KATHODENAUFLOCKERUNG UND KATHODENZERSTÄUBUNG ALS FOLGE DER BILDUNG VON ALKALILEGIERUNGEN DES KATHODENMATERIALS.

Von *F. Haber* und *M. Sack*.

(Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

§ 1. Die behandelte Aufgabe.

Die vorliegende Mitteilung bringt in Kürze Ergebnisse von Versuchen, welche sich an diejenigen von Bredig und Haber: „Ueber die Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom“¹⁾ anschliessen. Eine eingehendere Darstellung des Materiales wird M. Sack später geben.

Bredig und Haber fanden, dass in sauren Lösungen Blei, Wismut und Rosesches Metall bei hohen Stromdichten vorübergehend zerstäuben, und zwar vorzugsweise in verdünnten Säuren. In Alkalilaugen, auf welche in dieser Mitteilung allein eingegangen werden soll, konnten sie dieselben Erscheinungen viel leichter, und zwar bei den verschiedensten Konzentrationen der Lauge erhalten. Blei, Zinn, Thallium und Roses Metall zeigten die Erscheinung in höchst charakteristischer Weise, Antimon, Arsen und Wismut verhielten sich ähnlich. Zink und Cadmium gaben die Erscheinung nicht. Bredig und Haber vergleichen die kathodischen Zerstäubungen mit den Erscheinungen an der Tellurkathode, bei welchen dem Auge sichtbar zunächst Tellurkalium in roten Schlieren entsteht, welches danach im Elektrolyten durch Zutritt von Luft-sauerstoff unter Ausscheidung von braunschwarzem Tellur zerfällt, und kommen zu dem Schluss, dass „auch bei ihnen (den kathodischen Zerstäubungen) durchweg Bildung und späterer Zerfall einer Alkalimetall-legierung als Zwischenphase des Vorgangs anzunehmen sind“. Sie stützten sich dabei auf die Thatsache, dass an der Quecksilberkathode Amalgambildung vor dem Eintritt der Zerstäubung prägnant auftritt. Als wesentliche Unterscheidung zwischen diesen zerstäubenden Alkalimetall-Legierungen und dem Tellurkalium

wird hervorgehoben, dass die ersteren nicht in Wasser löslich und durch Wasser zersetzlich sind.

Bredig und Haber diskutieren die Frage, ob die Legierungen an sich die Eigenschaft haben, mit Wasser zu zerstäuben, oder ob die elektrolytische Wasserstoffentwicklung dazu notwendig ist, etwa indem die Metall-Legierungen durch die Wasserstoffblasen von der Kathode als Staub abgerissen werden, der danach im Elektrolyten zerfällt. Diese Frage konnte nur so lange zweifelhaft sein, bis entsprechende Legierungen in Substanz dargestellt und ihr Verhalten gegen Wasser geprüft war. Versuche von Bredig und Haber, die im unmittelbaren Anschluss an die angezogene Veröffentlichung angestellt wurden, erledigten sie im erwarteten Sinne. Es zeigte sich, dass Blei und Zinn, mit dem dritten Teil ihres Gewichtes an Natrium legiert, Massen ergaben, die mit Wasser oder Natron-lauge unter völlig gleichen Erscheinungen zerstäuben, wie man sie an der Kathode beobachtet. Quecksilber verhielt sich analog. Diese einfachen Handversuche sind nicht in einer besonderen Notiz beschrieben worden, sondern Bredig hat ihr Ergebnis mit wenigen Worten, die in dieser Zeitschrift Bd. 6, S. 40 (1899) abgedruckt sind, mitgeteilt, als Herr Coehn die Casparischen Versuche vortrug, an die er neuerdings, dem Vorgehen von Bredig und Haber folgend, Versuche über die kathodische Bildung von Legierungen¹⁾ geknüpft hat. Die Uebereinstimmung zwischen dem Phänomen der kathodischen Zerstäubung von Blei- und Zinnkathoden in Alkalilauge und dem Verhalten der entsprechenden chemisch bereiteten Natriumlegierungen zu Wasser und Alkali ist von solcher Art, dass niemand, der diese leicht zugänglichen Erscheinungen gesehen hat, daran zweifeln wird, dass die Bildung

¹⁾ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (1898), 31, III, S. 2741.

¹⁾ Coehn und Dannenberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. 38, 609 (1901).

und der Zerfall der kathodischen Alkalimetall-Legierungen die Zwischenphase des kathodischen Zerstäubungsvorganges sind.

Bredig und Haber merken als auffällig an, dass diejenigen Stellen der Kathode, von denen die Wegstäubung stattgefunden hat, ein geschmolzenes Aussehen zeigen. Auch das ist ganz im Einklang mit der Legierungsbildung. Denn wenn man Blei durch Eintauchen in geschmolzenes Natrium oberflächlich mit Natrium legiert und danach in Wasser bringt, so beobachtet man an der Oberfläche des zurückbleibenden massiven Metalls genau dasselbe.

Einer eingehenden Prüfung wurde von uns die Frage unterzogen, wie sich die Zerstäubungserscheinungen zu den von Haber¹⁾ früher aufgefundenen Auflockerungserscheinungen verhalten. Bredig und Haber konnten seiner Zeit nur vermutungsweise und mit gewissen Bedenken nach Lage des Materiales annehmen, dass die Auflockerung eine Vorstufe der Zerstäubung sei. Wir können dies nun bestimmt behaupten. Auch über die Frage, warum Zink und Cadmium sich abweichend vom Blei und Zinn verhalten, können wir, wenigstens soweit das Zink in Frage kommt, Aufklärung geben.

Die Methode, welche wir verfolgten, bestand darin, dass wir einerseits die Polarisationserscheinungen an Blei und Zinnkathoden in Alkali untersuchten, anderseits Natriumlegierungen dieser Metalle erschmolzen und deren Potential gegen Elektrolyte massen. Da die Natriate, wenn sie einigermaassen natriumreich sind, bei gewöhnlicher Temperatur auf die wässrigen Elektrolyte unter lebhafter Wasserzersetzung wirken, massen wir sie, dem Vorgehen von Dorn und Völlmer²⁾ folgend, bei sehr niedriger Temperatur, nämlich unter Kühlung durch einen Aetherkohlen säure-Brei. Von den vier Elektrolyten, die wir für die Benutzung bei dieser Kälte in Betracht zogen, — konzentrierte Kalilauge, konzentrierte Natronlauge, alkoholische Natronlauge und methylalkoholische Chlorlithiumlösung — zeigten sich die beiden ersten ungeeignet und der vierte, den schon Dorn und Völlmer erwähnen, hatte so grosse Vorzüge, dass wir

ihn zumeist verwendeten. Wir haben schliesslich diese Methode der Messung auf die Natrium-amalgame ausgedehnt und sind zu eigenartigen Ergebnissen gelangt, die für das Verständnis der von uns befolgten Messweise von Belang sind und auch die von Ostwald in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (II, 2, S. 908 [1893]) über die Potentiale gefrorener Amalgame ausgesprochenen Gedanken teils bestätigen, teils ergänzen.

