

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer  
Vorträge.

Begründet von F. B. AHRENS.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. H. Bauer-Stuttgart,  
Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. N. Bjerrum-Kopenhagen,  
Dr. S. Bodforss-Drontheim, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof.  
Dr. C. Bülow-Tübingen, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Dr. G. Cohn-Berlin, Prof. Dr. E. Coman-  
ducci-Neapel, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehr-  
lich-Breslau, Prof. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Tad. Estreicher-Krakau, Prof. Dr.  
F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. H. Grossmann-Berlin, Dr. E. Hägglund-Bergvik, Prof. Dr.  
A. Hantzsch-Leipzig, Prof. Dr. G. Heller-Leipzig, Prof. Dr. A. Hesse-Berlin, Prof. Dr.  
K. Jellinek-Danzig, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart,  
Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden,  
H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. B. M. Margosches-Brünn,  
Prof. Dr. W. Mecklenburg-Berlin, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-  
München, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, M. C. Neuburger-Wien, Prof. Dr. M. Nierenstein-  
Bristol, Prof. Dr. E. Ott-Münster, Prof. Dr. W. Palmaer-Stockholm, Prof. Dr. G. Pellini-Palermo,  
Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr.  
G. Schultz-München, Prof. Dr. H. Simonis-Berlin, Prof. Dr. A. Skrabal-Graz, Prof. Dr. Spiegel-  
Berlin, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Rostock,  
Prof. Dr. E. Wedekind-Hann.-Münden, Prof. Dr. F. Weigert-Leipzig, Prof. Dr. H. Wieland-  
Freiburg i. B. u. A.

herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau.

*XXVIII. Band. \* 10./11. Heft.*

---

**Elektrolyse geschmolzener Legierungen**

Von

**Dr. R. Kremann**

o. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Graz.

Mit 9 Abbildungen.



STUTTGART  
VERLAG VON FERDINAND ENKE

1926

II/31

# Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Mit zahlreichen Abbildungen.

Bisher sind erschienen:

**Band I—XXVII je 12 Hefte im Abonnement M. 18.—, einzeln M. 1.50**

**I. 1896.** 1: F. B. Ahrens, Die Metallkarbide und ihre Verwendung. — 2: V. Steger, Verdichtung der Metaldämpfe in Zinkhütten. — 3: F. Oettel, Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie. — 4: M. Mugdan, Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente. — 5: M. Scholtz, Die Terpene. — 6: H. Frhr. v. Jüptner, Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden. — 7/8: H. Benedict, Die Abwässer der Fabriken. — 9/10: L. Grünhut, Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe. — 11/12: H. Frhr. v. Jüptner, Kohlenstoffformen im Eisen.

**II. 1897.** 1: W. Marckwald, Die Benzoltheorie. — 2: M. Scholtz, Der künstliche Aufbau der Alkaloide. — 3/5: L. Grünhut, Die Chemie des Weines. — 6/7: W. Wislicenus, Ueber Tautomerie. — 8/9: F. B. Ahrens, Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. — 10/11: S. Aisinman, Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. — 12: H. Frhr. v. Jüptner, Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien.

**III. 1898.** 1/3: Fr. Goose, Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe. — 4: Ed. Donath und K. Pollak, Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen. — 5: W. Roth, Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898). — 6: Ed. Jensch, Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. — 7/8: W. Herz, Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. — 9/10: J. Ephraim, Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. — 11/12: G. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung.

**IV. 1899.** 1/3: M. Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. — 4: J. Schmidt, Ueber die Pyrazolgruppe. — 5: E. Milde, Ueber Aluminium und seine Verwendung. — 6: F. B. Ahrens, Das Acetylen in der Technik. — 7/8: J. Traube, Ueber den Raum der Atome. — 9: M. Scholtz, Der Einfluß der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. — 10: W. Herz, Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. — 11/12: J. Schmidt, Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen.

**V. 1900.** 1: J. H. van 't Hoff, Ueber die Theorie der Lösungen. — 2: A. Ladenburg, Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. — 3/5: O. Kröhnke, Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. — 6: S. Aisinman, Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. — 7/10: A. Harpf, Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Versendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. — 11/12: Th. Koller, Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik.

**VI. 1901.** 1: G. Keppeler, Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. — 2/4: Ed. Donath und B. M. Margosches, Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. — 5/6: A. Lottermoser, Ueber anorganische Kolloide. — 7/8: G. Rohde, Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. — 9/11: J. Koppel, Die Chemie des Thoriums. — 12: Giuseppe Bruni, Ueber feste Lösungen.

**VII. 1902.** 1: F. Giesel, Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. — 2/4: K. Grauer, Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. — 5: Jos. Siegrist, Chemische Affinität und Energieprinzip. — 6: R. Nietzsche, Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. — 7/8: F. W. Hinrichsen, Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. — 9/10: J. Schmidt, Ueber den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. — 11: H. Mennicke, Zur Verwertung des Zinns von Weißblechabfällen. — 12: F. B. Ahrens, Das Gärungsproblem.

**VIII. 1903.** 1/2: A. Hantzsch, Die Diazoverbindungen. — 3/4: Edv. Hjelt, Ueber die Laktone. — 5/7: R. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. — 8: G. Rauter, Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. — 9: E. Wedekind, Die Santoningruppe. — 10: W. Herz, Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichtsbeziehungen in Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit in wässriger Lösung.) — 11: A. Ladenburg, Ueber Radioaktivität.

Biблиотека Политехнической Академии Краковской



100000300662



III - 307/138

~~III 19542~~

# Elektrolyse geschmolzener Legierungen.

Von

Dr. R. Kremann, o. ö. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Graz.

Mit 9 Abbildungen.

## Vorwort.

Erwägungen, die ihren Ausgangspunkt von der vom Verfasser erarbeiteten Restfeldtheorie der Valenz nahmen, ließen ihm die Möglichkeit einer Elektrolyse von geschmolzenen Metallegierungen unter Massentransport unzweifelhaft erscheinen.

Der experimentellen Prüfung dieser Frage war bald ein Erfolg beschieden und ergab sich das Bedingungsbereich eines Übergangsbereiches zwischen Stromleitung erster und zweiter Klasse, dessen Realität bereits W. Nernst 1921 in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie (S. 473, VIII.—X. Auflage, Enkes Verlag 1921) vorausgesagt hatte.

Aus dem Wunsche heraus in knapper zusammenfassender Form die in einer längeren Mitteilungsfolge veröffentlichten experimentellen Ergebnisse in dieser Frage unter Einbeziehung vereinzelter einschlägiger Versuche verschiedener Autoren einem weiteren Leserkreise von Physikern, Chemikern und Technikern in bequemer Weise zu vermitteln, ist vorliegendes Werkchen entstanden.

Der Verfasser glaubt eine Berechtigung dazu aus dem Allgemeininteresse für die behandelten Fragen ableiten zu dürfen, welches durch die Verleihung des Haitinger-Preises seitens der Wiener Akademie im Jahre 1925 für die grundlegenden experimentellen Arbeiten über die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen seinen Ausdruck gefunden hat.

Der zusammenfassenden Wiedergabe des experimentellen Materials ist ein kurzes Referat über die hauptsächlichsten Theorien der metallischen Stromleitung vorgestellt, einmal, weil diese Theorien dem Hauptteil der Leser, den Chemikern, weitaus weniger geläufig sein

B 2 / 28

Akc. Nr.

~~2944~~ 51

BPW-B-166/2018

II/31

dürften, als die mehr oder weniger allgemein bekannte Theorie der Stromleitung in Salzlösungen, zum zweiten, weil sich aus den verschiedenen Theorien der metallischen Leitung in zwangsläufiger Folge die Existenz eines Übergangsbereiches metallischer und elektrolytischer Stromleitung in Metallegierungen ableiten läßt, dessen experimentelle Realisierung ja die Veranlassung zu dieser Schrift war.

Für Unterstützung bei ihrer Herausgabe muß der Verfasser aber nach zwei Seiten hin Dank sagen:

Einmal dem theoretischen Physiker der Grazer Universität Herrn Prof. Dr. Michael Radakovic, der in liebenswürdiger Weise die Fahnenkorrektur mitlas, und an mancher Stelle die Ansichten des Verfassers richtigstellte, klärte und erweiterte.

Zum zweiten aber dankt der Verfasser dem Herrn Herausgeber Prof. Dr. W. Herz und dem Verlage, die in überaus entgegenkommender Weise allen seinen Wünschen bei der Drucklegung nachgekommen sind.

Graz, am 30. Dezember 1925.

Der Verfasser.

## 1. Einleitung.

Die Leitung des elektrischen Stromes kann je nach der Art der angewandten Leitungsmasse grundsätzlich in zweifach verschiedener Weise erfolgen und zu zwei grundsätzlich verschiedenen Effekten führen. Man pflegt daher die Leiter in zwei Klassen zu teilen: die Leiter erster Klasse, zu denen besonders feste und flüssige Metalle und ihre Legierungen, ferner Superoxyde und Kohlenstoff in seinen verschiedenen Formen zu rechnen sind, und die Leiter zweiter Klasse, zu denen geschmolzene Salze und Salzlösungen, vornehmlich wäßrige, gehören. Der äußere, experimentell zunächst in die Augen springende Unterschied beider Arten von Elektrizitätsleitung ist der, daß die Leiter erster Klasse den Strom ohne Transport chemischer Massen, sondern nur vermittels negativer Elektronen leiten, die Leiter zweiter Klasse jedoch jeweils zu größerem oder geringerem Betrage in Ionen gespalten sind und vermittels dieser die Stromleitung besorgen. Es dienen also hier die unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz in entgegengesetzten Richtungen wandernden, polar verschieden geladenen Ionen des Salzes als Träger der Elektrizität. Und zwar haftet bekanntlich an jedem Grammatom eines einwertigen Ions jeweils die Elektrizitätsmenge von

rund 96 500 Coulomb, an dem Grammatom eines zweiwertigen Ions die doppelte Menge u. s. f., oder mit anderen Worten ausgedrückt: mit dem Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge werden in verschiedenen Salzlösungen bzw. Schmelzflüssen verschiedener Salze solche Massen der Ionen transportiert, die im Verhältnis der durch die Wertigkeit dividierten Atomgewichte stehen, und die entsprechenden Mengen an den Stromeintritts- bzw. Austrittstellen, den Elektroden, entladen, die positiven Ionen an der Kathode, die negativen Ionen an der Anode. Dies ist der Ausdruck des bekannten Faradayschen Gesetzes, dessen Gültigkeit R. Lorenz auch für geschmolzene Salze erwiesen hat. Die unter ausgesprochenem Massentransport erfolgende Stromleitung zweiter Klasse ist leicht zu übersehen und dafür sind keine weiteren Erörterungen erforderlich, wogegen der Mechanismus der Stromleitung erster Klasse noch einiger Klärung bedarf, weshalb im Hinblick auf die Verständlichkeit der im folgenden zu behandelnden Fragen verschiedene Theorien der Stromleitung erster Klasse oder der metallischen Leitung in einem gesonderten Abschnitt behandelt werden sollen. Doch kann gleich an dieser Stelle betont werden, daß ebenso, wie in fast allen Fällen der Klassifikation naturwissenschaftlicher Erscheinungen die Einteilung jeweils nur nach „Grenztypen“ erfolgen kann, zwischen denen mit steigender Erkenntnis stetige Übergänge aufzufinden sein werden, wir auch die Leitung erster und zweiter Klasse nur als zwei extreme Grenzfälle auffassen dürfen. Man wird zwischen beiden auch wieder stetige Übergänge auffinden können, deren Realisierung nur von der richtigen Wahl der geeigneten Versuchsbedingungen abhängen wird. Auf der Suche nach solchen Übergängen bei der behandelten Erscheinungsfolge sind, wie in allen ähnlichen Fällen, zwei Wege möglich, der der reinen Empirie ohne vorangegangene theoretische Problemstellung oder aber der der experimentellen Prüfung auf Grund theoretischer Erwägungen innerhalb des von der Theorie am günstigsten erkannten Bedingungsbereiches, wobei jene wieder von verschiedenen Grundlagen ausgehen kann.

Es ist nun von Interesse, daß bei dem in Behandlung stehenden Problem der metallischen Stromleitung unter Massentransport, einer Übergangsstufe zwischen Leitung erster und zweiter Klasse, in zeitlicher Aufeinanderfolge beide Forschungsmethoden mit Erfolg Anwendung gefunden haben. Diese Feststellung ist wesentlich für die Anordnung des zu behandelnden Stoffes, indem hierbei zunächst der rein empirischen älteren Beobachtungen gedacht werden soll. An diese

muß sich notwendigerweise ein Überblick über die Theorie der metallischen Leitung mit einer Streifung der modernen Valenzauffassung knüpfen, da aus beiden heraus sich von verschiedenen Gesichtspunkten her die Möglichkeit des Vorhandenseins und das Bedingungsbereich einer Übergangsstufe zwischen Leitung erster und zweiter Klasse, metallischer und elektrolytischer Leitung, ersehen und gegebenenfalls realisieren läßt.

## 2. Die älteren empirischen Versuche über elektrolytische Stromleitung in Metallegierungen.

Wenn wir an die Möglichkeit einer elektrolytischen Stromleitung in metallischen Leitern denken, so ist es klar, daß eine solche nur dann sinnfällig in Erscheinung treten kann, wenn der Leiter aus mindestens zwei verschiedenen Komponenten sich zusammensetzt, also eine Legierung darstellt. Wenngleich, wie wir aus folgendem sehen werden, auch in reinen Metallen infolge der Möglichkeit einer Dissoziation in positive Metallionen und negative Elektronen eine Verschiebung beider Spaltstücke denkbar wäre, so muß man berücksichtigen, daß die Masse des einen, des negativen Elektrons, im Verhältnis zum positiven Metallion nur klein ist, zum mindesten ca. 10 000mal kleiner, und ein derart eintretender Massentransport schwer faßbar wäre.

Demgemäß beziehen sich also fast alle Versuche mit experimenteller Grundlage ausschließlich auf Metallegierungen.

Die ältesten Beobachtungen, daß Legierungen im flüssigen Zustande beim Durchgange eines galvanischen Stromes Änderungen ihrer Zusammensetzung erfahren, stammen von Gerardin (C. r. LIII. p. 727, 1861).

Dieser Autor hat beobachtet, daß eine Zinn-Blei-Legierung, das sogenannte Klempnerzinn, nach Elektrolyse im flüssigen Zustande „am positiven Pol spröde und brüchig, am negativen Pol (Kathode) weich und hämmerbar“ wurde. Natriumamalgam soll nach Einwirkung des Stromes nur am negativen Pol (Kathode) Wasser zersetzen, also an der Kathode natriumreicher, an der Anode natriumärmer werden. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legierung aus Kalium und Natrium soll durch den Strom an beiden Elektroden fest werden, d. h. die ursprünglich nahe dem Eutektikum zusammengesetzte Legierung zeigt bei Anreicherung sowohl des einen als des anderen Metalles einen höheren Schmelzpunkt, wird also fest. Kleine Mengen von Gold oder Wismut, in Quecksilber gelöst, sollen stets zur negativen Elektrode geführt werden.

Bei Wiederholung dieser Versuche durch E. Obach (Pogg. Ann. Ergbd. VII. 280, 1876) mit Natriumamalgam unter Verwendung eines Stromes von acht Bunsenelementen konnte keine Änderung der Zusammensetzung beobachtet werden. Das gleiche war der Fall bei Verwendung von Legierungen von 4 Teilen K und 2,5 Teilen Na, von gleichen Teilen Sb und Sn und von 3 Atomen Sn auf 1 Atom Pb in W-Röhren bei 2stündiger Elektrolysierdauer mit einem Strom von 12 Bunsenelementen, der in 2 Stunden 29 g Cu aus  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ausschied.

Ebenso konnte Elsässer (Wied. Ann. 8, p. 455, 1879) bei Versuchen über die Elektrolyse von geschmolzenen Legierungen der Zusammensetzung  $\text{Pb}_2 \cdot \text{Zn}_3$ ,  $\text{Cu}_3 \cdot \text{Sb}_2$ ,  $\text{Sb} \cdot \text{Ag}_3$ ,  $\text{Sb}_4 \cdot \text{Sn}_3$ ,  $\text{Bi}_2 \cdot \text{Pb}_2$ , bei denen die Legierungen zwischen 3 mm tief in dieselben eintauchenden Kohlenelektroden in vertikalen, etwa 5 cm langen, 1 cm weiten Glasröhren sich befanden, und wo der Strom stets so eingeleitet wurde, daß sich das „schwerere Metall unten hätte abscheiden können“, Konzentrationsveränderungen nicht beobachten<sup>1)</sup>. Die Ursache dieser unterschiedlichen Ergebnisse von Gerardin einerseits, Obach und Elsässer andererseits können wir heute sofort angeben.

Zur Erzielung merklicher Elektrolyseneffekte ist jeweils die Überschreitung einer bestimmten Stromdichte notwendig, die etwa der Größenordnung 100—1000 Ampere pro Quadratcentimeter entspricht. Wir dürfen vermuten, daß Gerardin, der keine näheren Angaben über die angewandten Stromdichten macht, dieses Stromdichtebereich überschritten hatte, während seine Nachfolger Obach und Elsässer unterhalb der erwähnten Stromdichte arbeiteten, Konzentrationsänderungen daher gar nicht beobachten konnten.

Weiterhin muß der Versuche von Lewis, Adams und Lanmann gedacht werden (J. of the Amer. Chem. Soc. 37, 2656, 1915), die ergaben, daß der elektrische Strom in verdünnten Na- oder K-Amalgamen einen Transport der Ionen des in Hg gelösten Metalles in einem dem Strom entgegengesetzten Richtungssinn bewirkt, und zwar betragen die bei verhältnismäßig niedrigen Stromdichten bei Elektrolyse durch 1000 Amperestunden pro Farad transportierten Mengen in Grammäquivalenten:

in einem	3,24	atomprozentigen	Na-Amalgam	$2,9 \cdot 10^{-6}$
„	„	0,57	„	$0,29 \cdot 10^{-6}$
„	„	2,16	K-Amalgam	$3,2 \cdot 10^{-6}$

<sup>1)</sup> Siehe Wiedemann, Lehrbuch der Elektrizität, I. Bd. Vieweg, 1882.

Es handelt sich also um einen Transport von etwa der Größenordnung eines Millionstels desjenigen der gewöhnlichen Elektrolyte.

Die Autoren bemerken, daß diese Effekte Hand in Hand gehen mit einer Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit, welche durch Addition des Na oder K an das Hg hervorgerufen wird. Diese Abnahmen der Leitfähigkeit wurden von Lewis und Hine (Proc. of the Nat. Acad. of Science, November 1916) beobachtet, welche — wie schon Grimaldi im Jahre 1882 (Nuovo Cimento [3] 23) feststellte — fanden, daß in den Na- und K-Amalgamen ein Steigen des elektrischen Widerstandes mit zunehmender Na- oder K-Konzentration stattfindet, und daß die Widerstandszunahme für das K ungefähr doppelt so groß ist wie für das Na, während für das Li das Gegenteil der Fall sein sollte.

Tatsächlich ergab sich aus den Versuchen von Lewis, Adams und Lanmanns, daß der Metalltransport im Gegensinn des Stromes größer ist beim K als beim Na, weshalb die Autoren die Vermutung aussprachen, daß das Li und das Ca — welche Metalle, statt den Widerstand des Hg zu erhöhen, ihn herabsetzen — im Sinne des Stromes wandern. Wir werden im folgenden sehen, daß diese Vermutung nicht zutrifft, vielmehr Ca, Na und K in ihren Amalgamen im gleichen Sinne wandern.

Anschließend an diese Versuche hat Giovanna Mayr (Nuovo Cimento VI, 19, 116—128, 1900), sehr verdünnte Amalgame (ca. 1 : 100 000) von solchen Metallen, welche sich auf Grund von Diffusionsversuchen von Max Wogau (Ann. d. Phys. 23 p. 348) einatomig und ohne Verbindungsbildung lösen, wie Zn, Sn, aber auch von Cd und Tl in etwa 20 cm langen Röhren mit einem Durchmesser von 1 cm elektrolysiert. Neben den beiden, an den Rohrenden befindlichen starken Eisenelektroden befand sich je eine Kapillarröhre, die gestattete, nach einem Stromdurchgang von 60 bis 80 Amperestunden das Amalgam des Anoden- und Kathodenteiles abzuzapfen. Die durch den Stromdurchgang bewirkten Konzentrationsänderungen konnten durch Messung der Spannung von Amalgamketten festgestellt werden. Es ergab sich, daß auch in den genannten Amalgamen ein Metalltransport und zwar, wie es scheint, im Gegensinn des Stromes erfolgt.

Wichtig erscheint es, zu erwähnen, daß hierbei kein nennenswerter Unterschied einerseits zwischen Metallen zu sehen ist, die sich als Hg-Verbindungen lösen (wie Tl usw.), und solchen, die sich ohne Verbindungsbildung darin auflösen (wie Zn usw.), als auch ander-

seits zwischen Metallen, die den Widerstand des Hg erhöhen (wie Na und K) oder erniedrigen (wie Zn). Es erscheint also dieser Metalltransport — im Gegensatz zu der Annahme von Lewis — als nicht im Zusammenhang stehend mit der Zu- oder Abnahme des elektrischen Widerstandes.

In einer weiteren Mitteilung zeigte Giovanna Mayr (Rend. del Ist. Lombardo 55, 567—574, 1922) für Natrium- und Lithiumamalgame, daß die folgenden Effekte eintreten: bei einem Stromdurchgang von 2000 Amperestunden:

Amalgam	Anfangskonz.	Zur Kathode wanderndes Metall	Transportierte Grammaequivalente pro 96540 Coulomb
HgNa	Na 0,191 %	Hg	$2,4 \cdot 10^{-6}$
HgNa	Na 0,01 %	Hg	$0,9 \cdot 10^{-6}$
HgLi	Li 0,002 %	Hg	$1,86 \cdot 10^{-6}$

Im Hinblick auf die später zu erwähnende Tatsache, daß in konzentrierten Amalgamen das Hg — ausgenommen Wismutamalgam — stets zur Anode wandert, müssen wir die Möglichkeit ins Auge fassen, daß in solchen Fällen, wo im Amalgam Verbindungen der Komponenten vorliegen, der Wanderungssinn sich mit wechselnder Konzentration auch umkehren kann.

### 3. Einige Theorien der metallischen Leitung.

Die im wesentlichen von E. Riecke (1898), Drude (1900), A. H. Lorentz (1905) und J. J. Thomson aufgestellte Theorie der metallischen Stromleitung darf als eine „gaskinetische Elektronentheorie“ bezeichnet werden.

