1·1150	24	9·92	34·89
5	0·0852	0·0309	0·0543	1·5406	33	13·44	36·28
6	0·0598	0·0231	0·0367	1·1640	25	10·05	38·65
7	0·0650	0·0268	0·0382	1·2802	27	11·53	40·80
8	0·0532	0·0228	0·0304	1·3568	23	9·92	42·88

Elektrolyseneffekt = 12·15%.

Tabelle 12.

Elektrolyse von Na-Hg mit 34·82% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·78 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na <i>%</i>
1	0·0618	0·0169	0·0449	1·1700	24	7·38	27·47
2	0·0591	0·0167	0·0424	1·0625	23	7·27	28·29
3	0·0552	0·0166	0·0386	1·1296	23	7·23	30·12
4	0·0536	0·0172	0·0364	1·1396	24	7·48	32·10
5	0·0666	0·0229	0·0437	1·1216	24	9·98	34·47
6	0·0480	0·0173	0·0307	1·0906	23	7·50	35·94
7	0·0410	0·0152	0·0258	1·0182	21	6·60	37·02
8	0·0406	0·0160	0·0346	1·1868	25	6·97	39·48
9	0·0194	0·0094	0·0100	0·7416	13	4·08	48·37

Elektrolyseeffekt = 20·90% Na.

gleichen Bedingungen durchgeführten Versuches mit siebzigstündiger Elektrolysendauer der Tabelle 5 zur graphischen Darstellung gebracht erscheinen, höher liegt, als den älteren Versuchen entspricht. Man sieht in Übereinstimmung mit diesen wohl das Anwachsen der Effekte mit der Zeit bis zu einem maximalen Grenzwert, der in etwa 10 Stunden erreicht wird und einem Effekt von ungefähr 20% entspricht, während aus den oberwähnten Gründen nach den früheren Autoren der Grenzwert bei sonst gleichen Versuchsbedingungen bei etwa 9% liegt.

Tabelle 13.

Elektrolyse von Na-Hg mit 29·45% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1·04 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na <i>%</i>
1	0·0238	0·0053	0·0185	0·4648	10	2·30	22·23
2	0·0376	0·0086	0·0290	0·4450	9	3·76	23·00
3	0·0365	0·0086	0·0279	0·4659	10	3·75	23·63
4	0·0656	0·0158	0·0498	0·8816	18	6·85	24·02
5	0·1678	0·0440	0·1238	2·2374	46	19·12	26·21
6	0·1648	0·0492	0·1156	2·5930	52	21·42	29·89
7	0·0454	0·0151	0·0303	0·9524	19	6·60	33·34
8	0·0362	0·0126	0·0236	0·6352	13	5·48	34·82

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
9	0·0265	0·0087	0·0178	0·4926	10	3·80	35·81
10	0·0230	0·0087	0·0143	0·5644	12	3·80	38·00

Elektrolyseneffekt = 15·77 % Na.

Tabelle 14.

Elektrolyse mit 44·95% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·38 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0342	0·0064	0·0278	0·6440	20	2·77	18·63
2	0·0371	0·0085	0·0286	0·7659	20	3·69	22·88
3	0·0282	0·0075	0·0207	0·7360	20	3·26	26·59
4	0·0332	0·0103	0·0229	0·9388	28	4·48	31·04
5	0·0264	0·0100	0·0164	0·9255	28	4·35	37·90
6	0·0220	0·0105	0·0115	0·9864	26	4·58	47·88
7	0·0140	0·0084	0·0056	0·7592	20	3·63	59·64
8	0·0138	0·0095	0·0043	0·8464	22	4·15	69·17
9	0·0074	0·0058	0·0016	0·5694	16	2·54	78·95

Elektrolyseneffekt = 60·32 % Na.

In Tabelle 13 ist noch ein Elektrolysenversuch mit einem Amalgam von 29·45 % Na wiedergegeben und in Fig. 8 zur graphischen Darstellung gebracht. Der Effekt beträgt 15·8 %. Unter gleichen Umständen ergab ein Amalgam von 34·92 % einen Effekt von 21·6 % (Versuch der Tabelle 4). Man sieht also, insbesondere aus der graphischen Darstellung in Fig. 9, daß die Effekte mit steigendem Natriumgehalt größer werden, wie es auch die früheren Autoren nachgewiesen haben, nur sind wieder aus den oben angegebenen Gründen unsere absoluten Werte höher.

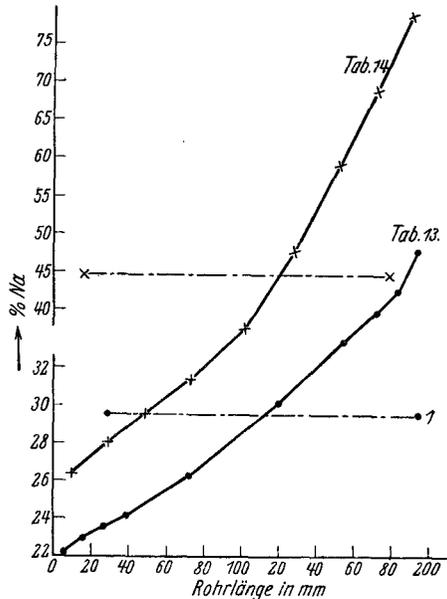


Fig. 8.

Als ein Versuch mit einem rund 45%igen Amalgam angestellt wurde, der in Tabelle 14 wiedergegeben und gleichfalls in Fig. 8

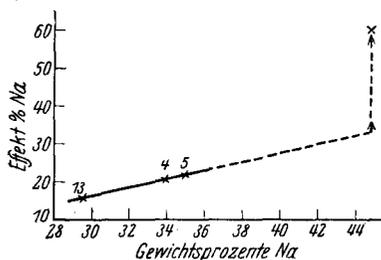


Fig. 9*.

dargestellt ist, beobachteten wir einen abnorm hohen Effekt von 60·32 %, obwohl nach Fig. 9, in der die Abhängigkeit der Effekte vom Na-Gehalt eingezeichnet ist, bei graphischer geradliniger Extrapolation ein solcher von nur 32 % zu erwarten gewesen wäre. Wir vermuteten, daß der hier zufällig verwendete kleine Querschnitt von 0·38 mm² die Ursache des abnormen Ansteigens der Elektrolyseeffekte sein könnte.

Dies setzt also voraus, daß nach Überschreitung eines bestimmten Querschnittes eine Abhängigkeit des Effektes vom Querschnitt zu realisieren sein müßte, obschon R. KREMANN und A. BRODAR⁵ bei der Elektrolyse von Wismut-Blei-Legierungen mit 42·7% Blei bei Querschnitten von 0·79 und 3·79 mm² die gleichen Elektrolyseeffekte beobachteten.

Tabelle 15.

Elektrolyse von Na-Hg mit 34·62% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·13 mm², Temp.: 240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0126	0·0028	0·0098		14	1·23	22·45
2	0·0156	0·0039	0·0117		14	1·70	25·06
3	0·0204	0·0056	0·0148		24	2·45	27·62
4	0·0170	0·0052	0·0118		30	2·82	29·76
5	0·0100	0·0033	0·0067		28	1·45	33·34
6	0·0064	0·0022	0·0042		23	0·97	34·86
7	0·0046	0·0017	0·0029		20	0·74	37·00

* In Fig. 9. sind die Ziffern 4 und 5 zu vertauschen.

⁵ R. KREMANN und A. BRODAR, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 383, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 132, 1923, S. 383.

Na	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	<i>mm</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
8	0·0016	0·0006	0·0010		15	0·27	38·81
9	0·0030	0·0012	0·0018		16	0·56	42·93
10	0·0015	0·0007	0·0008		14	0·32	49·07

Elektrolyseneffekt = 26·26 % Na.

Wir haben daher eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Einfluß des Querschnittes auf die Elektrolyseneffekte näher zu studieren. Demzufolge haben wir außer den Versuchen mit Tabelle 4 und 5 mit einem Querschnitt von 1 mm^2 bei gleicher Zeit, Stromdichte, Temperatur und der Rohrlänge von 20 cm noch zwei weitere Versuche mit extrem großen und kleinen Querschnitten von 0.13 mm^2 und 2.01 mm^2 angestellt. Versuche mit größeren und kleineren Querschnitten ließen sich aus technischen Gründen nicht realisieren.

Der erste Versuch ist in Tabelle 15 wiedergegeben, der zweite in Tabelle 3. Beide Versuche sind in Fig. 10 zur graphischen Darstellung gebracht. Aus der unter Einbeziehung der Daten der Tabelle 4 und 5 graphisch dargestellten Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes bei gleicher Stromdichte und gleichen sonstigen Versuchsbedingungen vom Querschnitt in Fig. 11 sieht man, daß tatsächlich die Effekte mit steigendem Querschnitt abnehmen und sich asymptotisch einem Minimalwert nähern, der bei weiterer Querschnittsverringersich nicht ändert.

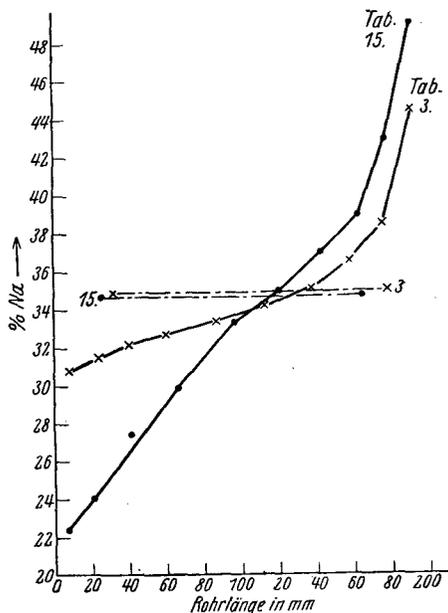


Fig. 10.

Es ist anzunehmen, daß die Lage der Effekt-Querschnittskurve sehr stark vom Legierungspaar abhängig ist, so daß es verständlich wird, wenn R. KREMANN und A. BRODAR bei Querschnitten von 0.79 mm^2 und 3.7 mm^2 Effekte von 16.8% und 16.2% Blei

fanden, die sie als praktisch gleich ansahen. Es dürfte bei den Blei-Wismuth-Legierungen der Querschnitt, unterhalb dessen die

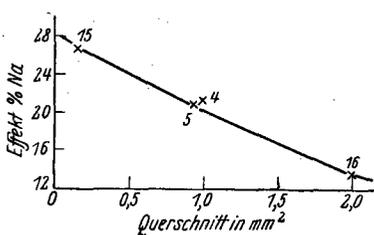


Fig. 11.

Effekte konstant werden, schon bei $0,7 \text{ mm}^2$ liegen, während dies bei den Natrium-Quecksilber-Legierungen erst von Querschnitten über 2 mm^2 an der Fall ist. Es wäre ganz verständlich, anzunehmen, daß der Einfluß des Querschnittes bei um so größeren Querschnitten noch in Erscheinung tritt, ein je geringeres

Atomgewicht beide oder wenigstens die eine Komponente (wie bei Na-Hg) der Legierungen hat, während bei Legierungen, in denen beide Komponenten hohe Atomgewichte haben, der „Grenzquerschnitt“ ein erheblich kleinerer ist.