§ 2. Bleinatrium.

Wir fragten uns zunächst: Bei welchem Wert des Potentialsprunges Natronlauge|Bleikathode tritt die Zerstäubung auf? Wir polarisierten zunächst nach dem Vorbild von Sokolow¹⁾, Nernst²⁾, Glaser³⁾, Bose⁴⁾ Bleikathoden, welche die Gestalt sehr feiner Spitzen hatten, in dreifach normaler Natronlauge. Die Anode bestand aus Platin. Das Potential der unter Strom stehenden Spitze massen wir nach der Fuchsschen Methode gegen Quecksilber, das unter Oxydul in Natronlauge ($\frac{1}{1}$ norm.) ruhte. Diese „Mercur-elektrode“ fand Smale — 0,132 Volt, bezogen auf $H/H^+ \frac{1}{1}$ norm. als Nullmarke⁵⁾. Eine kleine Inkonzanz derselben, die man nach Wilsmore's Versuchen an $Hg|Hg_2O|KOH$ vermuten kann, ist für uns belanglos, da bei unseren Messungen die Hundertstel Volt um der Natur der gemessenen Grössen willen Zufallswerte sind. Gegen Wasserstoff von Atmosphärendruck im gleichen Elektrolyten war unsere Mercur-Elektrode um 0,942 Volt positiv. Wir fanden in vier Messreihen bei sprungweiser Steigerung der polarisierenden Kräfte die Zerstäubung bei 2,4 bis 2,5 Volt Spannungsdifferenz der Vergleichselektrode gegen unsere Spitze. Wir merken an, dass wir an Natrium in methylalkoholischem Chlorlithium bei der Temperatur des Aetherkohlen säure-Breies 2,7 Volt gegen Quecksilber fanden, das unter seinem Oxyd im gleichen Elektrolyten bei derselben Temperatur war. Quecksilber unter seinem Oxyd in $\frac{1}{1}$ norm. $NaOH$ bei Zimmertemperatur fanden wir 0,05 Volt unedler als unsere Vergleichselektrode. Ersatz der Natronlauge durch

1) Wied. Ann. **58**, 209.

2) Ber. d. Deutschen chem. Ges. **30**, II, 1547 (1897).

3) Diese Zeitschr. **4**, 355 (1898).

4) Diese Zeitschr. **5**, 153 (1898).

5) Vergl. Wilsmore, Zeitschr. f. physikal. Chem. **35**, 325 (1900).

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 447 (1898), vergl. F. Bran, diese Zeitschr. **8** (1902), S. 200.

2) Wied. Ann. **60**, 468 (1897).

die regelmässig benutzte Lösung von 1,56% LiCl in Methylalkohol machte bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber unter seinem Oxyd um 0,16 Volt edler als unsere Vergleichselektrode. Abkühlung auf die Temperatur des Aetherkohlen säure-Breies verminderte diesen Potentialabstand gegen die bei Zimmertemperatur verbleibende Vergleichselektrode ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{O}|\frac{1}{1}\text{NaOH}$) auf 0,08 bis 0,09 Volt, um welche die gekühlte Mercuri-Elektrode edler blieb. Die Zerstäubung setzt also nur wenige Zehntel Volt vor dem Punkte an, wo, dem Potential nach, metallisches Natrium erscheinen würde. Nun bleibt zweifelhaft, wieviel Potentialgefälle im Elektrolyten man bei dem geschilderten Vorgehen mitmisst. Wir stellten deshalb eine weitere Versuchsreihe mit der Lugginschen Kapillare an, die Haber eingehend beschrieben hat ¹⁾, indem wir ein mit Gutta-percha sorgsam isoliertes Bleistück polarisierten, welches dem Elektrolyten nur eine einzige ebene, kreisförmige, 1 qcm grosse Fläche blank darbot, an welcher die Messkapillare anlag. Das Ergebnis war indessen zahlenmässig im wesentlichen das gleiche. Die Stromdichten, welche die Elektrode zur Zerstäubung verlangte, wechselten von 0,33 Amp/qcm bis über 1 Amp/qcm. Es hängt dies offenbar mit dem Zustand der Elektrode zusammen, die, wie gleich zu erläutern, schon bei kleineren Strömen sich auflockert und so ihre Oberfläche mechanisch ändert. Beim Verkleinern der polarisierenden Stromstärke hört die Zerstäubung wieder auf, sobald das Potential aus dem angegebenen Intervall heraustritt.

Betrachten wir nun die Verhältnisse bei schwächeren polarisierenden Strömen. Nach den Herren Coehn und Dannenberg hat der Wasserstoff am Blei + 0,36 Volt „Ueberspannung“. Es besagt dies für unsere Verhältnisse, dass dem Wert von rund 1,3 Volt gegen die Mercuri-Elektrode eine charakteristische Bedeutung zukommt. Das können wir auf Grund unserer Versuche mit der Lugginschen Kapillare insofern bestätigen, als sich in der Nähe dieses Wertes in der That eine erste Schwenkung der Polarisationslinie bemerkbar macht, wenn man die Messungen in dem Koordinatensystem Strom-Spannung graphisch aufträgt. Eine deutliche Wasserstoffentwicklung tritt erst später auf, was

ebenfalls mit Casparis und Coehns Beobachtungen stimmt. Man erhält natürlich etwas wechselnde Zahlen für den Beginn dieser deutlichen und fortlaufenden Wasserstoffentwicklung, aber man kann allgemein sagen, dass bei der Spannung von 1,6 bis 1,7 Volt gegen die Mercuri-Elektrode eine regelmässige Wasserstoffentwicklung unter recht merklicher Zunahme des Stromflusses eintritt. Es ist dies jene Spannung, bei welcher die kathodische Stromdichte die Grössenordnung Milliamp/qcm erreicht.

Betrachten wir nun die Oberfläche der Elektrode genau, nachdem wir sie eine längere Zeit einer Polarisation ausgesetzt haben, die sie 1,7 Volt negativ gegen die Mercuri-Elektrode macht, so bemerken wir, dass sie matt geworden, d. h. schwach aufgelockert ist.

