

Über den Wechsel im Wanderungssinn der Alkali- und anderer Metalle bei der Elektrolyse der betreffenden Amalgame in Abhängigkeit von der Konzentration

Von

Robert Kremann

korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

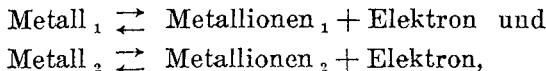
Franz Bauer, Alfred Vogrin und Harald Scheibel

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 13 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

Mit Sk a u p y¹ können wir in geschmolzenen Metallen und Legierungen eine der Salzdissoziationen ähnliche Dissoziation annehmen, also für geschmolzene Metallegierungen die Dissoziationsgleichgewichte:



u. zw. wird das Metall mit der niedrigeren Ionisierungsspannung ceteris paribus stärker dissoziiert sein als das Metall mit der höheren Ionisierungsspannung. Da die Wanderungsgeschwindigkeit der äußerst massegeringen und daher leicht beweglichen Elektronen eine um mehrere Zehnerpotenzen grösse ist als die der positiven Metallatome, werden beim Stromdurchgang unter normalen Bedingungen praktisch nur die ersten die Leitung übernehmen und die Mitwirkung der positiven Metallatome wird unter dem Schwellenwert des Meßbaren liegen.

Mit steigender Stromdichte wird naturgemäß die Mitbewegung der positiven Metallatome immer größer und bei genügend hohen Stromdichten werden in einer binären Metallegierung die positiven Metallionen beider Metalle an der Stromleitung teilnehmen und bei Annahme gleicher Wanderungsgeschwindigkeit beider Metalle wird das Metall mit der geringeren Ionisierungsspannung infolge seiner höheren Metallionenkonzentration stärker zur Kathode wandern als das Metall mit der höheren Ionisierungsspannung, d. h. also, es wird bei der Elektrolyse zu einem Konzentrationsunterschied

¹ Verh. phys. Ges. 16, 1914, S. 156.

kommen müssen, erstes Metall an der Kathode, letzteres an der Anode sich anreichern.

Sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionenarten verschieden, können die Konzentrationsverschiebungen größer oder kleiner werden gegenüber dem Falle gleicher Wanderungsgeschwindigkeit, ja falls das Ion mit höherer Ionisierungsspannung besonders schnell wandert, ihren Zeichensinn sogar umkehren können.

Abgesehen von dieser „homöopolaren“ Ursache der Konzentrationsverschiebungen durch Elektrolyse ist noch eine „heteropolare“ denkbar, die mit der Tatsache rechnet, daß die Metalle infolge ihres verschiedenen polaren Charakters Verbindungen bilden können, also nach dem Schema:

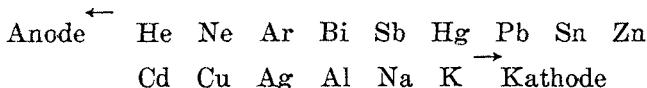


dissoziieren können, was bei genügender Stromdichte zur Wanderung des elektropositiveren Metalles zur Kathode, des elektronegativeren Metalles zur Anode führen könnte.

Solche Konzentrationsverschiebungen wurden experimentell aus den oben genannten Ursachen für Edelgasgemische von Skaupy², für eine Reihe der verschiedenen Metallpaare zuerst von Gerardin³, später von Giovanna Mayer⁴ bzw. von R. Kremann⁵ und seinen Mitarbeitern festgestellt und untersucht. Auf Grund dieser Versuche mit binären Legierungen, die der Größenordnung nach meist äquiatomig

² Verh. phys. Ges. 16, 1914, S. 156; 18, 1916, S. 230. ³ Compt. rend. 53, 1861, S. 727. ⁴ N. Cim. 6, 1900, S. 116; vgl. Giovanna Mayer, Rendic. Inst. Lomb. 55, 1922, S. 567. ⁵ R. Kremann, H. Ortner und R. Markl, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 401, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 132, 1923, S. 401; R. Kremann und A. Brodar, ibid. 44, 1923, S. 383, ibid. 132, 1923, S. 383; R. Kremann, H. Kienzl und R. Markl, ibid. 45, 1924, S. 133, ibid. 133, 1924, S. 133; R. Kremann und R. Müller und H. Kienzl, ibid. 45, 1924, S. 157, ibid. 133, 1924, S. 157; R. Kremann, R. Müller und H. Ortner, ibid. 45, 1924, S. 177, ibid. 133, 1924, S. 177; R. Kremann und R. Gruber-Rebenburg, ibid. 45, 1924, S. 311, ibid. 133, 1924, S. 311; R. Kremann und O. Benda, ibid. 45, 1924, S. 339, ibid. 133, 1924, S. 339; R. Kremann und O. Baukovac, ibid. 45, 1924, S. 379, ibid. 133, 1924, S. 379; R. Kremann und J. Dellacher, ibid. 45, 1924, S. 385, ibid. 133, 1924, S. 385; R. Kremann und A. Hrasovetz, ibid. 46, 1925, S. 409, ibid. 134, 1925, S. 409; R. Kremann, H. Krieghammer und P. Gruber-Rebenburg, ibid. 46, 1925, S. 515, ibid. 134, 1925, S. 515; R. Kremann, H. Krieghammer und A. Tröster, ibid. 46, 1925, S. 531, ibid. 134, 1925, S. 531; R. Kremann und O. Baukovac, ibid. 46, 1925, S. 541, ibid. 134, 1925, S. 541; R. Kremann und J. Dellacher, ibid. 46, 1925, S. 547, ibid. 134, 1925, S. 547; R. Kremann und O. Baukovac, ibid. 46, 1925, S. 555, ibid. 134, 1925, S. 555; R. Kremann und A. Bayer, ibid. 46, 1925, S. 649, ibid. 134, 1925, S. 649; R. Kremann und A. Tröster, ibid. 47, 1926, S. 285, ibid. 135, 1926, S. 285; R. Kremann und R. Gruber-Rebenburg, Z. physikal. Chem. 110, 1924, S. 559; R. Kremann und P. Gruber-Rebenburg, Z. anorg. Chem. 140, 1924, S. 1; R. Kremann und A. Kapau, Z. anorg. Chem. 140, 1924, S. 183; Monatsh. Chem. 53/54, Wegscheider-Festschrift, 1929, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Supplement 1929, S. 203; R. Kremann, B. Korth und E. I. Schwarz, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 16, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 271; R. Kremann und E. I. Schwarz, ibid. 56, 1930, S. 26, ibid. 139, 1930, S. 296; R. Kremann und W. Piwetz, ibid. 56, 1930, S. 71, ibid. 139, 1930, S. 341.

waren, stellte R. Kremann⁶ eine Art Spannungsreihe in dem Sinne auf, daß bei der Elektrolyse jeweils das rechts befindliche Metall zur Kathode sich verschiebt. Diese Reihe:



entspricht in groben Zügen der Reihe der Ionisierungsspannungen bezüglich der Abspaltungen des ersten Elektrons.

Im besonderen die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Amalgamen, u. zw. relativ recht verdünnter Amalgame der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle, haben Le Blanc und Kinsky⁷, Lewis, Adams, Lanman⁸ und Le Blanc mit Thomson⁹ bzw. Rudolf Jäckh¹⁰ untersucht. Übereinstimmend haben die letztgenannten Autorenpaare festgestellt, daß im Gegensatz zu obiger aus experimentellen Daten mit konzentrierteren Legierungen, also auch mit konzentrierteren Amalgamen abgeleiteten Spannungsreihe in den sehr verdünnten Amalgamen von Kalium, Natrium und Barium, die genannten Metalle an der Anode sich anreichern, während auch in den verdünnten Amalgamen des Lithiums und Kalziums deren Anreicherung an der Kathode erfolgt.

Auf dieser Beobachtung fußend, haben G. N. Lewis, Adams und Lanman für die Konzentrationsverschiebungen bei der Elektrolyse von Amalgamen eine von den bisherigen Darlegungen verschiedene Erklärung gegeben. Sie schlossen, daß der mit dem Strom auftretende Materialtransport von der Verschiedenheit des Widerstandes herrührt, den die Quecksilberatome bzw. die Quecksilber-Natrium- oder Quecksilber-Kaliumkomplexe dem Elektronenstrom entgegensetzen. Diese Komplexe hätten ein größeres Volumen, einen größeren Widerstand und erführen damit eine größere Reibung durch die Elektronen als die Quecksilberatome. Nach dem Prinzip der Aktion und Reaktion bekämen sie einen stärkeren Bewegungsantrieb in der Richtung der Elektronen und reichern sich so an der Anode an. Le Blanc und Jäckh¹⁰ konnten später diese Theorie wohl in qualitativer Hinsicht, bezüglich der Stromrichtung, nicht aber in quantitativer Hinsicht bestätigen.

