Gedruckt mit Unterstützung aus dem Margaret und Jerome Stonborough-Fonds

Über die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen

V. Mitteilung

Die Elektrolyse von Legierungen des Quecksilbers mit Kalium, Calcium und Kadmium

Von

Robert Kremann, Richard Müller und Hugo Ortner

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1924)

1. Die Elektrolyse von Kalium-Quecksilberlegierungen.

Gleichzeitig mit den Versuchen über die Elektrolyse von Natriumamalgamen wurden solche über die Elektrolyse von Kaliumamalgamen angestellt. Die Herstellung der Legierungen, die im Mittel 40 Gewichtsprozent K enthielten, erfolgte in ganz analoger Weise grundsätzlich nach der Vorschrift von Vanino, wie bei den Na-Hg-Legierungen in der vorigen Mitteilung angegeben. Ebenso wurde die Analyse der Kaliumamalgame in gleicher Weise durchgeführt durch Herauslösen aus den einzelnen Röhrenstückchen durch Kochen mit Wasser und Titration der gebildeten Lauge mit 0·2 norm. Säure und Methylorange als Indikator.

Sowohl der Einzug dieser Legierung in die Kapillaren als die Elektrolyse als solche ist erheblich schwieriger durchzuführen, als es bei den Natrium-Quecksilberlegierungen der Fall war. Es eignet sich daher dieses System zum quantitativen Studium der Elektrolyse wenig, sondern ähnlich wie auch das System Cd-Hg mehr zum qualitativen Nachweis der Allgemeingültigkeit des behandelten Phänomens.

Gegenüber den Na-Hg-Legierungen liegt hier einmal ein stärkerer Abbrand beim Einzug vor und kann es selbst bei geringer Überhitzung zur Verbrennung der ganzen Charge unter Feuererscheinung kommen. Die Hauptschwierigkeiten liegen aber bei der Durchführung der Elektrolyse, indem bei fast allen Röhren nach einiger Zeit an der Kathodenseite, wo das Alkalimaterial sich anreichert, Lichtbogen auftreten, womit also der Versuch als fehlgeschlagen anzusehen ist. Besonders bei den K-Hg-Legierungen und ebenso bei den Na-Hg-Legierungen ist es nicht günstig, unter ein bestimmtes Maß der Dicke des Kapillarfadens zu gehen. Es ergab sich, daß sich hier ein Durchmesser von 1·1 bis 1·2 *mm* als gerade am besten bewährt. Unter diesen Umständen kam es, daß es uns von einer Unzahl von Versuchen nur gelang zwei zu einem gedeihlichen Ende zu führen. Naturgemäß waren hier bis auf die

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Temperatur die Versuchsbedingungen nicht ganz gleichartige. Es variierte einmal die Zusammensetzung der Legierung und die Rohrlänge. Die Zeitdauer von 72 Stunden war so bemessen, daß der der angewandten Stromdichte entsprechende maximale Endeffekt sicher erreicht wird.

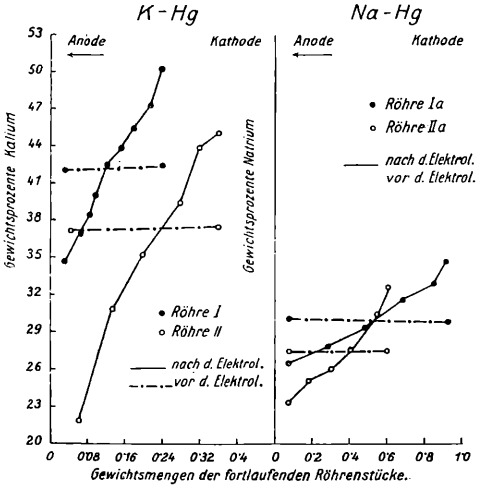

Fig. 1.