Dieses Phänomen könnte ja nun darauf beruhen, dass auf der Kathode Metall ausgefällt wird, das sich zuvor im Elektrolyten gelöst hat, oder als Verunreinigung darin war. Wir haben aber bei allerhand Kontrollversuchen keine Stütze für diesen Einwand finden können. Wenn aber die Erscheinung danach thatsächlich eine Auflockerung darstellt, so ist anzunehmen, dass bei dieser Spannung sich ein Natriumblei bildet, welches sekundär mit Wasser zerfällt. Wenn diese Annahme zutrifft, so müssen die Natriate mit diesem Potential die Eigenschaft haben, heftig mit Wasser zu reagieren, denn sonst wäre nicht verständlich, dass gerade in diesem Spannungsgebiet Stromstärke und Wasserstoffentwicklung charakteristisch erheblich werden. Es muss aber auch weiter vermutet werden, dass die Natriate des Bleies mit weniger Natriumgehalt und edlerem Potential, wenn solche existieren, sich abweichend verhalten, denn sonst müssten die Erscheinungen schon bei geringerer Spannung auftreten. Dies trifft nun ganz genau zu. Wir haben, nach mancherlei Versuchen, Natrium-Bleimassen in bedeckten Eisentiegeln unter heftiger Wasserstoffführung erschmolzen und in Rüböl abgeschreckt. Bruchstücke der erstarrten Schmelze wurden bei der Temperatur des Aetherkohlen säure-Breies gegen Quecksilber unter Quecksilberoxyd in dem gekühlten, methylalkoholischen Chlorlithium bestimmt. Die gemessenen Stücke wurden danach sofort analysiert. Es ergab sich, dass die Legierungen

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 32, 208 (1900).

mit 4,5% Natrium harte, schwer zu zerkleinernde Massen von blättrig krystallinem Gefüge bilden, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser relativ langsam Wasserstoff entwickeln und annähernd das Potential des Bleies bei der Messung in der Kälte ergeben (0,6 Volt gegen die Vergleichselektrode). Legierungen mit 8% Natrium und darüber zeigen — die relativ natriumarmen nur dann, wenn ihre frische Bruchfläche mit Wasser in Berührung kommt — in allen Fällen eine plötzliche Verstäubung, die einer langsamen Wasserstoffentwicklung Platz macht. Je mehr Natrium sie enthalten, um so heftiger wird die Zerstäubung, bis man schliesslich zu feinen, blauen bis olivenfarbenen Nadeln kommt, die mit Wasser direkt zu Bleistaub zerfliegen.

Die Legierungen mit 8% Na zeigen Potentiale von rund 1,7 Volt gegen die Mercuri-Elektrode. Mit wachsendem Natriumgehalt (bis etwa 30%) nimmt dies rasch bis 2,0 gegen die Mercuri-Elektrode zu. In dem Intervall von 4,5 bis 8,0% Na findet man schwankende Verhältnisse. Es gehen aber immer folgende Eigentümlichkeiten der Natriate Hand in Hand: Die Stücke der zerschlagenen Schmelze, welche spröder als die anderen sind, also leicht beim Daraufschiagen springen, zeigen auf frischen Bruchflächen beim Einwerfen in Wasser eine momentane Zerstäubung und ein unedles Potential bei der Messung. Die festeren Partikel, die sich schwer zerkleinern, zeigen keine Spur Zerstäubung mehr und sind edel im Potential. Man wird leicht verstehen, dass es ausserordentlich schwierig ist, eine scharfe Grenze festzustellen, denn die Bruchflächen desselben Legierungsfragmentes zeigen oft Unterschiede, während die Analyse nur den Durchschnittsgehalt im ganzen Fragmente giebt. Durch möglichst sorgsame Rührung der flüssigen Masse und rasches Abschrecken haben wir die Kontinuität des Natriumgehaltes möglichst angestrebt. Wir geben die Analysen und die Potentiale zweier Legierungen, die in dem unsicheren Intervall liegen und im Natriumgehalt wohl nahe an dem Punkte stehen, wo der Sprung im Potential auftritt und die deshalb teils edle, teils unedle Werte aufweisen. Die Potentiale sind gegen $Hg | HgO$ gemessen, das in methylalkoholischem Chlorlithium bei der Temperatur des Aetherkohlen säure-Breies ruhte.

	I.			II.	
% Na	6,1	6,2	6,3	6,2	6,2
Volt	1,0 bis	1,0 bis	1,6	0,7	1,4 bis
	1,4	1,4			1,8

Die Verhältnisse liegen hier nicht so günstig wie in einigen von Herschkowitsch¹⁾ in seiner wertvollen Arbeit untersuchten Fällen, dass bestimmte chemische Individuen sich klar erkennen liessen. Aber der grosse Sprung im Potential diesseits und jenseits einer Legierung von ungefähr 6,2% Natrium ist deutlich.

Wir schliessen aus der Uebereinstimmung der Potentialwerte, aus dem Verhalten der chemisch bereiteten, edlen und unedlen Bleinatriate gegen Wasser und dem Zusammen treffen lebhafteren Stromflusses und lebhafter Wasserstoffentwicklung mit der Auflockerung (Mattwerden) der Bleikathode, dass der Austritt des positiven Stromes in Natronlauge im wesentlichen geknüpft ist an die Bildung und den späteren Zerfall von Natriaten des Kathodenmaterials. Die wesentliche Wasserstoffentwicklung an diesen Kathoden ist also sekundär. Inwieweit für den winzigen Stromdurchgang bei kleinen Kräften etwa bis 1,4 Volt gegen die Mercuri-Elektrode direkte Abladung von H^+ -Ionen mit Bildung der Natriate konkurriert, wollen wir nicht erörtern.

Wir wollen hier noch eine Bemerkung über den Elektrolyten machen. Die methylalkoholische Chlorlithium-Lösung hat die angenehme Eigenschaft, klar und dünnflüssig in der Kälte des Aetherkohlen säure-Breies zu sein und von Kohlen säure nicht verändert zu werden. Dass sie in Bezug auf Na^+ -Ionen unbestimmt ist, macht für die groben Daten, welche wir suchten, nichts aus, wie wir später bei den Amalgamen durch Vergleichsmessung mit alkoholischer Natronlauge bestätigten.

§ 3. Zinnnatrium.

Hier sind gegenüber dem Bleinatrium fast nur Abweichungen in den numerischen Werten zu verzeichnen. Die Arbeitsweise war die gleiche. Den Punkt der beginnenden Zerstäubung mit Zinnspitzen in brauchbarer Art zu finden, gaben wir auf, weil diese Versuche zwei Fehlerquellen in sich schlossen. Erstlich sieht man den grauen Zinnstaub an der feinen

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 27, 123.

Spitze nicht so gut, dass nicht eine beginnende Zerstäubung dem Auge an der lebhaft gasenden Kathode leicht entginge. Dann sieht man mit dem auf die polarisierte Spitze gerichteten Mikroskop sehr deutlich, dass die Blasen des Wasserstoffes sich in einer Art an die Zinnspitzen hängen, die den Stromzutritt zu denselben bei erheblicher Stromdichte auf enge Flüssigkeitswege einschränkt, und es kommt dadurch ein unkontrollierbares Potentialgefälle als Fehler in die Messung. An Zinnflächen mittels der Lugginschen Kapillare gelang die Bestimmung hingegen gut. Da das Zinn in unserer Lauge eine höhere Stromdichte verlangt, als das Blei, um zu verstäuben (obwohl es dabei ein minder unedles Potential als das Blei besitzt!), so wird die Kathode leicht heiss. Wir ordneten sie deshalb in besonderer Art an. Wir überzogen nämlich ein kleines Platinfenster in einem grossen Reagenzglas schmelzflüssig mit Zinn, füllten Quecksilber in das Reagenzglas und benutzten dies, um der Zinnfläche durch das trennende Platin hindurch den Strom zuzuführen. Die Zerstäubung trat hier bei 2,3 bis 2,4 Volt gegen die Mercur-Elektrode auf. Auch die Wasserstoffentwicklung tritt hier früher auf, und das kritische Intervall, in welchem dieselbe rasch zunimmt und der Strom stark wächst, liegt bei 1,3 bis 1,4 Volt gegen die Mercur-Elektrode. Die Thatsache, dass die Auflockerung die Vorstufe der Zerstäubung ist, konnten wir auch hier leicht feststellen, indem wir eine Zinnfläche von 12 qmm Fläche 75 Minuten so polarisierten, dass ihre Potentialdifferenz gegen die Mercur-Elektrode (mit der Lugginschen Kapillare gemessen) 1,64 bis 1,65 Volt betrug. Sie war danach deutlich grau. Die Untersuchung der Legierungen, die wir chemisch in gleicher Art, wie beim Blei, bereiteten, ergaben einen ganz analogen Sprung, der sich mit dem ganz analogen Verhalten gegen Wasser paarte. Wir geben folgende numerische Werte. Die Potentialabmessung geschah wie bei den Bleinatriaten.

