

Berechnung und Bestimmung des elektrochemischen Potentials der Amalgame schwerlöslicher Metalle bzw. verdünnter Amalgame

Von

Hans Rudolf Kirchmayer

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1964)

Das elektrochemische Potential $Me(\text{Amalgam})/Me^+$ wird, wie theoretische Überlegungen zeigen, primär vom Potential des Bodenkörpers (Metall, Me , oder Metall—Quecksilberverbindung, $MeHg_y$) bestimmt. Potentialmessungen an Eisen-, Kobalt- und Nickelamalgam ergeben jedoch abweichende Werte. Es wird gezeigt, daß stets ein Mischpotential gemessen wird, das bei Vorliegen kleiner, im Quecksilber gelöster Metallmengen weitgehend davon bestimmt wird, welche die Polarisation der Amalgamoberfläche bewirkende Reaktion überwiegt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffabscheidung sowie Polarisation durch Redoxvorgänge ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$) in Betracht. Aus der Kinetik der Umsetzung von Eisenamalgam mit verd. Säuren, Alkalien, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Zinksalzlösungen folgt, daß dem Metall im Amalgam tatsächlich das theoretisch berechnete Potential zukommt, da z. B. durch Eisenamalgam wohl Cu- und Pb-Ionen, nicht jedoch Cd- und Zn-Ionen zum Metall reduziert werden. Dieses Potential kann jedoch nicht direkt gemessen werden, da infolge der überlagerten polarisierenden Reaktionen bei verd. Amalgamen kein Gleichgewicht $Me(\text{Hg})/Me^+(\text{H}_2\text{O})$ besteht, wie an mit ^{60}Co markiertem Kobaltamalgam gezeigt werden konnte.

The electrochemical potential $Me(\text{amalgam})/Me^+$ is primarily determined, as theory shows, by the potential of the precipitates (metal, Me , or metal-mercury compound $MeHg_y$). Measurements of the actual potential, performed with iron, cobalt and nickel amalgams, however, yield deviating results. It is shown that in these instances a mixed potential is measured. This potential depends, if only a small amount of the

metal under investigation is solved in mercury, on the nature of the polarizing reaction prevailing. Especially an evolution of hydrogen or a polarization by a redox reaction ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$) must be considered. From measurements of the kinetics of the reaction between iron amalgam and dilute acids, alkali hydroxides or water solutions of copper, lead, cadmium and zinc it can be concluded that the metal in the amalgam possesses in fact the potential, calculated according theory. Otherwise f. e. iron amalgam could not reduce Cu^{2+} and Pb^{2+} , whilst Cd^{2+} and Zn^{2+} are unaffected. This potential, however, can not be measured directly, because the concurrent polarizing reactions prevent an equilibrium $\text{Me}_{(\text{Hg})}/\text{Me}^{+}(\text{H}_2\text{O})$. This fact could be proved by measurements performed on radio-active cobalt amalgam, using ^{60}Co as a tracer.

Das elektrochemische Potential der Amalgame beansprucht seit langer Zeit erhebliches Interesse, stellen doch die Amalgame Systeme dar, in denen die Konzentration und somit die Aktivität des amalgamierten Metalls innerhalb weiter Grenzen verändert werden kann. Infolgedessen können, in Ergänzung zu Untersuchungen des Potentials bei wechselnder Metallionenaktivität in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen, auch solche bei wechselnder Metallaktivität durchgeführt werden. Hiezu kommt, daß infolge der hohen Wasserstoffüberspannung an Quecksilber das Potential von Amalgamen (z. B. der Alkalimetalle) in wäßrigen Lösungen auch in solchen Fällen gemessen werden kann, in denen das Potential des elementaren Metalls der Messung nicht zugänglich ist. Schließlich werden Quecksilber bzw. die Amalgame stets dann verwendet, wenn, wie z. B. bei Normalelementen oder bei Bezugs-elektroden, ein gut reproduzierbares und reversibles Potential erforderlich ist.

Amalgampotentiale bestimmen auch weitgehend das Verhalten von Metallionen bei polarographischen Untersuchungen. Obwohl insbesondere durch die praktischen und theoretischen Untersuchungen des polarographischen Verhaltens der Metallionen die Kenntnis des elektrochemischen Potentials der Amalgame in letzter Zeit erweitert wurde, kann keineswegs von einer Klärung der damit verbundenen Probleme gesprochen werden. Daher wurde in zwei früheren Abhandlungen^{1, 2} versucht, durch theoretische sowie praktische Untersuchungen das Potentialverhalten konzentrierter Amalgame des Kupfers, Bleis, Zinks, Mangans etc. zu erfassen.

In vorliegender Arbeit soll nun das Potentialverhalten verdünnter Amalgame untersucht werden. Unter „verdünnten“ Amalgen seien solche Amalgame verstanden, die im Quecksilber weniger als etwa 10^{-4} Gew-% Metall gelöst enthalten, unabhängig davon, ob sich im Amalgam nur wenig eines an sich gut löslichen Metalls (z. B. Zink) befindet oder ob im Amalgam zwar relativ viel Metall (z. B. Eisen) suspendiert, jedoch nur wenig davon im

¹ H. R. Kirchmayr, Acta Physica Austr. **16**, 284 (1963).

² G. Jangg und H. R. Kirchmayr, Z. Chemie **3**, 47 (1963).

Quecksilber gelöst ist. In beiden Fällen wird ein Potential beobachtet, das sich weitgehend von dem Potential konzentrierter Amalgame unterscheidet.

Als „Potential“ eines Amalgams definiert man, wie in ¹ näher ausgeführt ist, die *Galvani*-Spannung einer Halbzelle, bestehend aus dem Amalgam und einer Lösung der Ionen des im Amalgam gelösten Metalls, gemessen gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode.

Der Aufbau des Amalgams ist entscheidend für das Potential. Amalgame können homogen oder heterogen sein. Ein homogenes Amalgam ist eine echte Lösung eines Metalls in Hg, während ein heterogenes Amalgam aus an Metall gesättigtem Hg und einem von diesem benetzten Bodenkörper besteht, welch letzterer entweder ein elementares Metall (z. B. Zn, Fe, Co) oder eine Metall—Quecksilber-Verbindung (z. B. UHg_4 , YHg_4 , Mn_2Hg_5) sein kann. Für das reversible Potential all dieser Amalgame lässt sich (siehe ²) eine allgemein gültige Beziehung (I) ableiten.

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{\Delta G_0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L \cdot a_{MA}^+ \cdot a_{Hg}^{+y}}{a_{MA}} \quad (I)$$

- ϵ reversibles Potential
 ϵ_0 Standard- oder Normalpotential des Metalls
 ΔG_0 freie Bildungsenthalpie der Metall—Quecksilber-Verbindung $M\text{Hg}_y$
 a_L Metallionenaktivität in der Lösung
 a_{MA}^+ , a_{MA} Aktivität bzw. Sättigungsaktivität des Metalls im Amalgam
 a_{Hg}^{+y} Aktivität des gesätt. Hg.

Ist das Amalgam an elementarem Metall gesättigt ($\Delta G_0 = 0$, $y = 0$ $a_{MA} = a_{MA}^+$), so gilt Gl. (II):

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_L \quad (II)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht besitzt somit ein an Metall gesättigtes Amalgam gemäß Gl. (II) das gleiche Potential wie das elementare Metall selbst. Durch Messungen an gesättigten Zink-, Blei- und Kupferamalgamen konnte diese Aussage bestätigt werden.