Um halbwegs diese beiden Versuche vergleichbar zu machen, wurden zwei Versuche mit Natriumamalgamen gleicher molarer Zusammensetzung angeschlossen, unter Einhaltung von den gleichen Bedingungen der Stromdichte wie bei den korrespondierend zusammengesetzten Kaliumamalgamen. Die Versuchsbedingungen sind in beistehender Übersicht, Tabelle I, die schrittweisen Änderungen der Zusammensetzung der einzelnen Röhren unter dem Einfluß der Elektrolyse in den Tabellen II bis V in bekannter Weise wiedergegeben und in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle I.

	Versuche mit K-Hg-Legierungen		Versuche mit Na-Hg-Legierungen	
Nummer der Röhre	I	II	I a	II a
Länge der Röhre	17	26	27	17
Rohrdurchmesser d.....	1·0	1·0	1·2	1·2
Stromdichte Amp./mm^2.....	1·8	4·9	1·8	4·9
Temperatur	240	240	240	240
Zeitdauer in Stunden.....	72	72	72	72
% K, beziehungsweise Na..	42	37·5	30	27·5
Totale Auswage	0·238	0·367	0·91	0·60
Elektrolyseneffekt % K, bzw. Na..	15·4	22·4	8·2	9·3

Man sieht aus diesen Versuchen, daß also in den Kaliumamalgamen, ähnlich wie in den Natriumamalgamen, das Quecksilber an der Anode, das Alkalimetall, hier Kalium, an der Kathode sich anreichert. Mit steigender Stromdichte nimmt auch hier der maximale Elektrolyseneffekt zu.

Beim Vergleich mit den Versuchen mit den korrespondierenden Natriumamalgamen ersieht man, daß die maximalen Effekte bei

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

den Kaliumamalgamen cet. paribus etwa doppelt so groß sind als bei den Natriumamalgamen. Hierfür sind jedenfalls zwei Ursachen verantwortlich zu machen, einmal der elektropositivere Charakter des Kaliums, zum zweiten dessen größeres Atomvolumen, das den Einfluß der Rückdiffusion vermindert und so den Elektrolyseneffekt steigert.

Tabelle II.

Röhre Nr. I. Effekt = 15·4 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt K
0	0·063	3·51	42·0
1	0·0344	1·58	34·8
2	0·0316	1·55	37·0
3	0·017	0·87	38·4
4	0·0125	0·67	40·2
5	0·0266	1·50	42·6
6	0·0316	1·84	43·8
7	0·0316	1·90	45·4
8	0·0275	1·73	47·4
9	0·0252	1·68	50·2
11	0·0436	2·46	42·5

Tabelle III.

Röhre Nr. II. Effekt = 23·4 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt K
0	0·0712	3·49	37·0
1	0·0604	1·74	21·7
2	0·0762	3·13	30·9
3	0·0718	3·35	35·2
4	0·0750	3·93	39·5
5	0·0378	2·2	43·9
6	0·0456	2·73	45·1
8	0·0610	3·04	37·5

Tabelle IV.

Röhre Nr. I *a*. Effekt = 8·2 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Na
0	0·082	5·57	30·1
1	0·0732	4·38	26·5
2	0·212	13·24	27·7
3	0·2024	13·41	29·4
4	0·198	14·19	31·8
5	0·1623	12·07	33·0
6	0·0621	4·86	34·7
8	0·0642	4·32	29·9

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle V.

Röhre Nr. 2 *a*. Effekt = 9·3 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Na
0	0·0732	4·49	27·2
1	0·064	3·36	23·3
2	0·1213	6·84	25·0
3	0·121	7·12	26·1
4	0·0937	5·85	27·7
5	0·1479	10·14	30·4
6	0·0521	3·83	32·6
8	0·0824	5·11	27·5

2. Die Elektrolyse von Ca-Hg-Legierungen.

Anschließend wurde auch ein Versuch mit einem relativ verdünnten Calciumamalgam angestellt.

G. N. Lewis, Elliot A. Adams und Edith H. Lanmann (Journ. American Chemikal Society, *37*, 2656, 1915) haben in verdünnten Natrium- und Kaliumamalgamen eine Übertragung von Natrium und Kalium in der Richtung des negativen Stromes festgestellt und diese in Zusammenhang gebracht mit der Tatsache, daß größere Zusätze von Kalium und Natrium das Leitvermögen von Quecksilber erniedrigen. Aus der Tatsache, daß größere Zusätze von Calcium und Lithium das Leitvermögen erhöhen, schließen Verfasser, daß diese beiden Metalle, in Hg gelöst, in umgekehrtem Sinne wandern müßten.