Na-Gehalt . . . %	5,62	5,97	6,2	6,5	6,6	6,7
Potential in Volt .	0,25	0,30	1,00	1,00	0,64	1,04
Na-Gehalt . . . %	8,6	8,5	8,7	8,5	etwa 10	
Potential in Volt .	1,4	1,28	1,32	1,44	1,54	1,50

Die angeführten Legierungen von 8,6 % an zeigen die beginnende Zerstäubung und heftige Anfangswirkung auf Wasser ebenso durchgehend,

wie jene unter 6 % Na sie nicht zeigen. Der Punkt 6,1 % Na entspricht bei einem einheitlichen chemischen Individuum der Formel Sn_3Na , aber die Methode erlaubt uns nicht die Grenze sicher festzulegen. Die Analysenzahlen sind hier wie früher aus Doppelbestimmungen genommene Mittel.

Wir haben wieder denselben Parallelismus, den wir beim Bleinatrium hatten, und der unseres Erachtens die entscheidende Instanz für die Beurteilung der Phänomene abgiebt. Es paart sich einerseits mit dem Sprung in den Potentialen der Legierungen eine charakteristische Veränderung ihrer Wirkung auf Wasser; es paart sich anderseits eine deutliche und dauernde Wasserstoffentwicklung an der Kathode mit den Werten des Kathodenpotentials, welche jenen der unedlen Legierungen in den Grenzen der Messfehler gleich sind. Wir haben schliesslich wieder die Auflockerung der Kathodenoberfläche als Bestätigung, dass hier thatsächlich die Wasserstoffentwicklung das sekundäre kathodische Phänomen ist. Wir schliessen wieder, dass der Austritt des positiven Stromes aus der Natronlauge an der Zinnkathode im wesentlichen geknüpft ist an die Bildung und den sekundären Zerfall der Natriate des Zinns. Inwieweit für den winzigen Stromdurchgang bei kleinen Kräften Abladung von H^+ -Ionen mit Bildung von Natriaten konkurriert, wollen wir wiederum nicht erörtern.

Schliesslich möchten wir noch folgende Anmerkung über die kathodische Zerstäubung machen. Wenn chemisch dargestelltes Zinnnatrium und Bleinatrium schon dort auf frischen Bruchflächen die beginnende Zerstäubung zeigen, wo die Kathode noch nicht zerstäubt, sondern sich erst auflockert, so entspricht das der Natur der Sache. Die Natriumlegierung entsteht ja elektrochemisch an der äussersten Oberfläche des Metalls und zerfällt wieder. Das Wegstäuben an der Kathode kann aber erst erwartet werden, wenn die Umwandlung der Kathode in das zerstäubende Natriat bis in eine gewisse Tiefe des Kathodenmaterials hin eingreift. Damit dies aber zu stande kommt, muss die Polarisation naturgemäss sehr weit steigen. Bei den chemisch bewirkten Legierungen hingegen ist das zerstäubungsfähige Natriat durch die ganze Materialdicke hindurch bereits vor-

handen. So wird die erste Entstehung des zerstäubungsfähigen Natriats an der Kathode nur Quelle der Auflockerung, während an der chemisch bereiteten Legierung eine, wenn auch höchst schwache, so doch schon erkennbare Zerstäubung der gleichen Masse auftritt. Als bemerkenswerte Bestätigung dieser Auffassung heben wir noch hervor, dass die kathodische Zerstäubung, wie man am Blei besonders schön sieht, nicht langsam mit steigender Polarisierung von spurenweisem zu lebhaftem Geschehen fortschreitet. Sie setzt vielmehr stets überraschend und heftig ein, etwa wie das Kochen nach einem Siedeverzug oder die Krystallisation nach einer Ueberkaltung.

§ 4. Zink.

Ganz anders als das Blei und Zinn verhält sich nun das Zink. Es verstäubt nicht als Kathode, und wir konnten es auch nicht oberflächlich auflockern. Charakteristischerweise gelang es uns auch nicht bei Versuchen, die denen analog waren, die wir mit Blei und Zinn machten, es mit Natrium zu legieren. Es soll an dieser Stelle bei diesen negativen Versuchen nicht gewelt werden. Es lässt sich anscheinend zwar bei hoher Temperatur eine Spur Natrium in das Zink und umgekehrt hineinbringen, aber doch nur so wenig und so schwierig, dass man bei gewöhnlicher Temperatur, wo die Löslichkeitsgrenzen enger zu erwarten sind, nicht erstaunen kann, kein Zeichen einer elektrochemischen Legierungsbildung zu entdecken. Heycock und Neville¹⁾ haben sich ebenfalls vergeblich bemüht, Zink mit Natrium zu legieren. Cadmium hat Kurnakow²⁾ in mannigfaltigen Verhältnissen mit Natrium legiert, aber auch hier kommt die Legierung zum wenigsten vergleichsweise schwer zu stande. Doch wollen wir über die Verhältnisse beim Cadmium noch nichts Definitives sagen.

§ 5. Platin.

Wir haben uns schliesslich gefragt, wie sich Platin gegen Natrium verhält. Davy³⁾ und Viktor Meyer⁴⁾ haben schon beiläufig bemerkt, dass es bei sehr hoher Temperatur von Natrium an-

gegriffen wird. Wir hängten ein Platinblech in geschmolzenes Natrium und erhitzten bedeckt einige Minuten auf Rotglut. Dann brachten wir das Blech in Alkohol. Wir erwarteten, dass es sich aufgelockert zeigen würde, und dies war in höchstem Maasse der Fall. Als der Alkohol das Natrium fortlöste, fielen mehrere Decigramm lockeres Platinpulver im Alkohol nieder, während das Blech grauschwarz zurückblieb. Wir haben also wieder in gesteigerter Form das Phänomen vor uns, welches wir an der Platinkathode bei sehr hoher Stromdichte wahrnehmen.

§ 6. Natriumamalgam.