Da Gl. (II) unabhängig von der Größe der Sättigungsaktivität gültig ist, sollte auch das Potential beispielsweise von Eisen- und Kobaltamalgam (diese Amalgame können als Musterbeispiele von Amalgameen schwerlöslicher Metalle angesehen werden) gleich dem Potential von Eisen bzw. Kobalt sein. Diese theoretische Aussage konnte jedoch, wie weiter unten näher ausgeführt, durch direkte Messung des Potentials nicht bestätigt werden.

Potentialmessungen an Eisen-, Kobalt- und Nickelamalgamen

Die Löslichkeit von Fe, Co und Ni in Quecksilber beträgt bei Raumtemperatur weniger als 10^{-5} Gew%³. Andererseits können Amalgame

³ J. F. de Wet und R. A. Haul, Z. Anorg. Chem. 277, 96 (1954).

dieser Metalle mit 1 Gew.-% (leichtflüssig) bis 5 Gew.-% (pastenartig) bequem elektrolytisch hergestellt werden. Die Amalgame des Eisens und Kobalts stellen, wie röntgenographisch nachgewiesen werden konnte⁴, Suspensionen von Kristalliten der elementaren Metalle in Quecksilber dar, Nickelamalgam hingegen besteht bei Raumtemperatur aus suspendierten Kristalliten der Verbindung NiHg_4 ^{4, 5}.

Die elektrolytische Herstellung der Amalgame und auch die Messung ihrer Potentiale erfolgte in der in² näher beschriebenen Anordnung, in welcher eine ständige Erneuerung der Amalgamoberfläche bei gleichzeitiger Ausschaltung einer Oxydation des Amalgams gewährleistet war. Die Konzentration der Amalgame wurde aus Dauer und Stärke des zur elektrolytischen Amalgamdarstellung nötigen Stromes errechnet. Im Falle der Eisen-, Kobalt- bzw. Nickelamalgame ist die Annahme einer 100proz. Stromausbeute, wie unabhängige Konzentrationsbestimmungen der Amalgame erwiesen haben, gerechtfertigt.

Eine Polarisation des Amalgams durch Luftsauerstoff bzw. durch den Meßstrom wurde durch Einleiten von Reinstickstoff (bezüglich der Reinigung siehe⁶) bzw. durch Verwendung eines hochohmigen pH-Meßgerätes (Eingangswiderstand 10^{12}Ohm , Meßgenauigkeit $\pm 0,5\text{ mV}$) vermieden.

a) *Messungen an Eisenamalgam*

Als Elektrolyt wurden 0,01, 0,1 und 1,0 m-Eisen(II)-sulfatlösungen (p. a. Merck), die, um eine Hydrolyse zu vermeiden, 0,001 n- H_2SO_4 enthielten, verwendet.

Tab. 1 faßt die Meßergebnisse zusammen:

Tabelle 1. Potential von Eisenamalgam verschiedener Konzentration in wäßrigen Lösungen von Eisen(II)-sulfat bei 15° C

Gew.-% Fe im Amalgam	Potential in V, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode		
	1,0 m	0,1 m	0,01 m
0	+ 0,510	+ 0,470	+ 0,500
$5 \cdot 10^{-4}$	+ 0,540	+ 0,485	+ 0,515
$2 \cdot 10^{-3}$	+ 0,450	+ 0,530	+ 0,490
$3 \cdot 10^{-2}$	+ 0,485	+ 0,480	+ 0,470
$4 \cdot 10^{-1}$	+ 0,520	+ 0,475	+ 0,460

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist ein Einfluß der Eisenkonzentration im Amalgam auf das Potential nicht nachweisbar. Das innerhalb $\pm 0,05\text{ V}$ reproduzierbare Ruhepotential von Eisenamalgam gegen Eisen(II)-sulfatlösungen ist vielmehr gleich dem des reinen Quecksilbers. Das gleiche Potential nimmt ferner eine platinierter Platinenelektrode an. Die Spannung $\Delta \varepsilon$ der Kette Platin/FeSO₄/Fe(Hg) ist praktisch gleich Null:

$$\Delta \varepsilon = 0,000 \pm 0,003\text{ V}.$$

⁴ F. Lihl, Z. Metallkde. **44**, 160 (1953).

⁵ F. Lihl und H. Nowotny, Z. Metallkde. **44**, 359 (1953).

⁶ H. R. Kirchmayr, Österr. Chemiker-Ztg. **65**, 72 (1964).

Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß sich am Eisenamalgam, Quecksilber oder Platin in Eisen(II)-Salzlösungen stets das gleiche, nämlich das Redoxpotential $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, einstellt. Trotz sorgfältigster Herstellung der Eisen(II)-sulfatlösung ist naturgemäß ein geringer, jedoch zur Potentialeinstellung offenbar ausreichender Gehalt an Fe^{3+} -Ionen unvermeidbar. Aus dem Vergleich des gemessenen Redoxpotentials mit Literaturangaben (?) kann die Konzentration an Fe^{3+} -Ionen in den Lösungen zu etwa 10^{-5} m errechnet werden. Selbst dieser geringe Gehalt an Fe^{3+} -Ionen kann offenbar durch Eisenamalgam nicht soweit reduziert werden, daß das reversible Potential von Eisen in Eisen(II)-salzlösungen, das etwa $-0,44 \text{ V}$ gegen die n -Wasserstoffelektrode beträgt, auch nur annähernd erreicht wird. Lediglich durch die kathodische Eisenabscheidung bei der Bildung des Amalgams wird die Konzentration an Fe^{3+} -Ionen soweit herabgesetzt, daß kurze Zeit nach Abschalten des Elektrolysestromes ein negativeres Potential aufrecht bleibt. Tab. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf des Potentials von Eisenamalgam nach Beendigung der Eisenabscheidung am Amalgam (0,1 A, Abscheidungspotential $-1,30 \text{ V}$, Elektrolysedauer 20 Min.). Wie man sieht, ist schon nach 5 Min. das Ruhepotential erreicht.

Tabelle 2. Zeitlicher Verlauf des Potentials eines 0,4proz. Eisenamalgams nach Beendigung der kathodischen Eisenabscheidung

Zeit nach der Elektrolyse	Potential, V
0 Sekunden	$-0,600$
5 Sekunden	$-0,210$
30 Sekunden	$-0,140$
1 Minute	$-0,050$
1,5 Minuten	$+0,200$
2,0 Minuten	$+0,460$
5,0 Minuten	$+0,463$

b) Potentialmessungen an Kobalt- und Nickelamalgam

Das Potentialverhalten dieser Amalgame ist fast gleich, obwohl sie verschiedenen Amalgamtypen angehören. Obwohl die Elemente Co bzw. Ni entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe als relativ edel anzusehen sind, ist ihre Abscheidung an Quecksilber mit einer derart großen Überspannung (Halbstufenpotential des Co^{2+} : $E_{1/2} = 1,43 \text{ V}$, des Ni^{2+} : $E_{1/2} = -1,1 \text{ V}$ ⁸) verbunden, daß stets auch Wasserstoff mit abgeschieden wird.

Die Herstellung der Amalgame bzw. die Durchführung der Potentialmessungen ist bereits im vorigen Abschnitt beschrieben. Tab. 3 vermittelt die Ergebnisse dieser Messungen. Wie sie zeigt, entspricht das Potential des

⁷ C. Hodgman, "Handbook Chem. and Physics" 43. Aufl., Cleveland (1961).