Während Riecke in den Metallen zwei verschiedene Arten von freibeweglichen Trägern (im Innern der Metalle) annimmt, an welche die Elektrizität in bestimmten Quanten von der absoluten Größe des elektrischen Elementarquantums ( $4,77 \cdot 10^{-10}$  statistische Einheiten) gebunden ist, die positiven und die negativen, läßt Drude allgemein beliebig viele Trägerarten zu und führt sie in seine Rechnungen ein.

Eine Verfeinerung und Vervollkommnung dieser Theorien verdanken wir in erster Linie A. H. Lorentz, der als erster den Versuch unternommen hat, nur eine Art von Trägern zu Hilfe zu nehmen und mit den damals bereits anderweitig bekannten und studierten negativen Elektronen zu identifizieren. Die Theorien von Drude und

Riecke lassen sich nachträglich im Sinne der A. H. Lorentz'schen Gedanken spezialisieren.

Als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen dürfen wir das Wiedemann-Franz'sche Gesetz ansprechen, das besagt, daß das Verhältnis der Quotienten von Wärmeleitvermögen  $k$  durch elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , für verschiedene Temperaturen berechnet, für verschiedene Metalle konstant ist, z. B.:

$$(k/\sigma)_{1000} : (k/\sigma)_{180}$$

etwa 1.12—1.32 beträgt.

Drude nahm nun an, daß die Elektronen sich ungeordnet im Metall bewegen und wie Gasmoleküle den Gasgesetzen gehorchen. Im Hinblick auf die geringe Masse des Elektrons muß bei gleicher lebendiger Kraft die Geschwindigkeit der Elektronen erheblich größer (über 60mal nach Drude) sein als die der Wasserstoffmoleküle. Mit steigender Temperatur steigt stets die Geschwindigkeit und die freie Weglänge der Molekül- bzw. Elektronenbewegungen.

Drude stellt sich den Mechanismus der Wärmeleitung in einem Metalle, das an einem Ende heiß, am anderen kühl ist, in ähnlicher Weise vor, wie etwa den Wärmeaustausch in einer Luftsäule, deren obere Partien wärmer sind als die unteren. Derselbe vollzieht sich so, daß die mit höherer Geschwindigkeit ausgestatteten Teilchen der wärmeren Schichten in die kälteren vordringen und ein Ansteigen der lebendigen Kraft der dort befindlichen lebendigen Teilchen bewirken, indem sie auf diese beim Zusammenstoß ihre höhere Energie übertragen.

Bei der Wärmeleitung in Metallen sind es die negativen Elektronen, deren Bewegungen im gleichen Sinne die Leitung besorgen. Bei mathematischer Formulierung kommt Drude zur Gleichung:

$$k = \frac{1}{3} \alpha \cdot N \cdot l \cdot u,$$

worin:

$N$  die Elektronenzahl,

$u$  die mittlere Geschwindigkeit,

$l$  die mittlere Weglänge und

$\alpha$  den Temperaturkoeffizienten der lebendigen Kraft, der für Gasmoleküle und Elektronen den gleichen Wert besitzen soll, bedeuten. Bei der Leitung des elektrischen Stromes macht die angelegte elektromotorische Kraft nicht etwa die ungeordneten Bewegungen zu geordneten, sondern wirkt so, daß die eine Bewegungsrichtung der Elektronen etwas bevorzugt wird, so daß eine Strömung

derselben eintritt, wobei Zusammenstöße und Richtungsänderungen der einzelnen Ionen nicht aufhören.

Für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  leitet Drude auf Grund seiner Überlegungen die Formel ab:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\alpha T} N\nu,$$

worin  $e$  die Elektronenladung bedeutet und die Voraussetzung besteht, daß:

$$\frac{m\nu^2}{2} = \alpha T$$

ist ( $\alpha = 2.02 \times 10^{-16}$  erg/Grad und hat die Bedeutung der Energiezunahme eines Gasmoleküls pro Grad). Aus beiden Beziehungen folgt für die Quotienten:

$$(k/\sigma)_{t_1} : (k/\sigma)_{t_2} = T_1 : T_2.$$

Für die beiden Temperaturen  $100^0$  und  $18^0$  ergab sich rechnerisch  $373/291 = 1,28$ , somit also aus Drudes theoretischen Erwägungen eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz, die zunächst eine der Hauptstützen für die Drudesche Theorie war.

Drude hat im weiteren eine Beziehung zwischen den optischen Konstanten der Metalle (Brechungs- und Absorptionsindex) und Elektronenzahl aufgestellt, die gestattet, die Elektronenkonzentrationen in den Metallen zu berechnen.

Beispielsweise wurde in Normalitäten pro Liter gefunden für:

Cu	66	fach	normal
Ag	103	"	"
Pb	179	"	"
Hg	227	"	"
Sb	420	"	" usw.

Diese hohe Elektronenzahl erklärt wohl in qualitativer Hinsicht die große Leitfähigkeit der Metalle.

Bei quantitativer Prüfung aber führten die so errechneten Elektronenzahlen zu höheren Atomwärmern als dem Wert  $3R$  entspricht. Auch dürften die Atomwärmern nicht auf die äußerst kleinen Werte herabsinken, die man nahe dem absoluten Nullpunkt beobachtet. Ferner sollte man nach der gaskinetischen Theorie Drudes erwarten, daß das Leitvermögen der Metalle umso besser ist, je größer der dem Elektronengas zur Verfügung stehende Raum ist, d. h. je weiter die Atomabstände sind.

Nun hat sich aber in praxi ergeben, daß gerade umgekehrt das Leitvermögen solcher Metalle hoch ist, bei denen die einzelnen Atome nahe beieinander liegen, das Atomvolum daher klein ist. Die bei der gaskinetischen Theorie der metallischen Stromleitung auftauchende Schwierigkeit, daß man ein durch sich (ohne thermische Bewegung) aufrecht erhaltenes Raumgitter annimmt, findet sich schon von Faraday 1844 (Experiment. Researches in Electricity, Vol. 2, London, 204) ausgesprochen, der auf den Widerspruch verweist, daß man so für Leiter und Isolatoren zur gleichen Annahme eines Atomzwischenraumes kommt.

Eine weitere Schwierigkeit der Drudeschen Theorie ist die, daß die von ihr geforderten Beiträge der Elektronenenergie zur spezifischen Wärme und zur Thomsonwärme experimentell nicht wiedergefunden sind. Verschiedene Autoren haben daher versucht, eine Verbesserung der gaskinetischen Theorie der metallischen Leitung vorzunehmen.

Wien (Sitz.-Ber. der Berliner Akademie 1913, 184; Vorlesungen über theoretische Physik 1913, S. 29) hat unter Beibehaltung des S. 355 gegebenen Drudeschen Ausdrucks für das Leitvermögen dagegen unter Hinzuziehung der Quantentheorie statt  $\frac{\mu u^2}{2} = \alpha T$  den Ausdruck  $\frac{\mu u^2}{2} = h\nu$  eingeführt. Es ist somit die Energie der Elektronen konstant und gibt, da auch  $N$  konstant angenommen wird, keinen Anteil zur spezifischen Wärme und zur Thomsonwärme. Die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens ist darnach ausschließlich den Änderungen der mittleren freien Weglänge zuzuschreiben.

Abgesehen von gewissen Vorteilen treten hier die großen freien Weglängen auf, und es läßt sich so nicht die Wärmeleitung und das Wiedemann-Franzsche Gesetz erklären. Wien macht die Annahme, daß die Zahl der Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen dem Quadrat der Atomamplitude proportional sein soll. Die Prüfung dieser Theorie an den experimentellen Ergebnissen führt wohl in manchen Fällen zu einer einleuchtenden Erklärung, jedoch kommt es, besonders bei ganz tiefen Temperaturen, zu Abweichungen. Ferner führt die Theorie zur Folgerung, daß in erster Annäherung der Widerstand der Schwingungszahl des Metalles proportional sein sollte  $\sigma = kv$ , während gerade im Gegenteil Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Schwingungszahl anzunehmen ist.

Von Hall wurde im Hinblick auf die Mängel der älteren Theorie

(Proc. Amer. Acad. Arts and Soc. **50**, 67, 1914) die Annahme gemacht, daß die metallische Leitung nur teilweise auf gaskinetisch freie Elektronen (B) zurückzuführen sei, teilweise dagegen auf andere Elektronen (A), die direkt von Atom zu Atom übergehen, vielleicht bei Zusammenstößen, ohne an der Gasdruckwirkung der (B) Elektronen teilzunehmen.

Vor allem um den bei tiefen Temperaturen herrschenden Verhältnissen — der Supraleitfähigkeit — mit denen die gaskinetischen Theorien gleichfalls in Widerspruch kamen, Rechnung zu tragen, hat J. J. Thomson (Journ. of the Inst. of Metals **14**, 3, 1915, Phil. Mg. [6] **30**, 192, 1915) zur Erklärung der metallischen Leitung folgende Annahmen gemacht:

1. Jedes Metallatom soll einen elektrischen Dipol (Duplett) besitzen.

2. Diese Dipole verursachen in der Umgebung intensive elektrische Kräfte.

3. Diese Kräfte sind bestrebt, die Elektronen von einem Atom zum anderen hinüberzuziehen.

Die Dipole (Dupletts) haben die Schwingungsenergie  $\alpha T$ , und der Abstand der Ladungen der Duplett Komponenten vom Werte  $\pm e$  im Dipol sei  $d$ ,  $n$  die Zahl der Dipole in der Volumeinheit und  $r$  der Abstand zwischen den Dipolen.

Ein elektrisches Feld bringt in erster Linie eine Orientierung dieser Dipole zustande. Da jeder Dipol  $p$  mal in der Sekunde ein Elektron in bestimmter Richtung ausschleudert, kommt nach Orientierung durch das Feld eine gerichtete Elektrizitätsbewegung zustande, und Thomson hat für das Leitvermögen einen Ausdruck abgeleitet, der nach Ausmerzung eines Rechenfehlers durch Rudolf Seeliger (Enzyklopädie der mathem. Wissenschaften Bd. V<sub>2</sub>, Heft 5, S. 856, Teubners Verl. 1922) die folgende Form hat:

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{e^2 n p r d}{\alpha T}$$

Es gelingt Thomson wohl, das Wiedemann-Franz'sche Gesetz dadurch abzuleiten, daß er jedem ausgeschleuderten Elektron die kinetische Energie  $\alpha T$  zuschreibt und weiter  $d$  nahe gleich  $2r$  voraussetzt. Man kommt aber zu einer Schwierigkeit, indem sich z. B. für Silber  $p = \text{ca. } 10^{15}$  errechnet. Da die Atomschwingungszahl  $5 \cdot 10^{12}$  ist, müßte ein Atom für jede Schwingung ca. 200 mal ein Elektron aussenden, was schwer verständlich ist.

Lindemann (Phil. Mag. **29**, 127, 1915) nimmt im nahen Anschluß an Anschauungen, die von J. Stark (Jahrb. d. Rad. **9**, 183, 1912) ausgesprochen wurden, an, daß die Elektronen, wie die Metallatome, ein Kristallgitter bilden, welches in dasjenige der positiven Metallionen eingelagert ist, und daß dieses Elektronengitter sich unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz verschiebt.

Das Elektronengitter ist ein solches mit außerordentlich hohem Wert der Schwingungszahl  $\nu$ , also von kleinem Energieinhalt. Kristallgitter von geringem Energieinhalt sind sehr gute Wärmeleiter, wie auch Debye (Göttinger Vorträge, Teubner, 1914), theoretisch begründet hat.

Je höher die Temperatur steigt, und je lebhafter die ungeordneten Atomschwingungen werden, umso kleiner werden Wärme- und Elektrizitätsleitung. Diese Theorie ist wohl zur Erklärung der bei tiefer Temperatur auftretenden Überleitung geeignet, aber nur imstande, das Wiedemann-Franzsche Gesetz quantitativ abzuleiten, wenn man die repulsiven Kräfte zwischen den Elektronen und Atomen, die der freien Verschiebung des Elektronengitters hemmend entgegenstehen, geeignet wählt.

Borelius (Ann. d. Phys. **57**, 278, 1918) geht von der Annahme aus, daß die Metallatome durch Kräfte elektrischer Art oder Gravitationskräfte an ihre Gleichgewichtslagen gebunden sind oder um diese Schwingungen ausführen.

Die Leitungselektronen werden in den kleinen Abständen von den benachbarten Atomen, die im intermolekularen Raum vorkommen können, überall von diesen abgestoßen und finden ihre Gleichgewichtslage dort, wo die Abstände zu den Atomen am größten sind. Bei höherer Temperatur sind sowohl die Atome wie die Elektronen in Schwingungsbewegung begriffen. Denkt man sich eine abwechselnde Reihe von Atomen und Elektronen, so führen die Atome, die sich im Abstände  $2r$  voneinander befinden, eine longitudinale, stehende Schwingung mit der Wellenlänge  $4r$  aus, wobei die Verhältnisse zu jeder Zeit auf beiden Seiten eines Elektrons völlig symmetrisch sind und das Elektron, solange die Schwingung nur streng geordnet ist, keinen periodischen Kräften ausgesetzt wird. Jede nicht geordnete Bewegung muß dagegen den Elektronen kinetische Energie erteilen.

Borelius nimmt an, daß die Elektronenenergie  $u$  viel kleiner ist als  $\alpha T$  und proportional mit der absoluten Temperatur. Ein elektrisches Feld bringt nun in erster Linie eine Verschiebung der Elektronen und damit eine Polarisation im Metall hervor. Das

Moment dieser Polarisation wird durch die Konkurrenz der richtenden Kraft und der Wärmebewegung bestimmt.

Ist die von den Atomen ausgeübte Abstoßung auf die Elektronen in Abständen kleiner als  $r$  beträchtlich, so müssen die Elektronen durch die Schwingungen der Atome in pulsierende Bewegungen in Takt mit diesen Schwingungen gesetzt werden. Das Elektron befindet sich vorzugsweise dort, wo Lücken zwischen den Atomen auftreten, weicht dagegen den Plätzen aus, wo die Atome zufällig nahe aneinander liegen.

Verfasser nimmt hierbei an, daß bei höheren Temperaturen, wo die Schwingungsamplitude beträchtlich ist, mit jeder halben Schwingung eines Atoms ein Elektron um den Betrag  $2r$  verschoben wird.

Durch die Polarisation kommt nun eine kleine, geordnete Elektrizitätsbewegung zustande. Aus diesen Annahmen leitet Borelius für die elektrische Leitfähigkeit die Formel ab:

$$\sigma = \frac{1}{2} e^2 \frac{\nu}{ru},$$

wo  $u$  nur von der Temperatur merklich abhängig ist, so daß  $\sigma$  umgekehrt proportional mit  $T$  wird, wie es für reine Metalle bei hohen Temperaturen auch der Fall sein soll.

Die Erscheinungen des überleitenden Zustandes bei sehr tiefen Temperaturen dürften nach Borelius, ähnlich wie nach Stark und Lindemann, durch eine widerstandslose Verschiebung des Elektronengitters längs den Äquipotentialflächen des intramolekularen Kraftfeldes erklärbar sein.

Aus der Voraussetzung, daß die Wärmeleitung der Metalle durch die elastischen Wellen des Raumgitters der positiven Atomionen vermittelt wird und die Elektronen nur die Rolle haben, die freie Weglänge des Wellenzuges zu beschränken, leitet Borelius für die Wärmeleitfähigkeit fester Körper ab:

$$\kappa = \alpha^2 T \frac{\nu}{ru},$$

woraus in Verknüpfung mit obiger Beziehung für das elektrische Leitvermögen folgt:

$$\kappa/\sigma = 2 \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2 T,$$

womit das Wiedemann-Franzsche Gesetz erfüllt ist. Wenngleich diese Theorie in qualitativer Hinsicht gegenüber den früheren Theorien einen Fortschritt bedeutet, hält sie einer quantitativen Prüfung nicht

stand, indem der Zahlenfaktor in obiger Beziehung einige Zehnerprozent größer ist als der für gute Leiter experimentell gefundene.

Erich Kretschmann (Ann. d. Phys. 4 T., 74, 189, 1924) betont, daß man bei der Untersuchung der Elektronenbewegungen im Innern eines Leiters erster Klasse die von den Leitungselektronen aufeinander nach dem Coulombschen Gesetz ausgeübten Wirkungen gegen die Wirkungen der Körperatome auf sie im allgemeinen selbst in größter Näherung nicht vernachlässigen darf.

Auf diesen Fehler beispielsweise des bekannten Lorentzschen Ausdruckes der Leitfähigkeit hat bereits Debye (Ann. d. Phys. 33, 483, 1910) verwiesen. Jedoch der von Debye abgeleitete strenge Ausdruck, wie selbst der Näherungsausdruck:

$$\alpha = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\nu e^2}{\mu \pi a^2 + 4 \nu \pi a_1^2} \cdot \frac{1}{(mkT)^{1/2}},$$

wo  $\mu$  und  $\nu$  die Zahlen der Atome und der Elektronen in der Raumeinheit, beide als starre elastische Kugeln gedacht,  $a$  die Summe der Atomradien und  $a_1$  den Radius der Elektronen bedeuten, hat, wie Kretschmann meint, den Fehler, daß die wirksame Elektronenoberfläche  $4 \pi a_1 \nu$  und die wirksame Molekularoberfläche  $\mu \pi a^2$  addiert werden, wo doch nach obigem ein einschneidender Unterschied im Einfluß beider auf das Leitvermögen vorliegt, gegeben durch die gesamte Wirkung der Elektronen aufeinander und die Wirkung der Atomgesamtheit auf sie. Diesen Fehler vermeiden die ungemein verwickelten Funktionen, durch die N. Bohr<sup>1)</sup> die Wirkungen der Elektronenzusammenstöße auf die Leitfähigkeit darzustellen sucht, wobei diese Funktionen unter der vereinfachenden Annahme abgeleitet sind, daß sich die Elektronen wie völlig glatte elastische Kugeln verhalten.

E. Kretschmann ist der Meinung, daß es ganz allgemein schwer sei, dem oben erwähnten Unterschied der gesamten Wirkung der Elektronen aufeinander und der Wirkung der Atomgesamtheit Rechnung zu tragen, solange man, wie bisher üblich, die Leitfähigkeit mittels des zudem nur teilweise bekannten Gesetzes der einzelnen Zusammenstöße zu bestimmen sucht.

Statt der Bewegungen eines einzelnen Elektrons faßt nun E. Kretschmann die Bewegungen eines selbständigen Kreises von Leitungselektronen ins Auge, d. h. eine Schar, die in jedem Augen-

<sup>1)</sup> Studier over Metallernes Elektrontheori, Dissertat. Kopenhagen 1911, vergl. P. Suter, die Elektronentheorie der Metalle. Bern 1920.

blick alle Leitungselektronen eines einfach gestalteten Gebietes umfassend so groß ist, daß man die von den übrigen Leitungselektronen auf die Bewegung der Schar als ein Ganzes ausgeübte Wirkung gegenüber der Wirkung der Körpermoleküle vernachlässigen darf. Die Bewegungen des Vereins bei fehlendem Potentialgefälle werden hierbei als durchaus ungeordnete Schwankungserscheinungen aufgefaßt, die aus den ungeordneten Bewegungen der dauernd oder auch nur zeitweise freien einzelnen Leitungselektronen zufällig entstehen.

In dieser grundlegenden Voraussetzung liegt der wesentlichste Unterschied des „Vereins“ von dem Haber-Stark-Lindemannschen Elektronengitter. Außerdem braucht der Verein im Gegensatz zum Gitter, wenn die Wirkungen der Leitungselektronen aufeinander klein gegen die der Atome auf sie sind, nur wenige Elektronen zu enthalten, bei völliger Unabhängigkeit der Leitungselektronen voneinander sogar nur eines. Nach Obigem ist die Größe des Vereins nur durch die Ausdehnung des betrachteten Leiters beschränkt.

Die teils allgemein gültigen, teils von der Stoffbeschaffenheit abhängigen statistischen Gesetzmöglichkeiten der genannten Vereinsbewegungen bestimmen, wie sich zeigt, zugleich die elektrische Leitfähigkeit des Körpers, in dem sie stattfinden. Und zwar ist maßgebend die Funktion  $L_{(s')}$ , die den Weg darstellt, den ein Verein mit der zufälligen Anfangsgeschwindigkeit  $s'$  beim Felde Null im Mittel zurücklegt. In der Tat hängt die Länge dieses Weges nur davon ab, wie und besonders wie schnell die Geschwindigkeit im Durchschnitt — aber keineswegs bei jedem einzelnen Verein — vom Anfangswert  $s'$  zum Werte Null hinabsinkt, und dieses Hinabsinken wieder zeigt den Widerstand des Körpers gegen eine gemeinsame Bewegung seiner Leitungselektronen an.

So wird von E. Kretschmann unter der Annahme, daß ein unendlich schwaches elektrisches Feld nur durch Beschleunigung der freien Elektronen, aber nicht durch Erzeugung einer Vorzugsrichtung ihres Austrittes aus Bindungen oder der Zugänglichkeit dieser, einen Strom hervorruft, eine an nur wenige und allgemeine Voraussetzungen gebundene Formel der Leitfähigkeit eines homogenen und isotropen Metalles gewonnen, und zwar in ihrer einfachsten Gestalt in der Form:

$$\alpha = n_f \frac{e^2}{m} \left( \frac{\partial L_\infty}{\partial s'} \right)_{(s')} = 0,$$

wo  $e$  und  $m$  Ladung und Masse des Elektrons,  $n_f$  die Anzahl der gleichzeitig freien Leitungselektronen der Raumeinheit und  $L_\infty$  die

Grenzform der Funktion  $L_s$  für einen unendlich großen Elektronenverein (in einem unendlichen Leiter) bedeuten. Es konnte ihre sachliche Bestätigung in dem durch sie hergestellten Zusammenhang zwischen den bewährten und wohlbegründeten Gesetzen der Strahlung langer Wellen einerseits und der Geschwindigkeitsverteilung anderseits festgestellt werden.

Eine Ableitung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes wurde nicht versucht, da die Anwendung dieser Formel für die Leitfähigkeit zu einer Bestimmung ihrer Temperaturabhängigkeit erst am Erfolg zu bewährende Annahmen über die Wirkungen der Körpermoleküle auf die Leitungselektronen erfordert.

Viel wichtiger als die Aufstellung solcher scheint dem Verfasser, seine Leitfähigkeitstheorie an der Erscheinung der Supraleitfähigkeit zu erproben, die am meisten gegen die alles übrige tragende Grundannahme ungeordnet bewegter Leitungselektronen zu sprechen scheint, welche Prüfung vom Verfasser in Aussicht gestellt wird.