Immerhin hätte man meinen können, daß diese Theorie weitere Ursachen der höchst komplexen Erscheinungsfolge bei der Elektrolyse von Metalllegierungen aufzeigt, die nur in verdünnten Amalgamen dominieren, und in konzentrierten Amalgamen durch die oben schon erwähnten Ursachen überdeckt werden, so daß der Wanderungssinn sich umkehrt. Bei der Überlagerung verschiedener Ursachen für die Konzentrationsverschiebungen wäre natürlich eine quantitative Übereinstimmung

⁶ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 306, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 306. ⁷ Jahrb. f. Elektr. 14, 1908, S. 406, und Diss. Karlsruhe 1908. ⁸ Am. chem. Soc. 37, 1915, S. 2656. ⁹ Diss. Leipzig 1925. ¹⁰ Z. Elektrochem. 35, 1905, S. 395.

einer Einzeltheorie auf das Gesamtgebiet der Erscheinungen a priori gar nicht zu erwarten. Doch sprechen verschiedene Momente gegen die Wahrscheinlichkeit der Theorie von G. N. Lewis, Adams und Lanman. Schon die Versuche von Giovanna Mayer¹¹, die sehr verdünnte Amalgame (etwa 1 : 100.000) von solchen Metallen, welche sich auf Grund von Diffusionsversuchen von Max Wogau¹² einatomig und ohne Verbindungsbindung lösen, wie Zn, Sn, aber auch die Amalgame von Cd und Tl in etwa 20 cm langen Röhren mit einem Durchmesser von 1 cm elektrolysiert hat, fand bezüglich des Materialtransportes der gelösten Metalle im Gegensinne des Stromes keinen nennenswerten Unterschied einerseits zwischen Metallen, die sich als Hg-Verbindungen lösen (wie Tl usw.), und solchen, die sich ohne Verbindungsbindung darin auflösen (wie Zn usw.), als auch anderseits zwischen Metallen, die den Widerstand des Hg erhöhen (wie Na und K) oder erniedrigen (wie Zn.). Scheint also schon auf Grund dieser Versuche die Richtung des Metalltransportes im Gegensatze zu der Annahme von G. N. Lewis, Adams und Lanman mit der Zu- oder Abnahme des elektrischen Widerstandes nicht im Zusammenhange zu stehen, zeigt dies deutlich das Verhalten der Wismutamalgame. Das Wismut erhöht das Leitvermögen des Quecksilbers wie das Kadmium, Lithium und Kalzium. Es sollte also nach der Theorie der oben genannten Amerikaner das Wismut wie die letztgenannten Metalle zur Kathode wandern. Nach Versuchen von R. Kremann mit A. Kapau¹³ wandert sowohl in einem 50%igen Wismutamalgam als nach den in dieser Arbeit weiter unten mitgeteilten Versuchen mit H. Scheibel in einem Amalgam mit 1.87—4.65% Wismut das Wismut zur Anode.

Es spricht also dieses Ergebnis erneut dafür, daß die Theorie von Lewis, Adams und Lanman kaum allein imstande ist, das Problem der Metallelektrolyse zu klären, vielmehr wird gerade in diesem Falle der verschiedene polare Charakter der Komponenten der Legierung die Erscheinungsfolge bestimmen. Das sehr stark elektronegative Wismut wandert eben unbekümmert um andere im Gegensinn wirkende Ursachen, wie sonst für Anionen in der Regel üblich, zur Anode. Das Unbefriedigende aller Theorien, die nur eine Ursache für die in Frage stehende Erscheinungsfolge heranziehen, hat auch M. Blanck und R. Jäckh veranlaßt, diese Konzentrationsverschiebungen auf thermoelektrische Erscheinungen zurückzuführen, was aber gleichfalls nicht zu einem positiven Erfolge führte.

Bei dem Gegenüberstehen des experimentellen Befundes

¹¹ N. Cim. 6, 1900, S. 116; vgl. Giovanna Mayer, Rendic. Inst. Lomb. 55, 1922, S. 567. ¹² Max Wogau, Ann. Physik 23, 1907, S. 343. ¹³ Z. anorg. Chem. 140, 1924, S. 202.

bezüglich des Wanderungssinnes der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle in ihren verdünnten und konzentrierten Amalgamen war es nun von ganz erheblichem Interesse, zur Auffindung der Lage eines allfälligen Umkehrpunktes des Wanderungssinnes die Konzentrationsverschiebungen bei der Elektrolyse der genannten Amalgame der Größe und der Richtung nach von der Konzentration der Amalgame über ein weiteres Bereich zu studieren.

Es haben bei den Natriumamalgamen im Hinblick auf die oben erwähnte Unstimmigkeit im Wanderungssinn verdünnter und konzentrierter Amalgame bereits R. Kremann, H. Krieghamer und P. Gruber-Rehenburg¹⁴ die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von dem Natriumgehalt studiert. Während diese Autoren im Gebiet von 15—35% Na deutlich eine Anreicherung des Natriums an der Kathode, des Quecksilbers an der Anode beobachteten, beobachteten sie bei Legierungen im Gebiet von 4—6% Na eine scheinbare Anreicherung des Natriums an beiden Elektroden, während im zwischenliegenden Gebiet es ihnen technisch nicht gelang, die Elektrolysenversuche durchzuführen.

Die scheinbare Anreicherung des Natriums an beiden Elektrodenenden ist natürlich auf sekundäre Ursachen bzw. Fehleranhäufungen zurückzuführen.

Wir haben in dieser Arbeit erneut und mit Erfolg das Studium der Konzentrationsverschiebungen bei Natriumamalgamen im Bereich von 0·3 bis 35% aufgenommen und festgestellt, daß in den Amalgamen von 35 bis 2% Na das Natrium an der Kathode, in solchen mit weniger als 2% Na an der Anode sich anreichert.

Anschließend konnten wir zeigen, daß auch die Kalium- und Bariumamalgame einen analogen Umkehrpunkt bei 2·5% K bzw. 2·7% Ba zeigen. In Amalgamen mit höheren Gehalten an K und Ba wandern diese Metalle zur Kathode, in solchen mit niederen Gehalten zur Anode, in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Beobachtungen von Lewis, Adams und Lanmann¹⁵ bzw. Le Blanc und Jäckh¹⁶. Ferner konnten wir feststellen, daß einerseits in den Amalgamen des Lithiums das Lithium von einer Konzentration von 0·24% Li angefangen zur Kathode, anderseits, wie oben erwähnt, Bi wie in dem 50%igem Amalgam schon von Wismut-Gehalten von 1·87% zur Anode wandert.

Die Ursache für das Auftreten solcher Umkehrpunkte wird sich schwer exakt feststellen lassen. Wir dürfen nur vermuten, daß in diesen Fällen in den beiden verschiedenen Konzentrationsgebieten verschiedene der möglichen Ursachen für

¹⁴ R. Kremann, H. Krieghamer und A. Tröster, XII. Mitteilung, Monatsh. Chem. 46, 1926, S. 531, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1926, S. 531.

¹⁵ Lewis, Adam und Lanmann, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1915, S. 2636.

¹⁶ M. Le Blanc und R. Jäckh, Z. Elektrochem. 35, 1929, S. 395.

die Konzentrationsverschiebung, die im Sinne verschiedener Stromrichtung wirken, hervortreten, sei es, daß es in den genannten verdünnnten Amalgamen die von Lewis, Adam und Lanmann herangezogene Ursache dominiert, sei es, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der in den Alkali- und Erdalkaliamalgamen in verschiedenen von deren Konzentration abhängigen Zusammensetzungen und Konzentrationen vorkommenden Komplexen verschieden sind. Denn Quecksilber und die Alkali- bzw. Erdalkalimetalle geben ja bekanntlich eine große Anzahl von Verbindungen, so daß hier wieder der Polaritätsunterschied der Komponenten eine Rolle spielen dürfte. Wir lassen nun unsere experimentellen Versuchsergebnisse folgen.

Experimenteller Teil.

1. Versuche mit Natriumamalgamen mit Franz Bauer.

Es wurden Legierungen mit 35, 29, 26, 20, 16, 10, 2.5, 2.1, 1.5, 1, 0.5 und 0.3 Gewichtsprozenten Natrium durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Wasserstoffstrom hergestellt und tunlichst lunkerfrei in die als Elektrolysiergefäße dienenden Glaskapillaren, die an den Enden 4—5 cm hoch rechtwinklig aufgebogen waren, eingezogen. Die Länge zwischen den Knien betrug 20 cm. Es wurden von einer Legierung bestimmter Zusammensetzung immer mehrere Kapillaren eingezogen, um in dem einen Rohre die Homogenität eines unelektrolysierten Fadens prüfen zu können und tunlichst für jeden Versuch einen Kontrollversuch durchführen zu können.

Um die Elektrolyseneffekte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Amalgame unter vergleichbaren Bedingungen zu erhalten, wählten wir die von R. Kremann, R. Müller und H. Kienzle¹⁷ als günstig angegebenen Bedingungen, d. i. eine Stromdichte $D = 4.5$ Amp./mm², eine Elektrolysendauer von 70 Stunden, eine Rohrlänge von 20 cm, die innere Weite betrug 1—1.5 mm. Auf Konstanz des Querschnittes wurde nicht geachtet, weil zur Zeit der Durchführung dieser Versuche nach den bisherigen Erfahrungen bei konstanter Stromdichte die Größe des Querschnittes keinen Einfluß auf die Größe der Elektrolyseneffekte ausübte. Nach neueren Versuchen mit A. Vogrin ist dies nicht streng der Fall, doch spielt dies im Hinblick auf die in dieser Arbeit behandelten Fragen keine einschneidende Rolle.

Die Stromzuführungsdrähte aus Eisen wurden an den aufgebogenen Kapillarenden luftdicht eingepaßt. Um mit den älteren Arbeiten vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden

¹⁷ R. Kremann, R. Müller und H. Kienzle, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 133, 1924, S. 157.

die Stromzuführungsdrähte nicht bis in das Knie versenkt, sondern in den aufgebogenen Enden versenkt und die aufgebogenen Stücke bis zum Knie verworfen, aus der Erwägung heraus, daß hier infolge des Temperaturgefälles unklare Bedingungen herrschen.