Zur Vervollständigung des bisher mitgeteilten Versuchsmaterials, das, wie schon oben erwähnt, vor allem zur zahlenmäßigen Auswertung von Überführungszahlen dienen sollte, wurden noch mit H. SCHEIBEL einige Versuche mit verdünnten Amalgamen, u. zw. solchen mit 2·83, 2·02, 1·52, 0·99 und 0·57 Gewichtsprozent, d. s. 20·22, 15·23, 11·89, 8·02 und 4·76 Atomprozent Natrium, unter sonst gleichen Bedingungen und der gleichen Versuchstechnik angestellt wie bei den vorerwähnten Versuchen mit A. VOGRIN mit den konzentrierteren Amalgamen. Da jedoch, wie wir schon sahen, mit steigender Rohrlänge die Fehlerquellen ansteigen, u. zw. in einem für die Berechnung von Überführungszahlen besonders in Erscheinung tretenden Maße, haben wir uns, von vornherein auf ein Mittelstück konstanter Zusammensetzung verzichtend, auf Versuche mit Rohrlängen von 20 cm beschränkt, den Querschnitt innerhalb der Grenzen von $0,95\text{--}1,13 \text{ mm}^2$ gehalten, eine Stromdichte von 6 Amp./mm^2 , eine Temperatur von 240° und eine Elektrolysierdauer von 20 Stunden angewendet, die sicher ausreicht, um die diesen Bedingungen entsprechenden maximalen Effekte zu erreichen. Die Elektrolysergebnisse mit den oben genannten fünf Amalgamen sind in den folgenden Tabellen 16—20 wiedergegeben und in Fig. 12 zur graphischen Darstellung gebracht.

Trägt man in Fig. 13 die aus diesen Daten abzuleitenden Effekte in Abhängigkeit von der Konzentration des Amalgams

auf, so sieht man, daß in vollkommener Übereinstimmung mit den Versuchen mit F. BAUER, die in Fig. 13 mit \circ eingetragen sind, bei der Elektrolyse von Amalgamen bis 2·1% das Natrium zur Anode, darüber hinaus zur Kathode wandert. Daß die Punkte der beiden Beobachter nicht vollends zusammenfallen und demnach die Maximaleffekte an der Anodenseite nach Versuchen mit BAUER bei 1·2% Natrium nach den hier mitgeteilten Versuchen bei 1·5% Natrium liegen, darf bei der Kleinheit der hier in Frage kommen-

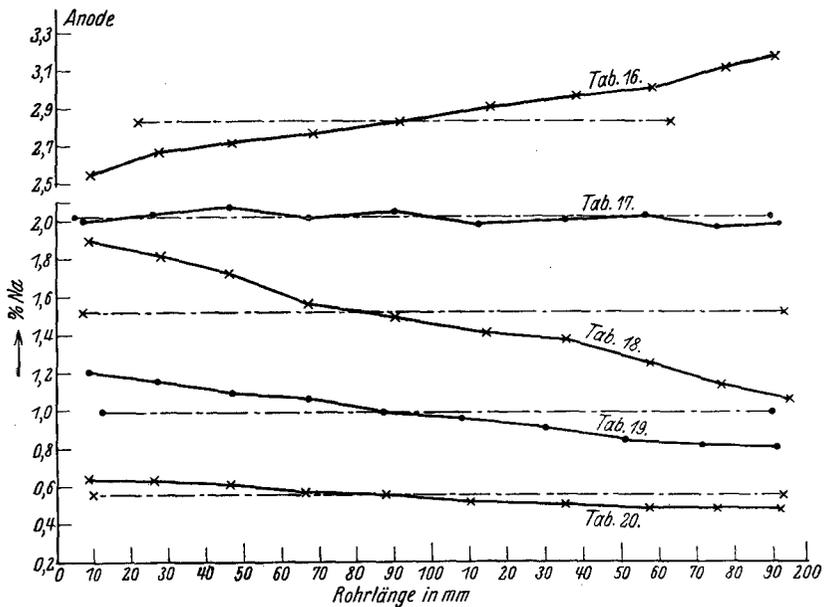


Fig. 12.

den Effekte, bei deren Auswertung die Subjektivität des Beobachters immer eine nicht ganz zu vermeidende Rolle spielt, nicht verwundern.

Tabelle 16.

Natriumamalgam mit 2·83% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt 1·13 mm², Temp.: 240° C
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	HCl cm ³	Na %
1	0·1795	0·0046	0·1749	1·1007	18	19·97	2·56
2	0·1952	0·0052	0·1900	1·1631	19	22·73	2·68

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	HCl <i>cm³</i>	Na <i>%</i>
3	0·2104	0·0057	0·2047	1·2068	20	24·87	2·72
4	0·2303	0·0063	0·2240	1·3212	22	27·52	2·75
5	0·2539	0·0072	0·2467	1·4752	24	31·10	2·83
6	0·2514	0·0073	0·2441	1·4701	24	31·68	2·90
7	0·2289	0·0068	0·2221	1·3144	22	29·45	2·96
8	0·2037	0·0061	0·1976	1·1997	20	26·65	3·01
9	0·1742	0·0054	0·1688	1·0527	17	23·62	3·12
10	0·1391	0·0044	0·1347	0·8784	14	19·16	3·17

Elektrolyseneffekt = 0·61% Na.

Tabelle 17.

Natriumamalgam mit 2·02% Na.

Rohrlänge: 20 *cm*, Flächenquerschnitt: 1·13 *mm²*, Temperatur:
240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	HCl <i>cm³</i>	Na <i>%</i>
1	0·1784	0·0036	0·1748	1·0884	18	15·58	2·01
2	0·1991	0·0041	0·1950	1·2188	20	17·65	2·04
3	0·1991	0·0041	0·1950	1·2192	20	18·00	2·08
4	0·2284	0·0046	0·2238	1·3416	22	20·05	2·02
5	0·2538	0·0052	0·2486	1·4855	24	22·61	2·05
6	0·2293	0·0046	0·2247	1·3432	22	19·83	1·99
7	0·2276	0·0046	0·2230	1·3387	22	19·88	2·01
8	0·2034	0·0041	0·1993	1·2211	20	17·94	2·03
9	0·1801	0·0035	0·1766	1·0971	18	15·42	1·97
10	0·1623	0·0032	0·1591	1·0002	16	13·97	1·98

Kein Elektrolyseneffekt.

Tabelle 18.

Natriumamalgam mit 1·52% Na.

Rohrlänge: 20 *cm*, Flächenquerschnitt: 0·95 *mm²*, Temperatur:
240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	HCl <i>cm³</i>	Na <i>%</i>
1	0·1389	0·0027	0·1362	0·8010	18	11·52	1·90
2	0·1463	0·0027	0·1436	0·8345	18	11·57	1·82
3	0·1577	0·0027	0·1550	1·0841	20	11·85	1·73
4	0·1746	0·0028	0·1718	1·1492	22	12·06	1·59
5	0·1907	0·0029	0·1878	1·2503	24	12·51	1·51
6	0·1854	0·0026	0·1828	1·2124	23	11·44	1·42
7	0·1742	0·0024	0·1718	0·1555	22	10·45	1·38

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	HCl <i>cm³</i>	Na <i>%</i>
8	0·1546	0·0019	0·1527	1·0545	20	8·40	1·25
9	0·1417	0·0016	0·1401	0·8135	18	7·02	1·14
10	0·1168	0·0012	0·1156	0·6871	15	5·43	1·07

Elektrolyseneffekt = 0·83% Na.

Tabelle 19.

Natriumamalgam mit 0·99% Na.

Rohrlänge: 20 *cm*, Flächenquerschnitt: 0·95 *mm²*, Temperatur:
240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	HCl <i>cm³</i>	Na <i>%</i>
1	0·1571	0·0019	0·1552	0·8227	18	8·33	1·22
2	0·1669	0·0020	0·1649	0·9000	19	8·49	1·17
3	0·1724	0·0019	0·1705	0·9232	20	8·24	1·10
4	0·1853	0·0020	0·1833	0·9612	20	8·70	1·08
5	0·1795	0·0018	0·1777	0·9488	20	7·80	1·00
6	0·1947	0·0019	0·1928	1·0208	22	8·21	0·97
7	0·1902	0·0017	0·1885	1·0073	22	7·61	0·92
8	0·1803	0·0015	0·1788	0·9504	20	6·74	0·86
9	0·1772	0·0014	0·1758	0·9357	20	6·31	0·82
10	0·1608	0·0013	0·1595	0·8460	19	5·66	0·81

Elektrolyseneffekt = 0·41% Na.

Tabelle 20.

Natriumamalgam mit 0·57% Na.

Rohrlänge: 20 *cm*, Flächenquerschnitt: 1·13 *mm²*, Temperatur:
240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	Glas <i>mm</i>	HCl <i>cm³</i>	Na <i>%</i>
1	0·1954	0·0013	0·1941	0·7916	17	5·52	0·65
2	0·2067	0·0013	0·2054	0·8163	18	5·75	0·64
3	0·2130	0·0013	0·2117	0·8815	21	5·65	0·61
4	0·2136	0·0012	0·2124	0·8791	20	5·29	0·57
5	0·2214	0·0013	0·2201	0·9152	21	5·39	0·56
6	0·2779	0·0015	0·2764	1·1747	26	6·40	0·53
7	0·2511	0·0012	0·2499	1·0362	23	5·45	0·50
8	0·2286	0·0011	0·2275	0·9488	21	4·77	0·48
9	0·1901	0·0009	0·1892	0·7604	17	3·96	0·48
10	0·1750	0·0008	0·1742	0·7193	16	3·58	0·47

Elektrolyseneffekt = 0·18% Na.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll nun über die Versuche zur Berechnung von Überföhrungszahlen der in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche mit Natriumamalgame einerseits, der in der Arbeit von R. KREMANN, FRANZ BAUER, A. VOGGIN und H. SCHEIBEL⁶ bereits mitgeteilten Versuche über die Elektrolyse von Kalium-, Lithium-, Barium- und Wismutamalgame andererseits berichtet werden.

II. Versuche zur Ermittlung von Überföhrungszahlen der Amalgame von Natrium, Lithium, Barium und Wismut.

Als erste Grundbedingung zur Ermittlung von Überföhrungszahlen auf Grund der von HIRTORF für die Elektrolyse wässriger Lösungen angestellten Untersuchungen ist, wie schon R. SPRINGER und R. FRENA⁷ in ihren Arbeiten betonten, das Auftreten eines Mittelstückes unveränderter Zusammensetzung, wie es in der

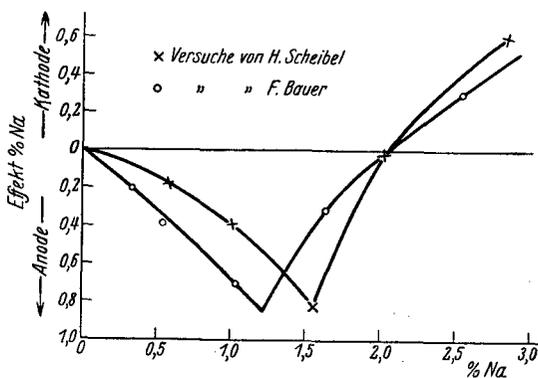


Fig. 13.