Die oben erwähnten Modifikationen der gaskinetischen Theorie von Hall und Thomson leiten über zu der von C. Benedicks aufgestellten Kontakttheorie der metallischen Leitung. (Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik XIII, 351, 1916.)

Benedicks geht bei der Aufstellung seiner Theorie von dem experimentellen Material aus. An Stelle der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$ , die eine komplizierte Eigenschaft ist, wählt er die atomare Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{At}} = \kappa \frac{A}{s}$ , wo A das Atomgewicht und s das spezifische Gewicht bedeuten.

Die atomare Leitfähigkeit gibt die Periodizität mit dem Atomgewicht besser — wenn auch noch nicht ganz gut — wieder, als die spezifische Leitfähigkeit. Das beste Leitvermögen zeigen die Alkalimetalle, also die Elemente, die relativ leicht Elektronen abgeben. Diese leichte Abgabe ist für die metallische Leitung ähnlich wie für die elektrolytische maßgebend. Aus der Betrachtung des experimentellen Materials läßt sich folgern, daß die atomare Leitfähigkeit hoch ist, das Atom gut leitet, wenn das Atom

1. einwertig ist und hohe Elektroaffinität besitzt;
2. die einzelnen Atome nahe aneinander liegen, das Atomvolum bzw. Kovolum gering ist;
3. das Atomgewicht nicht allzugroß ist.

Im Gegensatz zur gaskinetischen Theorie muß nach Punkt 2

von jeder Theorie der metallischen Leitung gefordert werden, daß eine verbesserte Leitung erfolgt, wenn die Atomabstände abnehmen.

Benedicks vertritt die Ansicht, daß die Elektronen nicht frei im Sinne der gaskinetischen Theorie existieren, sondern die Leitung dadurch zustandekommt, daß die Elektronen unter Einwirkung des elektrischen Feldes von Atom zu Atom beim Zusammenstoß der Atome übergehen.

Die Frage, ob solche Zusammenstöße im festen Zustande möglich sind, muß auf Grund der folgenden Erwägungen bejaht werden. Der Gleichgewichtszustand der Atome im festen Zustand innerhalb eines Punktgitters kommt annahmegemäß zustande durch das Gegenspiel von anziehenden und abstoßenden Kräften. Man kann nun ähnlich wie bei der kinetischen Gastheorie annehmen, daß abstoßende Kräfte gar nicht existieren, sondern nur durch den der kinetischen Bewegung entsprechenden gegenseitigen Anprall der Atome vorgetäuscht werden.

Damit kommt man zur folgenden Konsequenz, daß mit abnehmender Temperatur eine zunehmende Agglomeration der Atome stattfinden muß und bei den allerniedrigsten Temperaturen überhaupt keine interatomare Bewegungsfreiheit übrig bleibt, sondern eine unmittelbare Berührung sämtlicher Atome vorhanden ist, jedenfalls aber bei allen Temperaturen Atomberührungen stattfinden müssen.

So wird es möglich, die Elektrizitätsleitung in Metallen als „Kontaktleitung“ aufzufassen.

Das Modell für die Kontaktaufassung der Elektrizitätsleitung ist etwa das Leitvermögen  $\alpha$  eines mit der Schwingungszahl  $\nu$  reibungslos zwischen zwei leitenden Platten oszillierenden Teilchens der Kapazität  $C$ .

In Anwendung dieses Modelles gilt dann  $\alpha_{At} = C\nu$ , wo  $\nu$  die Schwingungszahl des Elementes ist.  $C$  ist dann die in Beziehung zur Elektroaffinität stehende atomare elektrische „Leitungskapazität“. Es ergab sich scharf, daß  $C$  deutlich periodischen Charakter trägt und genau symbath geht mit der Atomvolumkurve.

Da nach Alterthum (Ber. d. deutsch. phys. Ges. **15**, 68, 1913) für die Schwingungszahl  $\nu$  der Ausdruck:

$$\nu = 4,2 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{1}{A \alpha V^{2/3}}}$$

gilt, kann für die atomare Leitfähigkeit:

$$\kappa_{\text{At}} = C \cdot \frac{4,2 \cdot 10^{11}}{\sqrt[3]{V} \sqrt[2]{A} \alpha}$$

geschrieben werden, wobei A das Atomgewicht, V das Atomvolum und  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten bedeuten.

Die Formel zeigt also, daß bei sonst gleichen Umständen die Konstante C, die atomare Leitfähigkeit, umgekehrt proportional ist zum Atomabstand  $\sqrt[3]{V}$  und zur Quadratwurzel aus dem Produkt Atomgewicht und Ausdehnungskoeffizient.

Aus seinen Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Metallen glaubte Broniewski (Journ. Soc. Chem. phys. 4, 285, 1906) schließen zu können, daß der spezifische Widerstand  $\sigma$  proportional dem Kovolum  $(V - b)$ , also dem freien Raum zwischen den Atomen ist. Es gilt also  $\sigma = \text{konst.} (V - b)$ . Das heißt die besten Leiter für Elektrizität (und Wärme) sind Stoffe mit kleinem Kovolum. Nach der Formel von Benedicks folgt:

$$\sigma = \frac{1}{\kappa} = \frac{V}{\kappa_{\text{At}}} = \text{konst.} V^{4/3} \cdot \alpha^{1/2},$$

was zwar nicht völlig, aber in qualitativer Hinsicht mit Broniewskis Befund in Übereinstimmung steht. Eine weitere Stütze für die Kontaktaufassung nach Benedicks kann darin gesehen werden, daß im Gegensatz zur gaskinetischen Theorie durch erstere die von Kammerlingh Onnes<sup>1)</sup> zuerst beobachtete Supraleitfähigkeit sowohl als auch die Tatsache des plötzlichen Überganges von „supraleitend“ zu „gewöhnlich leitend“ erklärt werden kann. Denn bei niedriger Temperatur, und zwar von einem bestimmten Punkt an, sind eben die Atome ohne Zwischenraum agglomeriert. Die größten Erfolge scheint aber die Benedickssche Kontakttheorie bei der Erklärung der Leitung von Metallegierungen zu zeitigen.

Für das Leitvermögen binärer Legierungen können wir hauptsächlich zwei Typen aufstellen: Es ist das Leitvermögen entweder eine lineare Funktion der Zusammensetzung oder eine Minimumfunktion. Bereits Le Chatelier vertrat die Ansicht, daß ersterer Fall eintritt, wenn die Legierung eine mechanische Mischung beider Metalle darstellt, der zweite bei Mischkristallreihen vorliegt.

Versuche von Benedicks ergaben nun, daß eine gut leitende Scheibe, in eine weniger gutleitende Platte eingepaßt, bei Variation

<sup>1)</sup> Comm. Phys. Lab. Leiden, Nr. 1226, 13, 1911; 124 c. 21. 1911, 133a, b; 1913, 1; 133d, 1913, Compt. rend. 159, 34, 1914, Comm. Phys. Leiden, 140b, 7, 1914; 1416, 13, 1914; 142a, 1, 1914.

der gegenseitigen Volumverhältnisse keine Additivität des Leitvermögens  $\kappa$ , eher eine solche des Widerstandes  $\sigma$  zeigt, daß dagegen dann, wenn weniger gut leitende Scheiben variierender Größe in gut leitende Platten eingeführt wurden, die Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Zusammensetzung wird.

In Anwendung auf die Kristallkonglomerate der Legierungen hat aus diesen Versuchen Benedicks den folgenden Schluß gezogen:

Sobald in einem Aggregat der besser leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganzes bildet, ist die Leitfähigkeit eine lineare Funktion des Volumverhältnisses. Es muß also in solchen Legierungen, die lineare Abhängigkeit zeigen, der besser leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganzes bilden.

Um das Leitvermögen des Mischkristalles zu übersehen, scheint es Benedicks richtiger, statt der Volumprocente, wie sonst üblich, die Atomprocente als Abszissen und als Ordinaten den Widerstand  $\sigma$  statt dem Leitvermögen  $\kappa$  aufzutragen. Dann ist die Widerstandskurve als durch Summenwirkung zweier Addenden bedingt aufzufassen, eines Gliedes, das eine lineare Funktion des Widerstandes A ist, und eines Zusatzgliedes B, wie Abb. 1 es zeigt. Für B als Funktion der Zusammensetzung gilt nach Rayleigh (*Nature* **54**, 154, 1896) und unabhängig von ihm nach Liebenow (*Zt. f. Elektrochemie* **4**, 201—217, 1897—1898) der Ausdruck:

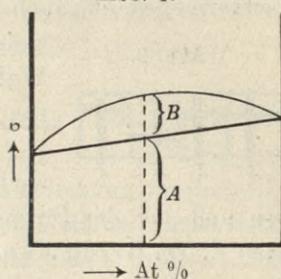
$$B = \frac{K}{\kappa/p + \frac{\kappa'}{(1-p)}}$$

wo K eine Konstante =  $273e^2$ , e die Thermokraft,  $\kappa$  und  $\kappa'$  die Wärmeleitfähigkeit der beiden Metalle und p Volumkonzentration bedeuten. Nach Guertler (*Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik* **5**, 48, 1908) gilt der Ausdruck:  $B = C \cdot p (1-p)$ .

Benedicks (*Jahrb. der Radioak. und Elektr.* **13**, 351, 1916) leitet ohne theoretische Voraussetzungen rein phänomenologisch den Ausdruck  $B = n(1-n)[bn + a(1-n)]$  ab, wo n die atomare Konzentration, a und b positive Konstanten sind, welche die Neigung der Kurve bei den Konzentrationen  $n=0$  und  $n=1$  bestimmen.

Benedicks prüfte die Kontaktaufassung in dieser Richtung nach, ausgehend von der Erwägung, daß die Leitung am besten zwischen

Abb. 1.



lauter gleichen Atomen vonstatten gehen muß; fremde Atome, die verschiedene Konstitution, Schwingungszahl usw. besitzen, können schwerlich so gut an dem Elektrizitätstransport Anteil nehmen, sondern müssen sozusagen „Kontaktfehler“ irgendwelcher Art verursachen. Benedicks hat an einem Modell nachgewiesen, daß in der Tat solche Kontaktfehler den Widerstand erhöhen. Ein System von Holzwürfeln (siehe Abb. 2) mit exzentrischen, mit Hg gefüllten Kreuzfräsungen gibt bei Anordnung nur nach I oder nur nach II einen Mindestwiderstand.

Abb. 2.



Bei abwechselnder Anordnung nimmt der Widerstand zu, das Leitvermögen ab, auch dann, wenn z. B. die Typen II an sich einen kleineren Widerstand haben, womit ein weiterer Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Kontakttheorie von Benedicks' gegeben erscheint.

Ähnliche Überlegungen wie Benedicks, nach denen die Elektronen im Atomverband bleiben und bei der Stromleitung bloß von Atom zu Atom gleiten, hat auch P. W. Bridgman (Phys. Rev. 9, 269, 1917 und N. 5 Vol. XVII, 2, 116, 1921) angestellt.

Er geht hierbei von seiner Beobachtung aus, daß sämtliche Änderungen des Widerstandes eines festen Metalles, sei es durch Temperatur, sei es durch Druck, in erster Linie durch den Wert der mittleren Amplitude der Atomschwingungszahl bestimmt werden, und zwar entspricht jeweils einer Änderung des Widerstandes annähernd eine doppelte Änderung der Schwingungsamplitude. Bridgman meint daher, daß eine Theorie der metallischen Leitung sich nicht auf das Verhalten der negativen Elektronen allein beziehen, sondern vielmehr in Zusammenhang gebracht werden muß mit der Gesamtheit des Atoms, um so den engen Zusammenhang zwischen Widerstand und Schwingungsamplitude zum Ausdruck zu bringen. Er meint, daß sich die experimentellen Beobachtungen bei der metallischen Leitung am besten in Einklang bringen lassen mit der Ansicht, daß die Elektronen normalerweise frei von Atom zu Atom übergehen.

Wenn aber die Atome über eine kritische Entfernung hinaus getrennt sind, wie bei Temperaturbewegung, erscheinen Lücken zwischen den Atomen, welche einen Widerstand bieten. Der Widerstand ist bei gewöhnlichen Temperaturen proportional der Anzahl dieser Zwischenräume. Es ist hierbei die Annahme nicht unwahrscheinlich, daß die Änderung der Zahl dieser Zwischenräume der doppelten korrespondierenden Änderung der Schwingungsamplitude gleich ist. Bei

höheren Temperaturen, d. h. größeren Volumen, wie in flüssigen Metallen, ist der Durchgang der Elektronen von Atom zu Atom durchschnittlich schwierig, wird aber erleichtert durch einen Zusammenstoß von ungewöhnlicher Heftigkeit, der die Wirkungen der Schwingungsamplitude bei großen und kleinen Volumen in entgegengesetzter Weise erhöht.

#### 4. Physikalische Möglichkeiten der elektrolytischen Leitung in Metallegierungen.

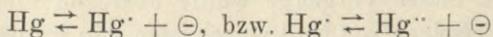
Alle diese vorerwähnten Hypothesen der metallischen Leitung machen die Möglichkeit plausibel, daß in jedem Zeitmoment der Stromleitung im Metall eine bestimmte Anzahl positiv bzw. negativ geladener Atome da sind.

Solange als Leiter reine Metalle Anwendung finden, wird diese Tatsache äußerlich keine chemischen Veränderungen des Leitungsmaterials, höchstens bei besonders starker Beanspruchung mechanische Veränderungen zeitigen, die leichter bei festen Metallen nachweisbar sein werden als in flüssigen, wo diese alsbald durch Diffusion ausgeglichen würden; anderseits müßten aber in festen Metallen, weil Gitterkräfte zu überwinden sind, solche Beanspruchungen hinwieder noch größer sein als bei flüssigen Metallen.

Die Möglichkeit solcher mechanischer Veränderungen hat bereits Franz Skaupy diskutiert (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **16**, 156, 1914).

Wenn man an die Stromzuführungen einer U-förmigen mit Quecksilber gefüllten Kapillarröhre von der Länge  $l$  und dem Radius  $r$  eine konstante Spannung anlegt, so wird ein Strom durch das Metall fließen, der in kurzer Zeit auf seinen Maximalwert, wie er durch die Leitfähigkeit des Hg gegeben ist, anwächst.

Ganz zu Anfang ist wohl eine elektrische Kraft, aber noch kein Strom vorhanden. Unter dem Einfluß dieser Kraft werden sich, da wir für reines Quecksilber zu größerem oder geringerem Betrag das Gleichgewicht

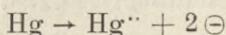


annehmen müssen, Elektronen und positive Hg-Ionen in entgegengesetzter Richtung in Bewegung setzen.

Außer der elektrischen Kraft wirken die gegenseitigen Reibungen von Elektron und positivem Metallion, sowie die Reibung beider Ionenarten (bzw. undissoziierter Moleküle) an den Gefäßwänden.

Da eine Bewegung der Hg-Ionen nur unter gleichzeitigem Steigen

des Quecksilberniveaus auf der einen Seite der Kapillare erfolgt, kommt dazu eine der jeweils erreichten Niveaudifferenzen  $\Delta p$  (in Millimetern) entsprechende Gegenkraft, welche durch  $k_1'' r^2 \pi \Delta p$  dargestellt sei ( $k_1''$  eine individuelle Konstante). Bedeuten nun  $v_1$  die Geschwindigkeit des positiven Ions,  $v_2$  die des Elektrons und  $X$  die elektrische Kraft,  $k$  und  $m$  mit korrespondierenden Indizes die verschiedenen Reibungskoeffizienten und Massen von positivem Ion bzw. Elektron, so folgen unter Annahme einer praktisch vollständigen Dissoziation



nach Skaupy die beiden Bewegungsgleichungen

$$m_1 dv_1/dt = 2X - 2k_1(v_1 + v_2) - k_1'v_1 - k_1''r^2\pi\Delta p$$

und

$$m_2 dv_2/dt = X - k_2(v_1 + v_2) - k_2'v_2.$$

Man erkennt aus diesen Gleichungen, daß sofort beim Einschalten des Stromes das Quecksilber in dem einen Schenkel ansteigen muß, dann aber rasch nahe in seine Ruhelage kehrt, so daß nach kurzer Zeit  $v_1$  gegen Null konvergiert. Ein völliger Wiederausgleich des Hg-Niveaus würde übrigens nur dann stattfinden, wenn die Reibung der Elektronen an den Glaswänden verschwindend klein ist. Skaupy gibt der Möglichkeit Ausdruck, daß es mit Hilfe genügend enger Röhren und genügend hoher Stromdichten vielleicht möglich sein würde, einen solchen Effekt nachzuweisen.

Bei Erweiterung der Betrachtungen auf den Fall, daß auch neutrale Hg-Atome und -Moleküle vorhanden sind, darf man nach Skaupy annehmen, daß diese, weil sie im Gegensatz zu den Hg-Ionen nicht durch elektrische Kräfte festgehalten werden, von den Elektronen mitgerissen werden. Dadurch käme es zu einer Art Konzentrationsverschiebung, wenn nicht das gestörte Gleichgewicht durch Dissoziation in dem einen Teil und durch Wiedervereinigung in dem anderen Teil sich wieder herstellen würde.

Die Folge dieser Vorgänge würde aber, da die Dissoziationswärmen im allgemeinen von Null verschieden sein werden, ein Wärmetransport und damit ein Temperaturgefälle längs der Hg-Säule sein.

Man sieht, daß in einem solchen Fall, ohne daß äußerlich eine Bewegung des Quecksilbers wahrnehmbar ist, dennoch ein gewisser Bruchteil des Stromes von den positiven Ionen transportiert wird, und zwar umso mehr, je mehr neutrale Moleküle vorhanden sind. Skaupy betont, daß man sich hierbei den Erscheinungen der Elektro-

lyse nähern würde, indem das unelektrische Quecksilber die Rolle des Lösungsmittels für das dissoziierte übernehmen würde. Skaupy gibt der Möglichkeit Raum, daß besonders bei niedrigen Temperaturen und genügend starken Strömen infolge zu geringer Dissoziations- bzw. Assoziationsgeschwindigkeit sich an den Leiterenden Quecksilberarten ansammeln würden, welche sich vom normalen Hg nur durch das Verhältnis der dissoziierten zu den neutralen Molekülen unterscheiden würden.

Ähnliche Überlegungen könnte man natürlich für alle anderen geschmolzenen Metalle anstellen. Möglicherweise kann man eine Realisierung einer Wanderung der positiven Metallionen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, die also im U-Rohr zum Ansteigen des Hg in einem Schenkel führen soll und bei geschlossenem Gefäß zu einer erheblichen Drucksteigerung an einem Elektrodenende führen müßte, darin ersehen, daß es bei den später zu besprechenden Elektrolysenversuchen mit geschmolzenen Legierungen in geschlossenen Kapillaren sehr häufig bei bestimmten Legierungspaaren gerade immer am gleichen Rohrende zu Brüchen kam, möglicherweise infolge der durch Massenansammlungen an einer Elektrode bedingten enormen Drucksteigerung.

Dagegen folgt aus den bisherigen Darlegungen sofort die Möglichkeit einer Verschiebung der chemischen Zusammensetzung, sobald als Leiter Legierungen Verwendung finden, worauf bereits vor längerer Zeit W. Nernst in seinem Lehrbuch<sup>1)</sup> verwiesen hatte.

Grundsätzlich können wir von vorneherein sagen, daß bei dem Strömen der negativen Elektronen, die zwei verschiedenen Atomarten entstammen, diejenigen, die leichter gleiten, sich leichter ionisieren, eine niedrigere Ionisierungsspannung haben, damit auch dem Metall mit der höheren Leitungskapazität entstammen, in stärkerem Maße zur Stromleitung herangezogen sein werden.

Bei genügenden Stromdichten werden nun sehr wahrscheinlich positive Massenteilchen mitgerissen, und zwar diejenigen in höherem Maße, welche stärker an den Elektronen haften, d. i. diejenigen Metalle, die eine höhere Ionisierungsspannung, eine geringere Leitfähigkeit (Leitungskapazität) haben.

Damit wird es aber zu einer Verschiebung der Zusammensetzung der Legierung in der Stromrichtung kommen, deren äußerer Effekt u. a. bestimmt wird von der Stromdichte und erst von einer genü-

<sup>1)</sup> W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, S. 473, VIII.—X. Aufl. Enkes Verlag 1921.

gend hohen Stromdichte an meßbar in Erscheinung treten kann. Hierbei ist es grundsätzlich gleichgültig, ob die Legierungen im festen oder flüssigen Zustande vorliegen. Der Unterschied wird nur im Schwellenwert der Stromdichte bestehen, der bei festen Legierungen *ceteris paribus* wegen der gleichzeitig notwendigen Arbeit der Überwindung der Gitterkräfte bei gewiß erheblich höheren Werten liegen wird als bei flüssigen Legierungen.

Doch diese, wenn es so erlaubt ist zu sagen, rein physikalische Plattform reicht sicher nicht aus, das gesamte Erscheinungsbild zu erklären.

Es kann erst eine Vervollständigung finden, wenn wir valenz-chemische Erwägungen heranziehen, die mich ausschließlich veranlaßt haben, im weiten Rahmen die Konzentrationsverschiebungen bei der Elektrolyse von Metallegierungen zu studieren.

### **5. Die valenz-chemische Grundlage der elektrolytischen Leitung in Metallegierungen und die Arbeiten von Skaupy.**

Den Vorgang der Bildung chemischer Verbindungen aus Atomen bzw. Atomkomplexen können wir im Sinne der Ansichten von Kossel auf elektrostatische Vorgänge zurückführen, eine Annahme, die einen verschieden polaren Charakter der Komponenten voraussetzt. Es scheinen bekanntlich alle Elemente eine größere oder geringere Neigung zu besitzen, sei es durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen, Systeme mit einer äußeren Schale mit acht Elektronen zu bilden, wie sie *a priori* die Edelgase Neon, Argon usw. aufweisen. Damit kommt es intermediär zur Bildung positiv bzw. negativ geladener Ionen. So bildet z. B. das in der äußersten Schale ein Elektron tragende Natriumatom durch Abgabe desselben das einfach geladene Natriumion und das in der äußersten Schale sieben Elektronen tragende Chloratom durch Aufnahme dieses frei verfügbaren Elektrons das negativ geladene Chlorion, die beide aus elektrostatischen Gründen aneinander haftend die neutrale Verbindung  $\text{NaCl}$  geben.