Hiedurch macht man natürlich einen Fehler, indem die unmittelbar an den Elektrodenenden eintretenden Konzentrationsverschiebungen nicht mit in Berücksichtigung gezogen

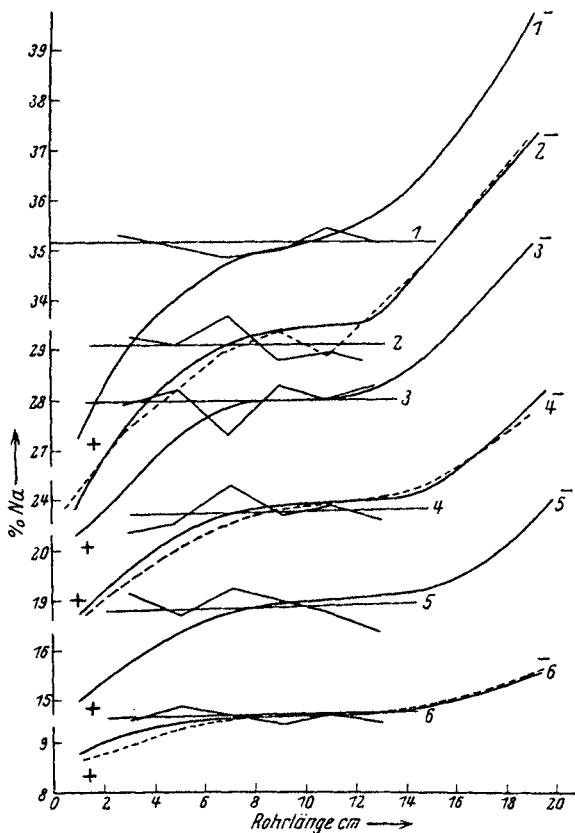


Fig. 1.

werden. Wenn man jedoch die Stromzuführungen bis an die Knie versenkt und die Konzentrationsänderung bis unmittelbar an das Ende der Stromzuführungsdrähte verfolgt, sind die Effekte natürlich größer als bei der älteren Arbeitsweise, wie A. V o g r i n gelegentlich der Versuche zur Bestimmung der Überführungszahlen festgestellt hatte.

Immerhin führt auch die ältere Methode zu vergleichbaren Bedingungen, nur sind die absoluten Werte der Effekte kleiner.

Die in der oben erwähnten Art adjustierten Kapillarröhren wurden in einem elektrischen Widerstandsofen, teils auch durch die Joulewärme beim Stromdurchgang selbst auf Temperaturen gebracht, die je nach dem Schmelzpunkte der Legierung verschieden waren, aber immer etwas oberhalb derselben lagen. Die Temperaturmessungen wurden bei diesen Versuchen mittels eines Thermometers vorgenommen, das in unmittelbarer Nähe der Kapillare angebracht wurde. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Röhre unter Stromdurchgang

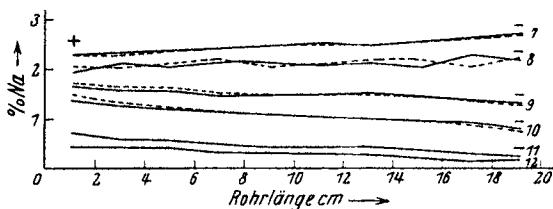


Fig. 2.

erkalten gelassen, in zehn Stückchen zu je 2 cm zerschnitten, diese gewogen und hernach in einem Becherglas mit destilliertem Wasser aufgekocht, die entstandene Lösung von NaOH, und ebenso bei den späteren Versuchen von KOH, LiOH, Ba(OH)₂, mit $n/10$ Salzsäure und Methylorange als Indikator titriert, die Glaskapillarstücke abgespült, getrocknet und zurückgewogen. Zur Kontrolle homogenen Einzuges wurde bei den Natriumamalgamen von jeder Legierung eine nicht der Elektrolyse unterworfenen Kapillarröhre einer Analyse unterzogen. Durch die Übereinstimmung der Zusammensetzung des Anfangs- und

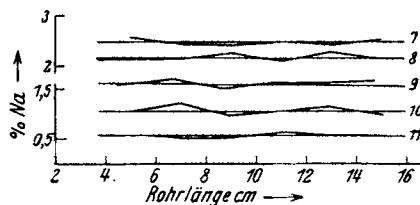


Fig. 3.

Endteiles der Kapillare erhält man die Wahrscheinlichkeit für die Homogenität des eingezogenen Metallfadens bzw. der Fehlergröße des Einzuges und der Analyse. Überdies ermittelt man dadurch zu gleicher Zeit mit großer Sicherheit die ursprüngliche Zusammensetzung der verwendeten Legierung.

In den folgenden Tabellen 1–12 sind unsere Versuche wiedergegeben. In Figur 1 sind die Änderungen der Zusammensetzung der elektrolysierten Metallfäden vom Anoden- gegen das Kathodenende für die Versuche mit den ersten sechs

Legierungen 1—6, der Tabelle 1—6 entsprechend, zur Darstellung gebracht. Hierbei ist für einen jeden dieser Versuche zugleich die Änderung der Zusammensetzung zwischen den beiden Kapillarenden für einen unelektrolysierten Faden eingetragen, um die Fehlergrenzen der Versuche zu verdeutlichen.

Für die restlichen Legierungen mit geringeren Natriumgehalten 7—12 wurden die gleichen graphischen Darstellungen auf zwei Figuren verteilt, in Figur 2 die elektrolysierten und in Figur 3 die unelektrolysierten Fäden. Denn hier, wo die Effekte relativ kleiner sind und der Fehlergrenze sich nähern, würde bei der Kombination beider Kurvenarten für jede einzelne Legierung nach Art der Figur 1 das Schaubild zu verschwommen werden.

Von den Parallelversuchen mit gleicher Zusammensetzung ist in den Figuren 1 und 2 der eine als ausgezogene, der andere als gestrichelte Kurve wiedergegeben.

Tabelle 1.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 35·11 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0·1174	0·1202	0·119	0·1314	0·1076	0·1157
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	17·98	18·35	18·05	19·97	16·57	17·69
Gehalt an Na in %	35·22	35·04	34·89	34·96	35·42	35·17

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·1298	0·1269	0·1247	0·1164	0·1332
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	17·64	18·21	18·43	17·6	20·29
Gehalt an Na in %	31·26	33·01	33·99	34·78	34·96

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1204	0·1243	0·1132	0·1047	0·1110
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	18·5	19·3	17·99	17·23	19·04
Gehalt an Na in %	35·26	35·71	36·55	37·85	39·45

Elektrolyseneffekt = 8·2%.

Tabelle 2.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 29·14 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0·2104	0·1986	0·2073	0·1854	0·2002	0·1930
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	26·80	25·20	26·81	23·26	25·24	24·11
Gehalt an Na in %	29·3	29·18	29·75	28·86	29·00	28·73

(Zu Tabelle 2.)

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 320° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0.1858	0.2625	0.1894	0.201	0.2156
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³ .	20.91	31.36	23.43	25.34	27.5
Gehalt an Na in %.	25.88	27.48	28.45	29.00	29.34
Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0.2630	0.193	0.2112	0.2722	0.2077
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³ .	33.34	24.85	28.23	37.68	29.80
Gehalt an Na in %.	29.38	29.61	30.74	31.84	33.00
Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0.1898	0.1924	0.190	0.1888	0.1783
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³ .	21.48	22.94	23.29	23.77	22.72
Gehalt an Na in %.	26.03	27.42	28.19	28.96	29.31
Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0.186	0.1904	0.1840	0.1798	0.1864
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³ .	23.33	24.59	24.60	24.95	26.84
Gehalt an Na in %.	28.85	29.70	30.75	31.92	33.12

Elektrolyseneffekt = 7.1%.

Tabelle 3.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 25.91 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0.0948	0.096	0.1160	0.102	0.1051	0.1048
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³ .	10.65	10.90	12.72	11.62	11.86	11.91
Gehalt an Na in %.	25.84	26.12	25.22	26.20	25.95	26.14

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 190° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0.0954	0.1048	0.1011	0.1012	0.0990
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³ .	9.66	11.06	11.10	11.34	11.24
Gehalt an Na in %.	23.29	24.27	25.25	25.77	26.11

(Zu Tabelle 3)

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1088	0·0833	0·1120	0·1004	0·0988
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	12·28	9·49	13·03	12·18	12·40
Gehalt an Na in %	25·96	26·20	26·76	27·90	28·87

Elektrolyseneffekt = 5·6%.

Tabelle 4.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolytierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 20·74 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0·1353	0·1372	0·0944	0·142	0·1264	0·1304
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	12·0	12·25	8·75	12·78	11·48	11·68
Gehalt an Na in %	20·4	20·54	21·32	20·70	20·89	20·6

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 150° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·1536	0·1543	0·1353	0·1372	0·1274
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	12·5	13·05	11·90	12·25	11·54
Gehalt an Na in %	18·72	19·45	20·23	20·54	20·81

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1292	0·1420	0·1380	0·0964	0·1355
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	11·65	12·90	12·60	9·15	13·32
Gehalt an Na in %	20·74	20·89	21·00	21·83	22·61

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·1603	0·1580	0·1562	0·1494	0·1397
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	12·98	13·31	13·58	13·32	12·66
Gehalt an Na in %	18·62	19·38	20·00	20·51	20·84

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1515	0·1487	0·1375	0·1609	0·1530
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	13·70	13·54	12·64	15·24	14·97
Gehalt an Na in %	20·80	20·94	21·14	21·78	22·50

Elektrolyseneffekt = 3·9%.