Arbeit dieser Autoren als *b c* in Fig. 1 gekennzeichnet ist, eine Notwendigkeit. Dieser Idealfall läßt sich aber, wie aus den vorstehenden Versuchen bzw. den Versuchen von R. SPRINGER und R. FRENA hervorgeht, z. B. bei Natriumamalgame erst bei Rohrlängen von ca. 120 cm realisieren, doch sind bei solchen Rohr-

⁶ R. KREMANN, FRANZ BAUER, A. VOGGIN und H. SCHEIBEL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 35, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 305.

⁷ R. SPRINGER und R. FRENA, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 112, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 794.

längen die auf sekundäre Ursachen zurückführbaren Fehler schon so groß, daß sie schon bei den Werten der relativen Konzentrationsverschiebungen zum Ausdruck kommen und nicht erst bei der genauen Massenberechnung der beiden Metalle vor und nach der Analyse in den einzelnen Teilstücken. Die letztere Berechnung ist eben zur Ermittlung von Überführungszahlen nötig.

Da also eine strenge exakte Ermittlung letzterer nicht möglich ist, haben wir die wahrscheinlich nicht ganz zutreffende Annahme gemacht, daß das unveränderte Mittelstück in einem Punkte P zusammengeschrumpft ist, wie Fig. 14 es kennzeichnet. Dieser Punkt soll der Zusammensetzung der ursprünglichen Legierung entsprechen, wie es beim unveränderten Mittelstück der Fall ist.

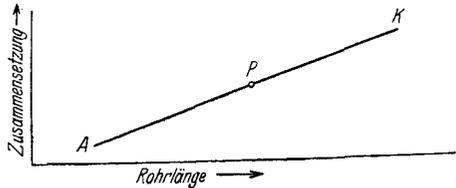


Fig. 14.

Wenn keine andersartigen experimentellen Fehler vorliegen, müßten die Teilstücke längs AP eine Abnahme, längs BP eine Zunahme an jenem Metall zeigen, das seine Konzentration gegen die Kathode vermehrt.

Die überführten Mengen der einzelnen Komponenten wurden grundsätzlich in der gleichen Weise ermittelt, wie es schon in der Arbeit von R. SPRINGER und R. FRENA ausgeführt wurde. Zur Ermittlung des Gewichtes und der Zusammensetzung der Legierung in den einzelnen Teilstücken des elektrolysierten und analysierten Rohres vor der Elektrolyse wurde, da die Gewichte der einzelnen Glasstücke und damit das Gewicht der ganzen Kapillare, soweit sie von Legierung erfüllt war, bekannt ist, die vereinfachende Annahme gemacht, daß die Kapillare in ihrer ganzen Länge gleichmäßig sei und somit das Gewicht eines Kapillarenstückes direkt proportional dem Gewicht der in ihm enthaltenen Legierung ist, wenn die Kapillare homogen von Legierung erfüllt ist. Wenn dies auch nicht streng zutrifft, so ist der durch diese Annahme verursachte Fehler, wie festgestellt werden konnte, noch immer kleiner als 2% und nicht als wesentlich zu bezeichnen. Dividiert man nun das Gesamtgewicht eines an der Elektrolyse beteiligten Metalls durch das Gewicht der ganzen Kapillare und multipliziert diesen Faktor mit dem Gewicht der einzelnen Rohrstücke, so erhält man

diejenige Menge des Metalls, die sich vor der Elektrolyse in dem betreffenden Rohrstück befand. Die Menge, die sich nach der Elektrolyse in demselben befindet, ist aber direkt aus der Analyse bekannt. Die Differenz dieser beiden Mengen gibt nun an, wieviel von dem betreffenden Metall in das Rohrstück zu- oder aus demselben abgewandert ist.

Die Summen der überführten Mengen, die in den folgenden Tabellen in der 4. und 6. Vertikalspalte verzeichnet sind, müßten im Idealfalle längs $A-P$ und längs $B-K$ gleich sein. Dies ist bei den verdünnten Amalgamen praktisch erfüllt, da z. B. nach Tabelle 24 bei verdünnten Kaliumamalgamen an der Anodenseite ein Kaliumverlust von 0.0031 g , an der Kathodenseite ein Kaliumgewinn von 0.0027 g eintrat, während im Idealfalle beiderseits der Wert von ± 0.0029 zu erwarten wäre.

Diese Gleichheit von Zu- und Abnahme des gelösten Metalls ließ sich im allgemeinen nur für die verdünnten Amalgame von Kalium, Natrium, Barium und Wismut, nur bezüglich dieser in kleineren Mengen vorhandenen Menge Metalle, realisieren. Bezüglich des in größerer Menge vorhandenen Quecksilbers und besonders bei den konzentrierten Amalgamen machen sich jedoch jene Fehlerstörungen wieder bemerkbar, welche bereits R. SPRINGER und R. FRENA beschrieben hatten und die darin bestehen, daß im Teil $A-P$ des Elektrolysierrohres nicht eine stetige Ab- und im Teil $P-K$ nicht eine stetige Zunahme des zur Kathode sich verschiebenden Metalls erfolgt, sondern in diesen Gebieten ganz unregelmäßige Zu- und Abnahmen erfolgen, so daß es stellenweise den Anschein hat, als ob beide Metalle gegen die Anode oder gegen die Kathode ihre Konzentration verminderten.

Für diese Störungen dürfen wieder jene Ursachen angenommen werden, die nach Ansicht des einen von uns in der Arbeit von R. SPRINGER und R. FRENA herangezogen wurden: unvermeidliche kleine Gasblasen, die im Metall eingeschlossen sind und ebenfalls unter dem Einfluß des Stromes wandern, sowie Saigerungserscheinungen während des Erstarrens, beides Momente, welche eine ungleiche Massenverteilung der Legierung in der Kapillare, teils schon von der Füllung her, teils durch die Elektrolyse, teils erst beim Abkühlen nach der Elektrolyse bedingen, ohne die Konzentration der Legierung zu ändern, abgesehen von Ungleichmäßigkeit der Kapillare als solcher und ähnlichen Fehlern. Da aber alle diese

Fehler nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilt sein dürften, haben wir, um überhaupt einen vergleichbaren, zahlenmäßig ausgedrückten Wert der überführten Mengen zu erhalten, so verfahren, daß wir einfach sämtliche mit + bezeichneten Zunahmen und sämtliche mit — bezeichneten Abnahmen an dem betreffenden Metall addierten und aus beiden, wie vorher erwähnt, den Mittelwert bildeten, so daß es hiebei zu einem Fehlerausgleich kam. Die so erhaltenen Zahlen wurden durch das Äquivalentgewicht des in Quecksilber gelösten Metalls dividiert. Man erhält so die Zahl der durch den Strom transportierten Äquivalente.

Diese Zahl wird durch die Zahl der durchgesandten Amperesekunden (Coulomb) dividiert und mit 96494 multipliziert, um zur Einheit Farad zu gelangen. Man erhält so *eine Art Überführungszahl*, die die Dimension Grammäquivalent/Farad hat. Wie wir uns überzeugen konnten, haben LEWIS, ADAMS und LANMAN in gleicher Weise gerechnet.

Die Berechnungen der vor und nach der Elektrolyse in den einzelnen Teilstücken der Elektrolysenrohre vorhandenen Mengen an beiden Legierungsteilnehmern sind für die Natriumamalgame in den Tabellen 21—31 bzw. 32—36, für die Kaliumamalgame in den Tabellen 37—42, für die Lithiumamalgame in den Tabellen 43 und 44, für die Bariumamalgame in den Tabellen 45—48 und für die Wismutamalgame in den Tabellen 49—51 wiedergegeben, in denen man deutlich die oben skizzierten Fehlerstörungen und ihre Richtung erkennen kann, der Grund, weshalb ihre ausführliche Wiedergabe erfolgte.

Da man sieht, daß diese Fehlerstörungen, wie schon oben erwähnt, mit steigender Verdünnung der Amalgame immer mehr und mehr zurücktreten, kann man schließen, daß die oben ausgeführten Ursachen der Fehler zutreffen werden. Denn mit steigender Verdünnung der Amalgame muß die Wirkung aller dieser Ursachen sinngemäß immer weniger in Erscheinung treten.

Die Ergebnisse der Berechnung der Überführungszahlen mit konzentrierten Natriumamalgame sind in der Tabelle 52 zusammengefaßt. Die ihnen zugrunde gelegten Versuche sind mit zwei Ausnahmen nur bei praktisch konstantem Natriumgehalt und konstanter Stromdichte angestellt. Wir können also folgende Gruppen unterscheiden:

Tabelle 21.

Berechnung zu Tabelle 13. Na-Hg mit 29·45% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0084	—	0·0215	—
	nach „ „	0·0053	0·0031	0·0185	0·0030
2	vor „ „	0·0081	+	0·0206	+
	nach „ „	0·0086	0·0005	0·0290	0·0016
3	vor „ „	0·0086		0·0216	+
	nach „ „	0·0086	0·0000	0·0279	0·0063
4	vor „ „	0·0160	+	0·0408	+
	nach „ „	0·0158	0·0002	0·0498	0·0010
5	vor „ „	0·0406	+	0·1036	+
	nach „ „	0·0440	0·0034	0·1238	0·0202
6	vor „ „	0·0471	+	0·1200	—
	nach „ „	0·0492	0·0021	0·1156	0·0044
7	vor „ „	0·0173	—	0·0441	—
	nach „ „	0·0151	0·0022	0·0303	0·0138
8	vor „ „	0·0115	+	0·0294	—
	nach „ „	0·0126	0·0011	0·0236	0·0058
9	vor „ „	0·0089	—	0·0228	—
	nach „ „	0·0087	0·0002	0·0178	0·0050
10	vor „ „	0·0102	—	0·0261	—
	nach „ „	0·0087	0·0015	0·0143	0·0118

Tabelle 22.