Es sei an dieser Stelle gleich vorweggenommen, daß wir — entsprechend unserer Erwartung — festgestellt haben, daß ein Gegensinn der Wanderung des Calciums gegenüber Kalium und Natrium nicht vorliegt. Auch im Calciumamalgam tritt an der Kathodenseite eine Anreicherung von Calcium, an der Anodenseite eine solche von Quecksilber ein.

Die Versuchsanordnung war die bekannte, in dieser Mitteilungsfolge oft beschriebene. Die größte Schwierigkeit bereitet aber die Herstellung einer zum Einzug brauchbaren Legierung, die genügend tief schmilzt, damit nicht durch Verdampfung des Quecksilbers Lunker und im weiteren Sprengung der Kapillaren eintritt. Nach zahlreichen Fehlversuchen erwies sich hier eine zirka 2 % Ca enthaltende Legierung als geeignet, die dann auch zum Einzug verwendet wurde. Die Elektrolyse des eingezogenen Fadens, seine Abkühlung und Aufbereitung nach der Elektrolyse erfolgte ganz so wie bei den übrigen Amalgamen. Zwecks Analyse wurde das Amalgam längere Zeit mit Wasser gekocht und nach vollendeter Zersetzung mit 0·2 norm. HCl und Methylorange als Indikator titriert. Während der Titration wurde stets ein kleiner Überschuß

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

an Säure zugegeben und etwas geschüttelt, bis sämtliches schwerlösliches $Ca(OH)_2$ in Lösung gegangen und der Neutralitätspunkt erreicht war.

Noch wäre zu bemerken, daß das Ca-Amalgam auch mit kochendem Wasser sich schwieriger zersetzt als das Amalgam der Alkalien. Es erscheint daher zweckmäßig, hier weitlumigere Kapillaren zu nehmen ($d = 1 \cdot 6 - 1 \cdot 8$ *mm*), damit die abgeschnittenen Stücke kurz gewählt werden können, um so die Zersetzung des Amalgams zu erleichtern und trotzdem bei kurzen Stücken eine genügend genaue Titration im Hinblick auf den relativ geringen Ca-Gehalt des Amalgams durchführen zu können.

Tabelle VI.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Ca
0	0·487	2·53	2·01
1	0·4253	2·70	2·45
2	0·423	2·41	2·20
3	0·7817	4·11	2·03
4	0·5502	2·68	1·88
5	0·577	2·66	1·80
7	0·532	2·99	2·17

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle VI wiedergegeben und in Fig. 2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, war eine Verschiebung des Ca an die Kathode, wie es ja seiner Stellung in der Spannungsreihe entspricht, eingetreten. Die Differenzierung war natürlich perzentuell nicht sehr groß — der maximale Effekt betrug 0·65 % — da ja der ursprüngliche Gehalt der Legierung an Ca nur 2% war, jedoch deutlich erkennbar.

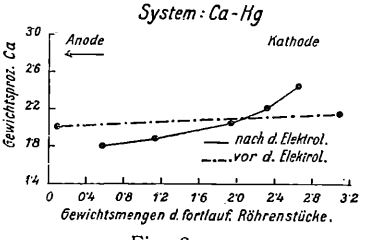

Fig. 2.

Die Versuchstemperatur betrug 280°, die Zeitdauer der Elektrolyse 24 Stunden. Die angewandte Stromstärke von 10 Ampere auf einen Rohrdurchmesser von 1·8 *mm* ergab eine Stromdichte von 4 Ampere. Die Rohrlänge betrug 20 *cm*, die gesamte Auswage 2·757 *g*.