Tabelle 5.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 16.82 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0.1810	0.1897	0.1744	0.1696	0.1996	0.1752
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	13.50	13.20	13.05	12.50	14.43	12.44
Gehalt an Na in %	17.15	16.73	17.21	16.95	16.63	16.33

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 200° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0.1740	0.1707	0.1698	0.1573	0.1815
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	11.35	11.68	12.06	11.78	13.25
Gehalt an Na in %	15.0	15.74	16.34	17.22	16.79
Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0.1670	0.1741	0.1666	0.1820	0.1578
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	12.29	12.84	12.39	13.88	12.88
Gehalt an Na in %	16.93	16.96	17.11	17.54	18.34

Elektrolyseneffekt = 3.35%.

Tabelle 6.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 9.55 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0.2760	0.2982	0.2776	0.2850	0.2904	0.2864
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	11.44	12.70	11.60	11.65	12.06	11.75
Gehalt an Na in %	9.53	9.79	9.61	9.40	9.55	9.43

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 240° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0.3022	0.1494	0.333	0.1613	0.3217
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	11.55	5.90	13.60	6.65	13.30
Gehalt an Na in %	8.79	9.08	9.39	9.48	9.51

(Zu Tabelle 6.)

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·3283	0·3022	0·3541	0·301	0·3105
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	13·67	12·60	15·00	13·09	13·90
Gehalt an Na in %	9·55	9·59	9·74	10·00	10·30

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·2654	0·2907	0·2810	0·3030	0·2998
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	9·98	11·30	11·36	12·34	12·42
Gehalt an Na in %	8·65	8·94	9·30	9·45	9·53

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·3160	0·3274	0·2821	0·3055	0·2917
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	13·03	13·7	11·89	13·29	13·1
Gehalt an Na in %	9·48	9·62	9·11	10·01	10·33

Elektrolyseneffekt = 1·6%.

Tabelle 7.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 2·49 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legie- rung in g . . .	0·4337	0·6162	0·7183	0·653	0·7133	0·7612
Verbrauch an Titer- flüssigkeit in cm^3	4·85	6·65	7·66	7·05	7·65	8·11
Gehalt an Na in %	2·57	2·48	2·45	2·48	2·47	2·51

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 260° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g .	0·4351	0·4729	0·4026	0·4800	0·4423
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3	4·32	4·80	4·20	5·10	4·79
Gehalt an Na in %	2·28	2·33	2·40	2·44	2·49

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g .	0·4980	0·5125	0·5005	0·4863	0·4713
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3	5·46	5·48	5·57	5·50	5·37
Gehalt an Na in %	2·52	2·46	2·56	2·60	2·62

(Zu Tabelle 7.)

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·4660	0·4761	0·5143	0·5272	0·5258
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	4·70	4·75	5·39	5·70	5·64
Gehalt an Na in %	2·32	2·29	2·41	2·48	2·49
Analysenstück Nr.	6	7	8	9	
Gewicht der Legierung in g.	0·5287	0·5198	0·4720	0·5120	
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	5·75	5·70	5·27	5·88	
Gehalt an Na in %	2·50	2·52	2·57	2·64	

Elektrolyseneffekt = 0·35%.

Tabelle 8.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektoxylierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 2·1 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0·3742	0·3905	0·4104	0·397	0·386	0·4012
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3	3·45	3·55	3·84	3·54	3·7	3·68
Gehalt an Na in %	2·12	2·09	2·15	2·05	2·20	2·11

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 250° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·2538	0·4901	0·4356	0·5269	0·5371
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	2·20	4·50	3·90	4·75	4·75
Gehalt an Na in %	1·99	2·11	2·06	2·12	2·08

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·5346	0·504	0·5388	0·5198	0·4234
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	4·70	4·60	4·70	5·0	3·83
Gehalt an Na in %	2·02	2·09	2·01	2·21	2·08

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·4257	0·4402	0·475	0·4567	0·4915
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	3·89	3·96	4·38	4·35	4·3
Gehalt an Na in %	2·1	2·07	2·12	2·19	2·01

(Zu Tabelle 8.)

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·4321	0·4901	0·4738	0·4812	0·466
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	3·91	4·60	4·3	4·23	4·42
Gehalt an Na in %	2·08	2·16	2·13	2·02	2·18

Elektrolyseneffekt = $\sim 0\%$.

Tabelle 9.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 1·54 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0·2716	0·2792	0·2703	0·2375	0·235	0·2561
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	1·80	1·90	1·71	1·60	1·60	1·80
Gehalt an Na in %	1·52	1·56	1·45	1·55	1·56	1·62

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 90° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·196	0·1843	0·1907	0·1935	0·2066
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	1·48	1·30	1·33	1·26	1·40
Gehalt an Na in %	1·73	1·62	1·60	1·50	1·55

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·187	0·1957	0·1864	0·205	0·1832
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	1·25	1·34	1·19	1·26	1·08
Gehalt an Na in %	1·53	1·57	1·47	1·41	1·35

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·1897	0·1956	0·2033	0·2008	0·1924
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	1·45	1·42	1·5	1·4	1·27
Gehalt an Na in %	1·76	1·67	1·69	1·6	1·52

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1825	0·2111	0·196	0·1834	0·1902
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	1·24	1·38	1·38	1·24	1·12
Gehalt an Na in %	1·56	1·5	1·45	1·40	1·33

Elektrolyseneffekt = 0·3%.

Tabelle 10.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 1.08 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0.1083	0.0874	0.114	0.1011	0.0991	0.1108
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	0.5	0.46	0.49	0.47	0.5	0.49
Gehalt an Na in %	1.06	1.21	0.99	1.06	1.16	1.02

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 60° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0.1448	0.1268	0.117	0.1211	0.138
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	0.93	0.72	0.61	0.6	0.66
Gehalt an Na in %	1.47	1.3	1.2	1.14	1.01

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0.1358	0.1505	0.1099	0.1222	0.1346
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	0.6	0.66	0.46	0.48	0.47
Gehalt an Na in %	1.01	1.00	0.96	0.9	0.8

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0.112	0.1035	0.1268	0.1323	0.1072
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	0.75	0.63	0.69	0.65	0.5
Gehalt an Na in %	1.54	1.40	1.25	1.13	1.07

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0.1497	0.1394	0.1465	0.1206	0.1512
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	0.66	0.6	0.61	0.43	0.53
Gehalt an Na in %	1.01	0.99	0.95	0.82	0.8

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0.1042	0.1246	0.131	0.1131	0.1176
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm ³	0.71	0.73	0.69	0.57	0.55
Gehalt an Na in %	1.56	1.35	1.21	1.15	1.08

(Zu Tabelle 10.)

Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1002	0·1255	0·159	0·1234	0·1235
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·44	0·58	0·68	0·50	0·45
Gehalt an Na in %.	1·01	1·16	0·98	0·93	0·83
Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·1213	0·1104	0·127	0·1209	0·1083
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·79	0·66	0·67	0·6	0·49
Gehalt an Na in %.	1·5	1·32	1·21	1·14	1·04
Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1165	0·120	0·1127	0·1083	0·1011
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·57	0·52	0·46	0·42	0·34
Gehalt an Na in %.	1·12	0·99	0·94	0·89	0·77

Elektrolyseneffekt = 0·73%.

Tabelle 11.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 0·51 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0·1124	0·1083	0·1109	0·120	0·1185	0·1076
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·25	0·23	0·24	0·28	0·26	0·24
Gehalt an Na in %	0·51	0·48	0·49	0·53	0·50	0·51

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 30° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·1205	0·121	0·1173	0·1086	0·1149
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·37	0·34	0·3	0·26	0·25
Gehalt an Na in %	0·73	0·64	0·59	0·55	0·5
Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1132	0·1066	0·1133	0·1207	0·1008
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·29	0·24	0·21	0·18	0·13
Gehalt an Na in %	0·59	0·51	0·42	0·24	0·3

4*

(Zu Tabelle 11.)

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·115	0·1104	0·1212	0·1098	0·1243
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·35	0·31	0·32	0·26	0·28
Gehalt an Na in %	0·7	0·64	0·59	0·54	0·51
Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1176	0·1005	0·1302	0·117	0·1163
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·26	0·22	0·25	0·19	0·15
Gehalt an Na in %	0·5	0·5	0·44	0·37	0·29

Elektrolyseneffekt = 0·4%.

Tabelle 12.

a) Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre.

Zusammensetzung: Gew.-% = 0·3 Na.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung in g.	0·1178	0·1243	0·1156	0·1085	0·117	0·1204
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3	0·15	0·16	0·16	0·15	0·15	0·16
Gehalt an Na in %	0·29	0·29	0·31	0·31	0·29	0·3

b) Analyse nach stattgehabter Elektrolyse.

Temperatur des Ofens = 30° C.

Analysenstück Nr.	1	2	3	4	5
Gewicht der Legierung in g.	0·1047	0·121	0·1258	0·1109	0·1146
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·2	0·24	0·22	0·18	0·15
Gehalt an Na in %	0·44	0·46	0·40	0·37	0·32
Analysenstück Nr.	6	7	8	9	10
Gewicht der Legierung in g.	0·1075	0·1135	0·126	0·0998	0·1141
Verbrauch an Titerflüssigkeit in cm^3 .	0·15	0·15	0·14	0·08	0·1
Gehalt an Na in %	0·32	0·3	0·25	0·18	0·20

Elektrolyseneffekt: 0·24%.