Eine solche durch Elektronenaustausch gebildete Verbindung kann in einem Dielektrikum von hoher Dielektrizitätskonstante, z. B. Wasser, infolge Aufhebung der elektrischen Kräfte zwischen den beiden polar verschiedenen Teilstücken die freien Ionen bilden, die, wie oben erwähnt, dadurch entstanden sind, daß die elektrisch neutralen Atome ein oder mehrere Elektronen verloren bzw. aufgenommen haben, also im ersten Fall positive, im zweiten Fall negative Ionen bilden. Ich

habe mehrfach darauf verwiesen<sup>1)</sup>, daß es bei der Bildung von Verbindungen nicht immer zu einem direkten Elektronenaustausch zu kommen braucht, sondern daß eine Lageveränderung der Elektronen genügen kann, verschieden polare Streufelder hervorzubringen, die dann die elektrostatische Bindung unter Verbindungsbildung bedingen, sowie daß zwischen beiden Bildungsarten von Verbindungen kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradueller Unterschied zu machen ist, wir also zwischen den beiden Grenztypen, den homöopolaren und den heteropolaren, keinen grundsätzlichen Unterschied machen dürfen. Zwischen beiden Grenztypen werden eine Reihe stetiger Übergänge liegen. Daraus folgt, daß wir bei allen Arten von Verbindungen im Zustande der Lösung oder im geschmolzenen Zustande polar verschiedene Teile ihrer Komponenten vermuten dürfen, also auch beispielsweise bei den intermetallischen Verbindungen, die wir zu den homöopolaren zählen.

Natürlich wird in der Raumeinheit ihre Zahl nicht erheblich sein und abhängen von der Affinität der Komponenten zueinander. Erinnern wir uns nun kurz an den Vorgang der metallischen Leitung (erster Klasse) zunächst in festen Metallen. In den Raumgittern, in denen die Atome im normalen festen Zustande geordnet sind, oszillieren dieselben um ihre Ruhelage, und zwar mit steigender Temperatur in steigendem Maße. Es kann also bei genügender Näherung — Kontakt der Atome — zu einem Übergleiten der Elektronen kommen. Beim Leitungsvorgang durch Metalle werden also die im Raumgittersitzenden positiven Atomkerne fest bleiben, abgesehen von ihren oszillierenden Schwingungen um die Ruhelage, die leichteren, an Masse geringeren Elektronen jedenfalls aber die Träger der metallischen Leitung darstellen, abgesehen davon, welche nähere Annahme wir hierbei über die Art der Wirksamkeit der Elektronen machen. Denn sicher ist jedenfalls die eine Tatsache, daß das metallische Leitvermögen bedingt wird durch das Verhalten der äußeren Elektronen, da, wie wir sahen, die Abhängigkeit des geeignet definierten Leitvermögens eine periodische Atomeigenschaft ist.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Verwendung von festen Legierungen oder geschmolzenen Metallen als Leitungsmaterial. Im ersten Falle ist der einzige Unterschied der, daß hier die Gitterpunkte abwechselnd mit verschiedenen Atomarten besetzt sind; im zweiten Falle befinden sich die Atome in einem ähnlichen Zustande

---

<sup>1)</sup> Die Restfeldtheorie der Valenz; Herzsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Band XXVII, 1923.

der Unordnung, wie feste Stoffe im Zustande der Lösung oder die Molekeln im Gaszustande.

Beim Übergang zu geschmolzenen Metallegierungen tritt aber ein neues chemisches Moment in Erscheinung. Wie bekannt und früher erwähnt, können die Metalle untereinander, ebenso wie Metalle mit Nichtmetallen, zu Verbindungen zusammentreten: z. B.  $Zn_3 \cdot Sb_2$ ,  $Na_2 \cdot Hg$ ,  $Na \cdot Hg$ ,  $K \cdot Na_2$  usf. Im Sinne der modernen Valenzauffassung, anknüpfend an den früher erwähnten elektrostatischen Bildungsvorgang der Verbindung  $NaCl$ , können wir sagen, daß auch in den Verbindungen zweier Metalle das eine Metall den positiveren (etwa  $Zn$ ,  $Na$ ), das andere (z. B.  $Sb$ ,  $Hg$ ) den weniger positiven, also negativen Bestandteil dieser Verbindungen darstellen muß.

Würden wir solche Verbindungen in einem geeigneten Dielektrikum lösen, so wäre die volle Analogie zu den wäßrigen Salzlösungen zu erwarten. Auch diese Verbindungen würden in positive und negative Ionen zerfallen, und solche Systeme müßten dann Leitung zweiter Klasse unter Massentransport zeigen.

Nun sind aber geschmolzene Legierungen zweier Metalle, die Verbindungen geben, — im flüssigen Zustande werden solche zu geringen Beträgen fast immer auch dann existieren, wenn sich eine Verbindung im festen Zustande nicht nachweisen läßt — als Lösungen solcher Verbindungen in ihren Komponenten aufzufassen. Da diese als Metalle aber Medien äußerst geringer Dielektrizitätskonstante sind, wird die vorbesprochene elektrische Dissoziation der Verbindungen im Schmelzfluß nur klein sein. Daher werden geschmolzene Metallegierungen in erster Linie metallische Leitung zeigen und der Anteil an elektrolytischer Stromleitung mit Massentransport zunächst außerhalb des Gebietes des Meßbaren liegen. Eine elektrolytische Stromleitung, bedingt durch die in sehr geringer Menge vorhandenen Metallionen, wird nur unter besonderen äußeren Bedingungen in Erscheinung treten. Zu diesen Bedingungen gehört in erster Linie genügend hohe Stromdichte, bei der neben dem Gleiten der Elektronen der metallischen Leitung in meßbarer Weise eine „elektrolytische“ Stromleitung, d. h. Massentransport, dazutreten wird.

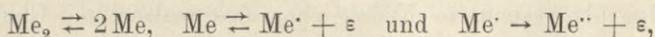
Die Vorstellung, daß von zwei elektropositiven Metallen das eine zur Anode, das andere zur Kathode wandert und sich dort abscheidet, hat nichts Verwunderliches an sich. Ein Beispiel eines ähnlichen Falles ist bereits von Kurt Moers (Zt. f. anorg. Chem. **113**, 179, 1920) bei der Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumhydrid im Nernstschen Institut beobachtet worden, wo Lithium, das posi-

tive Metall, an der Kathode und der weniger positive Wasserstoff an der Anode abgeschieden wird. Wenn Moers auch diese Erscheinungsfolge als besonderes Kennzeichen des „salzartigen Charakters“ des Lithiumhydrids ansieht und damit diese Verbindung als eine heteropolare charakterisiert, so ist bei der vorhin dargelegten Auffassung des stetigen Überganges der heteropolaren und homöopolaren Verbindungen, zwischen denen kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht, indem man ja bekanntlich dem Wasserstoff einen gewissen metallischen Charakter zubilligen muß, ganz gut verständlich, daß ganz allgemein von einer beliebigen Verbindung zweier Metalle unter geeigneten Versuchsbedingungen der eine Bestandteil eine Wanderung zur Anode, der zweite zur Kathode zeigen wird. Die Realität dieser Schlußfolgerungen zeigen die eingangs erwähnten älteren Teilbeobachtungen, und es handelt sich im weiteren nur darum, das Bedingungsgebiet der ins Bereich des Meßbaren fallenden elektrolitischen Stromleitung näher abzugrenzen, worauf in einem gesonderten Abschnitt näher eingegangen werden soll. An dieser Stelle sei nur bemerkt, daß Stromdichten von der Größenordnung 100—1000 Ampere/qcm nötig sind, um im allgemeinen eine Elektrolyse geschmolzener Metalllegierungen unter Massentransport in Erscheinung treten zu lassen.

Auch Skaupy hat aus ähnlichen theoretischen Erwägungen heraus die Möglichkeit einer Elektrolyse von Metallegierungen vorausgesagt und ihr Bedingungsgebiet abzugrenzen versucht, ohne daß es ihm gelungen wäre, seine theoretischen Folgerungen, wenigstens bei Metallen, experimentell zu realisieren.

Wie schon S. 367 erwähnt, nimmt F. Skaupy (Zt. phys. Chem. 58, 560, 1907) an, daß die metallisch leitenden Stoffe zum Teil in positive Metallionen und negative Elektronen dissoziiert sind und daß wegen der bedeutend größeren Wanderungsgeschwindigkeit der letzteren die metallische Leitung wesentlich durch diese besorgt wird. Der Zerfall der neutralen Moleküle in Ionen und Elektronen gehorche ähnlich wie der Zerfall eines Elektrolyten in positive und negative massebeladene Ionen in einem Dielektrikum dem Massenwirkungsgesetz. Die Leitfähigkeitszunahme  $\delta$ , die Hg durch Zusatz eines anderen Metalles erfährt, muß demnach der Vermehrung der Elektronenkonzentration proportional sein. Er macht weiter die Annahme, daß das Metall a priori in Form von Doppelatomen gelöst ist, in Quecksilber jedoch zum größten Teil in einfachen Atomen vorliegt, die zum Teil aber wieder in positive Ionen und Elektronen dissoziiert sind.

Skaupy nimmt für die in Amalgamen gelösten Metalle die folgenden Gleichgewichte für die Abspaltung der Elektronen an:



wo Me ein Metallatom,  $\text{Me}^{\cdot}$ ,  $\text{Me}^{\cdot\cdot}$  ein- bzw. zweiwertige Ionen und  $\varepsilon$  die Ladung eines Elektrons, die elektrochemische Einheit der negativen Elektrizitätsmenge, bedeuten.

Da reines Hg schon eine relativ hohe Leitfähigkeit besitzt, wird man in ihm bereits eine so hohe Elektronenkonzentration voraussetzen können, daß  $\Sigma \varepsilon$  für verschieden konzentrierte verdünnte Amalgame als konstant angesehen werden kann. Es gelten also die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{[\text{Me}]^2}{[\text{Me}_2]} = k, \quad \frac{[\text{Me}^{\cdot}]}{[\text{Me}]} = k_1 \quad \text{und} \quad \frac{[\text{Me}^{\cdot\cdot}]}{[\text{Me}^{\cdot}]} = k_2.$$

Durch die Bildung der Ionen  $\text{Me}^{\cdot}$  bzw.  $\text{Me}^{\cdot\cdot}$  wird die Elektronenkonzentration um  $[\text{Me}^{\cdot}]$  bzw.  $[\text{Me}^{\cdot\cdot}]$  vermehrt, für die Zunahme der Leitfähigkeit  $\delta$  folgt:

$$\delta = a [\text{Me}^{\cdot}] + 2 [\text{Me}^{\cdot\cdot}],$$

wo  $a$  einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Für das Atomleitvermögen  $l$  wird die Beziehung

$$\frac{l^2 \cdot c'}{l_{\infty} (l_{\infty} - l)} = \frac{k}{2} (1 + k_1 + k_1 k_2)^2$$

abgeleitet, d. h. es gilt für das Atomleitvermögen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. Für einwertige Metalle wird das Äquivalentleitvermögen  $\lambda$  und das Atomleitvermögen  $l$  gleich, also auch  $\lambda_{\infty} = l_{\infty} = a$ , für zweiwertige Metalle wird  $\frac{l_{\infty}}{2} = \lambda_{\infty} = a$ , d. h. es müßte das Äquivalentleitvermögen  $\lambda_{\infty}$  verschiedener Metalle in Hg annähernd gleich sein.

Ist  $c$  die Anzahl Grammäquivalente Metall auf 100 g Hg,  $L$  die Leitfähigkeit des Amalgams bei  $18^{\circ}$ , bezogen auf Hg von  $18^{\circ}$ , und demgemäß  $\delta = L - 1$  die Differenz zwischen dieser und der des Hg, so ist das Äquivalentleitvermögen durch  $\lambda = \frac{\delta}{c}$  definiert, und  $\lambda_{\infty}$  entspricht dem Wert für unendliche Verdünnung.

Tatsächlich konnte auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials von Skaupy gezeigt werden, daß das Äquivalentleitvermögen von in Hg gelöstem Pb, Sn, Bi, Au und Ag sich nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz

$$k = \frac{\lambda c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

ändert. Bei den Zn- und Cd-Amalgamen steigt der Ostwaldsche Ausdruck allerdings mit zunehmender Konzentration stark an. Ferner ergab sich, daß das Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung  $\lambda_{\infty}$  verschiedener Metalle in Hg annähernd gleich ist und im angewandten Maße im Mittel 0,8 beträgt, wobei Wismut allerdings als einwertig angenommen werden mußte.

Später hat F. Skaupy (Verh. d. phys. Ges. 18, 252, 1916) die Änderung der inneren Reibung auf die Größe des Leitvermögens in Rücksicht gezogen. An Stelle des früheren Ausdruckes:

$$\delta = (L - 1) = a ([Me^{\cdot}] + 2 [Me^{\cdot\cdot}])$$

muß also, wenn wir von der Ionenkonzentration  $[Me^{\cdot}]$  absehen, geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \delta &= (L - 1) = \eta/\eta_1 (1 + a [Me^{\cdot}]) - 1 \\ &= - \frac{\eta_1 - \eta}{\eta} + \frac{\eta}{\eta_1} \cdot a [Me^{\cdot}] = - \Delta\eta/\eta + a [Me^{\cdot}], \end{aligned}$$

wo  $\eta$  und  $\eta_1$  die Reibungskoeffizienten von reinem Hg und Amalgam der Konzentration  $c$  sind. Für bei unendlicher Verdünnung vollständig dissoziierte Metalle ist

$$\lim. \frac{[Me^{\cdot}]}{c} = 1,$$

daher

$$\lambda_{\infty} + \lim. \Delta\eta/\eta c = a = H.$$

In der folgenden Tabelle sind nun die H-Werte unter der Annahme berechnet, daß alle gelösten Metalle als praktisch einwertig angesehen werden können, d. h. also unter Vernachlässigung der Abspaltung des zweiten und dritten Elektrons eines Atoms.

Möglicherweise ist dies die Ursache der mangelnden Konstanz von H, die von der Skaupyschen Theorie gefordert werden mußte. Wir sehen, daß H umso größer ist, je elektropositiver das Metall und je größer damit voraussichtlich der Dissoziationsgrad nach dem Schema Atom  $\rightleftharpoons$  Ion + Elektron ist.

	H		H		H
Li	17	Ca	21	Cd	15
Na	18	Ba	58	Bi	11
K	28	Tl	9	Sn	19
Rb	32	Zn	21	Pb	17
Cs	53			Au	29

Immerhin liegen die Werte so nahe, daß auf einen hohen Dissoziationsgrad geschlossen werden muß. Wir sehen weiter, daß schwächer positive Metalle wie Zn und Cd schon in verdünnter Lösung einen geringeren Dissoziationsgrad aufweisen als die stark elektropositiven.

Für reines Hg macht daher Skaupy die Annahme, daß dessen Dissoziationsgrad niedrig genug ist, damit die Gesetze der verdünnten Lösungen angewandt werden dürfen, und er versucht so die Elektronenkonzentration  $\epsilon_0$  von reinem Hg nach der Formel  $\epsilon_0 = \gamma/2H$  zu berechnen, wo  $\gamma$  den Dissoziationsgrad eines in Hg gelösten einwertigen Metalles bedeutet. Für Cäsium hat  $\gamma$  den Wert 1, H ist nach obiger Tabelle gleich 53, woraus  $\epsilon_0 = \frac{1}{106}$  folgt, d. h. auf 100 g Hg kämen etwa 0,01 Äquivalente freier Elektronen oder auf 100 Atome Hg 2 Elektronen. Der Dissoziationsgrad des flüssigen Hg wäre 0,02. Die Annahme einer vollen Analogie zwischen flüssigen Metallen und Elektrolytlösungen führt naturgemäß zur Folgerung, daß bei Durchgang von Gleichstrom durch flüssige Legierungen Konzentrationsänderungen eintreten.

Skaupy hat in einer früheren Arbeit (Verh. d. physik. Ges. 16, 156, 1914) versucht, die günstigsten Bedingungen für den Nachweis solcher Konzentrationsänderungen zu geben.

Um zwischen den Enden der Strombahn eine bestimmte Konzentrationsdifferenz erreichen zu können, muß das Produkt aus Länge der Strombahn und Stromdichte einen gewissen Wert überschreiten. Ist es kleiner, kann bei noch so langer zeitlicher Ausdehnung des Versuches diese Differenz nicht hervorgerufen werden. Skaupy meint, daß neben den Ionen des gelösten Stoffes auch noch die meist größere Anzahl der Ionen des Lösungsmittels zur Kathode wandern, d. h. es würde zunächst nur zu einer Wanderung nach der Kathode kommen und der gelöste Stoff durch Hydrargatbildung Teile des Lösungsmittels mit sich führen. Auch soll nach Skaupy das Verhältnis der Dissoziationsgrade von Lösungsmittel und gelöstem Stoff für den Vorgang der Konzentrationsänderung ausschlaggebend sein. Hat das Lösungsmittel den höheren Dissoziationsgrad, so muß bei gleicher Wertigkeit der Ionen der gelöste Stoff sich an der Anode anreichern.

Ähnliche Erscheinungen konnte Skaupy (Verh. d. phys. Ges. 18, 230, 1916) beim Durchgang von Gleichstrom durch Edelgasgemische tatsächlich beobachten.

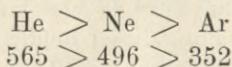
Nach dem Hindurchsenden von Gleichstrom von etwa 1 Ampere durch ein Gemisch von Neon mit ca. 10 % Argon, das sich unter einem Druck von ca. 5 mm in einem z. B. 10 mm weiten und 300 mm langen Entladungsrohr mit Alkalimetallkathode befindet, erhält man an der Anode fast das reine Neonspektrum, an der Kathode das des Argons und dazwischen einen kontinuierlichen Übergang beider Spektren.

Es handelt sich hier um eine ganz allgemeine Erscheinung. Helium-Argongemische verhalten sich ganz analog.

Für Edelgase gilt dabei die Regel, daß sich das Gas mit der niedrigeren Ionisierungs- spannung an der Kathode, das mit der höheren an der Anode anreichert.

Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, daß nach meinen Ergebnissen eine ähnliche Erscheinungsfolge für die Elektrolyse geschmolzener Legierungen besteht. Das Metall mit der höheren Ionisierungs- spannung scheint sich meist an der Anode anzureichern. Nach Skaupy ist diese Gaselektrolyse nicht beschränkt auf Edelgase. So wandern z. B. Hg-Dämpfe in einer Edelgasatmosphäre zur Kathode.

Da die Edelgase die folgende Ionisierungs- spannungsreihe haben:



und ihre Ionisierungs- spannung höher als die aller anderen bekannten Gase und Dämpfe liegt, ist der Schluß berechtigt, daß diese Größe für den Verlauf der Elektrolyse bestimmend ist; wir werden später sehen, daß dies im großen ganzen auch bezüglich der Elektrolyse geschmolzener Legierungen zutrifft.

Skaupy gibt für diese Elektrolysen- erscheinungen in Gas- gemischen die folgende theoretische Erklärung:

Das Gas mit der niedrigeren Ionisierungs- spannung wird an einer beliebigen Stelle des Rohres offenbar zu höherem Betrag ionisiert sein, als das mit der höheren Ionisierungs- spannung. Das Verhältnis der Anzahl der positiven Ionen des ersteren Gases mit der niedrigeren Ionisierungs- spannung zu der des zweiten mit der höheren Ionisierungs- spannung wird daher stets größer sein, als der totalen Zu- sammensetzung des Gasgemisches entspricht. Da nun die positiven Ionen zur Kathode wandern, werden mehr Ionen des ersten Gases dahin gehen. Umgekehrt müssen, um ein Auftreten von Druckun- terschieden zu verhindern, verhältnismäßig mehr unelektrische Atome des Gases mit der höheren Ionisierungs- spannung zur Anode wandern.

Das Ergebnis ist also, daß sich das eine Gas an der Kathode, das andere an der Anode anreichert, bis das sich ausbildende Konzentrationsgefälle der weiteren Scheidung ein Ziel setzt.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß eine Folge dieser Erscheinung ist, daß Gase und Dämpfe, welche die Leuchtkraft eines in einer längeren Röhre befindlichen gleichstromdurchflossenen Edelgases beeinflussen bzw. in dasselbe eingeführt allein leuchten sollen, von der Anode aus in die Strombahn geführt werden müssen, da sie sonst, wenn sie von der Kathode aus eingeleitet werden, infolge der beschriebenen Erscheinung nicht in die nach der Anode zu liegenden Teile des Leuchtrohres gelangen können. Diese Erfahrung bildet das Grundprinzip für eine neue Art von Gleichstromröhrenlampen.

Hierdurch erklärt sich auch, warum z. B. Salzdämpfe früher bei elektrischen Dampfampfen keine Erfolge gaben; der Grund ist, daß sie eben nicht an der geeigneten Stelle in das Leuchtrohr eingeführt wurden.

Skaupy verweist darauf, daß die „Gaselektrolyse“, wenn wir sie so nennen dürfen, eine Bedeutung für die Gemische von Isotopen haben dürfte, indem zu erwarten ist, daß bei Gleichstromdurchgang, z. B. durch Neon, das aus zwei Isotopen mit dem Atomgewicht 20 bzw. 22 besteht, eine Trennung dieser beiden Bestandteile eintritt. Dies sollte nach Skaupy auch dann geschehen, wenn die Ionisierungsspannungen gleich sind. Denn infolge der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der Isotopen wird auch die Reibung der beiden Bestandteile an den das Entladungsrohr durchströmenden Elektronen verschieden sein, wodurch ebenfalls eine Scheidung eintreten müßte, wenn auch vielleicht die Bedingungen nicht so günstig sind wie bei verschiedener Ionisierungsspannung der beiden Bestandteile.

Bezüglich der Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen betont Skaupy, daß sich bei gegebenem Werte des Produktes der Stromdichte  $j$  (Amp./qcm) und Länge der Strombahn ein oberer Grenzwert für die sich einstellende Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$  ermitteln läßt, wenn man  $\Delta c$  als Resultat der entgegengesetzt wirkenden osmotischen Druckdifferenz und der auf die Ionen des gelösten Stoffes wirkenden Kräfte annimmt. Man erhält so für kleine Werte von  $\Delta c/c$

$$\Delta c/c = \frac{j l}{L R T} \cdot 10^{12},$$

wo  $L$  die Leitfähigkeit in  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  bedeutet,

Kinsky hat nun (Zt. f. Elek. **14**, 406, 1908) Elektrolysenversuche mit Baryumamalgam mit rund 0,13 % bei einer Stromstärke von 1,5 Ampere und einer Zeitdauer von 2500 Amperestunden durchgeführt. Bei einer Länge der Strombahn  $l$  von 10 cm entsprach die angewandte Stromdichte  $j = 0,5$  Amp./qcm. Skaupy errechnet demgemäß eine relative Konzentrationsänderung  $\Delta c/c$  von 0,02, die sich analytisch hätte nachweisen lassen müssen. Es ist dies aber Kinsky nicht gelungen, so daß also in quantitativer Hinsicht Skaupys Berechnung noch korrekturbedürftig sein muß.