3. Die Elektrolyse von Quecksilber-Kadmium-Legierungen.

Parallel mit den Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Natrium-Quecksilber-Legierungen wurde auch das Verhalten der Quecksilber-Kadmium-Legierungen untersucht, eines Systems, das im Gegensatz zu den Natrium-Quecksilber-Legierungen keine Verbindungen im festen Zustande liefert.

Da aber an den Wismut-Blei-Legierungen, die gleichfalls und im Gegensatz zu den zuerst untersuchten Zink-Antimon-Legierungen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

keine Verbindungen im festen Zustande geben, erhebliche Elektrolysen-effekte beobachtet worden waren, war ein Gleiches bezüglich der Kadmium-Quecksilber-Legierungen zu erwarten.

Es kam eine Legierung mit rund 50 Gewichtsprozent Cd zur Verwendung, die in einem Porzellantiegel erschmolzen und zwecks vollkommener Homogenität leicht flüssig gehalten, in bekannter, in früheren Mitteilungen öfters beschriebener Weise in die vorgewärmte, am Einzugsende U-förmig gebogene Kapillare eingezogen wurde. Die Legierung hatte einen ziemlich großen Ausdehnungskoeffizienten, weshalb der Faden daher beim Abkühlen stark lunkerte. Ein Zusammenschmelzen der Lunker bei dieser Legierung war deshalb besonders schwierig, weil ebenso wie bei den Kadmium-Blei-Legierungen (siehe dritte Mitteilung) Kadmium an der Oberfläche des Glases festhaftet, die Röhre also immer mit einem Metallspiegel versehen war, der einen lunkerfreien Faden vortäuschte. Außerdem kommt es bei dem Zusammenschmelzen von Lunker leicht zu lokalen Überhitzungen, die zur Folge haben, daß das Hg der Legierung die Röhre sprengt.

Wurde nun eine halbwegs lunkerfreie Röhre elektrolysiert, so kam es meist an den fast immer vorliegenden engeren Stellen des Einzuges zur Bildung von Lichtbögen und damit zu einem Sprengen der Röhre durch Hg-Dämpfe. Aber auch bei lunkerfreien, gleich dicken Einzügen kann es zu einer Sprengung der Röhre dadurch kommen, daß das Kadmium fest an der Oberfläche des Glases haftet und mit demselben ein starres System bildet. Beim Erwärmen der Röhre zwecks Elektrolyse verursachen nun die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und der Legierung Spannungen im Glase, die ein Zerspringen der Röhre zur Folge haben. Von der Unzahl der unternommenen Versuche gelangen uns nur fünf.

Die Versuchsbedingungen der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle VII zusammenfassend wiedergegeben.

Tabelle VII.

Röhre Nr.	I	II	III	IV	V
Ungefähre Länge in *cm*	25	18	27	17	16
Durchmesser *d* . .	0·9	1·15	0 9	1·2	1·2
Amperezahl *i*	0·9	5·5	2·5	15	20
Stromdichte: Amp./mm^2	1·41	5·8	3·9	13·2	17·7
Zeitdauer in Stunden	72	72	72	3	24
Temperatur	300	300	300	240	280
Ursprünglicher Gehalt % Cd	50	50	50	50	50
Ursprünglicher Gehalt % Hg	50	50	50	50	50
Effekt in %	23·5	17·5	34·9	12·6	17·0
Auswage an Legierung	0·99	2·715	1·631	1·545	1·501

Nach durchgeführter Elektrolyse wurden einzelne Stückchen des erstarrten Metallfadens analysiert, nachdem durch Analyse des

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Anfangs- und Endteiles einer jeden Kapillare deren Homogenität und ursprüngliche Zusammensetzung festgestellt worden war. Die Analyse erfolgte jeweils durch Titration des Quecksilbers mit 0·2 norm. NH_4CNS nach der Vorschrift von Volhardt in ganz analoger Weise, wie in der dritten Mitteilung über die Elektrolyse geschmolzener Na-Hg-Legierungen angegeben.