Man sieht, daß mit sinkendem Natriumgehalt die Einzugsfehler immer kleiner werden. In Übereinstimmung mit den früher oben genannten Autoren konnten wir Amalgame mit Natriumgehalten von 2·5 bis 10% nicht oder nur mit unübersichtlichen Resultaten elektrolysierten. Aus der in Figur 4 ge-

gebenen Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte als Ordinaten, von der Zusammensetzung der Natriumlegierungen als Abszissen sieht man in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den früheren Versuchen von R. Kremann, H. Krieghamer und Gruber-Rehensburg, daß die Elektrolyseneffekte mit der Abnahme des Natriumgehaltes stetig abnehmen. Bei der 21%igen Legierung wird der Effekt praktisch Null. Während sich im besprochenen Konzentrationsgebiet das Natrium an der Kathode anreichert, reichert sich mit weiter sinkendem Natriumgehalt der Amalgam das Natrium an der Anode an, und zwar werden die bezüglichen Effekte größer, um bei der rund 1%igen Legierung einen Maximalwert zu erreichen. Dann wird der Effekt der Anreicherung an die Anode naturgemäß immer kleiner, um sich wieder allmählich neuerdings dem Nullwert zu nähern. Somit findet der obenerwähnte Widerspruch der Angaben der verschiedenen Autoren über den Wanderungssinn des Natriums seine Erklärung.

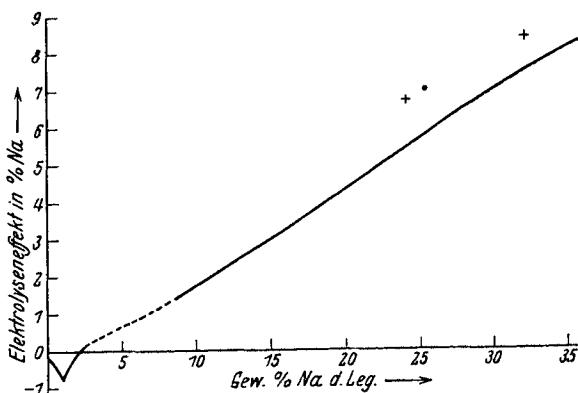


Fig. 4.

In der Figur 4 sind die unter ungefähr vergleichbaren Bedingungen aufgenommenen Versuche von R. Kremann mit R. Müller und H. Kienzel als • bzw. mit H. Krieghamer und P. Gruber-Rehensburg als + eingetragen. Die Effekte dieser Autoren liegen etwa zu 1% höher als den Versuchen dieser Arbeit entspricht. Wenn bei diesen drei älteren Versuchen auch eine höhere Stromdichte von 6 Amp./mm² angewendet wurde, gegenüber einem solchen von 4.5 Amp./mm², so kann dies nicht die Ursache des Effektunterschiedes sein, da bei 4.5 Amp./mm² die Grenzstromdichte erreicht ist. Vielmehr ist sie zurückzuführen auf die Verschiedenheit der Länge der in der Elektrodennähe verworfenen Analysenstücke.

Da aber die Versuche dieser Arbeit ihrerseits auch in dieser Hinsicht unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen

wurden, reichen sie völlig aus zur Klärung der aufgeworfenen Frage der Feststellung und Lage des Umkehrpunktes des Wanderungssinnes bei der Elektrolyse der Natriumamalgame.

2. Versuche mit Kaliumamalgamen mit A. Vogrin.

Die zu den Versuchen verwendeten Kaliumamalgame wurden in ganz ähnlicher Weise aus den Komponenten im Wasserstoffstrom dargestellt wie die Natriumamalgame, nur mußte wegen der größeren Heftigkeit der Reaktion und der stärkeren Abbrandmöglichkeit noch vorsichtiger gearbeitet werden.

Auch die sonstige Versuchstechnik und Analysenmethode war ganz die gleiche, nur wurden hier Kapillaren mit fast gleichem Durchmesser von 1 bis 1.1 mm verwendet, da inzwischen zum Zwecke der Messung der Überführungszahlen angestellte neue Versuche mit Natriumamalgamen einen deutlichen Querschnittseinfluß auf die Elektrolyseneffekte ergeben hatten.

Da ferner beabsichtigt war, diese hier mitgeteilten Versuche sowie die mit den übrigen Amalgamen zur Auswertung von quantitativen Überführungszahlen zu verwenden, versuchten wir uns im folgenden, von dem oben erwähnten subjektiven Fehler freizumachen, daß in unmittelbarer Nähe der Stromzuführungsstellen in den aufgebogenen Kapillarenden befindlichen, zum Teil während der Elektrolyse erstarrten bzw. kühleren Anteile der Legierung verworfen wurden.

Die Verwerfung erfolgte aus der Erwägung heraus, daß als Elektrode eine Grenzfläche erstarrte/geschmolzene Legierung in unbestimmbarer Entfernung vom Ende des Zuleitungsdrahtes wirkt. Der hiernach bedingte subjektive Fehler des Experimentators wird naturgemäß um so kleiner, der gefundene Effekt um so größer, je näher die zu analysierenden Endstücke der wahren, in ihrer Lage schwer genau festzustellenden Elektrode: Grenzfläche erstarrter/geschmolzener Legierungen, liegen und je kleiner sie gewählt werden, und man wird die maximalen Grenzwerte erhalten, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Elektrode der Grenzfläche: Zuleitungsdraht/flüssige Legierung entspricht und auch die Stückchen bis knapp zur Elektrode in den Bereich der Betrachtung zieht und nicht die Endstücke verwirft.

Diesem Idealfalle suchten wir in der Weise nahezukommen, daß wir nun die Zuleitungsdrähte bis in das Knie der aufgebogenen Kapillarenden einführten, wo die Legierung sicher noch homogen flüssig war, so daß als Elektrode die Grenzfläche: Zuleitungsdraht/flüssige Legierung diente.

Da die Lage dieser Stelle im Knie genau fixiert war, konnte von dieser Stelle an mit der Analyse begonnen werden. Die unter diesen Vorsichtsmaßregeln mit Kaliumamalgamen mit 0.55, 1.18, 1.33, 2.09, 3.10 und 36.05% durchgeföhrten Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 13—18

wiedergegeben und in den Figuren 5 und 6 zur graphischen Darstellung gebracht. Schon aus diesen Kurven ersieht man, daß in den Legierungen mit 0·55, 1·18, 1·33 und 2·09% das Kalium zur Anode, in den mit 3·10 und 36·05% zur Kathode sich verschiebt. Dies wird deutlich aus der graphischen Darstellung der Anhängigkeit der Effekte als Ordination, und zwar bei dem Wanderungssinn des Kaliums zur Kathode nach aufwärts, bei

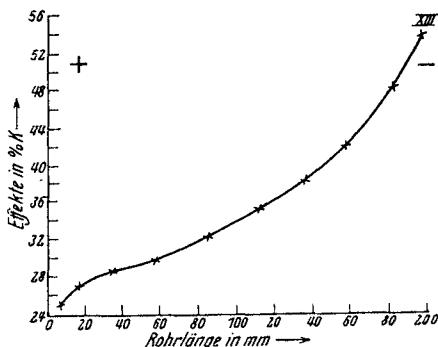


Fig. 5.

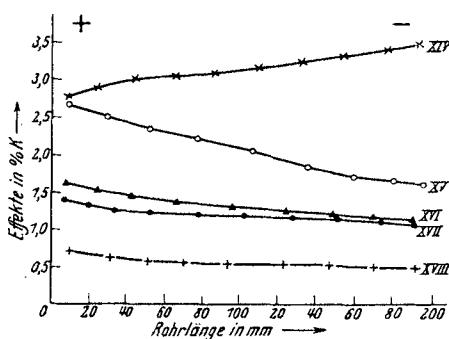


Fig. 6.

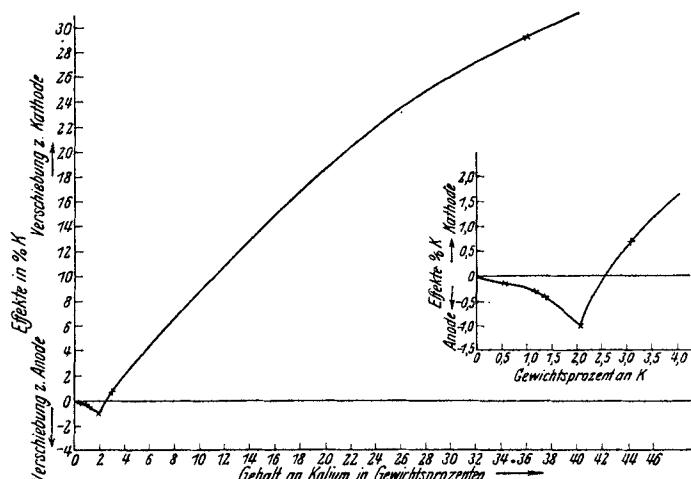


Fig. 7.

Wanderungssinn des Kaliums zur Anode nach abwärts, von dem Prozentgehalt der Legierungen als Abzissen in Figur 7, die zeigt, daß wie bei den Natriumamalgamen ein Umkehrpunkt im Wanderungssinn des Kaliums vorliegt.

Im besonderen aus dem im vergrößerten Maßstab gezeichneten Kurventeil für die verdünnten Amalgame kann man den Umkehrpunkt im Wanderungssinn als bei 2·5% liegend ableiten.

Tabelle 13.