Nach den Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit R. Müller und F. Kienzl (Monatsh. f. Chemie **45**, 157, 1924) ausgeführt habe, ist es verständlich, warum Kinsky keine Effekte beobachten konnte: die von ihm angewandte Stromdichte war um ungefähr zwei Zehnerpotenzen zu klein.

## 6. Die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen bei hohen Stromdichten.

### a) Die experimentelle Versuchsmethodik und der „Elektrolyseneffekt“.

Wie bereits öfters erwähnt, war als Vorbedingung der Erzielung nennenswerter Elektrolyseneffekte in erster Linie die Notwendigkeit einer genügend hohen Stromdichte anzunehmen. Zwecks Erzielung derselben wurden als Elektrolysengefäße Kapillaren je nach dem Schmelzpunkt der Legierung aus Weichglas, Hartglas oder aus „Schamottemörtel“, der von der Rosenthaler Ton- und Schamotteindustrie in Rosenthal bei Köflach in dankenswerter Weise kostenlos zur Verfügung gestellt wurde, verwendet<sup>1)</sup>.

Diese Kapillaren von wechselnder Länge und einem Durchmesser von rund 1—1,5 mm waren meist an beiden Enden rechtwinklig aufgebogen.

Die Füllung der Kapillaren aus Glas erfolgte durch Ansaugen an einem Ende der mit dem anderen Ende in den betreffenden Schmelzfluß tauchenden, etwas über den Schmelzpunkt der Legierung vorgewärmten Kapillare. Die Füllung der Schamottekapillaren erfolgte durch Eingießen der geschmolzenen Legierung mittels eigener

<sup>1)</sup> Näheres über die Herstellung solcher Kapillaren bei R. Kremann und R. Gruber-Rehenburg. Monatsh. f. Chemie **45**, 311, 1924, und R. Kremann und P. Gruber-Rehenburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 1, 1924.

vorgewärmter Gußtrichter aus Schamottemörtel, die auf der einen der aus technischen Gründen etwas ausgeweiteten rechtwinkligen Umbiegungen der in einem Widerstandsofen über den Schmelzpunkt der Legierung erhitzten Kapillaren aufgesetzt wurden, bis am anderen Ende der Kapillare die geschmolzene Legierung austrat.

In diese beiden rechtwinklig aufgebogenen, gleichfalls mit geschmolzener Legierung gefüllten Enden wurden nun Stromzuleitungsdrähte aus einem höher schmelzenden Metalle, als dem Schmelzpunkt der Legierung bzw. der angewandten Erhitzungstemperatur entsprach, eingefügt, meist aus Kupfer oder Eisen.

Die so gefüllten Kapillaren wurden meist in einem geeignet konstruierten Widerstandsofen, seltener in einem Gasofen, auf die Versuchstemperatur gebracht, die meist um so viel höher gewählt war als dem Schmelzpunkt der verwendeten Legierung entsprach, daß auch bei merklichen Anreicherungen der einen oder anderen Komponente deren Anteile noch flüssig bleiben mußten. Bei dieser Anordnung ragten jedoch die rechtwinklig gebogenen, die Stromzuleitungsdrähte aus Kupfer oder Eisen tragenden Kapillarenden aus dem Heizofen heraus, so daß die in der Nähe der Stromzuleitungsdrähte befindlichen Anteile der Legierung infolge Luftkühlung in den meisten Fällen, ausgenommen bei besonders niedrig schmelzenden Legierungen, fest waren.

Wenn wir daran festhalten, daß bei Stromdichten, bei denen in flüssigen Legierungen Elektrolysenefekte eintreten, in festen Legierungen der nötige Schwellenwert der Stromdichte zur Erreichung von Elektrolysenefekten noch nicht überschritten ist, kann man sagen, daß dann bei jedem Versuch sich Grenzflächen fester und flüssiger Legierung an den Kapillarenden ausbilden werden, die als Elektroden für den Vorgang der Elektrolyse der geschmolzenen Legierung mit Massentransport wirken.

In den Fällen, in denen an den Enden der rechtwinkligen Aufbiegungen der Kapillaren es nicht zu einer Erstarrung der Versuchslegierung um die Stromzuleitungsdrähte kommt, wirkt die Grenzfläche geschmolzene Legierung/festes Metall des Zuleitungsdrahtes als Elektrode. Da es sich hier um niedrig schmelzende Legierungen handelt, ist eine Reaktion zwischen den aus höher schmelzenden Metallen bestehenden Zuleitungsdrähten und der Versuchslegierung nur von ganz untergeordneter Bedeutung. Sehr wichtig ist es, daß die eingezogenen Fäden in gänzlich homogener Materialverteilung die Kapillaren glatt, lunkerfrei, aber auch ohne erhebliche

Verengungen ausfüllen. Solche Verengerungen bewirken lokal hohe Stromdichten und damit besonders hohe Temperaturen. Dies führt zur teilweisen Verdampfung der Metalle. Es bilden sich Lunken, im weiteren Lichtbogen, und ein Zerspringen oder Durchschmelzen der Röhren, somit ein Fehlschlagen der Versuche ist die Folge. Diese Fehler äußern sich meist schon in der ersten halben Stunde Elektrolysedauer. Besonders beim Arbeiten in Glaskapillaren bewirkt ferner die Bildung von „Glaskitten“ ein Springen, somit Fehlschlagen der Versuche, wozu besonders Legierungen von Zn und Cd die Neigung zeigten. Der Übergang zu Schamottekapillaren ermöglichte öfter, wenn auch nicht immer, in solchen Fällen die Versuchsdurchführung.

Nach Stromdurchgang mit bestimmter Stromdichte und während bestimmter Zeit durch die geschmolzene, in der Kapillare in beschriebener Weise montierte Legierung wurde die elektrolysierte Legierung unter weiterem Stromdurchgang, sei es in langsamer Kühlung durch Abstellen des Ofens oder in rascher Kühlung durch Herausnehmen und Abschrecken in Luft oder in Wasser, zur Erstarrung gebracht.

Es ergab sich bei den verschiedenen Legierungspaaren bald der eine, bald der andere Weg als zweckmäßiger.

Durch das Erstarrenlassen unter Stromdurchgang sollten die im Schmelzfluß eingetretenen Konzentrationsverschiebungen fixiert werden.

Dies geschieht in ausreichendem Maße, wenn die untersuchte Legierung bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und nicht zu tief schmilzt. Ist sie aber bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil flüssig, so muß, wie bei Bleiamalgamen im besonderen untersucht wurde<sup>1)</sup>, dieser Fixierung eine tunlichst sofortige analytische Feststellung der eingetretenen Konzentrationsverschiebungen folgen. Ein 50%iges Bleiamalgam, mit einer Stromdichte von 6,4 Amp./qmm durch 4 Stunden bei 215° bei einer Rohrlänge von 20 cm elektrolysiert, zeigte bei sofortigem Zerschneiden einen Effekt — d. i. der maximale prozentuale Unterschied der Zusammensetzung vom Anoden- gegen das Kathodenende — von 7%. Wie umstehende Abb. 3 es zeigt, sinken infolge des Konzentrationsausgleiches durch Diffusion beim Lagern des unzerschnittenen Rohres mit steigender Liegezeit die Effekte erheblich ab.

Zwecks analytischer Feststellung der eingetretenen Elektrolyseeffekte wird die erstarrte Legierung, meist durch Zertrümmerung der

---

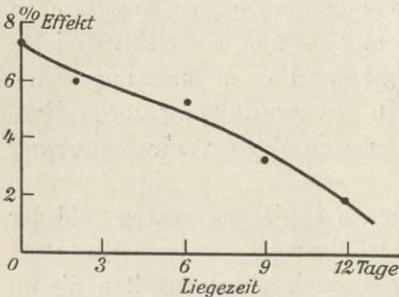
<sup>1)</sup> R. Kremann und Albin Kapaun, Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 183, 1924.

Kapillare, bloßgelegt, durch Abschmirgeln von den letzten anhaftenden Teilchen derselben befreit und unter Verwerfung der in unmittelbarer Nähe der Elektroden, also der in dem umgebogenen Ende der Kapillare bzw. den Kapillarenkpfen sich befindenen Anteile in eine Reihe kleiner Stücke zerschnitten.

Diese waren meist gegen die Enden zu kürzer, gegen die Mitte länger bemessen. Diese einzelnen Teile wurden nun nach einer von der Individualität des untersuchten Legierungspaares geforderten Methode analysiert.

Bei gewöhnlicher Temperatur nicht genügend feste Legierungen, oder dort, wo die Trennung des erstarrten Legierungsfadens

Abb. 3.



vom umgebenden Kapillarenmaterial Schwierigkeiten bereitete oder eine Wägung der Legierung als solcher, wie bei den Legierungen der Alkalimetalle, untnlich war, wurde die Kapillare, die in diesen Fällen ausschließlich aus Glas bestand, mit der Legierung in der oben beschriebenen Weise geteilt, aus den einzelnen Teilchen nach Wägung die Legierung herausgelöst und das Ge-

wicht der letzteren durch Rckwgung des hinterbleibenden Glasteiles festgestellt. Trägt man dann die Zusammensetzung der von einem gegen das andere Ende der Kapillare geordneten Teilstücke als Ordinaten in Abhängigkeit von ihrer Lage in der ursprünglichen Kapillare auf, indem man die fortlaufenden Längen oder Gewichte als Abszissen wählt, so erhält man ein differentielles Bild von den gegebenenfalls durch Elektrolyse hervorgerufenen Inhomogenitäten der Zusammensetzung der Legierung, die sich in einer — grundsätzlich stetigen — Änderung der Zusammensetzung von dem einen gegen das andere Ende des Legierungsfadens äußern.

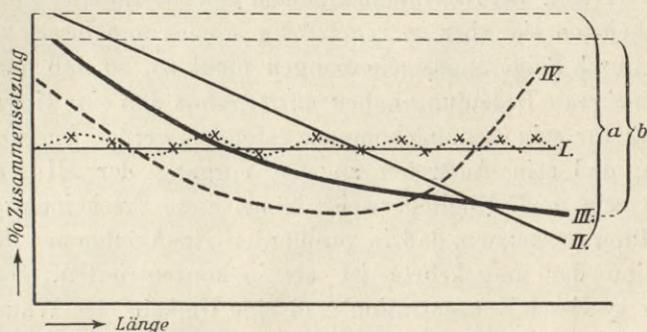
Hierbei ist natürlich die grundsätzliche Voraussetzung notwendig, daß von vornherein vor der Elektrolyse der Legierungsfaden von einem gegen das andere Ende ganz homogen war.

Im Falle der eingezogene homogene Legierungsfaden nicht der Elektrolyse unterworfen worden war oder bei der Elektrolyse keine Konzentrationsverschiebungen erleidet, stellt das Bild der Abhängigkeit der Zusammensetzung des Legierungsfadens von seiner Lage von einem gegen das andere Ende in der oben angegebenen Darstellungs-

weise eine zur Abszissenachse parallele Horizontale dar (siehe Abb. 4, Gerade I).

Von der Erfüllung der Forderung vollends homogenen Einzuges haben wir uns jeweils auf zweierlei Wegen überzeugt. Vornehmlich bei den Versuchen in Glaskapillaren wurde nach erfolgtem Einzuge vor Einführung der Stromzuleitungen an beiden Enden der Kapillare je ein Stück eingezogenen Fadens der Analyse unterworfen. Ist an beiden Enden die Zusammensetzung als identisch befunden, so scheint dies ein ausreichender Beweis für die Homogenität des eingezogenen Fadens in seiner ganzen Länge. Bei den Versuchen in Schamottekapil-

Abb. 4.



laren ist es dagegen zweckmäßig, einen Blindversuch anzustellen, indem man einen Faden genau so einzieht, als ob man eine Elektrolyse durchführen wollte, ihn dann aber ohne Elektrolyse langsam kühlt oder abschreckt und in der oben angegebenen Weise stückweise der Analyse unterwirft.

Ist der Einzug völlig homogen erfolgt, so erhält man, wie Abb. 4, Kurve I, es zeigt, für die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Lage des analysierten Stückchens in der Kapillare, abgesehen von um höchstens 1% schwankenden Fehlwerten (punktierter Kurvenzug), praktisch eine Horizontale (ausgezogene Gerade).

Das gleiche Bild beobachtet man, wenn nach durchgeführter Elektrolyse der Elektrolyseeffekt nur so klein ist, daß er höchstens innerhalb die Fehlergrenze fällt.

Ist dagegen bei der Elektrolyse eine merkliche Konzentrationsverschiebung eingetreten, so wird die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Fadens von einem gegen das andere Ende des Fadens von der Lage der analysierten Teilstückchen im idealisierten Falle durch eine mehr oder weniger gegen die Horizontale geneigte Gerade II

in Abb. 4 darstellbar sein. In der Praxis wird dieser idealisierte Verlauf durch Fehler zu einem mehr oder weniger gebrochenen Linienzug aber gleicher Richtung ausarten. Die hieraus folgende Tatsache, daß nach der Elektrolyse die Zusammensetzung des Legierungsfadens sich ganz stetig von der einen gegen die andere Elektrode ändert, wird manchmal abgelöst von dem Bild III in Abb. 4, d. h. in einzelnen Fällen ist die Änderung der Zusammensetzung an der einen Elektrodenseite eine stärkere, als an dem anderen Elektrodenende.

Schließlich wurden in ganz seltenen Fällen bei diesen „Zusammensetzungs-Lagekurven“ Typen mit einem Minimum gefunden, die zunächst als durch experimentelle Fehler irgendwelcher Art bedingt angesprochen wurden. Bei Natriumamalgamen ganz bestimmter Zusammensetzung kehrten sie aber so regelmäßig wieder und lassen eine Erklärung durch Saigerungserscheinungen nicht zu, so daß auch dieser Typus eine reale Bedeutung haben dürfte, ohne daß eine eingehendere Erklärung für sein Zustandekommen gefunden werden konnte als die Tatsache, daß sein Auftreten an den Vorgang der Elektrolyse geknüpft sein muß. Möglicherweise hängt diese Erscheinung mit der Beobachtung zusammen, daß in verdünnten Na-Amalgamen der Wanderungssinn der umgekehrte ist als in konzentrierten. Das heißt, bei einer gewissen Konzentration muß eine Umkehr des Wanderungsinnes erfolgen. In der Nähe solcher Konzentrationen wäre also dieser Typus auf Grund der Umkehr der Wanderungsrichtung verständlich.

Sehen wir von diesem seltenen, abnormen Falle ab, so können wir den jeweils zwischen den beiden Enden der Kapillare durch die Elektrolyse bewirkten maximalen Unterschied der Zusammensetzung, siehe Abb. 4 die Stücke a und b, als den in Prozenten ausgedrückten „Elektrolyseneffekt“ bezeichnen, der für jeden Versuch charakteristisch ist.

Abgesehen von der Individualität des untersuchten Legierungs-paares wird in jedem Falle der beobachtete Wert des Elektrolysen-effektes von der Stromdichte, dem Elektrodenabstand und der Elektrolysendauer abhängig, sowie ein gewisser Temperatureinfluß zu gewärtigen sein.

Bevor wir auf die Ergebnisse der experimentellen Prüfung des Einflusses der erwähnten Parameter auf die Größe des Elektrolysen-effektes eingehen, soll das Wesen dieser Art von Elektrolysen näher charakterisiert werden, weil dann den Versuchsergebnissen ein leichteres Verständnis geboten wird. Die Elektrolyse von Metallegierungen

unter den geschilderten Versuchsbedingungen ähnelt ihrem Wesen nach am meisten der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes.

In beiden Fällen haben wir kein gesondertes Lösungsmittel, im ersten Falle wird wahrscheinlich eine homöopolare, im zweiten Falle eine heteropolare Verbindung elektrolysiert. Ein wesentliches, unterschiedliches Moment liegt jedoch auch darin, daß bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes an den Elektroden die beiden Ionen des Salzes fast immer in einer andern Phase sich abscheiden und somit eine Dauerelektrolyse ermöglichen.

Wenn wir eine intermetallische Verbindung in geschmolzenem Zustande elektrolysieren, so werden sich an den beiden Elektroden die beiden verschiedenen polaren Komponenten anreichern. Da aber in der gesamten Strombahn ein homogenes System vorliegt, wird in jedem Zeitmoment das entgegengesetzte Bestreben vorhanden sein, durch Diffusion die unter dem Einfluß des Potentialgefälles erzeugten Konzentrationsunterschiede wieder auszugleichen.

Wir kommen also zum Ergebnis, daß jeder beobachtete Elektrolyseeffekt einem stationären Zustande zweier entgegengesetzt wirkender Faktoren entspricht, der durch die Stromwirkung bedingten Konzentrationsverschiebung, einerlei welche inneren Ursachen wir für diese annehmen, und der entgegengesetzten, die Konzentrationsverschiebungen ausgleichenden Wirkung der Diffusion.

Beide entgegengesetzt wirkenden, zu einem stationären Zustande führenden Kräfte werden durch Zeitdauer der Elektrolyse, Länge der Strombahn, Temperatur, Stromdichte usf. in ganz bestimmter Weise beeinflußt, so daß ihre algebraische Summenwirkung, der jeweils erreichte stationäre Zustand, höchst komplizierter Natur ist. Doch können wir in qualitativer Hinsicht die Richtung dieser einzelnen Einflüsse und damit auch die Zusammenhänge der jeweils erreichten stationären Zustände, der Elektrolyseeffekte, mit gewissen äußeren Bedingungen verhältnismäßig leicht in qualitativer Hinsicht übersehen.

#### b) Der Zeiteinfluß auf den Elektrolyseeffekt.

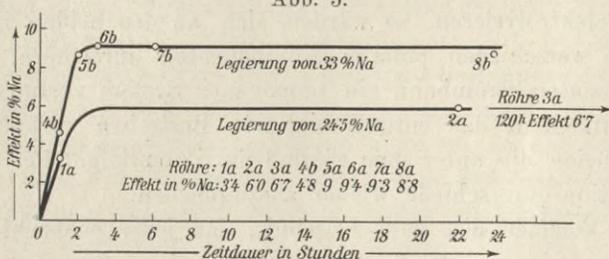
Vor allem ist es klar, daß bei sonst gleichen Bedingungen jeweils eine gewisse Zeit notwendig sein wird, um den diesen Bedingungen entsprechenden Elektrolyseeffekt zu erreichen.

Wie aus nachstehender Abb. 5 ersichtlich, sind für eine Stromdichte von 6 Amp./qmm bei Natriumamalgamen mit 33 und 24,5% Na, einer Temperatur von 240° und einem Elektrodenabstand von 20 cm

die diesen Bedingungen entsprechenden maximalen Elektrolyseneffekte nach ca. 2—3 Stunden erreicht.

Natürlich ist diese Zeitdauer auch abhängig von der Individualität des Legierungspaares, und so erweisen sich in einzelnen Fällen auch längere Zeiten zur Erreichung der maximalen Elektrolyseneffekte notwendig. So sind beispielsweise bei den Bi—Sn-Legierungen etwa 20 Stunden als minimale Zeitdauer eines Versuches zur Erreichung der maximalen Effekte notwendig, während mit 4 Stunden Elektrolysedauer zu geringe Effekte beobachtet wurden<sup>1)</sup>. Zur Sicherheit

Abb. 5.



System Na-Hg. Abhängigkeitskurve des Effektes von der Zeitdauer der Elektrolyse.  $d_k = 6$  Amp.

haben wir meist erheblich längere Versuchszeiten angewendet, um bestimmt zu wissen, daß die Zeitdauer zur Erreichung des dem jeweiligen Bedingungskomplex entsprechenden stationären Zustandes ausreichend war.

### c) Der Stromdichte einfluß auf den Elektrolyseneffekt.

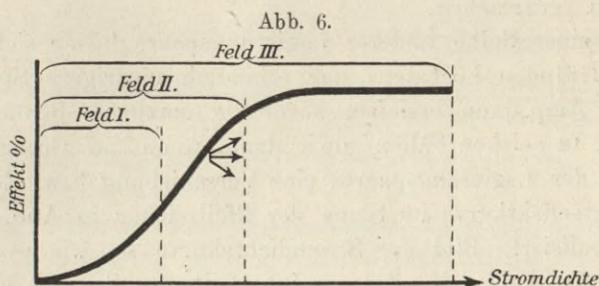
Was nun den Einfluß der wechselnden Stromdichte bei gegebenem Legierungspaar, konstanter Temperatur und konstantem Elektrodenabstand unter Voraussetzung der jeweils ausreichenden Versuchsdauer anlangt, so kann man sagen, daß nach Überschreitung des zum Eintritte eines experimentell merklichen Effektes nötigen Schwellenwertes der Stromdichte mit Wachsen derselben ceteris paribus die Effekte stets ansteigen, um sich asymptotisch einem maximalen Grenzwerte zu nähern.

Das Bild der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der angewandten Stromdichte ist durch nebenstehendes schematisches Bild in Abb. 6 wiedergegeben.

Dieses Bild wurde in allen Fällen, in denen es gelang, die

<sup>1)</sup> Siehe R. Kremann, H. Krieghamer und A. Tröster XII. Mittel. Mon. für Chemie 46, 531, 1926.

Versuche unter vergleichbaren Bedingungen bis zu genügend hohen Stromdichten, also im ganzen Felde III, durchzuführen, auch stets realisiert. Je nach der Individualität des Legierungspaares und der



Wahl sonstiger äußerer Bedingungen ist der der Grenzstromdichte, über die eine weitere Stromdichtesteigerung keine Steigerung der Elektrolyseneffekte mehr hervorruft, entsprechende Elektrolyseneffekt verschieden. Dieser Fall der Stromdichteeffektkurve wurde realisiert bei den folgenden Legierungspaares:

Legierungs- paar	Das zur Kathode wandernde Metall	Zusammen- setzung der ursprünglichen Legierung	Temperatur	Maximaler Effekt	
				Stromdichte Amp./qmm	%
Sb — Zn	Zn	53—61% Sb	620°	7,6	75 <sup>1)</sup>
Bi — Pb	Pb	42% Pb	240°	10	42 <sup>2)</sup>
Na — Hg	Na	32% Na	240°	6	13 <sup>3)</sup>
Pb — Sn	Sn	37% Pb	350°	16	11 <sup>4)</sup>
Bi — Sn	"	12 At. % Bi	ca. 300°	8	18 <sup>5)</sup>
"	"	25% Bi	"	8	29 <sup>5)</sup>
"	"	50% "	"	8	20 <sup>5)</sup>
"	"	75% "	"	8	15 <sup>5)</sup>

Und zwar liegt das Gebiet, in dem die Elektrolyseneffekte bis zur Erreichung der maximalen Stromdichte merklich werden, zwischen 2—15 Amp./qmm.