Berechnung zu Tabelle 9. Na-Hg mit 35·57% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Diferenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0318	—	0·0598	+
	nach „ „	0·0282	0·0036	0·0791	0·0193
2	vor „ „	0·0295		0·0555	+
	nach „ „	0·0295	0·0000	0·0786	0·0231
3	vor „ „	0·0281	+	0·0528	+
	nach „ „	0·0283	0·0002	0·0727	0·0199
4	vor „ „	0·0292	+	0·0549	+
	nach „ „	0·0295	0·0003	0·0743	0·0194
5	vor „ „	0·0317	+	0·0597	+
	nach „ „	0·0318	0·0001	0·0792	0·0195
6	vor „ „	0·0310	+	0·0584	+
	nach „ „	0·0322	0·0012	0·0790	0·0206

Nr.			Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
7	vor der Elektrolyse		0·0296	—	0·0556	+
	nach „ „		0·0293	0·0003	0·0712	0·0156
8	vor „ „		0·0400	+	0·0752	+
	nach „ „		0·0411	0·0011	0·0961	0·0209
9	vor „ „		0·0380		0·0715	+
	nach „ „		0·0380	0·0000	0·0875	0·0160
10	vor „ „		0·0487	+	0·0915	+
	nach „ „		0·0488	0·0001	0·1078	0·0163
11	vor „ „		0·0472	+	0·0888	+
	nach „ „		0·0481	0·0009	0·1033	0·0145
12	vor „ „		0·0603	+	0·1135	+
	nach „ „		0·0613	0·0010	0·1269	0·0134
13	vor „ „		0·0557	+	0·1048	+
	nach „ „		0·0567	0·0010	0·1119	0·0071
14	vor „ „		0·0638	+	0·1200	+
	nach „ „		0·0660	0·0022	0·1246	0·0046
15	vor „ „		0·0698	+	0·1314	—
	nach „ „		0·0727	0·0029	0·1256	0·0058
16	vor „ „		0·0626	+	0·1177	—
	nach „ „		0·0651	0·0025	0·1065	0·0112
17	vor „ „		0·0524	+	0·0987	—
	nach „ „		0·0613	0·0089	0·0979	0·0008
18	vor „ „		0·0483	+	0·0908	—
	nach „ „		0·0496	0·0013	0·0757	0·0151
19	vor „ „		0·0452	+	0·0850	—
	nach „ „		0·0466	0·0014	0·0668	0·0182
20	vor „ „		0·0440	—	0·0828	—
	nach „ „		0·0435	0·0005	0·0602	0·0226
21	vor „ „		0·0481	+	0·0904	—
	nach „ „		0·0500	0·0019	0·0634	0·0270
22	vor „ „		0·0425	+	0·0799	—
	nach „ „		0·0432	0·0007	0·0518	0·0281
23	vor „ „		0·0381	—	0·0716	—
	nach „ „		0·0365	0·0016	0·0344	0·0372
24	vor „ „		0·0411	—	0·0772	—
	nach „ „		0·0187	0·0224	0·0137	0·0535

Tabelle 23.

Berechnung zu Tabelle 4. Na-Hg mit 34·92% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0155	—	0·0300	+
	nach „ „	0·0129	0·0026	0·0347	0·0047
2	vor „ „	0·0156	+	0·0300	+
	nach „ „	0·0165	0·0009	0·0426	0·0126
3	vor „ „	0·0166	—	0·0321	+
	nach „ „	0·0155	0·0011	0·0372	0·0051
4	vor „ „	0·0197	+	0·0381	—
	nach „ „	0·0210	0·0013	0·0321	0·0011
5	vor „ „	0·0175	+	0·0338	—
	nach „ „	0·0187	0·0012	0·0321	0·0017
6	vor „ „	0·0204	+	0·0394	—
	nach „ „	0·0212	0·0008	0·0340	0·0054
7	vor „ „	0·0155	—	0·0299	—
	nach „ „	0·0150	0·0005	0·0158	0·0141

Tabelle 24.

Berechnung zu Tabelle 5. Na-Hg mit 33·98% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0143	—	0·0301	+
	nach „ „	0·0141	0·0002	0·0379	0·0078
2	vor „ „	0·0158	+	0·0332	+
	nach „ „	0·0164	0·0006	0·0422	0·0090
3	vor „ „	0·0173	+	0·0363	+
	nach „ „	0·0187	0·0014	0·0465	0·0102
4	vor „ „	0·0285	+	0·0600	+
	nach „ „	0·0306	0·0021	0·0706	0·0106
5	vor „ „	0·0282	+	0·0592	+
	nach „ „	0·0284	0·0002	0·0601	0·0009
6	vor „ „	0·0243	—	0·0511	—
	nach „ „	0·0199	0·0044	0·0377	0·0134
7	vor „ „	0·0216	+	0·0454	—
	nach „ „	0·0234	0·0018	0·0402	0·0052
8	vor „ „	0·0238	+	0·0500	—
	nach „ „	0·0241	0·0003	0·0405	0·0095
9	vor „ „	0·0083	—	0·0175	—
	nach „ „	0·0066	0·0017	0·0071	0·0104

Tabelle 25.

Berechnung zu Tabelle 8. Na-Hg 32·94% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0124	—	0·0297	+
	nach „ „	0·0122	0·0002	0·0460	0·0163
2	vor „ „	0·0208	+	0·0496	+
	nach „ „	0·0211	0·0003	0·0773	0·0277
3	vor „ „	0·0209	—	0·0498	+
	nach „ „	0·0200	0·0009	0·0732	0·0234
4	vor „ „	0·0176	+	0·0421	+
	nach „ „	0·0183	0·0007	0·0623	0·0202
5	vor „ „	0·0212	—	0·0507	+
	nach „ „	0·0204	0·0008	0·0678	0·0171
6	vor „ „	0·0173	—	0·0412	+
	nach „ „	0·0172	0·0001	0·0562	0·0150
7	vor „ „	0·0303	—	0·0723	+
	nach „ „	0·0288	0·0015	0·0884	0·0161
8	vor „ „	0·0371	+	0·0884	+
	nach „ „	0·0384	0·0013	0·1096	0·0210
9	vor „ „	0·0370	+	0·0883	+
	nach „ „	0·0384	0·0014	0·1003	0·0120
10	vor „ „	0·0346	+	0·0825	+
	nach „ „	0·0349	0·0003	0·0842	0·0017
11	vor „ „	0·0387	+	0·0924	—
	nach „ „	0·0394	0·0007	0·0880	0·0044
12	vor „ „	0·0324	+	0·0773	—
	nach „ „	0·0332	0·0008	0·0674	0·0099
13	vor „ „	0·0334	+	0·0798	—
	nach „ „	0·0398	0·0064	0·0744	0·0054
14	vor „ „	0·0260	+	0·0620	—
	nach „ „	0·0268	0·0008	0·0459	0·0101
15	vor „ „	0·0226	—	0·0540	—
	nach „ „	0·0116	0·0110	0·0184	0·0356
16	vor „ „	0·0197	+	0·0471	—
	nach „ „	0·0211	0·0014	0·0315	0·0156
17	vor „ „	0·0204	+	0·0487	—
	nach „ „	0·0263	0·0059	0·0367	0·0120
18	vor „ „	0·0182	+	0·0435	—
	nach „ „	0·0187	0·0005	0·0237	0·0198

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
19	vor der Elektrolyse	0·0175	—	0·0418	—
	nach „ „	0·0146	0·0029	0·0166	0·0252
20	vor „ „	0·0162	—	0·0386	—
	nach „ „	0·0132	0·0030	0·0120	0·0266

Tabelle 26.

Berechnung zu Tabelle 7. Na-Hg mit 35·34% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0123	—	0·0252	+
	nach „ „	0·0120	0·0003	0·0428	0·0176
2	vor „ „	0·0164	+	0·0336	+
	nach „ „	0·0166	0·0002	0·0552	0·0216
3	vor „ „	0·0160	—	0·0329	+
	nach „ „	0·0159	0·0001	0·0506	0·0177
4	vor „ „	0·0191	+	0·0392	+
	nach „ „	0·0194	0·0003	0·0564	0·0172
5	vor „ „	0·0200	+	0·0410	+
	nach „ „	0·0202	0·0002	0·0535	0·0125
6	vor „ „	0·0198	—	0·0406	+
	nach „ „	0·0194	0·0004	0·0440	0·0034
7	vor „ „	0·0248	+	0·0509	+
	nach „ „	0·0253	0·0005	0·0532	0·0023
8	vor „ „	0·0204	+	0·0417	—
	nach „ „	0·0210	0·0006	0·0394	0·0023
9	vor „ „	0·0158	—	0·0323	—
	nach „ „	0·0147	0·0011	0·0262	0·0061
10	vor „ „	0·0296	+	0·0606	—
	nach „ „	0·0311	0·0015	0·0509	0·0097
11	vor „ „	0·0177	+	0·0364	—
	nach „ „	0·0181	0·0004	0·0271	0·0093
12	vor „ „	0·0172	+	0·0352	—
	nach „ „	0·0173	0·0001	0·0251	0·0101
13	vor „ „	0·0184	—	0·0377	—
	nach „ „	0·0180	0·0004	0·0254	0·0123
14	vor „ „	0·0161	+	0·0331	—
	nach „ „	0·0162	0·0001	0·0191	0·0140
15	vor „ „	0·0170	+	0·0349	—
	nach „ „	0·0175	0·0005	0·0174	0·0175
16	vor „ „	0·0082	—	0·0167	—
	nach „ „	0·0063	0·0019	0·0057	0·0110

Tabelle 27.

Berechnung zu Tabelle 11. Na-Hg mit 35·30% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0160	—	0·0298	+
	nach „ „	0·0159	0·0001	0·0359	0·0061
2	vor „ „	0·0210	—	0·0375	+
	nach „ „	0·0197	0·0013	0·0454	0·0079
3	vor „ „	0·0216	+	0·0386	+
	nach „ „	0·0225	0·0009	0·0463	0·0077
4	vor „ „	0·0216	+	0·0386	+
	nach „ „	0·0228	0·0012	0·0426	0·0040
5	vor „ „	0·0299	+	0·0533	+
	nach „ „	0·0309	0·0010	0·0543	0·0010
6	vor „ „	0·0226	+	0·0403	—
	nach „ „	0·0231	0·0005	0·0367	0·0036
7	vor „ „	0·0248	+	0·0443	—
	nach „ „	0·0268	0·0020	0·0382	0·0061
8	vor „ „	0·0263	—	0·0469	—
	nach „ „	0·0228	0·0035	0·0304	0·0165

Tabelle 28.

Berechnet aus Tabelle 2. Na-Hg mit 35·40% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0533	—	0·0976	+
	nach „ „	0·0529	0·0004	0·1045	0·0069
2	vor „ „	0·0500	+	0·0916	+
	nach „ „	0·0531	0·0031	0·1011	0·0095
3	vor „ „	0·0494	+	0·0905	+
	nach „ „	0·0518	0·0024	0·0968	0·0063
4	vor „ „	0·0501	+	0·0917	+
	nach „ „	0·0520	0·0019	0·0954	0·0037
5	vor „ „	0·0549	+	0·1000	+
	nach „ „	0·0560	0·0011	0·1007	0·0007
6	vor „ „	0·0451	—	0·0826	—
	nach „ „	0·0447	0·0004	0·0802	0·0024
7	vor „ „	0·0425	+	0·0779	—
	nach „ „	0·0440	0·0015	0·0754	0·0025
8	vor „ „	0·0425	—	0·0777	—
	nach „ „	0·0333	0·0092	0·0559	0·0218

Tabelle 29.

Berechnung zu Tabelle 12. Na-Hg mit 34·82% Na.

Nr.		Na <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
1	vor der Elektrolyse	0·0179	—	0·0360	+
	nach „ „	0·0169	0·0010	0·0449	0·0089
2	vo „ „	0·0163	+	0·0327	+
	nach „ „	0·0167	0·0004	0·0424	0·0097
3	vor „ „	0·0173	—	0·0347	+
	nach „ „	0·0166	0·0007	0·0386	0·0039
4	vor „ „	0·0175	—	0·0350	+
	nach „ „	0·0172	0·0003	0·0364	0·0014
5	vor „ „	0·0172	+	0·0345	—
	nach „ „	0·0229	0·0057	0·0437	0·0092
6	vor „ „	0·0167	+	0·0335	—
	nach „ „	0·0173	0·0006	0·0307	0·0028
7	vor „ „	0·0156	—	0·0313	—
	nach „ „	0·0152	0·0004	0·0258	0·0055
8	vor „ „	0·0182	+	0·0365	—
	nach „ „	0·0160	0·0023	0·0246	0·0119
9	vor „ „	0·0114	—	0·0228	—
	nach „ „	0·0094	0·0020	0·0100	0·0128

Tabelle 30.