Elektrolyse von KHg
mit 36.05% K.Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0.95 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung	K	Hg	Glas	Säure	% K
	g	g	g	g	mm	cm ³
1	0.0210	0.0053	0.0157	0.4663	10	1.35
2	0.0380	0.0102	0.0278	0.5688	14	2.62
3	0.0511	0.0145	0.0366	0.8015	21	3.71
4	0.0630	0.0187	0.0443	1.0552	28	4.79
5	0.0529	0.0171	0.0358	0.9580	26	4.38
6	0.0473	0.0169	0.0304	0.9328	26	4.31
7	0.0386	0.0148	0.0238	0.8232	22	3.80
8	0.0352	0.0148	0.0204	0.8124	22	3.79
9	0.0280	0.0136	0.0144	0.7404	20	3.49
10	0.0083	0.0045	0.0038	0.4676	10	1.15

Elektrolyseneffekt = 29.03% K.

Tabelle 14.

Elektrolyse von KHg mit 3.10% K.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0.95 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung	K	Hg	Glas	Säure	% K
	g	g	g	g	mm	cm ³
1	0.1512	0.0042	0.1470	0.5948	15	1.07
2	0.2126	0.0061	0.2065	0.7712	18	1.56
3	0.2572	0.0077	0.2495	0.9416	22	1.98
4	0.2343	0.0071	0.2272	0.8768	20	1.81
5	0.2496	0.0077	0.2419	0.9454	22	1.97
6	0.2895	0.0091	0.2804	1.0891	26	2.34
7	0.2395	0.0077	0.2318	0.8770	20	1.98
8	0.2742	0.0093	0.2649	0.9936	22	2.38
9	0.2406	0.0082	0.2324	0.8780	21	2.11
10	0.1454	0.0050	0.1404	0.5054	14	1.28

Elektrolyseneffekt = 0.67% K.

Tabelle 15.

Elektrolyse von KHg mit 2.09% K.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0.95 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung	K	Hg	Glas	Säure	% K
	g	g	g	g	mm	cm ³
1	0.1652	0.0044	0.1608	0.7594	18	1.13
2	0.1916	0.0048	0.1868	0.8984	22	1.22
3	0.2166	0.0050	0.2116	0.9880	24	1.28
4	0.2352	0.0052	0.2300	1.0124	26	1.32
5	0.3258	0.0067	0.3191	1.3846	34	1.70
6	0.2428	0.0043	0.2385	1.0134	24	1.11
7	0.2132	0.0036	0.2096	0.8456	22	0.92
8	0.1986	0.0033	0.1953	0.8004	20	0.84
9	0.1086	0.0018	0.1068	0.4788	10	0.45

Elektrolyseneffekt = 1.05% K.

Tabelle 16.

Elektrolyse von KHg mit 1·33% K.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·80 mm², Temp.: die der Erwärmung durch Joulesche Wärme, Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stund.

Nr.	Legierung	K		Hg		Glas		Säure	
		g	g	g	g	mm	cm ³	% K	
1	0·1368	0·0022	0·1346	0·6322	16	0·56	1·60		
2	0·1299	0·0020	0·1279	0·5914	15	0·51	1·50		
3	0·2017	0·0030	0·1987	0·9346	22	0·76	1·47		
4	0·2368	0·0032	0·2336	1·0920	26	0·81	1·34		
5	0·2875	0·0038	0·2837	1·3244	32	0·97	1·32		
6	0·2412	0·0030	0·2382	1·1170	26	0·77	1·25		
7	0·1976	0·0024	0·1952	0·9446	22	0·61	1·21		
8	0·1882	0·0022	0·1860	0·8920	20	0·55	1·14		
9	0·1756	0·0020	0·1736	0·8252	20	0·51	1·14		

Elektrolyseneffekt = 0·46% K.

Tabelle 17.

Elektrolyse von KHg mit 1·18% K.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·95 mm², Temp.: die der Erwärmung durch Joulesche Wärme, Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stund.

Nr.	Legierung	K		Hg		Glas		Säure	
		g	g	g	g	mm	cm ³	% K	
1	0·1727	0·0023	0·1704	0·4461	14	0·60	1·36		
2	0·1667	0·0022	0·1645	0·4060	12	0·55	1·29		
3	0·2140	0·0027	0·2113	0·5204	15	0·68	1·24		
4	0·3200	0·0040	0·3160	0·7872	23	1·01	1·23		
5	0·3561	0·0043	0·3518	0·8643	25	1·11	1·22		
6	0·3596	0·0044	0·3553	0·9622	28	1·11	1·21		
7	0·3268	0·0038	0·3230	0·8088	24	0·97	1·16		
8	0·2862	0·0033	0·2829	0·7110	22	0·83	1·14		
9	0·1453	0·0016	0·1437	0·7078	19	0·41	1·10		
10	0·2051	0·0022	0·2029	0·4923	18	0·56	1·07		

Elektrolyseneffekt = 0·29% K.

Tabelle 18.

Elektrolyse von KHg mit 0·55% K.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·95 mm², Temp.: die der Erwärmung durch Joulesche Wärme, Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stund.

Nr.	Legierung	K		Hg		Glas		Säure	
		g	g	g	g	mm	cm ³	% K	
1	0·1488	0·0010	0·1478	1·1628	19	0·26	0·68		
2	0·1918	0·0012	0·1906	1·3124	23	0·30	0·61		
3	0·1908	0·0011	0·1897	1·1060	19	0·28	0·57		
4	0·1649	0·0009	0·1640	0·9948	18	0·23	0·55		
5	0·2764	0·0015	0·2749	1·7427	29	0·38	0·54		
6	0·2926	0·0016	0·2910	1·7762	29	0·40	0·53		
7	0·1966	0·0011	0·1955	1·1764	20	0·27	0·53		
8	0·2386	0·0012	0·2374	1·3992	23	0·31	0·51		
9	0·1995	0·0010	0·1985	1·0942	19	0·25	0·49		

Elektrolyseneffekt = 0·19% K.

3. Versuche mit Lithiumamalgamen mit A. Vogrin.

Die Lithiumlegierungen wurden durch Zusammenschmelzen von reinstem Lithium und Quecksilber in Eisenröhren, die mit einer besonderen Kappe mit Bajonettverschluß hermetisch verschlossen waren, nicht im Wasserstoffstrom, um die Hydridbildung zu vermeiden, sondern in Luft hergestellt. Der geringe Abbrand ändert nur die Zusammensetzung, die genau ja ohnedies erst später analytisch festgestellt wurde, und schadete sonst nicht für unseren Zweck. Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie bei den Kaliumamalgamen beschrieben wurde. Die Versuchsergebnisse sind in bekannter Weise in den Tabellen 19 und 20 verzeichnet und in der Figur 8 graphisch zur Darstellung gebracht. Man sieht im besonderen aus der Figur 9, in der die Beziehung zwischen Effekt und Konzentration dargestellt erscheint, daß in Übereinstimmung mit den Versuchen von Le Blane und K. Jäckh das Lithium in seinen Amalgamen schon von geringen Konzentrationen an einen Wanderungssinn zur Kathode aufweist.

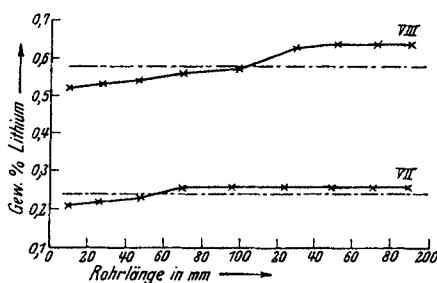


Fig. 8.

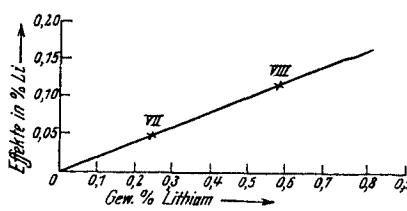


Fig. 9.

Tabelle 19.

Elektrolyse von LiHg mit 0·24% Li.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1·0 mm², Temp.: 240° C.

Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung g	Li g	Hg g	Glas g	Glas mm	Säure cm ³	% Li
1	0·0832	0·0002	0·0830	0·6662	18	0·25	0·21
2	0·2072	0·0004	0·2068	0·6498	19	0·64	0·22
3	0·2424	0·0006	0·2418	0·6954	20	0·78	0·23
4	0·3140	0·0008	0·3132	0·8868	24	1·15	0·26
5	0·3356	0·0009	0·3347	0·9982	27	1·23	0·26
6	0·3864	0·0010	0·3854	1·1148	29	1·42	0·26
7	0·2946	0·0008	0·2938	0·8728	24	1·08	0·26
8	0·2469	0·0006	0·2463	0·7484	21	0·90	0·26
9	0·2172	0·0006	0·2166	0·6292	19	0·80	0·26

Elektrolyseneffekt = 0·05% Li.

Tabelle 20.

Elektrolyse von LiHg mit 0·58% Li.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·8 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung g	Li g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	% Li
1	0·1540	0·0008	0·1532	0·7340	17	1·14	0·52
2	0·1757	0·0009	0·1748	0·7996	18	1·32	0·53
3	0·2090	0·0011	0·2079	0·9444	21	1·60	0·54
4	0·2562	0·0014	0·2548	1·1688	26	2·03	0·56
5	0·3402	0·0019	0·3383	1·5592	34	2·77	0·57
6	0·2416	0·0015	0·2401	1·1124	25	2·17	0·63
7	0·2002	0·0013	0·1989	0·9420	22	1·84	0·64
8	0·1942	0·0013	0·1929	0·8788	20	1·77	0·64
9	0·1612	0·0010	0·1602	0·7998	18	1·48	0·64

Elektrolyseeffekt = 0·12% Li.