<sup>1)</sup> R. Kremann, H. Ortner und R. Markl, Mon. Chem. **44**, 401, 1923.

<sup>2)</sup> R. Kremann und A. Brodar, Mon. Chem. **44**, 388, 1923.

<sup>3)</sup> R. Kremann, R. Müller und H. Kienzl, Mon. Chem. **45**, 157, 1924.

<sup>4)</sup> R. Kremann und P. Gruber-Rehenburg, Zeitschr. anorgan. Chem. **140**, 1, 1924.

<sup>5)</sup> R. Kremann, H. Krieghammer und A. Tröster, Mon. für Chem. **46**, 531, 1926.

Höhere Stromdichten lassen sich bei der angewandten Versuchsanordnung des Arbeitens mit engen Kapillaren nicht erzielen, weil dann die früher erwähnten Umstände fast immer eine Sprengung der Kapillaren verursachen.

Bei einer Reihe anderer Legierungspaare lassen sich aber aus gleichen Gründen höchstens nur erheblich niedrigere Stromdichten bis ca. 8 Amp./qmm erzielen, bevor die maximale Stromdichte erreicht ist. In solchen Fällen sowie dann, wenn auf Grund der Individualität des Legierungspaares eine Verschiebung bzw. Zerrung der Stromdichteeffektkurve im Sinne der Pfeilzeichen in Abb. 6 erfolgt, ist das realisierte Bild der Stromdichtekurve so, wie es in Abb. 6 innerhalb des Feldes II oder nur innerhalb des Feldes I verläuft.

Im ersten Falle läßt sich noch mit einiger Sicherheit extrapolatorisch der Wert des maximalen Effektes und der zugehörigen Grenzstromdichte ableiten.

Solche Fälle wurden realisiert bei den folgenden Legierungspaaren:

Legierungs- paar	Das zur Kathode wandernde Metall	Zusammen- setzung der ursprünglichen Legierung	Temperatur	Maximaler Effekt extrapoliert	
				Strom- dichte Amp./qmm	%
Hg — Cd	Cd	50% Cd	300°	8	40 <sup>1)</sup>
Sn — Zn	Zn	50 At. % Sn	400°	16	12 <sup>2)</sup>
Sn — Al	Al	58 At. % Sn	800°	14	7,5 <sup>3)</sup>
K — N	K	ca. 70% K	100°	10	35 <sup>4)</sup>
Pb — Hg	Pb	50% Hg	205°	10	9 <sup>5)</sup>
Sn — Hg	Sn	48% Hg	230°	16	8,5 <sup>5)</sup>
Hg — Bi	Hg	50% Hg	240°	12	37 <sup>5)</sup>
Sb — Sn	Sn	50% Sn	680°	10	45 <sup>6)</sup>
Al — Ag	Al	42,5% Ag	900°	10	12,2 <sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> R. Kremann u. R. Müller u. H. Ortner, Mon. Chem. **45**, 177, 1924.

<sup>2)</sup> R. Kremann u. O. Baukovic, Mon. Chem. **45**, 379, 1924.

<sup>3)</sup> R. Kremann u. J. Dellacher, Mon. Chem. **45**, 385, 1924.

<sup>4)</sup> R. Kremann u. R. Gruber-Rehenburg, Ztschr. für phys. Chem. **110**, 559, 1924.

<sup>5)</sup> R. Kremann u. A. Kapaun, Ztschr. für anorgan. Chem. **140**, 183, 1924.

<sup>6)</sup> R. Kremann u. P. Gruber-Rehenburg, Ztschr. für anorgan. Chem. **140**, 1, 1924.

<sup>7)</sup> R. Kremann u. J. Dellacher, Mon. Chem. **45**, 1925.

Im zweiten Falle kann man nur den ansteigenden Teil der Stromdichteeffektkurve etwa innerhalb des Feldes I in Abb. 6 realisieren. Dies ist der Fall meist bei hochschmelzenden Legierungen, bei denen die Stromdichteeffektkurve nach einem Gebiet etwas höherer Stromdichte verschoben erscheint und unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen sich ausschließlich der Anfangsteil der Stromdichteeffektkurve bis zu ca. 7—10 Amp./qmm realisieren läßt, welche Stromdichte bei solchen Legierungspaaren meist noch erheblich weit von der Grenzstromdichte entfernt ist.

Die diesen Stromdichten entsprechenden Elektrolysenefekte sind dann auch im Vergleich zu den Elektrolysenefekten tiefer schmelzender Legierungen bei gleichen Stromdichten erheblich kleiner. Wir werden aber sehen, daß hier nicht der Temperatureinfluß als solcher bestimmend ist, sondern sicher eher die verschiedene Individualität der Legierungspaare.

Derartige Kurven wurden beobachtet bei den folgenden Legierungspaaren:

Legierungs- paar	Zur Kathode wandern- des Metall	Zusammen- setzung der ursprüng- lichen Legierung	Temperatur	Effekt bei der höchsten realisierbaren Stromdichte	
				Amp./qmm	%
Cu—Al	Cu	ca. 74 % Cu	1050 °	13,2	4,5 % <sup>1)</sup>
Ag—Pb	Ag	50 % Ag	1020 °	13,2	4,5 % <sup>2)</sup>
Ag—Pb	Ag	50 At. % Ag	—	11,2	5,6 % <sup>3)</sup>
Sn—Cd	Cd	50 % At. Sn	300 °	10	5,7 % <sup>4)</sup>
Sn—Bi	Sn	42,5 At. % Sn	300 °	14	19 % <sup>5)</sup>

In einigen Fällen sind die Elektrolysenefekte mehr oder weniger in der Größenordnung der Fehlergrenze der Versuche, so daß sie wenig aussagen; hierher gehören:

<sup>1)</sup> R. Kremann u. R. Gruber-Rehenburg, Mon. Chem. **45**, 321, 1924.

<sup>2)</sup> R. Kremann u. O. Benda, Mon. Chem. **45**, 339, 1924.

<sup>3)</sup> R. Kremann u. K. Bayer, Mon. Chem. **47** u. v. 1926.

<sup>4)</sup> R. Kremann u. O. Baukovic, Mon. Chem. **46**, 541, 1925.

<sup>5)</sup> R. Kremann u. R. Gruber-Rehenburg, Ztschr. f. anorg. Chem. **140**, 1, 1924, bei Anwendung zu geringer Elektrolysendauer von 4 Stunden. Bei Steigerung derselben auf den 5—6fachen Wert sind die Effekte, besonders bei kleiner Stromdichte viel höher, und das Bild des realisierbaren Teiles der Stromdichteeffektkurve ist das normale, einen Grenzwert asymptotisch erreichbare.

Legierungs- paar	Zur Kathode wandernd- des Metall	Zusammen- setzung der ursprüng- lichen Legierung	Temperatur	Effekt bei der höchsten realisierbaren Stromdichte	
				Amp./qmm	%
Cu—Sn	Sn?	58% Cu	950°	7	ca. 2% <sup>1)</sup>
Ag—Bi	Ag	50 At. % Ag	ca. 500°	ca. 6	ca. 2,5% <sup>2)</sup>
Ag—Sn	Ag	25 At. % Ag	ca. 500°	ca. 4	ca. 2% <sup>2)</sup>
Ag—Sb	Ag	50 At. % Ag	ca. 600°	ca. 8,5	ca. 2,5% <sup>2)</sup>

Schließlich war es bei einigen Legierungspaaren aus den früher geschilderten Ursachen nicht möglich, unter vergleichbaren Bedingungen die Werte der Elektrolyseneffekte bei verschiedenen Stromdichten zu untersuchen; vielmehr mußte man sich damit begnügen, daß von einer großen Zahl von Versuchen einer oder der andere mehr oder weniger zufälligerweise gelang. Solche Versuche hatten dann lediglich die Bedeutung der Feststellung der Wanderungsrichtung der beiden Komponenten der Legierung. Hierher gehören die Versuche mit folgenden Legierungspaaren:

Legierungs- paar	Zur Kathode wanderndes Metall	Zusammen- setzung der ursprünglichen Legierung	Temperatur	Beobachteter Effekt	
				Amp./qmm	%
Cd—Pb	Cd oder Pb	57% Pb	—	2	?
Na—Pb	Na	90% Pb	—	2	?
K—Hg	K	37% K	240°	5	22%
Ca—Hg	Ca	2% Ca	280°	4	0,6%

Schließlich waren die technischen Schwierigkeiten bei gewissen Legierungspaaren so groß, daß es uns nicht gelang, auch nur eine Elektrolyse unter irgendwelchen Bedingungen durchzuführen, und zwar bei den Legierungspaaren Cu—Zn, Cu—Ag, Al—Mg, Al—Sb, Al—Zn u. a. m.

#### d) Der Einfluß der Strombahnlänge auf den Elektrolyseneffekt.

Von weiteren Bedingungen, die wir bei der Besprechung der Stromdichteeffekturven jeweils als konstant angesehen hatten, und die ihrerseits bei sonst gleichen Bedingungen für den Wert des Elektrolyseneffektes von Bedeutung sind, ist ferner der Elektrodenabstand

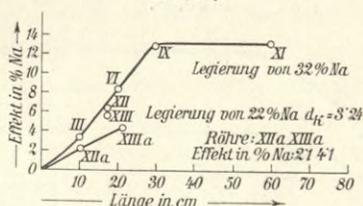
<sup>1)</sup> R. Kremann u. R. Gruber-Rehenburg, Mon. Chem. **45**, 311, 1924.

<sup>2)</sup> R. Kremann u. K. Bayer, Mon. Chem. **47** u. v. 1926.

oder die Länge der Strombahn (der Kapillare) von einschneidender Bedeutung. Dies geht schon aus den theoretischen Erwägungen von Skaupy (siehe S. 378) hervor, läßt sich aber auch sofort auf Grund einiger einfacher Erwägungen übersehen.

Wie erwähnt, ist für die Größe des jeweils beobachteten Elektrolyseneffektes, der einem stationären Zustande entspricht, die Rückdiffusion eine bestimmende Größe. Bei konstanter Temperatur und Stromdichte wird bei gegebenem Legierungspaar die Rückdiffusion umso größer sein, je kürzer der Abstand zwischen den Orten höchsten Konzentrationsunterschiedes ist, d. h. es wird also die Rückdiffusion

Abb. 7.



System Na-Hg. Abhängigkeitskurve des Effektes von der Röhrenlänge  $d_k = 6$  Amp.

Röhre: III VI IX XI

Effekt in % Na: 3.28 8.8 12.9 13.18.

ceteris paribus umso stärker ins Gewicht fallen und damit den Elektrolyseneffekt immer kleiner gestalten, je kürzer die Strombahn ist; im Grenzfall bei unendlich naher Entfernung der beiden Elektroden wird der Elektrolyseneffekt gegen Null konvergieren. Andererseits wird aber mit steigendem Elektrodenabstand, steigender Rohrlänge der Effekt infolge der immer weniger von der Länge abhängig werdenden Rückdiffusion steigen müssen, bis auch bezüglich der Rohrlänge ein Grenzwert des Effektes erreicht ist, der bei weiterer Steigerung des Elektrodenabstandes dann nicht mehr gesteigert wird. Man erhält demnach bei konstanter Stromdichte, Temperatur usw., folgendes Bild der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Länge der Strombahn, wie es für Na—Hg-Legierungen mit 32 % Na und einer Stromdichte von 6 Amp./qmm bzw. einer solchen mit 22 % Na mit einer Stromdichte von 3,24 Amp./qmm in Abb. 7 dargestellt erscheint.

Ein ganz ähnlicher Verlauf wurde beobachtet bei einer Reihe anderer Legierungen:

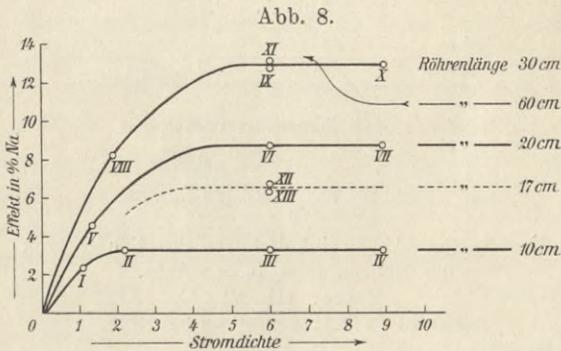
Eine K—Na-Legierung mit ca. 75 % K bei 100° und einer Stromdichte von 3,99 Amp./qmm elektrolysiert zeigte bei einer Rohrlänge von 19 cm einen Effekt von 24 %, bei einer solchen von 5 cm

bloß einen von 16 ‰, d. h. es sinkt der Elektrolyseneffekt hier bei Abnahme der Rohrlänge auf etwa  $\frac{1}{4}$  um etwa  $\frac{1}{3}$  ab.

Ein 50 At. ‰iges Pb-Amalgam, mit 6,2 Amp./qmm bei 210 ° elektrolysiert zeigte bei etwa 30 cm Rohrlänge den maximalen Effekt von 8 ‰, der bei 10 cm Rohrlänge nur noch 4,8 ‰ beträgt.

Ein 48 ‰ Hg enthaltendes Zinn-Amalgam mit einer Stromdichte von 5,7 Amp./qmm bei 230 ° elektrolysiert scheint bereits bei 15 cm Röhrenlänge den maximalen Effekt von 6,5 ‰ zu erreichen, der bei einer Rohrlänge von 5,8 cm bloß 4,1 ‰ beträgt.

Eine 63 ‰ Sn enthaltende Pb—Sn-Legierung gab mit einer



System Na-Hg. Einfluß der Rohrlänge auf den Effekt.

Stromdichte von 15 Amp./qmm und ca. 15 cm Rohrlänge einen maximalen Effekt von 10 ‰, während er z. B. bei einer Rohrlänge von 5 cm bloß noch 6 ‰ betrug.

Auch bei einer Wismut-Zinn-Legierung mit 29,5 Gew. ‰ Sn (42,5 At. ‰ Sn) ergab sich mit einer Stromdichte von 9,6 Amp./qmm bei 15 cm ein maximaler Effekt von 15,6 ‰ und bei 6 cm Rohrlänge bloß noch 7,1 ‰.

Andererseits wird bei jedem angewandten Elektrodenabstand in der vorher erwähnten Weise der Elektrolyseneffekt mit steigender Stromdichte ansteigen. Man wird also bei ein und derselben Legierung für eine jede Rohrlänge eine gesonderte Stromdichteeffektkurve erhalten, welche jeweils mit steigender Rohrlänge (Elektrodenabstand) immer höheren Werten der Elektrolyseneffekte entspricht, solange man sich unter der „Rohrgrenzlänge“ befindet, oberhalb der eine weitere Steigerung der Rohrlänge eben keine Effektsteigerung mehr hervorruft.

Dies zeigt deutlich die auf ein 32 ‰iges Natrium-Amalgam sich

beziehende Abb. 8. Man sieht aus derselben, wie im besonderen aus Abb. 7, daß die Rohrgrenzlänge mit 30 cm erreicht ist. Der bei einem Legierungspaar erreichbare und von seiner Individualität abhängige maximale Elektrolyseneffekt wird also bestimmt durch eine „Grenzstromdichte“ und eine „Grenzrohrlänge“. Da letztere in erster Linie auf Diffusionsvorgängen beruht, darf man vermuten, daß sie mit dem Atomvolum und damit auch mit dem Atomgewicht in einem Zusammenhang steht, und zwar in dem Sinne, daß bei Legierungen größeren Atomgewichtsunterschiedes die Grenzrohrlänge höher sein wird als bei solchen geringeren Atomgewichtsunterschiedes.

Tatsächlich ergab sich z. B. für 32 %iges Na-Amalgam eine Grenzrohrlänge von 30 cm, während sie bei einer 42 % Pb enthaltenden Pb—Bi-Legierung unter 15 cm liegt.

Es darf Erwähnung finden, daß bei den meisten der untersuchten, früher erwähnten Stromdichteeffektkurven die Grenzrohrlängen überschritten waren. Wo dies nicht der Fall war, beziehen sich dieselben auf eine konstante Rohrlänge, stellen demgemäß vergleichbare Versuchsdaten dar.

#### e) Der Temperatureinfluß auf den Elektrolyseneffekt.

Viel weniger durchsichtig und erforschbar scheint der Einfluß der Temperatur auf die Größe der Elektrolyseneffekte.

Es liegt schon in der Natur der Sache, daß sich bei den verschiedenen Legierungspaaaren die Elektrolysenversuche nicht bei der gleichen Temperatur durchführen lassen. Jedem Legierungspaar entspricht ein optimales Temperaturgebiet der günstigsten Untersuchungsmöglichkeit. Einmal muß, wie schon erwähnt, die Temperatur so hoch gegriffen sein, daß die Legierung auch bei den eintretenden Konzentrationsverschiebungen immer noch flüssig ist, andererseits darf man nicht zu hoch gehen, damit die Verdampfung einzelner Komponenten oder Reaktionen mit dem Gefäßmaterial die Durchführungsmöglichkeit der Versuche nicht stören. Im großen ganzen können also tief schmelzende Legierungen nur bei tieferen Temperaturen, hoch schmelzende nur bei hohen Temperaturen untersucht werden, und in beiden Fällen ist in der Regel das Temperaturintervall der Untersuchungsmöglichkeiten ein recht beschränktes.

Nur in einzelnen Fällen gelang es uns, das Phänomen innerhalb von Temperaturintervallen von mehreren hundert Graden zu untersuchen.

Bei der Elektrolyse einer rund 42 % enthaltenden Blei-Wismut-Legierung mit einer Stromdichte von 2,53 Amp./qmm und einer die Grenzrohrlänge übersteigenden Länge der Kapillare von 20—21 cm ergaben sich bei Temperaturen von 140, 240, 340 und 440° der Reihe nach die Effekte 19,9, 19,1, 19,7 und 19,4 %<sup>1)</sup>.

Der Effekt ist also bei einer Temperatursteigerung von 300° praktisch konstant. Zum gleichen Ergebnis führten Versuche mit einer 58,5 Atom % Sn enthaltenden Zinn-Aluminium-Legierung mit einer Stromdichte von 8,3 Amp./qmm und einer Rohrlänge von 20 cm<sup>2)</sup>. Die Effekte betragen hier bei den Temperaturen von 800, 1200, 1400 und 1600° der Reihe nach 5,9, 5,7, 5,5 und ca. 6 %, wobei der letzte Versuch bereits durch Verdampfung und Abbrand an den Elektrodenenden etwas entstellt ist. Man kann jedoch im Hinblick auf die weit in die Fehlergrenze fallende Effektabnahme von beiläufig 0,4 % im Intervall von 800—1400° nicht mit Sicherheit auf eine tatsächliche Konstanz schließen, sondern nur sagen, daß auch hier innerhalb eines Temperaturintervalles von 800° die Elektrolyseneffekte keinen nennenswerten Unterschied zeigen.

Diese Tatsache ist recht auffällig und, wenn es nicht gerade eine Zufallserscheinung bei den beiden untersuchten Legierungspaaren ist, lautet das Ergebnis, daß innerhalb der Fehlergrenze die Elektrolyseneffekte geschmolzener Metallegierungen praktisch von der angewandten Temperatur unabhängig zu sein scheinen.

Wir sahen, daß die Elektrolyseneffekte durch ein Kompromiß zweier inverser Faktoren zustande kommen: des einen Konzentrationsunterschied anstrebenden Einflusses des Potentialgefälles und der einen Konzentrationsausgleich bewirkenden Rückdiffusion. Der Temperatureinfluß auf die Elektrolyseneffekte muß demnach durch die Temperaturabhängigkeit beider inverser Teileigenschaften bedingt werden. Wir wissen sicher, daß die Rückdiffusion mit steigender Temperatur steigt und aus diesem Grunde die Effekte mit steigender Temperatur abnehmen sollten. Andererseits dürfen wir vermuten, daß die Konzentrationsverschiebungen unter dem Einfluß des Potentialgefälles als eine vom Schwingungszustand der Atome abhängige Größe mit steigender Temperatur zunehmen werden. Wenn also beide Einflüsse in den betrachteten Temperaturintervallen gleichsinnig und annähernd gleichdimensional mit der Temperatur sich ändern, ist kompensationsmäßig

<sup>1)</sup> R. Kremann und A. Brodar, Mon. f. Chemie **44**, 343, 1923.

<sup>2)</sup> R. Kremann und J. Dellacher, Mon. f. Chemie **45**, 387, 1924.

praktische Unabhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Temperatur im Sinne der vorgegebenen experimentellen Beobachtungen möglich. Aus den Versuchen mit den Zinn-Aluminium-Legierungen folgt, daß die zuerst auf Grund der Ergebnisse mit den Bi—Pb-Legierungen ausgesprochene Vermutung unrichtig ist, daß bei höheren Temperaturen die Rückdiffusion überwiegt und die Elektrolyseneffekte dann *ceteris paribus* stark abnehmen müßten, d. h. daß hochschmelzende Legierungen aus diesem Grunde *ceteris paribus* nur geringe Elektrolyseneffekte zeigen und bei diesen sinngemäß zur Erzielung höherer Elektrolyseneffekte höhere Stromdichten notwendig sein würden, als *ceteris paribus* bei niedrigschmelzenden.

Der scheinbare Widerspruch, daß auf Grund der experimentellen Tatsachen dies aber zutrifft, kann vielleicht dadurch seine Erklärung finden, daß eben nicht der Temperatureinfluß als solcher es ist, der bei hochschmelzenden Legierungen jeweils unter gleichen Bedingungen kleinere Effekte verursacht als bei tieferschmelzenden Legierungen, sondern der individuelle Charakter der betreffenden Legierungspaare.