Hier liegen die Dinge etwas abweichend. Amalgame mit 15 bis 20% Na und darüber zeigen im Wasser oder Alkali die Eigenschaft, sich plötzlich zu einem Schwamm aufzublasen, der weiter Wasserstoff entwickelt. Bei der elektrochemischen Zerstäubung geht die Verteilung des Metalles bis zum Staub. Es ist aber zu bedenken, dass das Quecksilber als flüssiges Metall die denkbar günstigsten Bedingungen für ein Verkleben der Teilchen bietet, insbesondere auch, da die Legierung beim Einwerfen in Wasser oder Alkali sehr heiss wird. Polarisationsversuche haben wir hier nicht gemacht. Auflockerung ist bei dem flüssigen Metall natürlich ausgeschlossen.

Wir geben also hier nur die Resultate der Messung von Amalgampotentialen. Die folgende Serie ist gemessen gegen die Mercurio-Elektrode, die bei Zimmertemperatur sich befand, während der Elektrolyt methylalkoholische Chlorlithiumlösung im Aetherkohlen säure-Brei war. Die Amalgame wurden schmelzflüssig in Glasröhrchen eingesogen, in welchen sie erstarrten. Die Stromzuführung lief in dem Glasrohr in Gestalt eines Eisendrahtes zum Amalgam. Wir schnitten die Röhren so ab, dass das Amalgam an der Schnittstelle freilag, und tauchten dieses Ende in den mit Aetherkohlen säure gekühlten Elektrolyten. Nach der Potentialmessung schnitten wir ein Stück des Glasrohres ab, dessen Lumen von der Legierung erfüllt war, und bestimmten in dieser Legierung Natrium und Quecksilber. Bei den 24 Analysen missglückten zwei Quecksilberbestimmungen, alle übrigen ergaben für die Summe von Natrium und Quecksilber zwischen 99,8 und 100%.

1) Journ. Chem. Soc. **55**, 674 (1889).

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 439.

3) Ostwald, Elektrochemie. Leipzig 1896. S. 206.

4) Ber. d. Deutschen chem. Gesellschaft. **13**, 391.

		<i>Hg₆Na</i>										<i>Hg₅Na</i>		
<i>Na</i> -Gehalt . . %		1,78	1,82	2,03	2,03	2,07	2,10	2,10	2,12	2,20	2,22			
Potentialdifferenz	} gegen die Mercuro-Elektrode													
		0,45	0,47	0,60	bis	bis	bis	bis	1,1	0,7	bis	1,22		
					0,80	1,4	0,95				0,8			
		<i>Na</i> 1,88%						<i>Na</i> 2,25%						
<i>Na</i> -Gehalt %		2,26	2,26	2,45	2,50	2,55	2,63	2,70	2,74					
Potential-	} differenz gegen die Mercuro- Elektrode													
		0,62						1,4						
		bis	1,44	1,46	1,44	1,66	bis	1,35	1,60					
		1,24					1,6							
		<i>Hg₄Na</i>												
<i>Na</i> -Gehalt . . %		2,76	2,77	2,94	3,08	3,27	3,34							
Potentialdifferenz	} gegen die Mercuro- Elektrode													
		1,65	1,89	1,70	1,92	1,82	1,80							
		<i>Na</i> 2,796%												

Wir haben noch viele andere solche Messungen ausgeführt, indem wir den Gehalt an Natrium nach aufwärts bis zu 25% und ebenso nach abwärts weiter variierten. Es wird genügen, dass die Legierungen über 3% hinaus bis 25% in unregelmässigem Anstieg sämtlich in dem Intervall von 1,8 bis 2,05 Volt lagen. Dass die Werte der Amalgame mit 2,3 bis 3% *Na* nach der Tabelle um einige Zehntel Volt edler sind, ist, wie erneute Versuche in diesem Intervall des Natriumgehaltes lehrten, zufällig. Der Elektrolyt macht für die Lage der Potentiale nichts Erhebliches aus. Wir verglichen eine Anzahl Amalgammessungen in alkoholischer Natronlauge und in Chlorlithium, das in Methylalkohol gelöst war, bei der Temperatur des Aetherkohlen säure-Breies. Die alkoholische Natronlauge war durch Eintragen von 23 g *Na* in 1 Liter 95 prozentigen Alkohol hergestellt. Wir fanden in

<i>Na</i> -Gehalt . . %	2,29	2,5	3,7	5,0	15,0	25,0
Methylalkoholische	Chlorlithiumlösung	1,75	1,8	1,83	1,905	2,025
					1,98	
Alkoholische	Natronlauge	1,87 bis				
		1,67	1,86	1,87	1,92	1,965
					2,19	

Sobald die Amalgame > 2,3% Natrium enthalten, sind sie also in beiden Elektrolyten typisch unedel. Zu bemerken ist, dass man das ruhende Amalgam in der ruhenden Lösung messen muss. Kräftige Erschütterung wirft das Potential, namentlich in Chlorlithiumlösung, vorübergehend um Beträge, die einen Volt überschreiten können, nach der edlen Seite.

Bei 2,3% *Na* beginnt ein Gebietschwankender Werte, welches bis 1,8% reicht, wenn man nur die Messungen in Chlorlithiumlösung ins Auge fasst. Abwärts von 1,8% *Na* findet man nicht

leicht eine Legierung, welche in Chlorlithiumlösung nicht nahezu so edel als Quecksilber wäre. In der alkoholischen Natronlauge, die wir zum Vergleiche verwandten, fanden wir dieselben Legierungen, die in der Chlorlithiumlösung schon ganz dicht am Quecksilberpotential stehen, oftmals viel unedler. So führen wir an, dass ein Amalgam mit 1,366% *Na*, das in der Chlorlithiumlösung bei wiederholten Messungen immer 0,4 bis 0,6 Volt gegen die bei Zimmertemperatur befindliche Mercuro-Elektrode aufwies, in alkoholischer Natronlauge im Wertebereich 0,634 bis 1,12 Volt schwankend gefunden wurde. Es liegt das aber nicht an dem Unterschied des Natrium- und des Lithiumsalzes, also daran, dass der eine Elektrolyt *Na*-Ionen von Haus aus enthält, der andere nicht. Denn als wir statt des reinen Methylalkohols einen erheblich wasserhaltigen zur Aufnahme des Chlorlithiums verwendeten, zeigte sich, dass selbst ein 0,5% *Na* enthaltendes Amalgam noch 1,12 Volt unedel gegen die Mercuro-Elektrode war.