Wegen der Schwierigkeit der Herstellung der Amalgame auf dem Wege des Zusammenschmelzens ist es uns nicht möglich gewesen, eine größere Zahl einwandfreier Elektrolysen sowie auch solche mit Amalgamen höherer Lithiumgehalte überhaupt durchzuführen. Zahlreiche in dieser Hinsicht angestellte Versuche waren aus technischen Gründen (starker Abbrand, hohe Temperatur, leichte Oxydierbarkeit usw.) trotz größter Mühe ergebnislos.

4. Die Versuche mit Bariumamalgamen mit H. Scheibel.

Es wurden vier Bariumamalgame mit 4·65, 2·81, 2·27 und 1·44 Gewichtsprozenten, das sind 6·64, 4·05, 3·22 und 2·09 Atomprozente Barium, untersucht. Die Bariumamalgame wurden

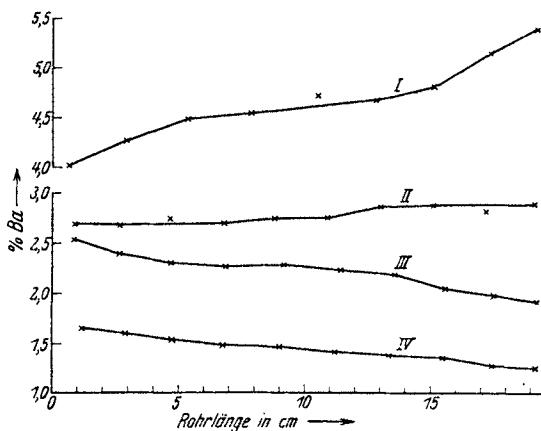


Fig. 10.

auf die folgende Weise hergestellt: Nach Gmelin-Kraut V/2 1072, 1914, wurde durch Zersetzung eines rund 1.5%igen Natriumamalgams mit gesättigter Bariumchloridlösung ein höher konzentriertes Amalgam gewonnen, das nach der gravimetrischen Analyse durch BaSO_4 -Bestimmung 4.55 und 4.59%, nach alkalimetrischer Analyse 4.60 und 4.71% Barium, also rund 5 Gewichtsprozente Barium enthielt. Bei dieser Übereinstimmung obiger Analysenzahlen nach beiden Methoden konnte man sicher sein, daß alles Natrium innerhalb der Fehlergrenze umgesetzt, das Amalgam also natriumfrei war. Die niederpromzentigen Amalgame wurden zum Teil durch Zusammenschmelzen von entsprechenden Teilen dieses höherprozentigen Amalgams mit reinem Quecksilber dargestellt.

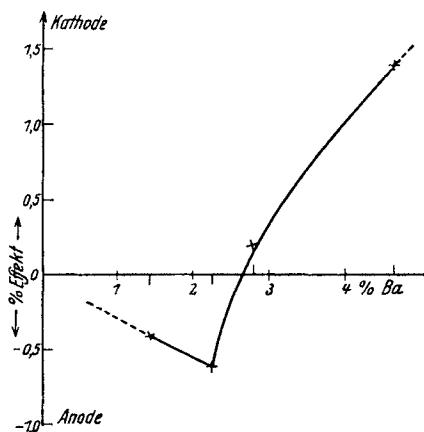


Fig. 11.

Die Füllung, Elektrolyse und Analyse wurden grundsätzlich in der gleichen Weise durchgeführt, wie vorhin bei den Kalium- bzw. Natriumamalgamen ausgeführt wurde. Die Länge des Metallfadens von einem Elektrodenende bis zum anderen betrug 20 cm², der Querschnitt der Kapillaren 0.95—1.13 mm², die Stromdichte 6 Amp./mm², die Temperatur 240° und die Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 21 bis 24 wiedergegeben und in der Figur 10 zur graphischen Darstellung gebracht. Trägt man wieder die Elektrolyseeffekte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Bariumamalgams auf, u. zw. letztere als Abszissen, die Effekte als Ordinaten, u. zw. bei Verschiebung des Bariums zur Kathode nach aufwärts, bei Verschiebungen des Bariums zur Anode nach abwärts, so ersieht man aus der diesbezüglichen Figur 11, daß das Amalgam mit 4.65% Barium, ebenso wie die übrigen Alkali- und Erdalkali-amalgame höherer Konzentration eine sehr deutliche, das Amalgam mit 2.87% Barium dagegen nur mehr eine schwache Verschiebung zur Kathode bei der Elektrolyse zeigt.

Tabelle 21.

Elektrolyse von Bariumamalgam mit 4·65% Ba.

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

Nr.	Legierung	Glas						% Ba
		Ba g	Hg g	g		mm	cm ³ HCl	
1	0·2174	0·0087	0·2087	1·2056	21	12·64	4·01	
2	0·2584	0·0110	0·2474	1·4254	25	16·00	4·27	
3	0·2214	0·0099	0·2115	1·3650	24	14·39	4·48	
4	0·2613	0·0119	0·2494	1·4799	26	17·25	4·55	
5	0·2446	0·0115	0·2381	1·3712	24	16·71	4·71	
6	0·2441	0·0114	0·2327	1·3593	24	16·56	4·68	
7	0·2320	0·0112	0·2208	1·3104	22	16·22	4·82	
8	0·2225	0·0115	0·2110	1·3307	22	16·71	5·18	
9	0·1756	0·0095	0·1661	0·9627	16	13·82	5·43	

Elektrolyseneffekt = 1·42% Ba.

Tabelle 22.

Elektrolyse von Bariumamalgam mit 2·81% Ba.

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

Nr.	Legierung	Glas						% Ba
		Ba g	Hg g	g		mm	cm ³ HCl	
1	0·1727	0·0047	0·1680	1·0881	16	6·81	2·71	
2	0·2164	0·0058	0·2106	1·3276	20	8·48	2·69	
3	0·2339	0·0064	0·2275	1·4415	21	9·36	2·75	
4	0·2323	0·0063	0·2260	1·4374	21	9·13	2·70	
5	0·2403	0·0065	0·2388	1·5118	22	9·51	2·72	
6	0·2260	0·0061	0·2199	1·3767	20	8·95	2·72	
7	0·2355	0·0067	0·2288	1·4460	21	9·73	2·84	
8	0·2284	0·0066	0·2218	1·4202	21	9·54	2·87	
9	0·2209	0·0062	0·2147	1·3572	20	9·07	2·82	
10	0·1942	0·0056	0·1886	1·2098	18	8·20	2·90	

Elektrolyseneffekt = 0·19% Ba.

Tabelle 23.

Elektrolyse von Bariumamalgam mit 2·27% Ba.

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

Nr.	Legierung	Glas						% Ba
		Ba g	Hg g	g		mm	cm ³ HCl	
1	0·2644	0·0068	0·2576	1·2480	18	9·81	2·55	
2	0·2566	0·0062	0·2504	1·2318	18	9·04	2·42	
3	0·3211	0·0076	0·3135	1·4154	22	11·03	2·36	
4	0·3282	0·0076	0·3206	1·4167	22	11·01	2·30	
5	0·3575	0·0082	0·3489	1·6055	24	11·92	2·29	
6	0·3339	0·0074	0·3265	1·4344	22	10·79	2·22	
7	0·2916	0·0064	0·2852	1·3225	20	9·30	2·19	
8	0·2743	0·0056	0·2687	1·2906	20	8·23	2·06	
9	0·2353	0·0047	0·2306	1·2855	18	6·82	1·99	
10	0·2018	0·0039	0·1979	1·0802	16	5·67	1·93	

Elektrolyseneffekt = 0·62% Ba.

Tabelle 24.

Elektrolyse von Bariumamalgam mit 1.44% Ba.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1.13 mm², Temp.: 240° C,Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung g	Ba	Hg	Glas			cm ³ HCl	% Ba
		g	g	g	mm			
1	0.2186	0.0036	0.2150	1.1818	17	5.25	1.65	
2	0.2414	0.0039	0.2375	1.2996	20	5.66	1.61	
3	0.2550	0.0039	0.2511	1.3213	20	5.68	1.53	
4	0.2789	0.0041	0.2748	1.4424	22	6.01	1.48	
5	0.2874	0.0042	0.2832	1.4683	23	6.07	1.45	
6	0.2658	0.0037	0.2621	1.4019	21	5.45	1.41	
7	0.2736	0.0037	0.2699	1.4277	22	5.46	1.37	
8	0.2417	0.0032	0.2385	1.3004	20	4.71	1.34	
9	0.2240	0.0029	0.2211	1.1989	18	4.17	1.28	
10	0.2127	0.0025	0.2102	1.1571	17	3.90	1.26	

Elektrolyseneffekt = 0.39% Ba.

In den Amalgamen mit 2.27 und 1.44% Barium aber wird das Barium bei der Elektrolyse in Übereinstimmung mit den Versuchen von Le Blanc und H. Jäckh mit noch verdünnteren Amalgamen zur Anode verschoben. Der Umkehrpunkt, das ist die Zusammensetzung, bei der keine Verschiebung eintritt, dürfte nach unseren Versuchen bei 2.6—2.7% Barium gelegen sein.

5. Die Versuche mit Wismutamalgamen mit H. Scheibel.

Es wurden drei Amalgame untersucht, deren Wismutgehalte (als Mittelwerte aus drei Analysen bestimmt) 9.18, 5.06 und 1.87 Gewichtsprozente oder 8.84, 4.88 und 1.65 Atomprozente betragen.