⁸ A. A. Vlček, „Tafeln d. Halbstufenpotentiale anorg. Depolarisatoren“, Verlag d. Tschechoslowak. Akad. Wissensch., Prag (1956).

Nickel- bzw. Kobaltamalgams, unabhängig von der Konzentration, weitgehend dem Potential von reinem Quecksilber in denselben Lösungen. Im Gegensatz zu den Messungen an Eisenamalgam stellt sich das Potential an Nickel- bzw. Kobaltamalgam, je nachdem, wie intensiv die Amalgamoberfläche erneuert und das Amalgam durchmischt wird, erst nach einigen Minuten, meist jedoch erst viele Stunden nach Beendigung der elektrolytischen Metallabscheidung ein.

Tabelle 3. Ruhepotential von Nickel- bzw. Kobaltamalgam verschiedener Konzentration in NiSO_4 - bzw. CoSO_4 -Lösungen.
Meßwerte in V bei 15°C gegen die n -Wasserstoffelektrode.

Gew. % Ni im Amalgam	Potential (V)			Gew. % Co im Amalgam	Potential (V)		
	1,0 m	0,1 m NiSO_4	0,01 m		1,0 m	0,1 m CoSO_4	0,01 m
0,0	0,325	0,295	0,305	0,0	0,300	0,290	0,295
$1 \cdot 10^{-4}$	0,300	0,315	0,280	$2 \cdot 10^{-4}$	0,260	0,280	0,290
$4 \cdot 10^{-3}$	0,315	0,290	0,310	$5 \cdot 10^{-3}$	0,250	0,270	0,275
$3 \cdot 10^{-2}$	0,285	0,280	0,300	$7 \cdot 10^{-2}$	0,265	0,255	0,240
$5 \cdot 10^{-1}$	0,250	0,270	0,265	$6 \cdot 10^{-1}$	0,200	0,230	0,220

Abb. 1 zeigt am Beispiel eines Kobaltamalgams den typischen zeitlichen Verlauf des Potentials unmittelbar nach Beendigung der Elektrolyse, bei der ein Abscheidungspotential von $-1,400\text{ V}$ erreicht wird. Unmittelbar nach Abschalten des Elektrolysestromes sinkt das Potential des Kobaltamalgams auf etwa $-0,150$, bleibt ca. 2 Stunden konstant und erreicht dann rasch den Endwert von etwa $+0,230\text{ V}$. Etwa die gleiche Erscheinung wurde auch von *Tammann* und *Kollmann*⁹ beobachtet. Sie erklärten das vorerst konstante Potential direkt mit der geringen Löslichkeit von Co in Hg bzw. berechneten diese aus der Differenz zwischen dem intermediären Amalgampotential und dem Normalpotential von Co. Da nach Gl. (II) das Gleichgewichtspotential von Kobaltamalgam und Kobaltmetall gleich sein muß, ist diese Berechnungsweise grundsätzlich nicht zulässig.

Das sich vorerst einstellende, zwischenzeitig beständige Potential von etwa $-0,150\text{ V}$ dürfte seine Ursache vielmehr, wie aus zahlreichen, hier nicht näher angeführten Versuchen hervorgeht, in einem Wasserstoff/Wasserstoffionen-Potential haben. Für diese Deutung sprechen u. a. folgende experimentelle Ergebnisse:

Wird unmittelbar nach Beendigung der Nickel- oder Kobaltabscheidung das Amalgam mit geringer Stromdichte (ca. 10^{-3} A/cm^2) anodisch polarisiert, so stellt sich das Potential von $-0,150\text{ V}$ augenblicklich ein und bleibt solange konstant, bis etwa 10% der vorher kathodisch aufgewendeten Strommenge entnommen sind. Dann fällt das Potential sofort auf das Quecksilberpotential von $+0,230\text{ V}$ ab. Das intermediäre Potential kann jedoch kurzzeitig wieder eingestellt werden, wenn Wasserstoff aus reiner verd. H_2SO_4 am Amalgam abgeschieden wird. Vor allem aber entspricht die Größe des Potentials einem

⁹ *G. Tammann* und *K. Kollmann*, Z. anorg. allgem. Chemie **160**, 242 (1927).

Wasserstoffpotential in einer Lösung mit einem pH-Wert, wie er etwa in Ni- bzw. Co-Sulfatlösungen gemessen wird.

Das intermediäre Potential kommt somit nicht dem Nickel oder Kobalt im Amalgam zu, vielmehr scheint es durch den bei der kathodischen Metallabscheidung mitabgeschiedenen und vom Metall adsorbierten Wasserstoff verursacht. In dem Maße, wie durch Diffusion der Wasser-

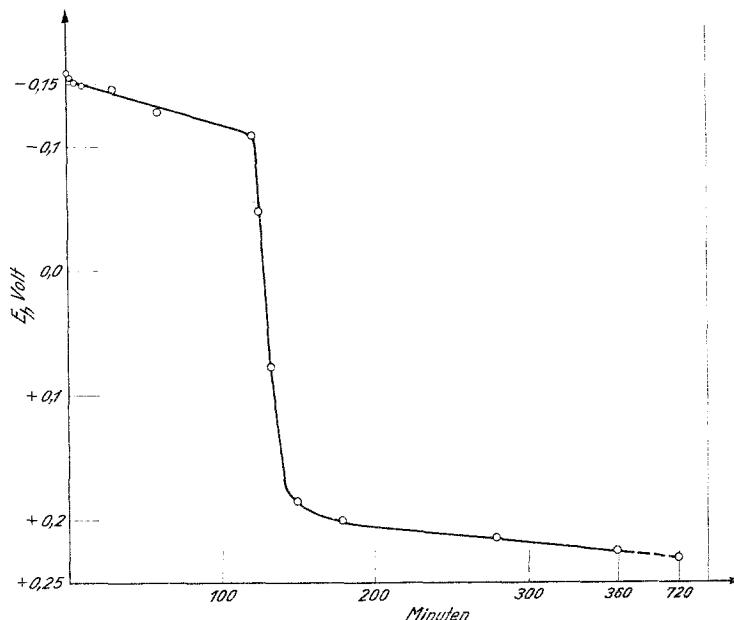


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf des Potentials von Co-Amalgam nach kathod. Co-Abscheidung (2 ml Hg, 20 mA, 10 min), gemessen in 0,1 m-CoSO₄, Gesamtkonzentr. 0,46 Gew.% Co

stoff aus dem Amalgam abtransportiert oder durch anodische Stromentnahme entladen wird, bricht dieses Potential zusammen.

Potentialmessungen an Uranamalgam

Wie aus den Messungen an Eisen-, Kobalt- und Nickelamalgam hervorgeht, stellt sich an diesen Amalgamen, die im Quecksilber nur etwa 10⁻⁷ Gew.% Metall gelöst enthalten, entweder ein Redoxpotential oder ein Wasserstoff/Wasserstoffionen-Potential ein.

Nach Untersuchungen an Amalgamen des Kupfers, Zinks, Bleis und Mangans² ist eine Konzentration von etwa 10⁻⁵ Gew.% Metall, gelöst im Amalgam, zur Ausbildung eines reversiblen Potentials erforderlich. Es ist daher naheliegend zu versuchen, die Änderung des Potentials an dem Amalgam eines Metalls zu untersuchen, das bei Raumtemperatur nur wenig, bei etwas erhöhter Temperatur jedoch wesentlich mehr in Quecksilber löslich ist. Diese

Bedingung trifft für Uran zu, das nach Untersuchungen von *Jangg* und *Palman*¹⁰ bei 20° C zu etwa $5 \cdot 10^{-3}$ Gew.%., bei 300° C jedoch zu $5 \cdot 10^{-1}$ Gew.% in Hg löslich ist. Um eine störende Zersetzung des Amalgams durch Wasserstoffentwicklung weitgehend zu vermeiden sowie um in einem großen Temperaturintervall Messungen vornehmen zu können, wurde als Elektrolyt eine Lösung von 0,001 m Uranylacetat in wasserfr. Glycerin gewählt.