Eine experimentelle Prüfung dieser Annahmen, die ja ihrerseits zur Deutung experimentell gefundenen Materials aufgestellt wurden, also nur den Wert von Arbeitshypothesen tragen, ist deshalb schwer tunlich, weil, wie schon eingangs erwähnt, die verschiedensten Legierungspaare, hoch- wie niedrigschmelzende, sich innerhalb in beiden Fällen gleichen und in weit ausgedehnten Temperaturintervallen auf ihre Elektrolyseneffekte, wenigstens nach der bisher eingehaltenen Methode, nicht untersuchen lassen.

Alles das, was über den Einfluß der Temperatur gesagt wurde, bezieht sich natürlich nur auf die Elektrolyse geschmolzener Legierungen. Auf die Versuche über Elektrolyse fester Legierungen kommen wir noch später zurück.

#### f) Der Einfluß der Zusammensetzung der Legierungen auf die Elektrolyseneffekte.

Was unter sonst gleichen Bedingungen den Einfluß der Zusammensetzung der Legierungen auf die Größe der Elektrolyseneffekte anlangt, so wird — bei der gegebenen Art der Definition des Elektrolyseneffektes — dieser bei einer gleichatomigen Legierung dann ein Maximum aufweisen müssen, sowohl wenn wir dieses Phänomen dominierend durch rein physikalische Ursachen bedingt ansehen, als auch bei valenzchemischer Auffassung desselben, wenn die beiden

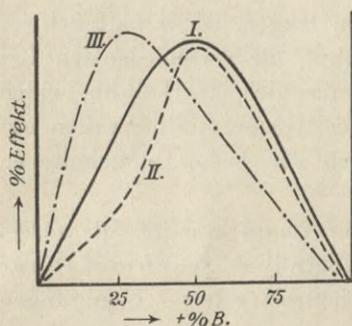
Komponenten der Legierung der Hauptsache nach eine äquimolare Verbindung liefern, sei es auch nur im flüssigen Zustande, ohne daß es zu ihrer Abscheidung im festen Zustande kommt. Es würde also eine Kurve der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierungen schematisch etwa beistehenden Verlauf wie Kurve I in der Abb. 9 aufweisen.

Ein solcher Typus der Konzentrationseffektcurve wurde tatsächlich auch beobachtet bei den Legierungen von:

Blei-Quecksilber	bei einer Stromdichte von	6,1 Amp./qmm	1)
Zinn-Blei	" "	14,6	2)
Zinn-Zink	" "	8,3	3)
Zinn-Aluminium	" "	8,3	4)
Zinn-Kadmium	" "	5,1	5)
Silber-Aluminium	" "	9,0	6)

Doch verlaufen nicht immer die Kurven beiderseits des der äquimolaren Zusammensetzung

Abb. 9.



entsprechenden Maximums ganz symmetrisch, sondern etwas abweichend, wie es etwa der gestrichelte Kurvenzug II in Abb. 9 ausdrückt, und wie er bei dem Legierungspaar Zinn-Quecksilber bei einer Stromdichte von 10 Amp./qmm beobachtet wurde.

Wenn wir die Ansicht vertreten, daß das behandelte Phänomen durch valenzchemische Ursachen bedingt oder wenigstens beeinflusst wird, so darf man annehmen, daß einer jeden Verbindung zweier Metalle ein ausgezeichneter Elektrolyseneffekt entspricht, der bei Überschuß der einen oder anderen Komponente seinem Werte nach vermindert wird.

Bilden also die beiden Metalle im flüssigen Zustande mit maximaler Konzentration eine von der äquimolaren Zusammensetzung ab-

1) R. Kremann u. A. Kapaun, Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 183, 1924.

2) R. Kremann u. P. Gruber-Rehenburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 1, 1924.

3) R. Kremann u. O. Baukovac, Monatsh. f. Chemie **45**, 379, 1924.

4) R. Kremann u. J. Dellacher, Monatsh. f. Chemie **45**, 385, 1924.

5) R. Kremann u. O. Baukovac, Monatsh. f. Chemie.

6) R. Kremann u. J. Dellacher, Monatsh. f. Chemie.

weichende Verbindung, so wird eine Verschiebung des Maximums der Konzentrationseffektkurve nach oder zumindest in der Richtung der Zusammensetzung dieser Verbindung eintreten, wie schematisch die Kurve III der Abb. 9 es andeutet, welcher Fall bei den Bi—Sn-Legierungen<sup>1)</sup> bei einer Reihe verschiedener Stromdichten bei genügend langer Versuchsdauer beobachtet wurde.

Eine Abweichung von diesem einfachen Kurventypus ist zu erwarten, wenn mehrere Verbindungen vorliegen in jeweils genügend hohen Konzentrationsbeträgen, sei es auch nur in flüssigem Zustande. Für jede diese Verbindungen ist dann eine Diskontinuität in der Konzentrationseffektkurve möglich.

Die interessante Prüfung mit der ganzen Reihe der Natriumamalgame, in denen nach Schüller<sup>2)</sup> sieben Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{NaHg}_4$ ,  $\text{NaHg}_2$ ,  $\text{Na}_{12}\text{H}_{13}$ ,  $\text{NaHg}$ ,  $\text{Na}_3\text{Hg}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Hg}_2$  und  $\text{Na}_3\text{Hg}$  existieren, konnte nicht angestellt werden, weil sich aus technischen Gründen Elektrolysen mit Legierungen beliebiger Zusammensetzung nicht durchführen ließen, sondern nur im Bereich von 13 bis ca. 32% Na. In dem untersuchten Gebiete steigen aber die Elektrolyseneffekte mit steigendem Natriumgehalt stetig an. Wir haben damit einen weiteren Beleg dafür, daß unter gleichen Bedingungen das Maximum der Effekte nicht gerade bei der äquimolaren Zusammensetzung zu liegen braucht, was wahrscheinlicherweise als Folge der Abweichung der Zusammensetzung der Verbindungen vom äquimolaren Typus anzusehen ist.

Im besonderen Falle darf man aus dem stetigen Ansteigen der Elektrolyseneffekte mit steigendem Natriumgehalt im Gebiete von 13 bis 32% d. i. 58—80 Atomprozent Na, in welchem in den Schmelzen die Verbindungen  $\text{Na}_3\text{Hg}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Hg}_3$  und  $\text{Na}_3\text{Hg}$  in maximaler Konzentration vorliegen, schließen, daß die Verbindung  $\text{Na}_3\text{Hg}_2$  die kleinsten, die Verbindung  $\text{Na}_3\text{Hg}$  die höchsten Elektrolyseneffekte aufweist.

Nach diesen Versuchsergebnissen scheint es wahrscheinlich, daß wohl in erster Linie physikalische Ursachen das Phänomen der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen bedingen, daß aber in zweiter Linie auch valenzchemische Momente mit eine Rolle spielen. Zu ganz ähnlichen Schlüssen führt uns die Betrachtung des Wandlungsinnes der Komponenten bei den einzelnen Legierungspaaren.

<sup>1)</sup> R. Kremann, H. Krieghammer u. A. Tröster, Monatsh. f. Chemie 46, 531, 1926.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 40, 389, 1904.

g) Der Wanderungssinn der Komponenten der Legierungspaare bei der Elektrolyse.

Welche Annahmen wir über die Stromleitung bei Metallegierungen auch machen, sicher ist jedenfalls, daß in erster Linie jeweils die leicht ablösbaren Elektronen der äußeren Schalen für die metallische Leitung verantwortlich sind, was schon die Tatsache plausibel macht, daß die Leitungskapazität der Metalle eine periodische Atom-eigenschaft ist.

Es wäre daher auch ein Zusammenhang zwischen Leitungskapazität und Wanderungssinn bei der Elektrolyse von Metallegierungen ganz verständlich, der seinen Ausdruck in der Tatsache findet, daß es auf Grund des Tatsachenmaterials fast die Regel schien, daß bei der Elektrolyse von Legierungen unter Massentransport das Metall mit der höheren Leitungskapazität sich an der Kathode anreichert.

Es wurde schon betont, daß der Vorgang der Elektrolyse zweiter Klasse unter Massentransport durch valenzchemische Ursachen zumindest mitbedingt sein dürfte.

Neuere Untersuchungen haben nun ergeben, daß nicht immer die leicht ablösbaren Elektronen der Metalle, die außerhalb der stabilen Schalen sich befinden, als die Valenzelektronen anzusprechen sind. Vielmehr werden nach neueren Untersuchungen von Bohr die Valenzelektronen, wie z. B. bei Vanadium, Titan, Cer und vielen anderen Elementen, in die nächstinnere Schale aufgenommen.

Aus der Elektronenverteilung an der Oberfläche z. B. bei Skandium 2, 8, 9, 2 kann man nicht auf die Zahl der ablösbaren Elektronen schließen, sondern entnimmt erst aus dem Verhalten des Skandiums bei chemischen Reaktionen und dem optischen Verhalten, daß drei Elektronen unter Bildung eines Ions mit Edelgasschale abgelöst werden.

Beim Kupfer fungiert sogar ein Elektron aus einer stabilen 18-Schale als Valenzelektron, während andererseits z. B. beim zweiwertigen Zinn und Blei nicht alle außerhalb der stabilen 18-Schale liegenden abgelöst werden<sup>1)</sup>.

Es ist also die „leichte Ablösbarkeit“ der Elektronen, welche die Wertigkeit und den Verlauf chemischer Reaktionen und, was im Hinblick auf unser Thema zu betonen wichtig scheint, das Leitvermögen bedingen, nicht eindeutig durch die Zugehörigkeit zu einer stabilen Schale (Edelgasschale) bedingt.

<sup>1)</sup> H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. **19**, 141, 1923.

Das Maß für die Ablösbarkeit eines Elektrons sind vielmehr die Ionisierungsarbeiten oder Ionisierungsspannungen des Metalles, d. h. die Energien  $J_1$ ,  $J_2$ , die man zuführen muß, um dem Metalle das erste, zweite usw. Elektron zu entreißen.

Wenn man eine Reihe von Ionisierungsarbeiten in Kalorien pro Grammatom angeben will, so kann man eine solche entweder aufstellen für die Ablösbarkeit jeweils des ersten Elektrons oder aber für die Ablösbarkeit bis zu dem Elektron, wie es etwa der normalen chemischen Wertigkeit entspricht, also z. B. bei Zn bezüglich des zweiten, bei Aluminium bezüglich des dritten Elektrons, eine Grenze, die meist, nach obigem jedoch nicht immer, zusammenfällt mit der Grenze zwischen den Ablösearbeiten der Elektronen der äußersten betreffenden Edelgasschale von den nächsten außen umlaufenden Elektronen. Die Ionisierungsarbeiten, die sich aus Stoßionisations- und röntgenoskopischen Messungen ableiten lassen, steigen mit der Anzahl der abgelösten Ionen und machen einen ganz besonderen Sprung, wenn ein Elektron aus einer stabilen Edelgasschale abgetrennt wird.

Für die Abtrennungsarbeiten jeweils des ersten leichtest ablösbaren Elektrons ergibt sich die folgende Reihe<sup>1)</sup>:

He	>	Ne	>	Ar	>	Hg	>	Zn	>	Cd	>	Pb	>	Cu	>	Mg	>	Ag	>
565		496		352		240		215		205		183		178		174		173	
Mn u. Tl	>	Ca	>	Al	>	Sr	>	Li	>	Ba	>	Na	>	K	>	Rb	>	Cs	
170		139		137		130		123		119		118		99		95		89	

Bei Ordnung nach Ablösearbeit bis zu dem höchstwertigen Ion, sofern es noch in der äußeren Schale sich befindet<sup>1)</sup>, ergibt sich die Reihe:

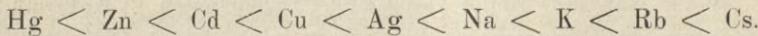
Al	>	Zn	>	Cd	>	Mg	>	Ca	>	Sr	>	Ba	>	Cu	>	Ag	>
650		451		429		344		271		251		228		278		173	
Mn	>	Li	>	Na	>	K	>	Rb	>	Cs							
170		123		118		99		95		89							

Vergleicht man damit die Reihe der Leitungskapazitäten:

Bi	>	Sb	>	Li	>	Hg	>	Al	>	Sn	>	Pb	>	Mg	>	Zn	>	Cd	>
0,1		0,2		0,2		0,3		0,43		0,44		0,45		0,49		0,55		0,06	
Cu	>	Ca	>	Sr	>	Ba	>	Ag	>	Na	>	K	>	Rb	>	Cs	>	Mn	
0,65		0,75		0,8		1,0		1,45		1,4		3,2		3,4		3,7		0,22	

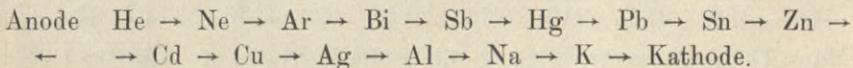
<sup>1)</sup> Nach den Angaben von Herzfeld und Grimm, Zeitschr. f. Phys. **19**, 141, 1923 und Frank, Phys. Zeitschr. **22**, 413, 1921, bzw. einer gültigen Privatmitteilung Prof. Herzfelds, für die ihm an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

so sieht man beim Vergleich mit der Reihe der Ionisierungsspannungen bezüglich des ersten absplaltenden Ions eine Übereinstimmung in dem Sinne, daß mit sinkendem Wert der Ablösearbeit die Leitungskapazität steigt, wie die Auswahl der folgenden Elemente dartut:



Bei Einbeziehung der übrigen Elemente in die vergleichende Betrachtung ergaben sich, abgesehen von kleineren Unterschieden in der Reihung von Mg und den Erdmetallen, die erheblichsten Unterschiede in der Stellung von Aluminium und Lithium. Keine wesentlich bessere Übereinstimmung erzielt man beim Vergleich mit der Ablösearbeit der höchstwertigen Ionen. Hier läßt sich nur noch vor Zn das Al reihen:  $\text{Al} < \text{Zn} < \text{Cd}$  usw.

Versuchen wir nun auf Grund der bisherigen Versuche über die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen und der Sk a u p y s c h e n Versuche über die Gleichstromelektrolyse von Gasgemischen bezüglich der Wanderungsrichtung der Metalle in geschmolzenen Legierungen bei der Elektrolyse eine Art Spannungsreihe in dem Sinne aufzustellen, daß jeweils das rechts befindliche Metall zur Kathode sich verschiebt, so erhält man die Reihe:



Abgesehen vom Aluminium fällt diese Reihe zusammen mit der Reihe steigender Leitungskapazität und im rechten Teil der Reihe auch mit der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen.

Denn obgleich eine Symbasie zwischen steigender Leitungskapazität und sinkender Ionisierungsspannung bei allgemeiner Betrachtung nicht vorhanden ist, so besteht eine solche, wenn man von Aluminium absieht, bei Auswahl nur derjenigen Elemente, welche zufällig aus technischen Gründen zu den Versuchen über die Elektrolyse Verwendung fanden.

Man käme also zu dem Schluß, daß jeweils der Unterschied der Leitungskapazität für die Stromrichtung maßgebend wäre, wenn nicht die Stellung des Aluminiums zeigen würde, daß dieser aus dem zunächst vorliegenden Material gezogene Schluß nicht richtig sein kann.

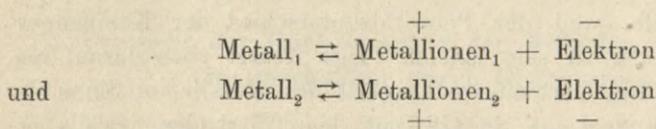
Vielmehr scheint die Spannungsreihe mit der Reihe der Ionisierungsspannungen bezüglich der Abspaltung des ersten Elektrons symbath zu gehen, worauf die Stellung des Aluminiums in beiden

Reihen deutet<sup>1)</sup>, sowie die Tatsache, daß bei der Gleichstromelektrolyse von Edelgasgemischen bzw. Gemischen von Edelgasen und den Dämpfen anderer Metalle jeweils die Komponente mit der niedrigeren Ionisierungsspannung zur Kathode sich verschiebt.

Dagegen beobachtet man andererseits auch zwischen der Spannungsreihe in der Richtung zur Kathode und der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen gewisse Unterschiede. Vor allem ist es das Blei, das zur Herstellung des Parallelismus zwischen den beiden Reihen in der Spannungsreihe vor dem Kadmium zu stehen kommen müßte, was aber mit den experimentellen Befunden, die zur Aufstellung der Spannungsreihe geführt hatten, im Widerspruch steht.

Solche Unterschiede können aber kaum auffallen, da ja der Vergleich der experimentell festgestellten Spannungsreihe und der Ionisierungsspannungsreihe bezüglich des ersten Elektrons a priori willkürlich ist. Denn es ist wohl wahrscheinlich, daß meist die leichtere oder schwerere Abtrennung des ersten Elektrons im Zusammenhang mit dem Wanderungssinn der Komponenten binärer Legierungen stehen wird, doch ist es sehr gut möglich, daß in einzelnen Fällen auch die Abtrennung eines zweiten oder höheren Elektrons eine Rolle spielen kann. Damit würde sich für die betreffenden Fälle die Stellung des in Frage kommenden Metalles in der Reihe der vergleichbaren Ionisierungsspannungen verschieben, und eine Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Spannungsreihe wäre dann zu gewärtigen, d. h. es käme mit der Spannungsreihe zum Vergleich eine Reihe von Ablösungsspannungen von Elektronen verschiedener Ordnung, wenn es erlaubt ist, diesen Ausdruck zu gebrauchen, ohne daß sich von vornherein sagen läßt, welche bei den einzelnen Metallen gerade zu wählen wären. Dies ließe sich eben nur aus der experimentell festgestellten Spannungsreihe ableiten, falls man für das Phänomen der Elektrolyse von Metallegierungen und den Wanderungssinn der Komponenten eben die Ionisierungsspannung Metall/Elektron als entscheidend ansehen würde.

Diese Annahme allein erscheint aber sicher nicht ausreichend, weil neben dem physikalischen Moment der jeweiligen Dissoziation:



<sup>1)</sup> Die hieraus folgende Annahme, daß dann bei der Elektrolyse das Aluminium als „einwertiges Ion“ wandert, scheint nicht unwahrscheinlich zu sein.

sicher auch bei Bildung intermetallischer Verbindungen in genügenden Konzentrationsbeträgen der Dissoziationsvorgang  $\text{Metall}_1 \cdot \text{Metall}_2 \rightleftharpoons \text{Metallion}_1 (\pm) + \text{Metallion}_2 (\mp)$  eine Rolle spielt.

Auch dieser Vorgang ist natürlich für den Wanderungssinn bei der Elektrolyse mitbestimmend und kann die Unterschiede der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen bezüglich des ersten, leichtest abspaltbaren Ions und der Spannungsreihe miterklären.

Noch viel größeren Schwierigkeiten begegnet man bei der Suche nach quantitativen Beziehungen. Einmal lassen sich, wie erwähnt, bei den verschiedenen Metallpaaren ungemein schwer die Elektrolyseneffekte bei merklich vergleichbaren Bedingungen untersuchen. Dazu kommt, daß der Elektrolyseneffekt ja einen stationären Zustand darstellt, der durch zwei inverse Einflüsse bestimmt wird. Es wird also die die Wanderungsrichtung einsinnig bestimmende Komponente des Elektrolyseneffektes, die Konzentrationsverschiebung unter dem Einfluß des Potentialgefälles, bei den verschiedenen Metallegierungen nicht immer symboth gehen mit dem total beobachteten Effekt. Denn die entgegengesetzte Wirkung der Rückdiffusion wird bei Betrachtung von Metallpaar zu Metallpaar in anderem Maße sich ändern, als die Konzentrationsverschiebung unter dem Einfluß des Potentialgefälles, die nach früherem ihrerseits ja im Zusammenhang mit den Ionisierungsspannungen der in Betracht kommenden Komponenten stehen dürfte.

So sieht man beispielsweise, daß im System K—Na, wo die Unterschiede der Ionisierungsspannung kleiner sind als z. B. im System Ag—Al, die Elektrolyseneffekte sicher erheblich größer sind als im System Ag—Al. Wengleich dieses Beispiel sich auch auf nicht vergleichbare Bedingungen bezieht, macht das bei einer so grobsinnigen Betrachtung wenig aus, und es zeigt immerhin, daß es aus den oben erwähnten Gründen ungemein schwer ist, quantitative Schlüsse aus dem vorliegenden Versuchsmaterial zu ziehen.

Eines kann man wohl mit einiger Sicherheit sagen: Immer dort, wo eine Komponente ein Metall mit mehr metalloidem Charakter ist, wie Bi oder Sb, sind die Effekte besonders groß, und zwar jedenfalls deshalb, weil der Polaritätsunterschied der Komponente relativ am größten zu sein scheint. Dies deutet eben darauf hin, daß die gegenseitige Verbindungsfähigkeit der Metalle im Sinne der obigen Ausführungen auf S. 372 mit dem Wert der jeweils erzielten Elektrolyseneffekte im Zusammenhang stehen wird und so das Bild der Gesamterscheinung wohl noch verwickelter macht. Es war

nun anzunehmen, daß bei der Elektrolyse der Sulfide oder Phosphide besonders hohe Elektrolyseneffekte eintreten würden.

Im ersten Falle schlugen die Versuche deshalb fehl, weil scheinbar durch Abscheidung des Schwefels an der Elektrodenstelle Übergangswiderstände geschaffen werden. Denn man beobachtet, ähnlich wie bei der Elektrolyse gelöster Alkalisulfide, periodische Stromstärkeschwankungen, die aber hier alsbald in den Zustand völliger Stromlosigkeit übergehen.

Ein Versuch mit einer Eisenphosphorlegierung mit etwa 11 % ließ sich bis zu Stromdichten von 6,6 Amp./qmm durchführen, zeigte aber praktisch keinen Elektrolyseneffekt.

Die Tatsache, daß hier, wie bei den meisten hochschmelzenden Legierungen, bei der naturgemäß hohen Temperatur und den angewandten Stromdichten keine oder relativ geringe Elektrolyseneffekte eintraten, kann man entweder auf die infolge der bei hohen Temperaturen besonders in Erscheinung tretenden Rückdiffusion oder auf die Individualität dieser hochschmelzenden Legierungen als solcher zurückführen. Im Falle der ersten Ursache wäre zu erwarten, daß bei noch höheren Stromdichten, die aus den S. 381 erwähnten Gründen beim Arbeiten in Kapillaren nicht gut anwendbar erscheinen, Elektrolyseneffekte eintreten würden. Man müßte hier bei erheblich größeren Querschnitten und folgegemaß mit sehr viel größeren Stromstärken arbeiten.