Die Amalgame wurden durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von reinem Quecksilber und reinem, feingepulvertem Wismut dargestellt. Die Methode der Füllung der Kapillaren, der Elektrolyse und der Weiterbehandlung der elektrolysierten Amalgamfäden war die gleiche wie bei den übrigen Amalgamen. Da es keine einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Wismuts gibt, wurde in den Amalgamen nicht dieses, sondern das Quecksilber durch Titration mit Rhodanammoniumlösung und Ferriammoniumalaunlösung als Indikator bestimmt unter Zuhilfenahme von Silbernitratlösung bekannten Gehaltes zur exakten Umschlagspunktbestimmung¹⁸.

Die Bedingungen waren bei allen Elektrolysen die folgen-

¹⁸ Siehe R. Kremann, Nachweis der Chemischen Elemente II, 1922, S. 427.

den: Der Querschnitt der Kapillaren betrug $1 \cdot 33 \text{ mm}^3$, die Stromstärke 8 Ampere, was einer Stromdichte von 6 Amp./mm^2 entspricht. Die Dauer der Elektrolyse war 20 Stunden, die Temperatur des Ofens 150° . Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen 25, 26 und 27 wiedergegeben und in der Fig. 12 zur graphischen Darstellung gebracht.

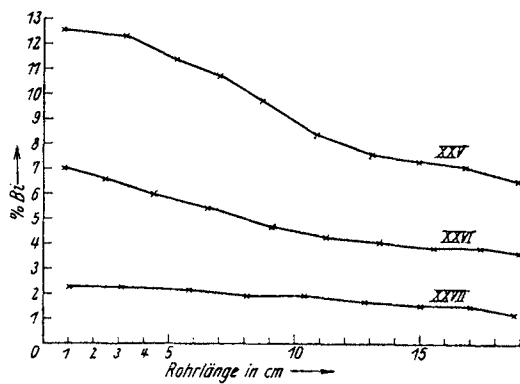


Fig. 12.

Es zeigte sich also, daß sich das Wismut in den untersuchten Amalgamen, auch in den wismutärmsten, ebenso wie es nach den Versuchen von R. Kremann und A. Kapau ¹⁹ in einem 50%igen Amalgam der Fall ist, immer an der Anode anreichert. Die Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte von der Konzentration ist in Fig. 13 dargestellt, in der auch

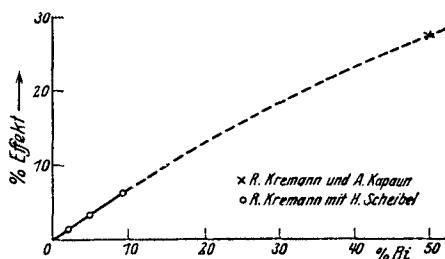


Fig. 13.

nach den Versuchen von R. Kremann und A. Kapau ein gleichen Bedingungen entsprechender intrapolarisch festgestellter Wert für das 50%ige Amalgam mit \times eingetragen ist, während unsere Versuche den mit \circ bezeichneten Punkten entsprechen.

¹⁹ Z. anorg. Chem. 140, 1924, S. 193.

Tabelle 25.

Elektrolyse von Wismutamalgam mit 9.29% Bi.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1.33 mm², Temp.: 150° C,
Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung	Bi		Hg		Glas			% Hg	% Bi
		g	g	g	g	mm	cm ³ CNS			
1	0.3924	0.0489	0.3435	1.8256	23	33.77	87.54	12.46		
2	0.3118	0.0381	0.2737	1.4817	20	26.90	87.79	12.21		
3	0.2955	0.0330	0.2625	1.3594	19	25.80	88.81	11.19		
4	0.2492	0.0265	0.2227	1.2248	16	21.90	89.39	10.61		
5	0.3105	0.0298	0.2807	1.3774	19	27.60	90.42	9.58		
6	0.4122	0.0339	0.3783	1.9655	24	37.20	91.80	8.20		
7	0.2877	0.0213	0.2664	1.3801	19	26.20	92.63	7.37		
8	0.2903	0.0204	0.2699	1.3467	18	26.53	92.95	7.07		
9	0.3081	0.0209	0.2872	1.5188	20	28.20	93.11	6.89		
10	0.3564	0.0224	0.3340	1.7020	22	32.83	93.68	6.32		

Elektrolyseneffekt = 6.14% Bi.

Tabelle 26.

Elektrolyse von Wismutamalgam mit 5.06% Bi.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1.33 mm², Temp.: 150° C,
Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung	Bi		Hg		Glas			% Hg	% Bi
		g	g	g	g	mm	cm ³ CNS			
1	0.3194	0.0224	0.2970	1.5522	20	29.18	92.99	7.01		
2	0.3268	0.0216	0.3052	1.5311	20	30.03	93.38	6.62		
3	0.3375	0.0202	0.3173	1.6828	22	31.20	94.03	5.97		
4	0.4001	0.0217	0.3784	1.9931	24	37.24	94.57	5.43		
5	0.4255	0.0207	0.4048	2.0006	25	39.77	95.36	4.64		
6	0.3017	0.0128	0.2889	1.4974	20	28.42	95.75	4.25		
7	0.2990	0.0104	0.2886	1.5023	20	28.21	95.93	4.07		
8	0.2621	0.0098	0.2523	1.4480	19	24.80	96.24	3.76		
9	0.2389	0.0090	0.2299	1.3117	18	22.60	96.25	3.75		
10	0.1847	0.0067	0.1780	0.9892	12	17.52	96.38	3.62		

Elektrolyseneffekt = 3.39% Bi.

Tabelle 27.

Elektrolyse von Wismutamalgam mit 1.87% Bi.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1.33 mm², Temp.: 150° C,
Stromdichte: 6 Amp./mm², Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung	Bi		Hg		Glas			% Hg	% Bi
		g	g	g	g	mm	cm ³ CNS			
1	0.3010	0.0069	0.2941	1.4279	20	28.91	97.70	2.30		
2	0.3401	0.0077	0.3324	1.8057	24	32.68	97.74	2.26		
3	0.3384	0.0072	0.3312	1.9165	24	32.56	97.87	2.13		
4	0.3266	0.0061	0.3205	1.6636	22	31.51	98.13	1.87		
5	0.3319	0.0064	0.3255	1.7786	24	32.00	98.07	1.93		
6	0.3158	0.0052	0.3106	1.7916	24	30.53	98.34	1.66		
7	0.2964	0.0045	0.2919	1.5155	20	28.70	98.49	1.51		
8	0.3071	0.0048	0.3023	1.4401	20	29.72	98.44	1.56		
9	0.2421	0.0029	0.2393	1.2684	16	23.51	98.78	1.22		
10	0.2268	0.0029	0.2239	1.1073	14	22.01	98.71	1.29		

Elektrolyseneffekt = 1.07% Bi.

Wir sehen aus dieser Darstellung, daß die Effekte unserer Versuche und der älteren von R. Kremann und A. Kapauu in eine stetige Kurve passen, mit sinkendem Bi-Gehalt stetig abnehmen und deutlich für den Ordinatenursprung dem Nullwert sich nähern, so daß ein an und für sich unwahrscheinlicher und theoretisch auch gar nicht begründeter Umkehrpunkt wohl kaum vorliegen dürfte. Experimentelle Versuche, Amalgame mit einem noch kleineren Gehalt an Wismut zu elektrolysieren, gelangen nicht, weil solche Amalgame bei der Temperatur einer Kochsalz-Eis-Kältemischung noch flüssig blieben und somit dann ein Zerschneiden der Kapillare nicht möglich war, ohne daß das Amalgam dabei ausfloß.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Man kann also sagen, daß in jenen Amalgamen, wie denen des Natriums, Kaliums und Bariums, in welchem das Leitvermögen des Quecksilbers durch die genannten Metalle verringert wird, und in denen, wenn sie genug verdünnt sind, bei der Elektrolyse das Alkali- bzw. Erdalkalimetall zur Anode verschoben wird, bei Gehalten von 2% Natrium, bzw. 2,5% Kalium, bzw. 2,7% Barium ein Umkehrpunkt bezüglich des Wanderungssinnes der drei genannten Metalle in dem Sinne vorliegt, daß oberhalb dieser genannten Gehalte Natrium, Kalium und Barium sich an der Kathode anreichern. Im Lithiumamalgam erfolgt die Lithiumanreicherung an der Kathode schon von den geringsten Lithiumkonzentrationen an.

Der von G. N. Lewis, Adams und Lanman vermutete Zusammenhang zwischen dem Wanderungssinn der in Quecksilber gelösten Metalle und der Erhöhung bzw. Erniedrigung des Leitvermögens derart, daß im ersten Falle eine Wanderung des gelösten Metalls nach der Kathode, im zweiten eine Wanderung nach der Anode erfolgt, kann keinesfalls vorliegen. Nicht nur die das Gültigkeitsbereich dieser Annahme auf verdünnte Amalgame einschränkende Tatsache des oben erwähnten Umkehrpunktes spricht dagegen, sondern vor allem auch die Tatsache, daß Wismut, das das Leitvermögen des Hg erhöht, schon von den kleinsten Konzentrationen an sich an der Anode anreichert, während es sich nach den Grundlagen der Theorie von G. N. Lewis, Adams und Lanman wie das Kalzium und Lithium an der Kathode anreichern sollte. Gerade die Anreicherung des Wismuts mit seinem stark metalloiden Einschlag an der Anode macht es wahrscheinlich, daß in erster Linie die Polarität der Komponenten einer Legierung den Wanderungssinn bestimmt.