Uranamalgam wurde direkt durch Lösen von Uranmetall in Hg bei 450° C hergestellt. Die Meßanordnung war gleich der bei den übrigen Potentialmessungen verwendeten. Den elektrolytischen Kontakt zwischen der Kalomel-elektrode (25° C) und der Uranylacetatlösung stellte eine mit ausgefällter Kieselsäure gedichtete Glasfritte her¹¹. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem ölfüllten Thermostaten.

An 1proz. Uranamalgam wurde, von Raumtemp. ausgehend, das Potential in Abhängigkeit von der Temp. gemessen. Da Amalgam und entlüftete Lösung ständig gerührt wurden, stellte sich das Potential binnen 1 bis 2 Min. ein. In analoger Weise wurde das Potential eines blanken Utranspanes (Gesamt-oberfläche etwa 5 cm², Elektrolytvolumen 200 ml) bestimmt. Die gemessenen Potentiale wurden ohne Berücksichtigung des unbekannten Diffusionspotentials Glycerin/KCl-Lösung auf die *n*-Wasserstoffelektrode bezogen; sie sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit des Potentials von Uranamalgam bzw. Uranmetall in 0,001 m Uranylacetat, gelöst in wasserfr. Glycerin

Uranamalgam		Uranmetall	
Temp. °C	Potential V	Temp. °C	Potential V
25	— 0,100	25	— 0,750
50	— 0,150	50	— 0,870
100	— 0,470	100	— 0,980
150	— 0,790	150	— 1,100
200	— 1,020	200	— 1,150
250	— 1,110	250	— 1,170
280	— 1,170	280	— 1,190

Wie aus Tab. 4 hervorgeht, entspricht bei Temperaturen oberhalb 200° C (d. h. einer Löslichkeit von $> 2 \cdot 10^{-1}$ Gew.% Uran in Hg) das gemessene Potential von Uranamalgam praktisch dem des Uranmetalls. [Der Wert $\Delta G_0 = -14,5$ kcal/Mol¹² für die Reaktion $U + 4 \text{ Hg} = \text{UHg}_4$, der in Gl. (I) eingesetzt werden muß, entspricht lediglich einer Potentialdifferenz von 0,21 V für die Kette $\text{U}/\text{U}^{3+}/\text{UHg}_4(\text{Hg})$]. Dennoch wird das Gleichgewichtspotential Uran/ U^{3+} , das etwa — 1,7 V beträgt, nicht erreicht. Bei niedrigeren Temperaturen jedoch nimmt das Uranamalgam entsprechend der geringen Löslichkeit des Urans in Hg ein dem Potential des reinen Quecksilbers in der gleichen Lösung nahe kommendes Potential ein.

¹⁰ *G. Jangg* und *H. Palman*, *Z. Metallkde.* **54**, 364 (1963).

¹¹ *V. Gutmann* und *G. Schöber*, *Mh. Chem.* **88**, 206 (1957).

¹² *G. Jangg*, *Z. Metallkde.*, im Druck.

Uranamalgam zeigt somit, je nach der Temperatur, ein Potentialverhalten, das den Amalgamen der Eisenmetalle (Fe, Co, Ni) oder aber den Amalgamen von Metallen mit hoher Löslichkeit (Zn, Pb, Cu) ähnlich ist. Es ergibt sich daraus die wichtige Folgerung, daß das Potentialverhalten aller Amalgame trotz des äußerlich verschiedenen Charakters als Ganzes und von einem einheitlichen Gesichtspunkt her verstanden werden kann und muß.

Deutung der Potentialmessungen

Vergleicht man die Ergebnisse der Potentialmessungen an Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Uranamalgam mit den theoretischen Forderungen der Gl. (I) und (II), so zeigt sich, daß diese Amalgame in keiner Weise das geforderte Potential von Fe- bzw. Co-Metall oder NiHg_4 oder UHg_4 aufweisen, sondern daß ihr Potential vielmehr dem des reinen Quecksilbers in denselben Lösungen entspricht. Die entscheidende Frage ist daher folgende: Sind die auf Grund thermodynamischer Überlegungen abgeleiteten Gl. (I) und (II) prinzipiell auf diese Amalgame nicht anwendbar oder wird durch eine überlagerte Reaktion, die zu einer Polarisierung der Amalgame führt, das an sich vorhandene Gleichgewichtspotential (und nur auf dieses beziehen sich die thermodynamisch begründbaren Gleichungen) bis zum tatsächlich gemessenen Potential verschoben?

Eine Polarisierung tritt stets dann auf, wenn die Aktivität der ein Potential bestimmenden Stoffe an der Phasengrenzfläche im Vergleich zum Inneren der Phasen geändert wird. Da die Konzentration der Metallionen groß (0,001 m bis 1,0 m) ist, ist eine signifikante Änderung der Metallionenaktivität unwahrscheinlich. Bei allen Amalgame der Eisenmetalle, des Urans sowie bei verdünnten Amalgame des Cu, Pb, Zn, Mn ist die Metallaktivität α_{MA} im Amalgam so klein, daß sie sehr leicht um viele Größenordnungen geändert werden kann, was zu einer Polarisierung führt. Eine Polarisierung durch den Meßstrom oder durch Luftsauerstoff ist auf Grund der Versuchsdurchführung (Messung mit hochohmigem Röhrenvoltmeter, Reinstickstoff als Schutzgas) auszuschließen.

Stets sind jedoch in den Elektrolyten Wasserstoffionen, bei Eisenamalgam zusätzlich Fe^{3+} -Ionen sowie bei Uranamalgam UO_2^{2+} - und U^{4+} -Ionen vorhanden. Diese reagieren mit dem im Quecksilber gelösten Metall, entfernen es aus dem Amalgam und polarisieren dieses. Insbesondere die Polarisierung durch Wasserstoffionen ist in wässrigen Lösungen nicht auszuschalten. Obwohl die Geschwindigkeit der zur Polarisierung führenden Reaktionen von der Natur der Amalgame abhängig ist (Manganamalgam wird schon bei Konzentrationen polarisiert, bei denen an Kupferamalgam noch ein Gleichgewichtspotential gemessen wird²⁾), liegt die zur Einstellung eines Gleichgewichtspotentials not-

wendige Konzentration an im Quecksilber gelöstem Metall stets bei etwa $10^{-5}\%$. Da die Eisenmetalle geringere Löslichkeiten im Quecksilber aufweisen, ist ihr Verhalten stets gleich dem hochverdünnter Amalgame, unabhängig vom Gesamtmetallgehalt des Amalgams.

Es könnte nun eingewendet werden, daß gerade eine Polarisation durch Wasserstoffionen deshalb unwahrscheinlich ist, weil Wasserstoff an Quecksilber eine besonders hohe Überspannung besitzt. Nun beträgt zwar bei einer Stromstärke von 1 A/cm^2 die Wasserstoffüberspannung an Quecksilber etwa $1,4\text{ V}$, sinkt jedoch bei 10^{-2} A/cm^2 auf $1,12\text{ V}$ und bei 10^{-4} A/cm^2 auf $0,85\text{ V}$ ¹³. Da nun zur Polarisation verdünnter Amalgame außerordentlich kleine Stromdichten ausreichen², bei denen auch die Wasserstoffüberspannung sehr klein ist, ist eine Polarisation der Eisenmetallamalgame sowie verdünnter Amalgame durch Wasserstoffionen sehr wahrscheinlich.