Das Wesentliche ist, dass einerseits die Amalgame mit > 2,3% Natrium typisch unedel sind, während Amalgame, die nur einige Zehntel Prozent Natrium enthalten, typisch edel sind. Diese armen Amalgame aber weisen bei gewöhnlicher Temperatur in Natronlauge rund 2,0 Volt gegen die Mercuro-Elektrode auf. Sie sind also bei gewöhnlicher Temperatur um volle 1,5 Volt unedler, als in der Kälte des Aetherkohlen säure-Breis. Aufklärung bringt folgender Versuch. Im H-förmigen Gefäss, wie man es für Normalelemente verwendet, wurde in beide Schenkel dasselbe sehr verdünnte, völlig flüssige Amalgam gegeben und danach das Gefäss mit alkoholischer Natronlauge beschickt. Von dieser ging ein Heber zur Mercuro-Elektrode. Dasselbe wurde mit methylalkoholischer Chlorlithiumlösung als Elektrolyt ausgeführt. Nun wurde der eine Schenkel gekühlt. Das Ergebnis in beiden Elektrolyten war, dass das gekühlte Amalgam so lange langsam unedler wurde, bis es steinhart gefroren war, dann wurde es rapide edler. Als die Aetherkohlen säure-Kühlung entfernt wurde, kehrte der Vorgang sich um. Als Beispiel sei der Chlorlithiumversuch gegeben. a) ist der unveränderte, b) derjenige Amalgamschenkel, der zuerst gekühlt und gefroren, dann wieder aufgetaut wird. Die Voltwerte sind

gegen die Mercurio-Elektrode gemessen, der Kontrollwert, 1,59 Volt, wurde erhalten, indem man die Schenkel gegeneinander mass:

- a) 1,94 Volt
 b) 1,94 Volt $\xrightarrow{\text{gekühlt}}$ 1,99 $\longrightarrow$ 2,00 fest werdend fällt rasch
 a) 1,93 $\xrightarrow{1,91}$ 1,91
 b) $\longrightarrow$ 0,414 langsam $\longrightarrow$ 0,32 auftauend weiter bis beim Erweichen
 b) $\longrightarrow$ 1,94 $\longrightarrow$ 1,99 $\longrightarrow$ 2,02 $\longrightarrow$ 2,01.

Der in der Kälte erreichte tiefe Wert ist kein anderer als der des Quecksilbers selbst. Man sieht also, dass durch die völlige Erstarrung das Potential des Amalgams auf den Wert für Quecksilber herabspringt.

Für die einfachste Deutung halten wir die folgende:

Das Quecksilber bildet mit dem Natrium mehrere wohldefinierte Amalgame, zum Teil unter erheblicher, von Berthelot¹⁾ gemessener Wärmetönung. Diese Amalgame werden sich gegen Na^+ -Ionen wie Natrium von verkleinertem Lösungsdruck (P' , P'' u. s. w. für die verschiedenen Amalgame) verhalten. Die wichtigsten unter diesen Amalgamen sind ausser Hg_2Na , auf welches Kurnakow²⁾ und Maey³⁾, letzterer aus eigenen und Berthelotschen Daten, schliessen, und das im Gange unserer Potentialwerte nicht bemerkbar wird, vornehmlich Hg_6Na und Hg_5Na . Ueber beide existiert eine ganze Litteratur. Wir führen rücksichtlich Hg_6Na die Arbeiten von Kraut und Popp⁴⁾, von Berthelot¹⁾, von Guntz und Féréé⁵⁾, von Kerp, Böttger und Winter⁶⁾ an. Hg_5Na ist nachgewiesen durch Schumann⁷⁾, durch Grimaldi⁸⁾, durch Kerp⁹⁾, durch Guntz und Féréé⁵⁾, durch Maey³⁾, durch Kerp, Böttger und Winter⁶⁾. Kerp und Böttger zeigen, dass die Amalgame, wie die Salzhydrate, be-

grenzte Stabilitätsgebiete haben. Hg_6Na ist nach ihnen unter, Hg_5Na über $40\frac{1}{2}^0$ stabil. Jedenfalls gehen bei gewöhnlicher Temperatur die Umwandlungen sehr träge, wie Schumann besonders betont. Ein heiss bereitetes Amalgam mit $< 2,25\%$ Na wird im allgemeinen bei Zimmertemperatur aus Hg_6Na , Hg_5Na und Quecksilber bestehen, welches diese Amalgame gelöst enthält. Ein Amalgam mit $< 1,88\%$ Na wird in jedem Falle Quecksilber neben Hg_6Na und eventuell Hg_5Na enthalten. Der Potential-sprung Amalgam $|Na^+$ -Ionen muss bei gewöhnlicher Temperatur für Hg_5Na und Hg_6Na fast gleich sein, da die Gleichgewichtstemperatur für beide der Zimmertemperatur nach Kerp und Böttger nahe liegt. Ein halbflüssiges Amalgam wird bei Zimmertemperatur an allen Punkten seiner mit dem Elektrolyten Natronlauge in Kontakt stehenden Oberfläche fast genau dasselbe Bestreben haben, Na^+ -Ionen in die Lösung zu schicken, da die flüssigen Anteile mit den festen Amalgamen gesättigt und so mit diesen äquipotentiell sind. Verdünnung mit Quecksilber macht das Amalgam naturgemäss nur sehr langsam edler. So weisen die ganz verdünnten Natrium-amalgame, was im Einklang steht mit Le Blancs¹⁾ Angaben und analog ist den Beobachtungen von Lindeck²⁾, nur wenig edlere Werte als die halbflüssigen auf. Kühlt man nun langsam ab, so mögen sich wohl noch quecksilberreichere Amalgame, wie Guntz und Féréé eines beobachteten, bilden³⁾. Kühlt man aber plötzlich auf die Temperatur des Aetherkohensäure-Breis ab, so ist im Einklang mit Cohens⁴⁾ schönen Zinnversuchen anzunehmen, dass die Umwandlungen durch die Kälte gelähmt werden, und es wird bei Amalgamen mit $< 2,25\%$ Na vermutlich, bei solchen mit weniger als $1,88\%$ Na wohl sicher ein grösserer oder kleinerer Bruchteil von reinem Quecksilber in der fest gewordenen Masse vorhanden sein. Durch das plötzliche Gefrieren also ist eine Veränderung gegeben, denn nunmehr haben wir nicht mehr eine homogene Lösung oder eine Lösung mit Bodenkörper von gleichem

1) Ann. Chim. Phys. [V] **18**, 442.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 439.

3) Zeitschr. f. physikal. Chem. **29**, 119 (1899).

4) Liebigs Ann. der Chem. und Pharmacie **159**, 188 (1871).

5) Compt. rend. **131**, 182 (1900).

6) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 1 (1900).

7) Wied. Ann. **43**, 111 (1891).

8) Beiblätter zu Wied. Ann. (1888) **12**, 60.

9) Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 284 (1898).

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. **5**, 467.

2) Wied. Ann. **35**, 311 (1888).

3) Vergl. auch Mazzotto, Atti d. R. Instituto Veneto di scienze [7] **IV**, 1311 u 1527. (Das Original war uns nicht zugänglich).

4) Zeitschr. f. physikal. Chem. **35**, 588 (1900).