Berechnung zu Tabelle 14. Na-Hg mit 44·95% Na.

Nr.		Na <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
1	vor der Elektrolyse	0·0069	—	0·0125	+
	nach „ „	0·0064	0·0005	0·0278	0·0153
2	vor „ „	0·0082	+	0·0149	+
	nach „ „	0·0085	0·0003	0·0286	0·0137
3	vor „ „	0·0079	—	0·0143	+
	nach „ „	0·0075	0·0004	0·0207	0·0064
4	vor „ „	0·0101	+	0·0183	+
	nach „ „	0·0103	0·0002	0·0229	0·0046
5	vor „ „	0·0099	+	0·0180	—
	nach „ „	0·0100	0·0001	0·0164	0·0016
6	vor „ „	0·0106	+	0·0192	—
	nach „ „	0·0105	0·0001	0·0115	0·0077

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
7	vor der Elektrolyse	0·0081	+	0·0148	—
	nach „ „	0·0084	0·0003	0·0056	0·0092
8	vor „ „	0·0091	+	0·0165	—
	nach „ „	0·0095	0·0004	0·0043	0·0122
9	vor „ „	0·0061	—	0·0111	—
	nach „ „	0·0058	0·0003	0·0016	0·0095

Tabelle 31.

Berechnung zu Tabelle 3. Na-Hg mit 34·92% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0241	+	0·0466	+
	nach „ „	0·0248	0·0007	0·0563	0·0097
2	vor „ „	0·0284	+	0·0550	+
	nach „ „	0·0300	0·0016	0·0650	0·0100
3	vor „ „	0·0300	+	0·0581	+
	nach „ „	0·0320	0·0020	0·0670	0·0089
4	vor „ „	0·0466	+	0·0901	+
	nach „ „	0·0480	0·0014	0·0988	0·0087
5	vor „ „	0·0547	+	0·1061	+
	nach „ „	0·0577	0·0030	0·1151	0·0090
6	vor „ „	0·0528	+	0·1021	—
	nach „ „	0·0557	0·0029	0·1073	0·0052
7	vor „ „	0·0464	+	0·0898	—
	nach „ „	0·0484	0·0020	0·0896	0·0002
8	vor „ „	0·0362	+	0·0700	—
	nach „ „	0·0385	0·0023	0·0671	0·0029
9	vor „ „	0·0334	—	0·0646	—
	nach „ „	0·0277	0·0057	0·0447	0·0199
10	vor „ „	0·0234	—	0·0452	—
	nach „ „	0·0131	0·0103	0·0164	0·0288

Tabelle 32.

Berechnung zu Tabelle 16.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1814		0·0054	
	nach „ „	0·1749	—0·0065	0·0046	—0·0008

Weitere Versuche über die Elektrolyse von Natriumamalgame 355

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
2	vor der Elektrolyse	0·1917		0·0056	
	nach „ „	0·1900	— 0·0017	0·0052	— 0·0004
3	vor „ „	0·1989		0·0059	
	nach „ „	0·2047	0·0058	0·0057	— 0·0002
4	vor „ „	0·2177		0·0064	
	nach „ „	0·2240	0·0063	0·0063	— 0·0001
5	vor „ „	0·2489		0·0071	
	nach „ „	0·2467	— 0·0022	0·0072	+ 0·0001
6	vor „ „	0·2423		0·0071	
	nach „ „	0·2441	0·0018	0·0073	0·0002
7	vor „ „	0·2166		0·0064	
	nach „ „	0·2221	0·0055	0·0068	0·0004
8	vor „ „	0·1978		0·0058	
	nach „ „	0·1976	— 0·0002	0·0061	0·0003
9	vor „ „	0·1736		0·0051	
	nach „ „	0·1688	— 0·0048	0·0054	0·0003
10	vor „ „	0·1448		0·0042	
	nach „ „	0·1347	— 0·0101	0·0044	0·0002

Tabelle 33.

Berechnung zu Tabelle 17.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1789		0·0035	
	nach „ „	0·1748	— 0·0041	0·0036	0·0001
2	vor „ „	0·2007		0·0041	
	nach „ „	0·1950	— 0·0057	0·0041	0·0000
3	vor „ „	0·2008		0·0041	
	nach „ „	0·1950	— 0·0058	0·0041	0·0000
4	vor „ „	0·2213		0·0046	
	nach „ „	0·2238	0·0025	0·0046	0·0000
5	vor „ „	0·2453		0·0051	
	nach „ „	0·2486	0·0033	0·0052	0·0001
6	vor „ „	0·2215		0·0046	
	nach „ „	0·2247	0·0032	0·0046	0·0000
7	vor „ „	0·2208		0·0046	
	nach „ „	0·2230	0·0022	0·0046	0·0000
8	vor „ „	0·2011		0·0042	
	nach „ „	0·1993	— 0·0018	0·0041	— 0·0001

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
9	vor der Elektrolyse	0·1762		0·0036	
	nach „ „	0·1766	0·0004	0·0035	— 0·0001
10	vor „ „	0·1651		0·0031	
	nach „ „	0·1591	0·0040	0·0031	0·0000

Tabelle 34.

Berechnung zu Tabelle 18.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1243		0·0019	
	nach „ „	0·1371	0·0128	0·0027	0·0008
2	vor „ „	0·1295		0·0019	
	nach „ „	0·1436	0·0141	0·0027	0·0008
3	vor „ „	0·1682		0·0025	
	nach „ „	0·1550	— 0·0132	0·0027	0·0002
4	vor „ „	0·1783		0·0027	
	nach „ „	0·1718	— 0·0065	0·0028	0·0001
5	vor „ „	0·1940		0·0029	
	nach „ „	0·1878	— 0·0062	0·0029	0·0000
6	vor „ „	0·1881		0·0028	
	nach „ „	0·1828	— 0·0053	0·0026	— 0·0002
7	vor „ „	0·1793		0·0027	
	nach „ „	0·1718	— 0·0075	0·0024	— 0·0003
8	vor „ „	0·1636		0·0025	
	nach „ „	0·1527	0·0109	0·0019	— 0·0006
9	vor „ „	0·1262		0·0019	
	nach „ „	0·1401	0·0139	0·0016	— 0·0003
10	vor „ „	0·1066		0·0016	
	nach „ „	0·1556	0·0090	0·0012	— 0·0004

Tabelle 35.

Berechnung zu Tabelle 19.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1526		0·0015	
	nach „ „	0·1552	— 0·0026	0·0019	0·0004
2	vor „ „	0·1670		0·0016	
	nach „ „	0·1649	— 0·0021	0·0020	0·0004

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
3	vor der Elektrolyse	0·1713		0·0017	
	nach „ „	0·1705	— 0·0008	0·0019	0·0002
4	vor „ „	0·1783		0·0018	
	nach „ „	0·1833	0·0050	0·0020	0·0002
5	vor „ „	0·1760		0·0018	
	nach „ „	0·1777	0·0017	0·0018	0·0000
6	vor „ „	0·1894		0·0019	
	nach „ „	0·1928	0·0034	0·0019	0·0000
7	vor „ „	0·1869		0·0019	
	nach „ „	0·1885	0·0016	0·0017	— 0·0002
8	vor „ „	0·1764		0·0018	
	nach „ „	0·1788	0·0024	0·0015	— 0·0003
9	vor „ „	0·1736		0·0017	
	nach „ „	0·1758	0·0022	0·0014	— 0·0003
10	vor „ „	0·1570		0·0016	
	nach „ „	0·1595	0·0025	0·0013	— 0·0003

Tabelle 36.

Berechnung zu Tabelle 20.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1917		0·0010	
	nach „ „	0·1941	0·0024	0·0013	0·0003
2	vor „ „	0·1977		0·0011	
	nach „ „	0·2054	0·0077	0·0013	0·0002
3	vor „ „	0·2135		0·0012	
	nach „ „	0·2117	— 0·0018	0·0013	0·0001
4	vor „ „	0·2129		0·0012	
	nach „ „	0·2124	— 0·0005	0·0012	0·0000
5	vor „ „	0·2216		0·0012	
	nach „ „	0·2201	— 0·0015	0·0013	0·0001
6	vor „ „	0·2845		0·0016	
	nach „ „	0·2764	— 0·0081	0·0015	— 0·0001
7	vor „ „	0·2509		0·0014	
	nach „ „	0·2499	— 0·0010	0·0012	— 0·0002
8	vor „ „	0·2301		0·0013	
	nach „ „	0·2275	— 0·0026	0·0011	— 0·0002

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
9	vor der Elektrolyse	0·1841		0·0010	
	nach „ „	0·1892	0·0051	0·0009	— 0·0001
10	vor „ „	0·1742		0·0010	
	nach „ „	0·1742	0·0000	0·0008	— 0·0002

Tabelle 37.

Berechnung zu Tabelle 13 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGGRIN und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 36·05% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0080	—	0·0155	+
	nach „ „	0·0053	0·0027	0·0157	0·0002
2	vor „ „	0·0097	+	0·0189	+
	nach „ „	0·0102	0·0005	0·0278	0·0089
3	vor „ „	0·0137	+	0·0272	+
	nach „ „	0·0145	0·0008	0·0366	0·0094
4	vor „ „	0·0180	+	0·0350	+
	nach „ „	0·0187	0·0007	0·0443	0·0093
5	vor „ „	0·0164	+	0·0318	+
	nach „ „	0·0171	0·0007	0·0356	0·0040
6	vor „ „	0·0160	+	0·0310	—
	nach „ „	0·0169	0·0009	0·0304	0·0006
7	vor „ „	0·0141	+	0·0273	—
	nach „ „	0·0148	0·0007	0·0238	0·0035
8	vor „ „	0·0139	+	0·0270	—
	nach „ „	0·0148	0·0009	0·0204	0·0066
9	vor „ „	0·0127	+	0·0246	—
	nach „ „	0·0136	0·0009	0·0144	0·0102
10	vor „ „	0·0080	—	0·0155	—
	nach „ „	0·0045	0·0035	0·0038	0·0117

Tabelle 38.

Berechnung zu Tabelle 14 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGGRIN und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 3·10% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0050	—	0·1560	—
	nach „ „	0·0042	0·0008	0·1470	0·0090
2	vor „ „	0·0065	—	0·2023	+
	nach „ „	0·0061	0·0004	0·2065	0·0042

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
3	vor der Elektrolyse	0·0080	—	0·2470	+
	nach „ „	0·0077	0·0003	0·2495	0·0025
4	vor „ „	0·0074	—	0·2300	—
	nach „ „	0·0071	0·0003	0·2272	0·0028
5	vor „ „	0·0080	—	0·2480	—
	nach „ „	0·0077	0·0003	0·2419	0·0061
6	vor „ „	0·0101	—	0·3119	—
	nach „ „	0·0091	0·0010	0·2804	0·0315
7	vor „ „	0·0074	+	0·2300	+
	nach „ „	0·0077	0·0003	0·2318	0·0018
8	vor „ „	0·0084	+	0·2606	+
	nach „ „	0·0093	0·0009	0·2649	0·0043
9	vor „ „	0·0074	+	0·2300	+
	nach „ „	0·0082	0·0008	0·2324	0·0024
10	vor „ „	0·0043	+	0·1326	+
	nach „ „	0·0050	0·0007	0·1404	0·0078

Tabelle 39.