Hierzu würden aber gewöhnliche Laboratoriumseinrichtungen nicht ausreichen, sondern Versuche im großen Maßstabe der Technik zweckmäßig sein. Für die Technik, namentlich die Eisenindustrie, schiene ein solcher Versuch lohnend bei der Erwägung der Nützlichkeit der denkbaren Raffination von Roheisen in geschmolzenem Zustande durch Elektrolyse, bei der das Eisen an der einen, ein Überschuß von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor usw. an der andern Elektrode angereichert würde. Im Hinblick auf die dazu sicher nötigen enorm hohen Stromdichten wäre natürlich die wirtschaftliche Ökonomie eines solchen Verfahrens, wenn es auch realisierbar wäre, für seine Verwendungsmöglichkeit mitbestimmend.

## **7. Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber durch Gleichstrom.**

Als notwendige Folge der Tatsache, daß man in geschmolzenen Metallegierungen unter geeigneten Bedingungen beim Stromdurchgang Konzentrationsverschiebungen der beiden Komponenten erzielen kann,

ergibt sich die Möglichkeit, bei entsprechender Stromrichtung die Diffusion von Metallen in Quecksilber zurückzudrängen.

Es gelang nun in einzelnen Fällen R. Kremann und H. Hrasovetz (Monatsh. für Chemie, **46**, 409, 1925), eine solche Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber bei geeigneter Stromrichtung und geeigneten Versuchsbedingungen tatsächlich zu realisieren.

Zunächst wurde festgestellt, wie weit in bestimmter Zeit Metalle, wie Zn, Cd, Pb, Bi und Sn, die 10—40 mm hoch in einer vertikalen Kapillare von der Länge von 210—450 mm und vom Querschnitt 1,5—2,3 qmm sich befanden, in darüber geschichtetes Quecksilber bei Zimmertemperatur vordringen. Der Diffusionsfortschritt wurde elektrometrisch verfolgt, indem nach dem Versuch das Quecksilber in Stufen von 30 zu 30 mm auf seine Spannung gegen eine Normalelektrode gemessen wurde, um zu sehen, ob das betreffende Stück des Quecksilberfadens, gegen den das Metall diffundierte, das Hg-Potential oder das des betreffenden gesättigten Amalgams zeigte.

Da die Diffusion hierbei derart fortschreitet, daß sich eine ziemlich schmale Diffusionsschicht ausbildet, die das Gebiet der gesättigten Amalgame und des nahezu reinen Quecksilbers trennt, ist das Gebiet, in welchem die zwischen beiden oben erwähnten Grenzpotentialen liegenden Spannungen der ungesättigten Amalgame gemessen werden, relativ schmal und kommt bei dem stufenweisen Messen von 30 zu 30 mm nur selten zum Ausdruck.

Nach der Feststellung des Grades des Fortschrittes der Diffusion genannter Metalle in das Quecksilber zu bestimmten Zeiten bei gewöhnlicher Temperatur wurde bei gleicher Versuchsanordnung vermittels eines in das in der Kapillare befindliche Quecksilber eingeführten Eisendrahtes und eines in das am Fuße der Kapillare 10—40 mm hoch aufgezogenen Metalles eingeschmolzenen Cu-Drahtes durch den Hg- bzw. Amalgamfaden ein Gleichstrom bestimmter Dichte gesandt. Je nachdem in dem betreffenden Amalgam das Metall bei der Elektrolyse zur Kathode oder Anode wandert, müßte es möglich sein, bei Schaltung des diffundierenden festen Metalles als Kathode oder Anode die Diffusion zum Stillstande zu bringen bzw. zurückzudrängen, bzw. bei Schaltung des diffundierenden festen Metalles als Anode oder Kathode die Diffusion zu beschleunigen. Entgegen der ursprünglichen Meinung, daß die größten Unterschiede des Fortschrittes der Diffusionsschicht ohne und mit Stromdurchgang eintreten würden, je höher die Stromdichte ist, hat sich herausgestellt, daß bei halbwegs höheren Stromdichten die Joulewärme eine solche

Temperatursteigerung hervorruft, daß diese supponierend die Diffusionsgeschwindigkeit soweit erhöht, daß bei hoher Stromdichte unabhängig von der Stromrichtung stets eine Beschleunigung erfolgt.

Um bei den Versuchen mit Stromdurchgang nun den Einfluß der Diffusionsbeschleunigung infolge der Joulewärmewirkung tunlichst zurückzudrängen, mußte dabei stets mit Eiskühlung gearbeitet und jeweils mit der Stromdichte soweit herabgegangen werden, daß ein optimaler Wert derselben für den Effekt der Rückdrängung der Diffusionsschicht bei Stromdurchgang erreicht wurde.

So gelang es uns mit der oben skizzierten Versuchsanordnung bei der Diffusion von Zink in Quecksilber, wo ohne Stromdurchgang das Zink in 15 Minuten bis 120 mm vorgedrungen war, bei einer Stromdichte von 1,42 Amp./qmm und Schaltung von Zink als Kathode den Diffusionsvorgang in der gleichen Zeit auf ein Fortschreiten bis zu 60 mm, bei der Diffusion von Cd in Hg, wo ohne Stromdurchgang das Kadmium in Quecksilber in 7,5 Minuten bis 210 mm vorgeschritten war, bei einer Stromdichte von 1,6 und 2,0 Amp./qmm und Schaltung von Kadmium als Kathode in der gleichen Zeit den Diffusionsfortschritt um 60 mm und bei der Diffusion von Blei in Quecksilber, wo innerhalb von 2 Stunden ohne Stromdurchgang das Blei 120 mm vorgeschritten war, in der gleichen Zeit mit einer Stromdichte von 1,62 Amp./qmm und Schaltung von Blei als Kathode den Diffusionsfortschritt um 30 mm zurückzudrängen.

Dagegen gelang es bei Diffusion von Zinn in Quecksilber und Schaltung von Zinn als Kathode nicht, einen analogen Rückdrängungseffekt zu realisieren, vermutlich deshalb, weil es bei diesem System nicht gelang, die optimalen Bedingungen für seinen Eintritt im obigen Sinne zu realisieren, und die diffusionsbeschleunigende Wirkung der Joulewärme hier den Rückdrängungseffekt überkompensiert.

Ähnliches ist der Fall bei der Diffusion von Wismut in Quecksilber; hier sollte bei Schaltung des in Quecksilber diffundierenden Wismuts als Kathode eine Beschleunigung, bei Schaltung des Wismuts als Anode eine Verzögerung der Diffusion gegenüber dem Fall der Diffusion ohne Stromdurchgang erfolgen, weil bei der Elektrolyse von Wismutamalgamen das Wismut sich zur Anode, das Quecksilber zur Kathode sich verschiebt.

Tatsächlich läßt sich zeigen, daß bei einer Stromdichte von 1,62 Amp./qmm innerhalb von 3 Stunden, in welcher Zeit bei der angegebenen Versuchsanordnung das Wismut ohne Stromdurchgang 90 mm weit in das Quecksilber wandert, Wismut anodisch geschaltet bis

180 mm, dagegen bei denselben Bedingungen kathodisch geschaltet bis 270 mm in das Hg diffundierte.

Obgleich hier durch Gleichstrom in beiden Stromrichtungen eine Beschleunigung der Diffusion infolge der diffusionsbeschleunigenden Joulewärmerichtung gegenüber dem Versuch ohne Stromdurchgang eingetreten war, so sieht man doch, daß bei anodischer Schaltung des Wismuts dasselbe in das Hg nur um 90 mm, dagegen bei kathodischer Schaltung des Wismuts dasselbe in das Hg um 180 mm weiter wandert als ohne Strom. Relativ erfolgt also eine Diffusionsrückdrängung des Wismuts bei dessen anodischer Schaltung, in Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Wanderungssinn des Wismuts in flüssigen Wismutamalgamen.

Zusammenfassend darf bezüglich der beschriebenen Versuche von mir und Hrasovetz gesagt werden, daß eine Rückdrängung des Fortschrittes der Diffusion von Metallen in Hg unter dem Einfluß des elektrischen Stromes nur bei geringer Stromdichte und nicht allzulänglichem Stromdurchgang, also unter ganz besonderen Bedingungen, zu realisieren ist.

Die Ursachen, die die Wahl dieser Bedingungen nötig machen, eine generelle Beschleunigung infolge der Joulewärme und lokalaktive Wirkungen können in einzelnen Fällen diese Rückdrängung der Diffusion durch einen geeignet geschalteten Strom gänzlich überdecken; in einzelnen Fällen läßt sich also das Bedingungsgebiet der theoretisch geforderten Rückdrängung der Diffusion durch den Strom experimentell nicht verwirklichen. Eine solche Rückdrängung der Diffusion durch den Strom läßt sich experimentell bei solchen Metallpaaren am besten realisieren, welche ohne Stromdurchgang am schnellsten in Quecksilber diffundieren.

## 8. Die Elektrolyse von festen Metallegierungen.

Bis zu einem gewissen Grade werden, wie schon S. 369 ff. erwähnt, alle diese Erwägungen über den Eintritt elektrolytischer Leitung sich auch auf feste Metalle bzw. Metallegierungen übertragen lassen, obwohl hier höchstens ein geringer Teil der Atome frei beweglich ist. Es werden daher voraussichtlich Konzentrationsänderungen bei Stromdurchgang in festen Metallegierungen nur dann zu erwarten sein, wenn ein Bestandteil in den anderen zu diffundieren vermag, bei Temperaturen, bei denen Platzwechsel der Atome im Raumgitter vorliegt, und bei Anwendung eines viel höheren Stromdichtebereiches, als 100—1000 Amp./qcm entspricht, welches zum Eintritt von Konzen-

trationsänderungen bei flüssigen Legierungen sich als ausreichend erwiesen hatte. Diese höheren Stromdichten scheinen vor allem deshalb notwendig, um die einer Zusammensetzungsänderung entgegen wirkenden Raumgitterkräfte zu überwinden.

So hat Riecke (Phys. Zt. **2**, 639, 1901) gezeigt, daß ein jahrelanger Durchgang eines elektrischen Stromes durch die Berührungsfläche zweier Metalle keine nachweisbare Diffusion des einen Metalles in das andere bewirkt. Er preßte einen Aluminiumzylinder zwischen zwei Kupferzylinder und ließ 958 Amp. Stunden hindurchgehen. Die Zylinder zeigten nach Stromdurchgang keine Gewichtsveränderung, welche die Wägefehler überstieg.

Zum gleichen Resultat kam J. Kinsky<sup>1)</sup> bei ähnlichen Versuchen mit Zink- und Kupfer- bzw. Eisen- und Messingzylindern.

Auch ich konnte den Eintritt von Elektrolyseneffekten bei folgenden Metallpaaren unter beistehenden Bedingungen im festen Zustande nicht feststellen, bei denen im flüssigen Zustande Elektrolyseneffekte beobachtet worden waren.

So zeigten sowohl Zn—Sb-Legierungen mit 30% Sb bei Zimmer-temperatur (infolge Joulewärme bei etwa 60—70°) mit 5,8 Amp./qmm durch 19 Stunden als auch Zn—Sb-Legierungen mit 22,5% Sb bei 300° und 4,1 Amp./qmm durch 12 Stunden elektrolysiert (R. Kremann und R. Markl, Mon. f. Chem. **44**, 401, 1923), sowie auch Pb—Bi-Legierungen mit 42% Pb bei 100° bei 3,1 Amp./qmm durch 96 Stunden (R. Kremann und A. Brodar, Mon. f. Chem. **44**, 383, 1923) elektrolysiert keine feststellbaren Elektrolyseneffekte.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß im festen Zustande sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als im Gebiet beginnenden Platzwechsels, den wir mit etwa 300° unter dem Schmelzpunkte der Legierung veranschlagen können, bei dem angewandten Stromdichtebereich, das im flüssigen Zustande zur Erzielung von merklichen Effekten Anlaß gibt, keine oder wenigstens auf gewöhnlichem analytischen Wege nicht auffindbare Effekte zu beobachten sind.

Dagegen haben Versuche von Giovanna Mayr (Rend. del Ist. Lombardo II, 55, 567—574, 1922; 57, 381—396, 1924) auch Metalltransport beim Stromdurchgang durch feste Legierungen, wenn auch zu geringen Beträgen, realisiert.

Es wurden völlig homogene Stäbchen verschiedener Legierungen von 2—8 cm Länge und einem Querschnitt von 16—18 qmm teils

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie **14**, 406, 1908.

für sich mit Stromzuleitungen aus Platin versehen, teils zwischen gleichartige als Elektroden dienende Stäbchen aus einer der Komponenten der zu untersuchenden Legierung gepreßt, durch 50—56 Tage einem kontinuierlichen Strom von 6 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur, die sich durch die Joulewärme auf 35—40° erhöhte, ausgesetzt. Die Stromdichte hatte demnach die Größenordnung 30—40 Amp. auf den Quadratzentimeter, nähert sich also dem von mir und meinen Mitarbeitern bei der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen angewandten Stromdichtebereich. Die eingetretenen Änderungen der Zusammensetzung wurden teils auf potentiometrischem Wege (dies mit Recht mit Vorbehalt), teils auf analytischem Wege festgestellt.

In einzelnen Fällen konnte sogar bei genügender Vergrößerung die Wanderung eines Legierungsbestandteiles in die Oberfläche der einen als Elektrode fungierenden Komponente auf metallographischem Wege festgestellt werden.

Was den Wanderungssinn der Metalle in den untersuchten Legierungen und die Größe der Effekte bei Durchgang von 1344 Amp. Stunden anlangt, so gibt die zusammenfassende Tabelle darüber Aufschluß.

Zusammensetzung der Art und der Legierung.	Zur Kathode wird transportiert.	Transportierte Gramm-äquivalente pro 96540 Coulomb.
Ag 46,01%	Au	0,1 · 10 <sup>-6</sup>
Au 54,03%		
Cd 455,1%	Cd	1,5 · 10 <sup>-6</sup>
Zn 54,57%		
Ag 71,1%	Ag	0,9 · 19 <sup>-6</sup>
Zn 29,93%		
Ag 5,02%	Ag	1,8 · 10 <sup>-6</sup>
Zn 95,06%		
Ag 94,5%	Ag	0,28 · 10 <sup>-6</sup>
Cd 5,41%		
Zn 37,46%	Zn (Pb)	6,2 · 10 <sup>-6</sup>
Cu 62,89%		
Pb 59,—%		

Wir sehen, daß die Effekte verhältnismäßig klein sind, entsprechend der angewandten Stromstärke, so daß zur Erzielung von Effekten, wie sie z. B. von mir und meinen Mitarbeitern bei der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen beobachtet wurden, wie betont, weitaus höhere Stromdichten nötig wären.





S. 61

**IX. 1904.** 1/2: G. Rudolf, Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. — 3/5: F. Ephraim, Das Vanadin und seine Verbindungen. — 6/7: G. Rauter, Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. — 8: H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. — 9/10: W. Bertelsmann, Der Stickstoff der Steinkohle. — 11/12: H. Frhr. v. Jüptner, Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases.

**X. 1905.** 1/2: K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. — 3/4: J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. — 5/6: W. Vieweg, Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. — 7/9: B. M. Margosches, Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. — 10: J. Meyer, Die Phasentheorie und ihre Anwendung. — 11/12: P. Cöhr, Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel.

**XI. 1906.** 1/2: H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. — 3: W. Herz, Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). — 4: H. W. Fischer, Der Auerstrumpf. — 5: H. Frhr. v. Jüptner, Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. — 6/7: H. Rühle, Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genußmittel. — 8/9: Fr. N. Schulz, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. — 10/11: J. Schmidt, Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. — 12: M. Scholtz, Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs.

**XII. 1907.** 1/3: H. Kauffmann, Die Auxochrome. — 4/6: C. G. Schwalbe, Neuere Färbetheorien. — 7/8: W. Bertelsmann, Die Entwicklung der Leuchtgaszerzeugung seit 1890. — 9/10: D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. — 11: G. Carrara, Elektrochemie der nichtwäßrigen Lösungen. Uebersetzt von K. Arndt. — 12: Edv. Hjelt, Berzelius — Liebig — Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840.

**XIII. 1908.** 1/2: A. Angeli, Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen. Uebersetzt von K. Arndt. — 3/9: K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. — 10: A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. — 11/12: J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II.

**XIV. 1909.** 1/3: Harald Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. — 4: S. M. Jörgensen, Die Entdeckung des Sauerstoffes, aus dem Dänischen von Vilhelm Ortved und Max Speter. — 5: E. Wedekind, Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. — 6/7: R. Kremann, Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. — 8/10: L. Spiegel, Chemische Konstitution und physiologische Wirkung. — 11/12: H. Wieland, Die Knallsäure.

**XV. 1910.** 1: W. Herz, Der Verteilungssatz. Mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen flüssigen Schichten. — 2/3: J. Meyer, Die Allotropie der chemischen Elemente. — 4/6: M. Speter, Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie. — 7: M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. — 8/12: P. Walden, Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge.

**XVI. 1911.** 1/3: A. Beythien, Die Nahrungsmittelverfälschung, ihre Erkennung und Bekämpfung. — 4/7: Ezio Comanducci, Die Konstitution der Chinaalkaloide. — 8/10: A. Thiel, Der Stand der Indikatorfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. — 11/12: Juan Fages y Virgili, Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von W. Mecklenburg.

**XVII. 1911.** 1/5: K. Jellinek, Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. — 6/8: F. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts. — 9: F. Ehrlich, Ueber die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. A. Angeli, Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Deutsch von W. Roth. — 10/12: F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem.

**XVIII. 1912.** 1/6: K. Jellinek, Das Hydrosulfit. Teil II: Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits. — 7/9: P. Kappelmeier, Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. — 10/12: H. J. Backer, Die Nitramine und ihre Isomeren.



III-307138

**XIX. 1913.** 1: P. Ruggli, Die Valenztheorie. — 2/3: M. Nierenstein, Organische chemische therapeutische Bedeutung. — 4/6: E. Donath, Die Salpetersäure und salpêtriger Stickstoff. Substitutionstheorie 1834—1845. — 8/10: W. Herz, Die Valenztheorie in der Chemie. — 11: W. Herz, Verbindungen der Stickstoffatome. Darstellung. Giacomo Ciamician, Die Valenztheorie. H. Grossmann. — 12: Angelo Angeli, Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen. Experimentelle Studien. Deutsch von W. Roth.

**XX. 1913.** 1/4: St. Cannizzaro †, Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen. Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleitung von B. Lino Vanzetti und M. Speter. — 5/7: G. Grube, Die elektrolytische Zersetzung des Ferricyankaliums. — 8/9: H. Bauer, Analytische Chemie des Methylenblaus. — 10: Tad. Estreicher, Ueber die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen. 11/12: G. Fester, Die chemische Technologie des Vanadins.

**XXI. 1914.** 1/3: Niels Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und volumetrischen Titrierungen. — 4: E. Hägglund, Hefe und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen. — 5/7: J. Lifschitz, Die Aenderungen der Absorption bei der Salzbildung organischer Säuren. — 8/11: G. Pellini, Ueber die Abhängigkeit des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen. Deutsch von B. L. Vanzetti. — 12: Victor Samter †, Physikalische Chemie und Patentwesen. Aus dem Nachlaß herausgegeben und eingeleitet von H. Grossmann.

**XXII. 1915.** 1/2: G. Cohn, Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindungen. — 3/10: A. Hesse und H. Grossmann, Englands Handelskrieg und die Chemische Industrie. — 11: Erik Hägglund, Die Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. — 12: F. W. Mann, Die Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie.

**XXIII. 1916.** 1/6: R. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeiten. — 7/8: W. Palmaer, Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zelluloseindustrie. Vortrag in der Versammlung schwedischer Chemiker in Stockholm 1913. — 9/10: G. Heller, Ueber die Konstitution des Anthranils. — 11: Englands Kampf um den naturwissenschaftlichen Unterricht. Aus dem Englischen übertragen und eingeleitet von H. Grossmann.

**XXIV. 1917.** 1/7: V. K. Löffl, Die chemische Industrie Frankreichs. Eine industriehistorische Studie über den Stand der chemischen Wissenschaft und Industrie in Frankreich. — 8/12: H. Simonis, Die Chromone.

**XXV. 1919.** 1/6: Prof. Dr. C. Bülow, Eine neue Theorie vom Bau chemischer Verbindungen. — 7: G. Schuchardt, Die technische Gewinnung von Stickstoff, Ammoniak und schwefelsaurem Ammonium nebst einer Uebersicht der deutschen Patente. — 8/12: Prof. Dr. A. Hesse und Prof. Dr. H. Grossmann, Englands Handelskrieg und die Chemische Industrie. III.

**XXVI. 1920/21.** 1: Dr. E. Ott, Neuere Untersuchungen über Laktone. (1907—1919). — 2/4: Prof. Ed. Donath und Dr. techn. A. Lissner, Kohle und Erdöl. — 5/6: Dr. M. C. Neuburger, Die Aethylenoxyde. Ihre Darstellung und Eigenschaften. — 7: Dr. M. C. Neuburger, Neuere Ergebnisse der Forschung über die Radioaktivität des Kaliums und des Actiniums im letzten Dezennium. A. Chaston Chapman, Einige Fortschritte auf dem Gebiet der analytischen Chemie. Deutsch von Dr. O. Baudisch. — 8/9: Prof. Dr. H. Grossmann und Dr. M. Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion. — 10/11: Dr. M. C. Neuburger, Das Problem der Genesis des Actiniums. — 12: Dr. F. V. v. Hahn, Ueber die Radioaktivität und Stabilität kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. (Mit besonderer Rücksichtigung der Sulfidsole.)

**XXVII. 1922/24.** 1: Dr. W. Fuchs, Der gegenwärtige Stand des Gärungsproblems. — 2/6: Prof. Dr. R. Kremann, Die Restfeldtheorie der Valenz auf Grund der organischen Molekülverbindungen. — 7/9: Dr. R. Müller, Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. — 10/11: Dr. M. C. Neuburger: Kristallbau und Röntgenstrahlen (4.—). — 12: Dr. Ed. Donath und Ing. Otto Burian, Die Kohlenoxyde (—50).

**XXVIII. 1924/26.** 1: Prof. Dr. Angelo Angeli, Die Analogien zwischen dem Verhalten einiger Derivate des Benzols und dem der entsprechenden Derivate der aromatischen Reihe. — 2: Prof. Dr. S. Nametkin, Die Umlagerung alizyklischer Kohlenwasserstoffe. — 3/5: Dr. techn. Karl Kürschner, Zur Chemie der Ligninkörper. 6: Dr. H. v. Euler, Enzyme und Co-Enzyme als Ziele und Werkzeuge der chemischen Forschung. — 8/9: Prof. Dr. H. Grossmann, Stickstoffindustrie und Weltwirtschaft. — 10/11: Dr. R. Kremann, Die Stickstoffindustrie.



10000300662