Lösungsdruck P , sondern neben fester Legierung festes Quecksilber. Jetzt bildet jedes Partikelchen reinen Quecksilbers, das neben einem Partikelchen des Amalgams liegt, mit diesem und dem Elektrolyten eine kurz geschlossene Kette, deren Bethätigung bei der niederen Temperatur noch immer so weit möglich ist, dass das Natrium von der äussersten Amalgamschicht verschwindet, die dadurch in eine kohärente Quecksilberschicht übergehen kann. Die Legierung geht also, indem sie total erstarrt, in ein Metallgemenge aus unedlen und edlen Stoffen über, während sie bei gewöhnlicher Temperatur eine homogene unedle Lösung ist oder aus einem unedlen, flüssigen und einem gleich unedlen, festen Anteil besteht. Bei gewöhnlicher Temperatur können wir diese Dishomogenität nicht genau nachbilden, denn wenn wir zum Amalgam einen Tropfen flüssiges Quecksilber setzen, laufen beide zusammen und die Masse wird sofort homogen. Aber wir können sie annähernd nachbilden, indem wir einen Eisen- oder Platindraht mit dem verdünnten Amalgam unter Natronlauge in Kontakt setzen.

Wenn man das Potential eines thalergrossen Tropfens ganz beweglichen, verdünnten Natriumamalgams, — welches für sich allein unter verdünnter Natronlauge kaum merklich Wasserstoff entwickelt, aber es sofort thut, wenn man es mit einem Eisendraht berührt —, gegen die Mercurio-Elektrode misst, findet man, dass es um $\frac{1}{2}$ Volt, ja noch mehr im Augenblicke der Berührung mit Eisen edler wird. Dabei tritt, wie zu erwarten, Wasserstoff am Eisen auf. Die Erscheinung ist unzweifelhaft dadurch zu erklären, dass Natrium an der Oberfläche des Amalgams in dem Moment in die Lösung als Ion übertritt, wo der Eisenkontakt das kurzgeschlossene Element herstellt, das wir mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht machen können.

Die Verarmung der Amalgamoberfläche an Natrium wird aber hier begrenzt durch den rasch erfolgenden Zutritt dieses Metalls aus dem Innern des Amalgams, und das Potential steigt deswegen nicht so tief hinab, wie in der Kälte. Höchst sinnfällig wird die Erscheinung durch die Kapillarkräfte. Im Momente der Berührung mit Eisen zuckt der Amalgamtropfen zusammen, indem die Natriumverarmung an seiner Ober-

fläche seine Kapillarspannung wachsen lässt. Im Moment, wo der Eisenkontakt aufgehoben wird, breitet er sich durch den Natriumzutritt zur Oberfläche wieder aus. Durch passende Stellung des Eisenkontaktes am Rande des Tropfens erhalten wir dasselbe Phänomen des zuckenden elektrischen Herzens, das Ostwald¹⁾ beschrieben hat. Nur wird hier das Amalgam edler beim Kurzschluss, und das Eisen ist Kathode, während es bei Ostwalds Anordnung (Hg unter Chromsäure-Schwefelsäure) unedler wird und der Eisendraht Anode ist. Demgemäss ist bei dem Versuch, der hier beschrieben wird, das Eisen durch Platin vertretbar, bei dem Versuch von Ostwald nicht. Kurz, wenn es erlaubt ist, diese Wendung zu gebrauchen: Ostwalds Herz liegt auf dem ansteigenden und das unsere auf dem absteigenden Ast der Kapillarkonstante. Jenes kommt durch Verbrauch der Chromsäure, dieses durch die Amalgamation des Platin-, bezw. Eisenkontaktes, oder den Natriumverbrauch zur Ruhe.

Wir haben nun allerlei Versuche bei der Temperatur des Aetherkohlen säure-Breis gemacht, um diese Anschauungen weiter zu prüfen. Wir wollen darauf in dieser kurzen Darstellung nicht im einzelnen eingehen. Bei dieser tiefen Temperatur kann man natürlich leicht feste Quecksilberbrocken mit festen Amalgamen im Elektrolyten in Kurzschluss bringen, und da sieht man dann, wie zu erwarten, dass der Effekt davon abhängt, wie leicht man es durch die Anordnung dem kurzgeschlossenen Element macht, der Amalgamoberfläche relativ wesentliche Natriummengen zu entziehen. Wenn man auf ein grösseres Stück fest gefrorenen, etwa 18prozentigen Amalgams (in welches die isolierte Stromzuführung eingefroren ist), einen kleinen Brocken festes Quecksilber andrückt, so macht das fast gar nichts (Amalgampotential gegen die Mercurio-Elektrode 1,80 Volt, mit aufgedrücktem Quecksilber 1,785 Volt). Fast genau so verhält es sich, wenn man an andere Metalle (Pt , Fe) andrückt. Aber die Sache wird anders, wenn man die Grössenverhältnisse ändert. Wenn man ein grösseres Stück Platin oder Eisen bei Herstellung des Kurzschlusses im Elektrolyten benutzt, dann wird der Potentialwert dieses natrium-

1) Allgem. Chem. 2³, 922 (1893).

reichen Amalgams schon leicht um 0,2 Volt gegen die Mercur-Elektrode kleiner als zuvor, namentlich, wenn man zuwartet, so dass die kurz geschlossene Zelle ihre langsame Arbeit thun kann. Je kleiner die Anode, je grösser die Kathode in dem kurzgeschlossenen Element und je kleiner die Stromwege, um so besser arbeitet es. Entfernt man dann den Kurzschluss, so kriecht das Amalgampotential bei einem erheblichen Natriumgehalt des Amalgams wieder dem unedlen Anfangswert zu. Mit grossen gefrorenen Quecksilberbrocken und kleinen Legierungsmassen ärmerer Legierungen kann man Potentialvariationen bis zum Quecksilberpotential hinab auf diese Art machen. Nun ist es aber, wie Ostwald (l. c.) betont, weder notwendig, noch zutreffend, dass der Verlust des unedlen Legierungsbestandtheiles aus der äussersten Schicht stets eine kohärente Decke edleren Metalles entstehen lässt. Diese Decke kann auch eine lockere sein und den Elektrolyten nicht ausser Kontakt mit tieferen, unzersetzten Schichten setzen. Für unseren Fall wird die voraussichtliche Folge einer solchen Veränderung keine andere als die sein, welche wir beobachteten, als wir alkoholische Natronlauge und stark wasserhaltigen Methylalkohol mit Chlorlithium benutzten. Es wird nämlich, wenn die kohärente Quecksilberdecke sich nicht bildet, der Sturz der Potentiale von unedlen Werten herab in der Kälte des Aetherkohlen säure-Breies erst bei natriumärmeren Amalgamen auftreten, und er wird nur bei den ganz verdünnten Amalgamen prompt bis zum Quecksilberpotential hinabführen, weil erst hier die relativ grosse Quecksilbermasse die verhältnismässig kleine Menge des Amalgams an der Kontaktfläche verschwinden lässt. Bei Amalgamen mit etwa 1,5% Na aber sind danach unbestimmte Zwischenwerte des Potentials vorauszusehen, die wir thatsächlich fanden.

Man sieht daraus, dass es Schwierigkeiten hat, bei diesen Temperaturen das Zusammenfallen bestimmter Potentialsprünge mit bestimmten chemischen Legierungsindividuen ganz sicherzustellen, und deshalb haben wir bei der Diskussion des Materiales über Zinn- und Bleinatriate, über die wir anderweitig viel weniger wissen als über die Natriumamalgame, Schlüsse auf bestimmte Legierungsindividuen unterlassen.