Berechnung zu Tabelle 15 der Arbeit von R. KREMANN, A. VOGGRIN,
F. BAUER und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 2·09% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0036	+	0·1725	—
	nach „ „	0·0044	0·0008	0·1608	0·0117
2	vor „ „	0·0043	+	0·2042	—
	nach „ „	0·0048	0·0005	0·1868	0·0174
3	vor „ „	0·0047	+	0·2245	—
	nach „ „	0·0050	0·0003	0·2116	0·0129
4	vor „ „	0·0048	+	0·2300	—
	nach „ „	0·0052	0·0004	0·2300	0·0000
5	vor „ „	0·0066	+	0·3004	+
	nach „ „	0·0067	0·0001	0·3191	0·0197
6	vor „ „	0·0049	—	0·2303	+
	nach „ „	0·0043	0·0006	0·2385	0·0082
7	vor „ „	0·0041	—	0·1921	+
	nach „ „	0·0036	0·0005	0·2096	0·0175

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
8	vor der Elektrolyse	0·0038	—	0·1819	+
	nach „ „	0·0033	0·0005	0·1953	0·0134
9	vor „ „	0·0023	—	0·1088	—
	nach „ „	0·0018	0·0005	0·1068	0·0020

Tabelle 40.

Berechnung zu Tabelle 16 der Arbeit von R. KREMANN, A. VOGRIN,
F. BAUER und H. SCHEIBEL, K-Hg mit 1·33% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0018	+	0·1341	+
	nach „ „	0·0022	0·0004	0·1346	0·0005
2	vor „ „	0·0016	+	0·1254	+
	nach „ „	0·0020	0·0004	0·1279	0·0025
3	vor „ „	0·0026	+	0·1982	+
	nach „ „	0·0030	0·0004	0·1987	0·0005
4	vor „ „	0·0031	+	0·2316	+
	nach „ „	0·0032	0·0001	0·2336	0·0020
5	vor „ „	0·0038	—	0·2809	+
	nach „ „	0·0038	0·0000	0·2837	0·0028
6	vor „ „	0·0032	—	0·2369	+
	nach „ „	0·0030	0·0002	0·2382	0·0013
7	vor „ „	0·0027	—	0·2003	—
	nach „ „	0·0024	0·0003	0·1952	0·0051
8	vor „ „	0·0026	—	0·1892	—
	nach „ „	0·0022	0·0004	0·1860	0·0032
9	vor „ „	0·0024	—	0·1750	—
	nach „ „	0·0020	0·0004	0·1736	0·0014

Tabelle 41.

Berechnung zu Tabelle 17 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL, K-Hg mit 1·18% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0021	+	0·1678	+
	nach „ „	0·0023	0·0002	0·1704	0·0026
2	vor „ „	0·0019	+	0·1527	+
	nach „ „	0·0022	0·0003	0·1645	0·0118

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
3	vor der Elektrolyse	0·0024	+	0·1957	+
	nach „ „	0·0027	0·0003	0·2113	0·0156
4	vor „ „	0·0036	+	0·2961	+
	nach „ „	0·0040	0·0004	0·3160	0·0199
5	vor „ „	0·0040	+	0·3251	+
	nach „ „	0·0043	0·0003	0·3518	0·0267
6	vor „ „	0·0044		0·3619	—
	nach „ „	0·0044	0·0000	0·3553	0·0066
7	vor „ „	0·0037	+	0·3042	+
	nach „ „	0·0038	0·0001	0·3230	0·0188
8	vor „ „	0·0033		0·2674	+
	nach „ „	0·0033	0·0000	0·2829	0·0155
9	vor „ „	0·0032	—	0·2662	—
	nach „ „	0·0016	0·0016	0·1437	0·0225
10	vor „ „	0·0022		0·1852	+
	nach „ „	0·0022	0·0000	0·2029	0·0177

Tabelle 42.

Berechnung zu Tabelle 18 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 0·55% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0010		0·1868	—
	nach „ „	0·0010	0·0000	0·1478	0·0390
2	vor „ „	0·0012		0·2108	—
	nach „ „	0·0012	0·0000	0·1906	0·0202
3	vor „ „	0·0010	+	0·1776	+
	nach „ „	0·0011	0·0001	0·1897	0·0121
4	vor „ „	0·0009		0·1598	+
	nach „ „	0·0009	0·0000	0·1640	0·0042
5	vor „ „	0·0015		0·2799	—
	nach „ „	0·0015	0·0000	0·2749	0·0050
6	vor „ „	0·0016		0·2853	+
	nach „ „	0·0016	0·0000	0·2910	0·0057
7	vor „ „	0·0011		0·1890	+
	nach „ „	0·0011	0·0000	0·1955	0·0065
8	vor „ „	0·0013	—	0·2247	+
	nach „ „	0·0012	0·0001	0·2374	0·0127
9	vor „ „	0·0009		0·1758	+
	nach „ „	0·0009	0·0000	0·1985	0·0227

Tabelle 43.

Berechnung zu Tabelle 20 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGGRIN und H. SCHEIBEL. Li-Hg mit 0·58% Li.

Nr.		Li <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
1	vor der Elektrolyse	0·0009	—	0·1577	—
	nach „ „	0·0008	0·0001	0·1532	0·0045
2	vor „ „	0·0010	—	0·1718	+
	nach „ „	0·0009	0·0001	0·1748	0·0030
3	vor „ „	0·0012	—	0·2030	+
	nach „ „	0·0011	0·0001	0·2079	0·0049
4	vor „ „	0·0013	—	0·2512	+
	nach „ „	0·0014	0·0001	0·2548	0·0036
5	vor „ „	0·0019		0·3351	+
	nach „ „	0·0019	0·0000	0·3383	0·0032
6	vor „ „	0·0014	+	0·2391	+
	nach „ „	0·0015	0·0001	0·2401	0·0010
7	vor „ „	0·0012	+	0·2024	—
	nach „ „	0·0013	0·0001	0·1989	0·0035
8	vor „ „	0·0011	+	0·1889	+
	nach „ „	0·0013	0·0002	0·1929	0·0040
9	vor „ „	0·0010		0·1719	—
	nach „ „	0·0010	0·0000	0·1602	0·0117

Tabelle 44.

Berechnung zu Tabelle 19 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGGRIN und H. SCHEIBEL. Li-Hg mit 0·24% Li.

Nr.		Li <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
1	vor der Elektrolyse	0·0005	—	0·2130	—
	nach „ „	0·0002	0·0003	0·0830	0·1300
2	vor „ „	0·0005	—	0·2077	—
	nach „ „	0·0004	0·0001	0·2068	0·0009
3	vor „ „	0·0006		0·2222	+
	nach „ „	0·0006	0·0000	0·2418	0·0196
4	vor „ „	0·0007	+	0·2835	+
	nach „ „	0·0008	0·0001	0·3132	0·0297
5	vor „ „	0·0008	+	0·3191	+
	nach „ „	0·0009	0·0001	0·3347	0·0156
6	vor „ „	0·0009	+	0·3564	+
	nach „ „	0·0010	0·0001	0·3854	0·0290

Nr.		Li g	Differenz g	Hg g	Differenz g
7	vor der Elektrolyse	0·0007	+	0·2790	+
	nach „ „	0·0008	0 0001	0·2938	0 0148
8	vor „ „	0·0006		0·2393	+
	nach „ „	0·0006	0·0000	0·2363	0·0070
9	vor „ „	0·0006		0·2013	+
	nach „ „	0·0006	0·0000	0·2166	0·0153

Tabelle 45.

Berechnung zu Tabelle 21 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Ba-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·2022		0·0099	
	nach „ „	0·2087	0·0065	0·0087	— 0·0012
2	vor „ „	0·2391		0·0117	
	nach „ „	0·2474	0·0083	0·0110	— 0·0007
3	vor „ „	0·2289		0·0112	
	nach „ „	0·2115	— 0·0174	0·0099	— 0·0013
4	vor „ „	0·2488		0·0121	
	nach „ „	0 2494	0·0006	0·0119	— 0·0002
5	vor „ „	0 2298		0·0112	
	nach „ „	0·2331	0·0033	0·0115	0·0003
6	vor „ „	0·2280		0·0111	
	nach „ „	0 2327	0·0047	0·0114	0·0003
7	vor „ „	0·2198		0·0107	
	nach „ „	0 2208	0·0010	0·0112	0·0005
8	vor „ „	0·2232		0·0108	
	nach „ „	0·2110	— 0·0122	0·0115	0·0007
9	vor „ „	0·1615		0·0079	
	nach „ „	0·1661	0·0046	0·0095	0·0016
10	vor „ „	—	—	—	—
	nach „ „	—	—	—	—

Tabelle 46.

Berechnung zu Tabelle 22 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Ba-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1710		0·0048	
	nach „ „	0·1680	— 0·0030	0·0047	— 0·0001

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
2	vor der Elektrolyse	0·2086		0·0059	
	nach „ „	0·2106	0·0020	0·0058	— 0·0001
3	vor „ „	0·2265		0·0064	
	nach „ „	0·2275	0·0010	0·0064	0·0000
4	vor „ „	0·2259		0·0064	
	nach „ „	0·2260	0·0001	0·0063	— 0·0001
5	vor „ „	0·2376		0·0067	
	nach „ „	0·2338	— 0·0038	0·0065	— 0·0002
6	vor „ „	0·2163		0·0061	
	nach „ „	0·2199	0·0036	0·0061	0·0000
7	vor „ „	0·2272		0·0065	
	nach „ „	0·2288	0·0016	0·0067	0·0002
8	vor „ „	0·2232		0·0064	
	nach „ „	0·2218	— 0·0014	0·0066	0·0002
9	vor „ „	0·2133		0·0061	
	nach „ „	0·2147	0·0014	0·0062	0·0001
10	vor „ „	0·1902		0·0054	
	nach „ „	0·1886	— 0·0016	0·0056	0·0002

Tabelle 47.