Wird jedoch durch die Wasserstoffabscheidung am Amalgam das amalgamierte Metall aus der Amalgamoberfläche entfernt, so kann das Amalgam nur das Potential des Quecksilbers in den entsprechenden Lösungen annehmen.

Die Stelle des Wasserstoffs übernimmt im Falle des Uranamalgams das UO_2^{2+} - und U^{4+} -Ion. Die an Uranamalgam durchgeföhrten Messungen zeigen auch, daß ein fließender Übergang zwischen dem Potentialverhalten der im Quecksilber schwer löslichen Metalle (Fe, Co, Ni) und dem der leicht löslichen Metalle (Cu, Zn, Pb, Mn) besteht. Die verdünnten Amalgame der letztgenannten Metalle zeigen daher das gleiche Verhalten wie die Amalgame der Eisenmetalle.

Ist die eben gegebene Deutung für das Abweichen der gemessenen von den theoretisch zu erwartenden Potentialen richtig und eine direkte Messung des thermodynamischen Gleichgewichtspotentials unmöglich, so müßte dieses zumindest indirekt bestimmt werden können. Da eine Reduktion eines Metallions durch ein Metall nur dann möglich ist, wenn das reversible Potential des Metalls unedler ist, kann durch Umsetzungen zwischen Amalgamen und Elektrolytlösungen zumindest prinzipiell das reversible Potential bestimmt werden. Ist jedoch das gemessene Potential der Eisenmetallamalgame tatsächlich das Gleichgewichtspotential, so ist z. B. kein Umsatz zwischen Kupferionen und Eisenamalgam zu erwarten. Zu diesem Zweck wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche an Eisen- und Kobaltamalgam durchgeföhr, wobei, um eindeutig auswertbare Ergebnisse zu erhalten, die Kinetik des Umsatzes zwischen Amalgam und Lösung und nicht nur das Endprodukt der Reaktion berücksichtigt wurde.

¹³ A. Eucken und E. Wicke, Grundriß physikal. Chem. 9. Aufl., Akad. Verlagsges., Leipzig 1958.

Indirekte Bestimmung des Potentials von Amalgamen durch chemische Umsetzungen

Da alle Reaktionen zwischen Amalgamen und Elektrolyten an einer Phasengrenzfläche ablaufen, ist die Herstellung sowie ständige Erneuerung einer möglichst großen Phasengrenzfläche Voraussetzung für die analytische Erfassung von Umsetzungen. Wie aus Untersuchungen der Kinetik der Reaktionen zwischen Zinkamalgam und Cadmiumsulfat¹⁴ bzw. zwischen Zinkamalgam und Kupfersulfat¹⁵ hervorgeht, ist die Diffusion der Reaktionspartner von und zu der Phasengrenzfläche geschwindigkeitsbestimmend.

Ist, wie bei Eisen- oder Kobaltamalgam, die Konzentration des diffundierenden Stoffes (Fe oder Co) sehr klein, so muß, um den Umsatz zu erhöhen, die Diffusionsstrecke durch gutes Durchmischen sehr klein gehalten werden. Daher wurden die Versuche in gasdicht verschlossenen, mit Amalgam und Elektrolyt gefüllten Polyäthylenflaschen, die auf einer Vibrationsmühle (Schwingungszahl/min = 1350) befestigt waren, durchgeführt.

Als Elektrolyten wurden verschiedene konzentrierte Lösungen von Schwefelsäure, Kupfersulfat, Bleiacetat, Cadmiumsulfat und Zinksulfat verwendet. Die Amalgame wurden elektrolytisch unter Verwendung höchstreiner Ausgangsmaterialien hergestellt.

Je Versuch wurden 150 ml Elektrolyt und 15 ml Amalgam eingesetzt und Lösung und Gasraum der Flasche mit reinstem N₂ (Sauerstoffgehalt < 4 · 10⁻⁵%) gespült.

Die Analyse der Amalgame sowie der Lösungen erfolgte polarographisch. Das Amalgam wurde vorerst durch Abschwelen im Wasserstoffstrom vom Hg befreit und der Regulus nach Lösen in HNO₃ polarographisch untersucht. Kupfer und Eisen wurden nach Vorschriften von *Cathro* und *Walkley*¹⁶, Blei, Cadmium und Zink nach Vorschriften von *Stackelberg*¹⁷ und *Milner*¹⁸ bestimmt.

Die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Umsetzungen geschah in der Weise, daß in zuerst kürzeren, dann längeren Zeitabständen Proben von Amalgam und Lösung entnommen und analysiert wurden. Dann wurden die Umsetzungen durch Schütteln auf der Vibrationsmühle unverändert fortgesetzt. Die Analysenergebnisse sind unter Berücksichtigung des durch die Probennahme (je 1 ml Amalgam und 10 ml Lösung) veränderten Volumens von Lösung und Amalgam errechnet.

a) Umsetzungen mit Eisenamalgam

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abb. 2, 3, 4 und 5 enthalten. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, erfolgt die Zersetzung von Fe-Amalgam durch Lösungen verschiedener pH-Wertes nur sehr langsam. Wohl wird beim Um-

¹⁴ G. Jangg und H. R. Kirchmayr, Z. physik. Chem. [N. F.] **32**, 168 (1962).

¹⁵ G. Jangg, Mh. Chem. **94**, 621 (1963).

¹⁶ K. Cathro und A. Walkley, Austral. J. appl. Sci. **9**, 105 (1958); Chem. Zbl. **1960**, 5922.

¹⁷ M. v. Stackelberg, Polarograph. Arbeitsmeth., Berlin 1950.

¹⁸ G. W. C. Milner, Principles and Applies. Polarography, London 1957.

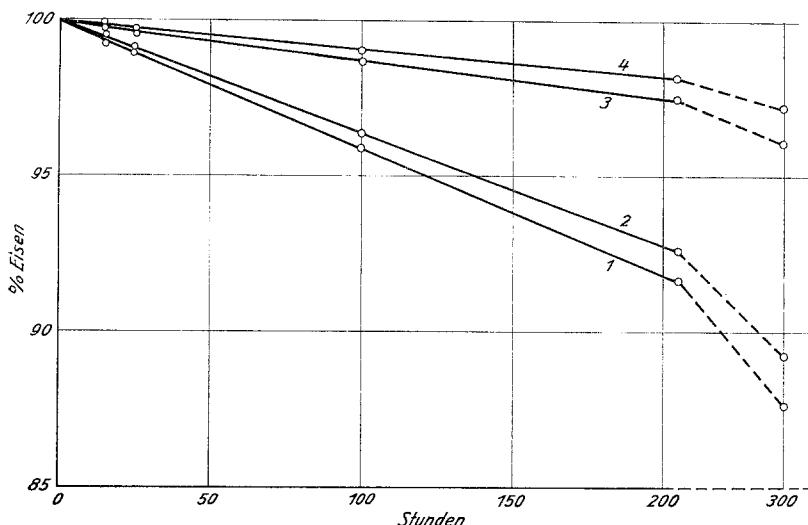


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Zersetzung von Fe-Amalgam durch Säuren und Alkalien.
Anfangskonzentr.: 0,815 Gew.% Fe = 100%
Vers. 1: 1,0 *n*-H₂SO₄, Vers. 2: 0,01 *n*-H₂SO₄, Vers. 3: H₂O,
Vers. 4: 0,1 *n*-NaOH