Wichtig ist, dass die Natriumamalgame, wenn sie mehr Natrium enthalten, als das Amalgam Hg_5Na , in allen Fällen durchaus unedle Potentialwerte aufweisen. Wir führen dies darauf zurück, dass sich beim plötzlichen Erstarren hier kein Quecksilber mehr abscheidet. Das Potential wird dann in der Kälte regiert durch das Bestreben der Amalgame, Na^+ -Ionen zu bilden, genau wie es bei gewöhnlicher Temperatur bei den flüssigen und halbflüssigen Amalgamen der Fall ist. Die Umwandlung der Oberfläche des Amalgams in eine Quecksilberfläche fällt weg. Dass die Messung dann in der Kälte Werte giebt, die etwa 0,7 Volt unter dem Natriumpotential liegen, bringt den Umstand in Erinnerung, dass die Legierungswärmen des Natriums und Quecksilbers pro Atom Natrium, wenn man sie auf festes Quecksilber bezieht und mit Berthelot Hg_6Na und Hg_4Na als entstehende Individuen annimmt, rund 0,8 F Voltcoulomb im elektrischen Maass entsprechen. Berthelot findet nämlich:

Ob und welche natriumreicheren Amalgamindividuen jenseits Hg_5Na noch auftreten, ist nach unseren Messungen nicht zu entscheiden.

Wir wollen diesen Abschnitt nicht schliessen, ohne zu bemerken, dass die Annahme, das Natrium sei im Quecksilber einatomig gelöst, unseres Erachtens, nicht aufrecht zu halten ist. Als beweisend für dieselbe werden die Meyer-schen¹⁾ Messungen für Amalgam-Konzentrationsketten angesehen. Aber deren Ergebnis erlaubt keine Entscheidung darüber, ob das Natrium in Atomform oder in Gestalt der Verbindung Hg_5Na oder überhaupt Hg_nNa im Quecksilber sich befindet. Sie lehren nur, dass es weder als Na_2 , noch in einer Verbindung Hg_nNa_2 darin auftreten kann. Ramsays²⁾ Autorität kann zu Gunsten der Einatomigkeit des Natriums im Quecksilber keine Instanz abgeben, denn seine Dampfdruck-Erniedrigungen sind gerade bei diesem Metall anomal, und er erörtert selbst die Möglichkeit, dass Legierungen auftreten. So-

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 477. Man vergleiche die kurzen Angaben von Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 443.

2) Journ. Chem. Soc. 55, 521 (1889).

dann arbeitete Ramsay bei 270°C. , also bei einer Temperatur, wo Umwandlungen der Amalgame andere Zustände als bei Zimmertemperatur schaffen. Es muss, unseres Erachtens, als die best begründete Auffassung angesehen werden,

dass die verdünnten Natriumamalgame bei gewöhnlicher Temperatur Lösungen von Hg_6Na und Hg_5Na in Quecksilber sind.

Karlsruhe, den 12. April 1902.

(Eingegangen: 14. April.)

ÜBER DIE BILDUNG SCHWER LÖSLICHER NIEDERSCHLÄGE BEI DER ELEKTROLYSE MIT LÖSLICHEN ANODEN.

Von *M. Le Blanc* und *E. Bindstedler*.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen) Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Im Jahre 1894 hat C. Luckow sich ein „Verfahren zur direkten elektrolytischen Herstellung von unlöslichen Salzen und Oxyden aus Metallen“ patentieren¹⁾ lassen, das in mancher Hinsicht auch theoretisches Interesse beansprucht. Die Erfindung besteht, wie es in der Patentbeschreibung heisst, im wesentlichen darin, „dass die Theorien elektrolytischer und hydrolytischer Dissociation, welche zuerst von Svante Arrhenius und J. van't Hoff aufgestellt worden sind, zur Darstellung der fraglichen Oxyde praktisch verwendet werden“. Und weiterhin wird gesagt: „Nach vorliegender Erfindung werden nun Elektrolyte benutzt, welche als elektrolytisch oder hydrolytisch, oder hydrolytisch und elektrolytisch dissociiert zu betrachten sind. Die Maxima der Dissociationen sind zwar bei den verschiedenen Salzen verschieden, schwanken jedoch für vorliegende Erfindung von etwa 0,3 % bis etwa 3 % gelöster Salze (Salz stets wasserfrei gerechnet); meistens genügt schon die Anwendung von 1,5 % gelöster Salze.

Hierdurch werden bei bedeutend geringerem Stromverbrauch wesentlich günstigere Resultate erzielt, als dies mit den bis jetzt zu gleichen oder ähnlichen Zwecken vorgeschlagenen elektrolytischen Verfahren möglich war. Vorliegende Erfindung hat ferner ergeben, dass die gewünschten Reaktionen wesentlich glatter verliefen, wenn man Gemische von Salzen anwendet, und zwar sind meist Mischungen von etwa 80 bis 99,5 Gewichtsteilen eines spezifischen Salzes mit etwa 20 bis 0,5 Gewichtsteilen eines anderen spezifischen Salzes zweckmässig.“

Ein Beispiel wird diese etwas mystisch

klingenden Ausführungen erläutern. Will man neutrales Bleichromat darstellen, so soll man sich als Elektrolyten einer $1\frac{1}{2}$ prozentigen wässrigen Lösung einer Mischung, bestehend aus 80 Teilen Natriumchlorat und 20 Teilen Natriumchromat, bedienen. An Stelle von Natriumchlorat kann auch ein anderes Salz genommen werden, dessen Anion mit dem Anodenmetall leicht lösliche Verbindungen bildet, und das durch die Elektrolyse nicht zerstört wird. Zulässig sind auch solche Salze, welche die Elektrolyse störend beeinflussen, jedoch durch Zusätze verwendbar gemacht werden können. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Der Elektrolyt ist neutral, die Stromspannung bei 1,5 cm Elektrodenentfernung etwa 1,8 Volt, die Stromdichte ca. 0,005 Amp/qcm, ohne dass eine andere Stromdichte ausgeschlossen ist. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt neutral gehalten und vorsichtig Wasser und Chromsäure zugeführt.

In analoger Weise können andere schwer lösliche Salze, wie Bleiweiss, Bleisuperoxyd, basisches Kupferkarbonat u. s. w. dargestellt werden.

Der allgemeine Patentanspruch und der speziell für die Darstellung von neutralem Bleichromat geltende lauten:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen und Oxyden, welche in Wasser oder verdünnten neutralen oder schwach sauren oder schwach alkalischen Salzlösungen unlöslich oder schwer löslich sind, mittels Elektrolyse aus den verwendeten Metallanoden, gekennzeichnet durch die Verwendung von Elektrolyten, welche in den Zustand elektrolytischer oder hydrolytischer, oder hydrolytischer und elektrolytischer Dissociation gebracht sind und nahe der Neutralitäts-

1) D. R.-P. Nr. 91707 vom 4. 12. 1894.