Berechnung zu Tabelle 23 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL, Ba-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·2637		0·0061	
	nach „ „	0·2576	— 0·0061	0·0068	+ 0·0007
2	vor „ „	0·2603		0·0060	
	nach „ „	0·2504	— 0·0099	0·0062	0·0002
3	vor „ „	0·2991		0·0069	
	nach „ „	0·3135	0·0144	0·0076	0·0007
4	vor „ „	0·2994		0·0069	
	nach „ „	0·3206	0·0212	0·0076	0·0007
5	vor „ „	0·3393		0·0078	
	nach „ „	0·3493	0·0100	0·0082	0·0004
6	vor „ „	0·3075		0·0070	
	nach „ „	0·3265	0·0190	0·0074	0·0004
7	vor „ „	0·2795		0·0064	
	nach „ „	0·2852	0·0057	0·0064	0·0000

Nr.		Hg <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Ba <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
8	vor der Elektrolyse	0·2727		0·0063	
	nach „ „	0·2687	— 0·0040	0·0056	— 0·0007
9	vor „ „	0·2717		0·0063	
	nach „ „	0·2306	— 0·0411	0·0047	— 0·0016
10	vor „ „	0·2283		0·0053	
	nach „ „	0·1979	— 0·0304	0·0039	— 0·0014

Tabelle 48.

Berechnung zu Tabelle 24 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Ba-Hg.

Nr.		Hg <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Ba <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
1	vor der Elektrolyse	0·2206		0·0032	
	nach „ „	0·2150	— 0·0056	0·0036	0·0004
2	vor „ „	0·2425		0·0035	
	nach „ „	0·2375	— 0·0050	0·0039	0·0004
3	vor „ „	0·2466		0·0036	
	nach „ „	0·2511	0·0045	0·0039	0·0003
4	vor „ „	0·2692		0·0039	
	nach „ „	0·2748	0·0056	0·0041	0·0002
5	vor „ „	0·2740		0·0040	
	nach „ „	0·2832	0·0092	0·0042	0·0002
6	vor „ „	0·2616		0·0038	
	nach „ „	0·2621	0·0005	0·0037	— 0·0001
7	vor „ „	0·2665		0·0039	
	nach „ „	0·2699	0·0034	0·0037	— 0·0002
8	vor „ „	0·2427		0·0035	
	nach „ „	0·2348	0·0042	0·0032	— 0·0003
9	vor „ „	0·2238		0·0033	
	nach „ „	0·2211	— 0·0027	0·0029	— 0·0004
10	vor „ „	0·2160		0·0031	
	nach „ „	0·2102	— 0·0058	0·0025	— 0·0006

Tabelle 49.

Berechnung zu Tabelle 25 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Bi-Hg.

Nr.		Hg <i>g</i>	Differenz <i>g</i>	Bi <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
1	vor der Elektrolyse	0·3510		0·0355	
	nach „ „	0·3435	— 0·0075	0·0489	0·0134

Nr.		Hg g	Differenz g	Bi g	Differenz g
2	vor der Elektrolyse	0·2849		0·0288	
	nach „ „	0·2737	— 0·0112	0·0381	0·0093
3	vor „ „	0·2614		0·0264	
	nach „ „	0·2625	0·0011	0·0330	0·0066
4	vor „ „	0·2355		0·0238	
	nach „ „	0·2227	— 0·0128	0·0265	0·0027
5	vor „ „	0·2648		0·0268	
	nach „ „	0·2807	0·0159	0·0298	0·0030
6	vor „ „	0·3779		0·0382	
	nach „ „	0·3783	0·0004	0·0339	— 0·0042
7	vor „ „	0·2654		0·0268	
	nach „ „	0·2664	0·0010	0·0213	— 0·0055
8	vor „ „	0·2589		0·0262	
	nach „ „	0·2699	0·0110	0·0204	— 0·0058
9	vor „ „	0·2920		0·0295	
	nach „ „	0·2872	— 0·0048	0·0209	— 0·0086
10	vor „ „	0·3272		0·0331	
	nach „ „	0·3340	0·0068	0·0224	— 0·0107

Tabelle 50.

Berechnung zu Tabelle 26 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER, A. VOGGRIN und H. SCHEIBEL. Bi-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Bi g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·2949		0·0156	
	nach „ „	0·2970	0·0021	0·0224	0·0068
2	vor „ „	0·2902		0·0153	
	nach „ „	0·3052	0·0150	0·0216	0·0063
3	vor „ „	0·3189		0·0169	
	nach „ „	0·3173	— 0·0016	0·0202	0·0033
4	vor „ „	0·3778		0·0200	
	nach „ „	0·3784	0·0006	0·0217	0·0017
5	vor „ „	0·3792		0·0200	
	nach „ „	0·4048	0·0256	0·0207	0·0007
6	vor „ „	0·2838		0·0150	
	nach „ „	0·2889	0·0051	0·0128	— 0·0022
7	vor „ „	0·2847		0·0150	
	nach „ „	0·2868	0·0021	0·0104	— 0·0046

Nr.		Hg g	Differenz g	Bi g	Differenz g
8	vor der Elektrolyse	0·2744		0·0145	
	nach „ „	0·2523	— 0·0221	0·0098	— 0·0047
9	vor „ „	0·2491		0·0131	
	nach „ „	0·2299	— 0·0192	0·0090	— 0·0041
10	vor „ „	0·1875		0·0099	
	nach „ „	0·1780	— 0·0095	0·0067	— 0·0032

Tabelle 51.

Berechnung zu Tabelle 27 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Bi-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Bi g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·2698		0·0050	
	nach „ „	0·2941	0·0243	0·0069	0·0019
2	vor „ „	0·3412		0·0063	
	nach „ „	0·3324	— 0·0088	0·0077	0·0014
3	vor „ „	0·3622		0·0066	
	nach „ „	0·3312	— 0·0310	0·0072	0·0006
4	vor „ „	0·3144		0·0058	
	nach „ „	0·3205	— 0·0061	0·0061	0·0003
5	vor „ „	0·3285		0·0060	
	nach „ „	0·3255	— 0·0030	0·0064	0·0004
6	vor „ „	0·3358		0·0062	
	nach „ „	0·3106	— 0·0279	0·0052	— 0·0010
7	vor „ „	0·2864		0·0053	
	nach „ „	0·2919	0·0055	0·0045	— 0·0008
8	vor „ „	0·2721		0·0050	
	nach „ „	0·3023	0·0302	0·0048	— 0·0002
9	vor „ „	0·2397		0·0044	
	nach „ „	0·2392	— 0·0005	0·0029	— 0·0015
10	vor „ „	0·2029		0·0038	
	nach „ „	0·2239	0·0210	0·0029	— 0·0009

1. Die Versuche mit gleicher Zeit und gleichem Querschnitt bei verschiedener Rohrlänge:

Soweit es die Fehlermöglichkeiten zulassen, ergaben die Versuche der Tabellen 4, 5, 7, 8 und 9, daß, abgesehen von dem Ausfall des Versuches der Tabelle 7 mit 40 cm Rohrlänge, eine Zunahme der von *uns definierten relativen Überführungszahl* mit

steigender Rohrlänge erfolgt, wie Fig. 15 es illustriert. Dies ist auch ganz verständlich, denn mit steigender Rohrlänge nähert man sich immer mehr dem Fall mit dem unveränderten Mittelstück und wird nach der Erreichung dieses Falles bzw. des oben nur angenommenen Zusammenfallens des Mittelstückes mit dem Punkte *P*, der maximale Grenzwert für die Überföhrungszahl, der dem Idealfall der wahren, auf Vorliegen eines Mittelstückes aufgebauten Überföhrungszahl entspricht, erreicht. Die von uns errechneten relativen Überföhrungszahlen können nur zu Vergleichszwecken unter gleichen Bedingungen herangezogen werden.

2. Die Versuche mit einer Rohrlänge von 20 cm bei nahezu gleichem Querschnitt und Natriumgehalt, aber verschiedener Zeitdauer:

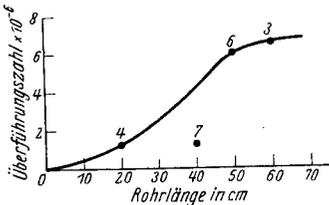


Fig. 15*.

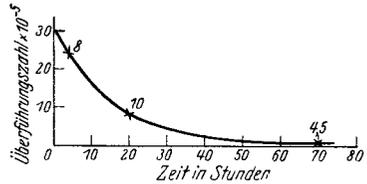


Fig. 16**.

Aus den Versuchen 4, 5, 11 und 12 und der graphischen Darstellung in Fig. 16 ersieht man in Übereinstimmung mit der Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes von der Zeit, daß die von uns definierten relativen Überföhrungszahlen zeitlich abnehmen und die am Anfang der Elektrolyse zur Kathode wandernde Natriummenge größer ist und mit der Zeit um so kleiner wird, je mehr sich der Effekt dem Grenzwert nähert. Natürlich ist dies Bild ein relatives, weil zum Vergleich nur Werte mit relativ kleiner Rohrlänge von 20 cm herangezogen werden konnten, bei der wir vom Idealfall des Mittelstückes noch weit entfernt sind.

Der sich bezüglich der Effekte ergebende Einfluß des Querschnittes ist aus den Werten der von uns definierten Überföhrungszahlen nicht zu ersehen.

Die mit den verdünnten Amalgamen laut unserer Definition gewonnenen relativen Überföhrungszahlen sind in der folgenden Tabelle 53 zusammengestellt.

* In Fig. 15 entsprechen die Ziffern 6 und 3 den Versuchen der Tabellen 8 und 9.

** In Fig. 16 entsprechen die Ziffern 8 und 10 den Versuchen der Tabellen 11 und 12.

Tabelle 52.
 Zusammenfassung der Natriumamalgame.

Versuch der Tabelle	Figur	Na %	Länge	Querschnitt	Ampere	Stromdichte	Zeit	Faraday	Effekt	+ $\Sigma \Delta$	- $\Sigma \Delta$	Mittlere Äquivalenz- differenz	Überführungs- zahl
13	8	29.45	20	1.04	6.2	6	70	16.2	15.77	0.0073	0.0070	0.00031	1.9×10^{-5}
6	3	33.31	30	1.05	6.3	6	70	—	24.28	—	—	—	—
9	3	35.57	60	1.20	7.2	6	70	31.3	31.50	0.0277	0.0284	0.00122	6.5×10^{-5}
4	3	34.92	20	1.02	6.0	6	70	15.7	21.55	0.0042	0.0042	0.00018	1.2×10^{-5}
5	3	33.98	20	0.95	5.7	6	70	14.9	20.83	0.0064	0.0063	0.00027	1.8×10^{-5}
8	3	32.94	50	0.95	5.7	6	70	14.9	31.59	0.0204	0.0205	0.00089	6.0×10^{-5}
7	3	35.34	40	1.02	6.0	6	70	15.7	30.57	0.0044	0.0042	0.00019	1.2×10^{-5}
11	7	35.30	20	0.95	5.7	6	4	0.85	12.15	0.0056	0.0049	0.00021	2.4×10^{-5}
2	2	35.40	20	2.01	12.0	6	70	31.3	3.68	0.0100	0.0100	0.00043	1.3×10^{-5}
12	7	34.82	20	0.78	4.7	6	20	3.51	20.90	0.0089	0.0044	0.00029	8×10^{-5}
10	3	35.66	80	2.01	12.0	6	22	—	—	—	—	—	—
14	8	44.95	20	0.88	2.3	6	70	6.0	60.32	0.0014	0.0012	0.00005	0.8×10^{-5}
3	2	34.92	20	2.01	12.0	6	70	31.3	13.48	0.0159	0.0160	0.00069	2.2×10^{-5}
15	10	34.62	20	0.13	0.75	6	70	—	26.26	—	—	—	—

Tabelle 53.