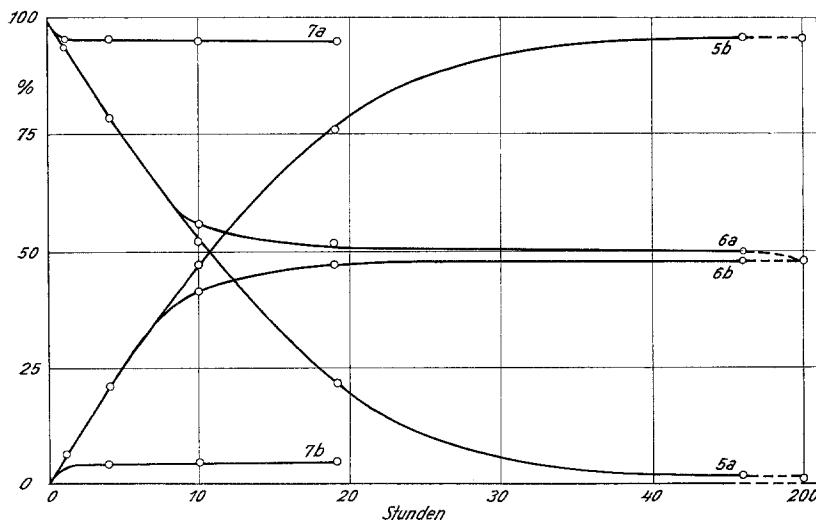


Abb. 3. Umsetzungen zwischen Fe-Amalgam (0,815 GeW%) mit CuSO₄-Lösungen.
Vers. 5: 1,0 *m*-CuSO₄ + 0,1 *n*-H₂SO₄
Vers. 6: 0,1 *m*-CuSO₄ + 0,1 *n*-H₂SO₄
Vers. 7: 0,01 *m*-CuSO₄ + 0,01 *n*-H₂SO₄
a) Fe im Amalgam b) Cu im Amalgam
[stets stöchiometrisch bezogen auf die ursprünglich im Amalgam vorhandene Fe-Menge (= 100%)]

satz mit schwefelsauren Lösungen (Vers. 1, 2) im Vergleich zu neutralen (Vers. 3) oder alkalischen (Vers. 4) Lösungen pro Zeiteinheit etwa die 3fache

Menge an Fe gelöst, doch ist selbst nach 300stdg. Schütteln noch etwa 90% des ursprünglich im Amalgam vorhandenen Fe unangegriffen im Amalgam enthalten. Die pro Zeiteinheit gelöste und zu Wasserstoff umgesetzte Menge an Fe ist konstant, d. h. die Zersetzungskurven sind (zumindest im untersuchten Bereich) gerade Linien.

Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf des Umsatzes zwischen Fe-Amalgam und CuSO_4 -Lösungen. Die Versuche 5, 6 und 7 unterscheiden sich nur durch die Konzentration der verwendeten CuSO_4 -Lösungen. Liegt, wie bei Vers. 5, in dem konstanten Volumen von 150 ml Lösung die 4,8fache stöchiometrische

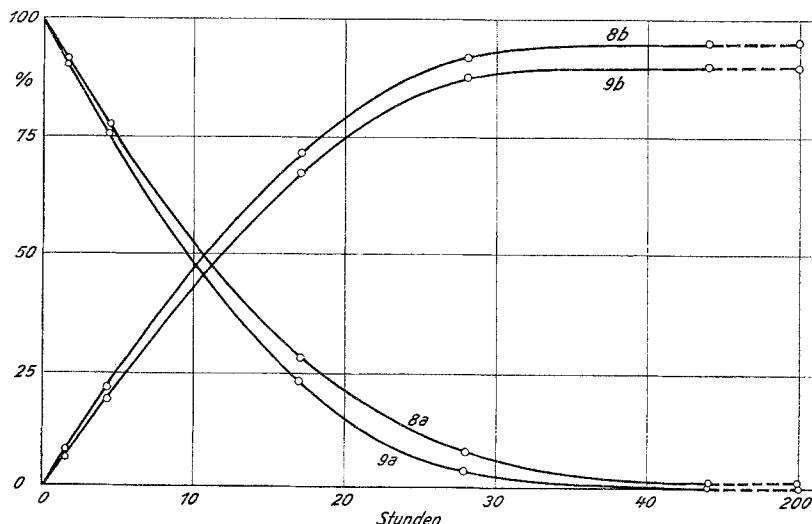


Abb. 4. Umsetzungen zwischen Fe-Amalgam (Vers. 8: 0,815 Gw.-% Fe, Vers. 9: 0,085 Gw.-% Fe) und 1,0m- CuSO_4 + 0,1n- H_2SO_4

Menge an Cu (bezogen auf das im Amalgam enthaltene Fe) vor, so wird bereits nach etwa 40 Stdn. alles Fe aus dem Amalgam entfernt und anstelle dessen Cu abgeschieden. Ein Vergleich der beiden korrespondierenden Kurven Nr. 5 in Abb. 3 zeigt, daß die Umsetzung $\text{Fe}_{(\text{Hg})} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{Hg})}$ nahezu quantitativ verläuft. Es setzt sich nur ein kleiner Teil des Eisens zu Wasserstoff um, weshalb die beiden Kurven nicht völlig symmetrisch sind. Bei Vers. 6 wurde eine solche Cu^{2+} -Konzentration angewendet, daß maximal nur 48% des Fe ausgetauscht werden konnten. Erst nachdem der mögliche Umsatz zu etwa 90% abgelaufen ist, macht sich eine Abweichung von Vers. 6 gegenüber Vers. 5 bemerkbar. Die Summe aus gelöster Fe-Menge und abgeschiedener Cu-Menge gibt nach 46 Stdn. 97,9% d. h. 2,1% des Fe wurden zu Wasserstoff umgesetzt. Vers. 7 zeigt die entsprechenden Versuche mit 0,01m- CuSO_4 -Lösung. Schon nach etwa 1 Stde. wird der maximal mögliche Umsatz von 4,8% des primär vorhandenen Fe erreicht.

Abb. 4 vermittelt die Ergebnisse von Umsetzungen gleichkonzentrierter CuSO_4 -Lösungen mit verschieden konzentriertem Fe-Amalgam. Die Ergebnisse von Vers. 8 entsprechen weitgehend denen von Vers. 5. Wird die Konzentration des Fe auf etwa 1/10 herabgesetzt, so kann naturgemäß auch

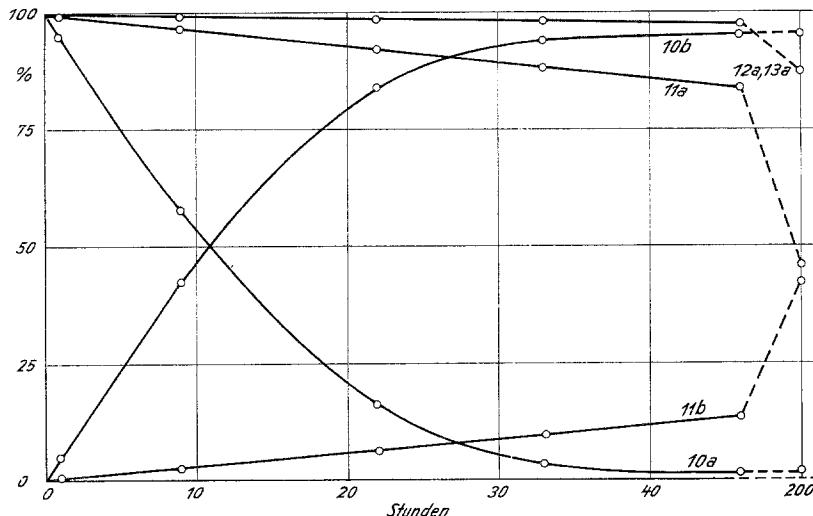


Abb. 5. Umsetzungen zwischen Fe-Amalgam (0.815 Gew.-% Fe) und
 Vers. 10: 1,0 m-CuSO₄
 Vers. 11: 1,0 m-Pb(CH₃COO)₂
 Vers. 12: 1,0 m-CdSO₄
 Vers. 13: 1,0 m-ZnSO₄

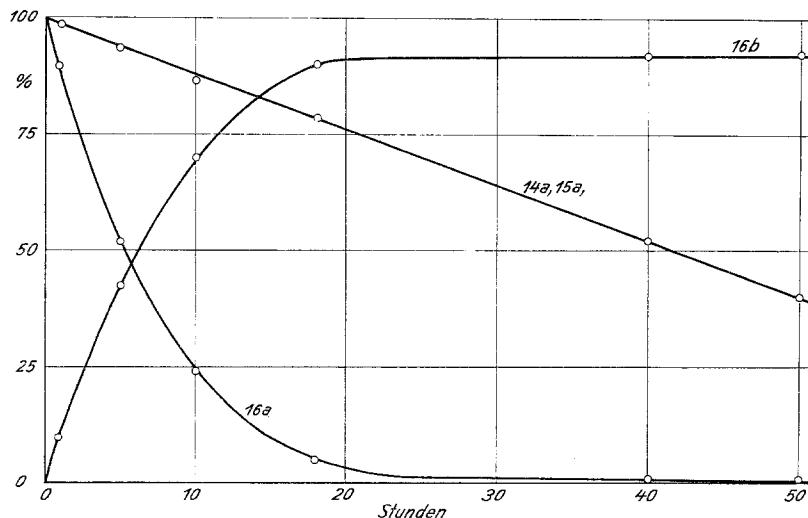


Abb. 6. Umsetzungen mit Co-Amalgam
 Vers. 14: 0,1 m-CoSO₄ + radioakt. Amalgam
 Vers. 15: 0,1 m-radioakt. CoSO₄-Lösung + inakt. Amalgam
 Vers. 16: 0,1 m-CuSO₄ + Co-Amalgam

nur 1/10 der Cu-Menge abgeschieden werden. Die Zeit jedoch, die zu einem bestimmten Umsatz, gemessen in Prozenten des maximal möglichen, nötig

ist, bleibt praktisch gleich. Nur der prozentuelle Anteil des abgeschiedenen Wasserstoffs nimmt bei verdünnterem Fe-Amalgam (Vers. 9) zu.

Abb. 5 gibt schließlich jene Untersuchungen wieder, die es erlauben, die ungefähre Größe des chemisch-wirksamen Potentials von Fe-Amalgam anzugeben. Vers. 10 zeigt den schon vorher angegebenen, für CuSO_4 typischen Verlauf. Blei (als Acetat, Vers. 11) wird ebenfalls gegen Fe ausgetauscht, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Vers. 10 wesentlich geringer. Da die Bildung des durch saure Lösungen praktisch unzersetzbaren Blei-amalgams nur langsam verläuft, kann ein im Vergleich zu Vers. 10 größerer Teil des Fe unter Wasserstoffabscheidung gelöst werden. Daher sind nach 200 Std. etwa 10% des Fe ohne Bleiabscheidung gelöst worden. Bei der Umsetzung von Kadmiumsulfat- bzw. Zinksulfatlösungen mit Fe-Amalgam wird ebenfalls etwas Wasserstoff gebildet, doch ist im Amalgam kein Kadmium oder Zink nachweisbar. Das Eisen im Amalgam besitzt daher ein Potential, das zumindest ebenso unedel wie das Bleipotential ist.

b) Umsetzungen mit Kobaltamalgam

Die Versuche an Eisenamalgam haben ergeben, daß eine Reaktion des Fe mit Metallionen oder Wasserstoffionen möglich ist, entscheidend für die Ausbildung eines Gleichgewichtspotentials ist jedoch ein Gleichgewicht $\text{Me}_{(\text{Hg})} \rightleftharpoons \text{Me}_{(\text{H}_2\text{O})}$. An Kobaltamalgam kann nun geprüft werden, inwieweit Amalgame schwer löslicher Metalle mit den Lösungen der Ionen des im Amalgam enthaltenen Metalls im Gleichgewicht stehen, wenn als Indikator radioaktives ^{60}Co verwendet wird. An Amalgamen gut löslicher Metalle ist die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Amalgam und Lösung mehrfach bewiesen worden¹⁹.

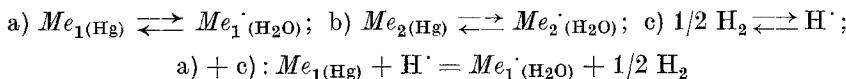
Durch elektrolytische Abscheidung von Kobalt aus einer ^{60}Co enthaltenden CoSO_4 -Lösung wurde ein radioaktives Amalgam hergestellt, in welchem das radioaktive Isotop völlig homogen verteilt war. Dieses Amalgam wurde, wie unter a) beschrieben, mit inaktiven CoSO_4 -Lösungen umgesetzt. In einer anderen Versuchsreihe erfolgte die Umsetzung von inaktivem Amalgam mit einer radioaktiven CoSO_4 -Lösung. Durch Messung der Strahlungsintensität (γ -Strahlen mit 1,17 MeV bzw. 1,33 MeV Energie) mit einem Szintillationszähler mit Bohrlochkristall kann der Umsatz verfolgt werden. Schließlich wurde, analog zu den Untersuchungen an Fe-Amalgam, der Umsatz von Co-Amalgam mit Kupfersulfat gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt.

Wie aus ihr ersichtlich ist, wird wohl das Co-Amalgam unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, doch ist ein Übertritt des Co von der Lösung in das Amalgam nicht nachweisbar. Ein Gleichgewicht zwischen $\text{Co}_{(\text{Hg})}/\text{Co}^{2+}_{(\text{H}_2\text{O})}$ stellt sich daher unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht ein. Mit CuSO_4 -Lösungen setzt sich Kobaltamalgam in ähnlicher Weise wie Eisenamalgam um. Offensichtlich ist jedoch die Geschwindigkeit sowohl der Wasserstoffabscheidung als auch der Kupferabscheidung im Vergleich zum Eisenamalgam erhöht. Dies kann darin begründet sein, daß Co in Hg eine im Vergleich zu Fe erhöhte Löslichkeit aufweist²⁰.

¹⁹ A. M. Baticle und Y. Thouvenin, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. 248, 1330 (1959).