Tab. Nr.	Natrium		Überföhrungs- zahl
	Gewichts- prozent	Atom- prozent	
16	2·83	20·22	$1·28 \times 10^{-5}$
17	2·02	15·23	~ 0
18	1·52	11·89	$1·94 \times 10^{-5}$
19	0·99	8·02	$1·23 \times 10^{-5}$
20	0·57	4·76	$0·69 \times 10^{-5}$
nach Lewis	0·38	3·24	$0·29 \times 10^{-5}$
Adams u. Lanman	0·066	0·577	$0·029 \times 10^{-5}$

Verknüpft man diese Werte mit dem vergleichbaren Werte der Tabelle 52 für konzentrierte Natriumamalgame (Versuch der Tab. 12 und Fig. 7), so sieht man aus der graphischen Darstellung

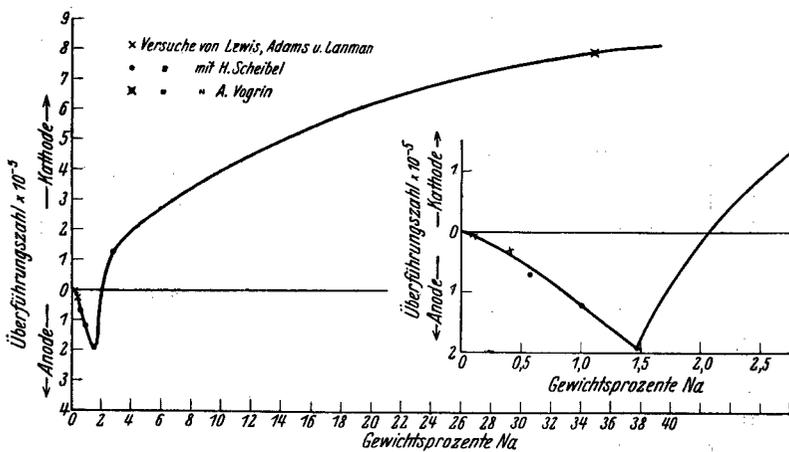


Fig. 17.

in Fig. 17, daß die von uns definierten Überföhrungszahlen nach der Anode zuerst zu-, dann abnehmen, bei 2·1% den Nullwert durchlaufen und dann mit steigendem Natriumgehalt nach Vorzeichenwechsel deutlich zunehmen.

In Fig. 17 sind auch die von G. N. LEWIS, ADAMS und LANMAN⁸ gefundenen Werte der Überföhrungszahlen für Natriumamalgame

⁸ G. N. LEWIS, ADAMS und LANMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1915, S. 2656.

mit 3.24 und 0.577 Atomprozent, d. s. 0.38 und 0.066 Gewichtsprozent Na, aufgenommen, die sich gut ins Gesamtbild einfügen.

Die auf Grund der Versuche von R. SPRINGER und R. FRENA errechneten und in Tabelle 54 wiedergegebenen Überführungszahlen können weder mit den obigen Zahlen der Tabelle 52 und 53 noch untereinander verglichen werden, da bei den einzelnen

Tabelle 54.

Natriumamalgame	Überführungszahl
28.8% Na Versuch III	52.54×10^{-5}
30.1% Na „ I	24.75×10^{-5}
31.0% Na „ II	16.46×10^{-5}
34.1% Na „ IV	153.00×10^{-5}
34.4% Na „ V	39.62×10^{-5}

Elektrolysen große Unterschiede in bezug auf Rohrlänge, Stromdichte, Zeitdauer usw. vorlagen, während bei unseren Versuchen alle diese Bedingungen konstant gehalten waren, um ihren Einfluß zu kompensieren.

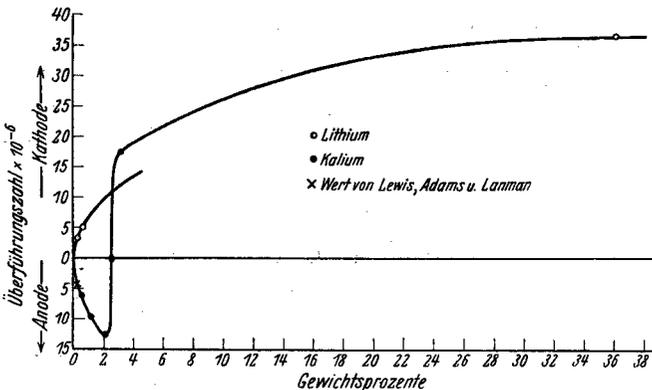


Fig. 18.

Immerhin fällt auf, daß diese Zahlen der Größenordnung nach höher sind als die Zahlen unserer Versuche. In den beiden folgenden Tabellen 55 bzw. 56 sind die berechneten Überführungszahlen für die Kalium- bzw. Lithiumamalgame zusammengestellt. Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit dieser Überführungszahlen von der Konzentration der Amalgame in Fig. 18,

sieht man, daß die Überführungszahlen nach der Anode mit steigender Konzentration des Kaliums in den Amalgamen zunächst zunehmen, von einem Gehalt von 2% K wieder abnehmen, beim Umkehrpunkt mit 2·5% K den Nullwert durchlaufen und mit weiterer steigender Konzentration mit entgegengesetztem Wanderungssinn wieder zunehmen.

In diesen Kurvenverlauf paßt ausgezeichnet die von LEWIS, ADAMS und LANMAN angegebene Überführungszahl eines K-Amalgams mit 2·16 Atomprozent = 0·422 Gewichtsprozent vom Wert $3·6 \times 10^{-6}$.

Dagegen sind die auf Grund der Versuche von R. SPRINGER und R. FRENA mit einem Kaliumamalgam mit 43·0% K bzw. 44·2% K (Versuch 2 bzw. 1) erhaltenen Überführungszahlen $193·8 \times 10^{-5}$ bzw. $78·67 \times 10^{-5}$ wieder erheblich höher.

Tabelle 55.

Überführungszahlen des Kaliums.

K %	+ Σ_{Δ}	- Σ_{Δ}	mittlere Äquival.- Differenz	Farad = 96494 Coul.	Überführungs- zahl
0·55	0·0001	0·0001	0·00000256	4·25	$6·0 \times 10^{-6}$
1·18	0·0016	0·0016	0·0000409	4·25	$9·6 \times 10^{-6}$
1·33	0·0013	0·0013	0·0000333	3·50	$9·5 \times 10^{-6}$
2·09	0·0021	0·0021	0·0000538	4·25	$12·7 \times 10^{-6}$
3·10	0·0027	0·0031	0·000074	4·25	$17·5 \times 10^{-6}$
36·05	0·0062	0·0062	0·000158	4·25	$37·3 \times 10^{-6}$

Tabelle 56.

Überführungszahlen des Lithiums.

Li %	+ Σ_{Δ}	- Σ_{Δ}	Mittlere Äquival.- Differenz	Farad = 96494 Coul.	Überführungs- zahl
0·24	0·0004	0·0004	0·0000144	5·0	$2·9 \times 10^{-6}$
0·58	0·0004	0·0004	0·0000144	2·98	$4·8 \times 10^{-6}$

Bei den Lithiumamalgamen nach Tabelle 56 entspricht die Überführungszahl schon von geringen Lithiumkonzentrationen an einer Wanderung zur Kathode und nimmt mit der Konzentration des Lithiumamalgams zu. Die Überführungszahlen haben die Größenordnung der bei den Kaliumamalgamen gefundenen Werte.

Die errechneten Überführungszahlen der Barium- und Wismutamalgame sind in der folgenden Tabelle 57 wiedergegeben.

Tabelle 57.

Amalgam	Gewichts- prozente	Atom- prozente	Überföhrungs- zahl
Barium	4·65	6·64	$0·64 \times 10^{-5}$
Amalgam	2·81	4·05	$0·11 \times 10^{-5}$
„	2·27	3·22	$0·49 \times 10^{-5}$
„	1·44	2·09	$0·23 \times 10^{-5}$
Wismut	9·29	8·84	$2·81 \times 10^{-5}$
Amalgam	5·06	4·88	$1·51 \times 10^{-5}$
„	1·87	1·65	$0·36 \times 10^{-5}$

Aus diesen Zahlen, die in den beiden folgenden Fig. 19 bzw. 20 in Abhängigkeit von der Amalgamkonzentration zur

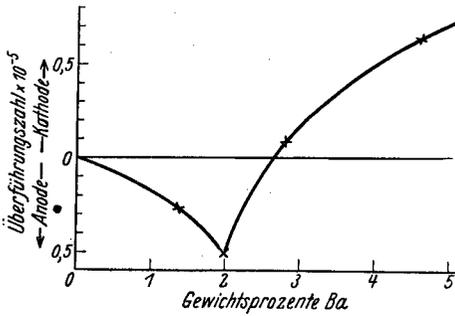


Fig. 19.

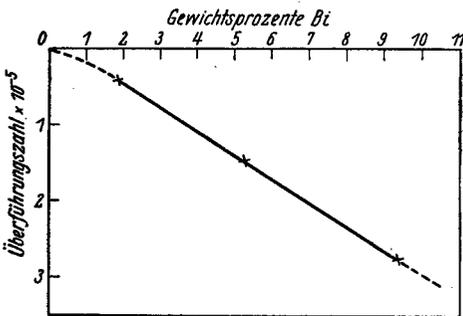


Fig. 20.

graphischen Darstellung gebracht erscheinen, sieht man, daß, entsprechend dem Vorliegen eines Umkehrpunktes bei den Bariumamalgame die Überföhrungszahlen im Sinne einer Anodenwanderung mit steigendem Bariumgehalt zuerst zu-, dann abnehmen, bei ca. 2·6% Barium durch den Nullwert gehen, dann im Sinne einer Wanderung nach der Kathode mit steigendem Bariumgehalt stetig zunehmen. Bei den Wismutamalgame dagegen haben die Überföhrungszahlen schon von den geringsten untersuchbaren Wismutkonzentrationen den Sinn einer Anodenwanderung und steigen mit steigendem Wismutgehalt. Wir

sehen, daß die Zahlenwerte der scheinbaren Überföhrungszahlen unserer Arbeit für die verschiedensten Metalle unter tunlichst gleichen Bedingungen sich voneinander nicht wesentlich unterscheiden und etwa der gleichen Größenordnung sind.

Dagegen sind die aus den Versuchen von R. SPRINGER und R. FRENA errechneten Überführungszahlen höherer Größenordnung, vermutlich weil sie sich auf relativ kurze Versuchsdauer beziehen, indem die Überführungszahlen in unserer Definition, wie wir oben sahen, mit der Zeitdauer der Elektrolyse kleiner werden, sich dem Wert der wahren Überführungszahl nähern. Solche relativ hohe Überführungszahlen lassen sich demgemäß auch aus den Versuchen von R. SPRINGER und R. FRENA über Zinnamalgam errechnen. So ergibt sich beispielsweise für ein Zinnamalgam mit 50·0% Sn (Versuch 1) eine Überführungszahl von $28\cdot92 \times 10^{-5}$, für ein solches mit 47·1% Sn (Versuch 2) einen Wert derselben von $38\cdot08 \times 10^{-5}$.