Diskussion der Ergebnisse und Deutung des Potentialverhaltens

Aus den theoretischen Beziehungen (I) und (II) ergibt sich, daß gesättigte Amalgame im thermodynamischen Gleichgewicht das Potential des Bodenkörpers (Metall, Metall—Quecksilber-Verbindung) annehmen müssen. Wird die Sättigungsaktivität a_{MA}^+ um x Größenordnungen unterschritten, so verändert sich das Potential (bei Raumtemperatur und einem Übergang von n Elektronen) um $\frac{x \cdot 58}{n}$ mV. Das tatsächlich gemessene Potential ist jedoch stets ein sogenanntes Mischpotential, welches dadurch charakterisiert ist, daß nicht nur ein, sondern mehrere potentialbestimmende Vorgänge an der Elektrodenoberfläche ablaufen. Aus dem Zusammenwirken all dieser Vorgänge resultiert dann das gemessene Potential (s. vor allem ²⁰.) An Amalgamelektroden können nun z. B. folgende Reaktionen gleichzeitig ablaufen:



Beispielsweise werden an Zn-Amalgam in einer ZnSO₄-Lösung die Reaktionen a) und c) ablaufen, d. h. es wird einerseits ein Austausch, daneben jedoch eine Wasserstoffabscheidung beobachtet. Zinkamalgam (Me_1) in einer Kupferionen (Me_2) enthaltenden ZnSO₄-Lösung (Me_1) wird schließlich ein Potential annehmen, das von allen drei Reaktionen a), b) und c) bestimmt wird. Stets wird jedoch das Mischpotential um einen von Fall zu Fall verschiedenen Betrag von dem einer bestimmten Reaktion a), b) oder c) entsprechenden Gleichgewichtspotential abweichen, da ein irreversibler Stoffumsatz (z. B. Wasserstoffabscheidung) an der Potentialeinstellung mitbeteiligt ist.

Überwiegt Reaktion a), d. h. ist die Austauschstromdichte von a) größer als von b) und c), so stellt sich ein Potential ein, das nur unmeßbar von dem a) entsprechenden Gleichgewichtspotential abweicht. Dies konnte durch Potentialmessungen an Kupfer-, Blei-, Zink- und Manganamalgam im Konzentrationsbereich 10⁻⁵ bis 1 Gew.% bestätigt werden².

Ist jedoch die Konzentration des Metalls im Amalgam klein (kleiner als etwa 10⁻⁵ Gew.%), so wird durch die Wasserstoffionenentladung die Amalgameoberfläche so weitgehend von Metall befreit, daß ein Mischpotential gemessen wird, dessen Wert von dem Verhältnis der an die Amalgameoberfläche transportierten Metallmenge zur aus dem Amalgam gelösten Metallmenge bestimmt wird. Dies ist bei verdünnten Amal-

²⁰ G. Kortüm, Lb. d. Elektrochem., 3. Aufl., Weinheim 1962.

gamen gut löslicher Metalle (Cu, Pb, Zn, Mn) der Fall, sowie bei Amalgamen von Metallen, die in Hg fast unlöslich sind (Fe, Co, Ni). In beiden Fällen reicht die Diffusion des Metalls aus dem Inneren des Amalgams durch eine ruhende Diffusionsschicht nahe der Phasengrenzfläche nicht aus, um ein dem Gleichgewichtspotential nahekommendes Mischpotential aufrecht zu erhalten. Das gemessene Mischpotential wird dann durch ein Redoxpotential ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$), ein Wasserstoff/Wasserstoffionenpotential (Co, Ni), unter Umständen auch durch Spuren von Verunreinigungen (Sauerstoffspuren, sowie dadurch gebildete Hg-Ionen) bestimmt.

Die gleichen Gesetzmäßigkeiten bestimmen das Verhalten bei den Umsetzungen von Amalgamen mit Elektrolyten. Wird Eisenamalgam mit verschiedenen stark sauren Lösungen umgesetzt, so begrenzt offenbar, da für gute Durchmischung des Amalgams gesorgt wird, die Reaktion c) die Geschwindigkeit der H_2 -Entwicklung. Da bei steigender Geschwindigkeit von c) auch die Überspannung stark zunimmt, kann nur soviel H_2 pro Zeiteinheit entwickelt werden, daß das Abscheidungspotential des Wasserstoffs nicht negativer als das Eisenpotential wird.

Wird eine saure CuSO_4 -Lösung mit Eisenamalgam umgesetzt, so stehen zwei Reaktionen, nämlich die Kupfer- und die Wasserstoffabscheidung zueinander in Konkurrenz. Da Cu an Hg ohne Überspannung abscheidbar ist und ein wesentlich edleres Potential als Wasserstoff aufweist, überwiegt die Abscheidung des Cu, das binnen weniger Stunden fast alles Fe im Amalgam ersetzt. Die Geschwindigkeit der Cu-Abscheidung wird offenbar von der Geschwindigkeit des Transports des Fe an die Oberfläche bestimmt, da ein Einfluß der Kupferionenkonzentration nicht nachweisbar ist. Diese Geschwindigkeit hängt ihrerseits von der Diffusion der gelösten Fe-Atome im Quecksilber sowie von der Geschwindigkeit des Lösens der Eisenpartikel ab.

Ein Vergleich der Reaktionen zwischen Fe-Amalgam und Kupfersulfat-, Bleiacetat-, Cadmiumsulfat- und Zinksulfatlösungen zeigt, daß sowohl Cu als auch Pb durch Fe reduziert werden. Cd und Zn sind im Amalgam nicht nachweisbar. Bei Zn ist dies theoretisch nicht zu erwarten (Standard-Bezugs-EMK $E_{\text{ohZn}} = -0,76 \text{ V}$), Cd wieder weist ein dem Fe so nahekommendes Potential auf ($E_{\text{ohCd}} = -0,40 \text{ V}$, $E_{\text{ohFe}} = -0,44 \text{ V}$), daß bei dem zur Cd-Abscheidung nötigen Potential die Wasserstoffabscheidung überwiegt, bzw. Spuren von abgeschiedenem Cd wieder umgesetzt werden.

Die im Vergleich zur Cu-Abscheidung verlangsamte Pb-Abscheidung ist zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß zur Abscheidung des unedleren Pb an der Amalgamoberfläche eine höhere Fe-Konzentration an der Phasengrenzfläche erforderlich ist, so daß die durch Diffusion an die Oberfläche transportierte Fe-Menge abnimmt.

Die Versuche mit radioaktivem Co-Amalgam beweisen schließlich, daß kein Gleichgewicht zwischen Co-Metall im Amalgam und Kobaltionen besteht, so daß die Grundvoraussetzung für die Einstellung eines Gleichgewichtspotentials nicht erfüllt ist. Diese Aussage kann auf die Amalgame der anderen Eisenmetalle wohl direkt übertragen werden.

Es kann somit als bewiesen gelten, daß das Potential der Amalgame ganz allgemein den theoretisch begründeten Beziehungen gehorcht, das gemessene Potential jedoch stets ein Mischpotential ist, dessen Wert bei verd. Amalgamen vom Gleichgewichtspotential, bedingt durch Polarisationserscheinungen, wie z. B. Wasserstoffabscheidung, weitgehend abweicht. Chemische Umsetzungen hingegen zeigen, daß unter geeigneten Bedingungen das meßtechnisch nicht erfaßbare Gleichgewichtspotential dominiert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Amalgamen können auf das Potentialverhalten anderer Legierungen sinngemäß übertragen werden. Ebenso sind die erarbeiteten Beziehungen nicht auf wäßrige Lösungen beschränkt. Da in nichtwäßrigen Lösungsmitteln gegebenenfalls die Polarisierung durch Wasserstoffentladung zurücktritt, könnten Untersuchungen in nichtwäßrigen Systemen als Ergänzung der obigen Ergebnisse sinnvoll und fruchtbar sein.

Herrn Prof. Dr. *F. Lihl* danke ich für sein stetes, förderndes Interesse.