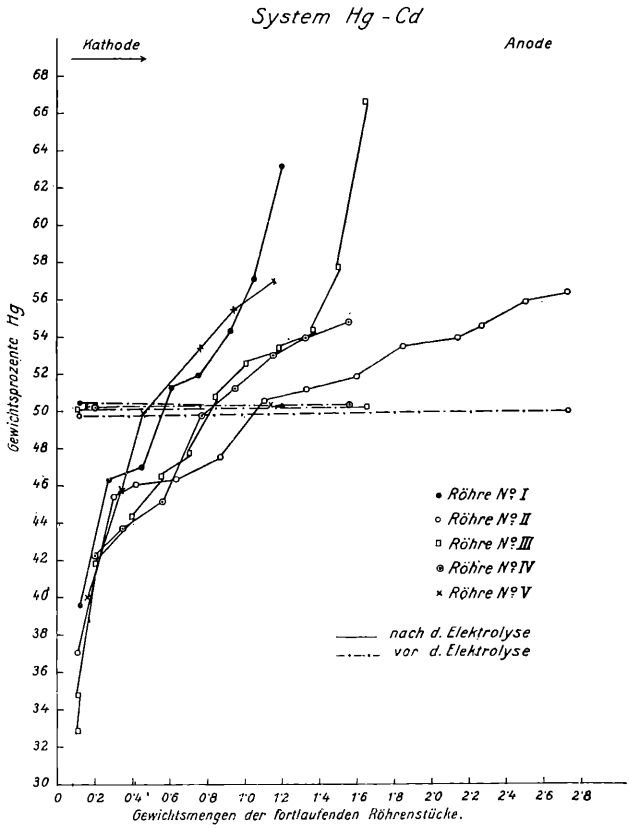

Fig. 3.

Der Faktor der NH_4CNS-Lösung ist bei jedem Versuch angegeben. Die Entfernung der Kapillarwand vom Metallfaden ist sehr schwierig, da das Kadmium so haftet, daß nach dem Zerdrücken der Wand der ganze Metallfaden mit kleinen Glassplittern überzogen ist, die durch Abkratzen mit einem Messer entfernt wurden.

Die schrittweise Änderung der Zusammensetzung der elektrolysierten Fäden der Hg-Cd-Legierungen ist auf Grund der Versuchsergebnisse in den Tabellen VIII—XII in Fig. 3 in bekannter Weise zur graphischen Darstellung gebracht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wenn man die Versuchsergebnisse betrachtet, indem man die Abhängigkeit der jeweils erreichten Elektrolyseneffekte von der angewandten Stromdichte zur graphischen Darstellung bringt, wie es in Fig. 4 geschehen ist, so sieht man, daß sich die Ergebnisse nicht in einer Kurve vereinen lassen. Es können hierfür weder die geringen Variationen der Temperatur verantwortlich gemacht werden, da wir bei den Wismut-Blei-Legierungen sahen, daß der Elektrolyseneffekt von der Temperatur innerhalb kleineren Temperaturintervallen praktisch unabhängig ist, sofern die Temperatur nur so hoch bemessen ist, daß sie über dem Schmelzpunkt sämtlicher in Betracht kommenden Legierungen liegt, was hier praktisch erfüllt war. Noch darf man der relativ geringeren Zeitdauer bei den Versuchen bei hoher Stromdichte (IV und V) die Schuld an den relativ geringen Elektrolyseneffekten geben. Denn wir sahen bei den Na-Hg-Legierungen, daß bereits nach zirka 3 Stunden die jeder Stromdichte entsprechenden maximalen Effekte erreicht wurden, d. h. beim Versuch V mit $D = 17 \cdot 7$ Ampere war der maximale Effekt nach 24 Stunden sicherlich erreicht.

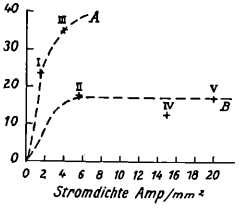

Fig. 4.

Man könnte höchstens für den Versuch IV bei nur 3 Stunden Versuchsdauer annehmen, daß er bei längerer Versuchsdauer einen etwas höheren Elektrolyseneffekt zeigen könnte.

Unter dieser Annahme würden sich die fünf Versuche in zwei Kurven ordnen lassen. Die Versuche I und III in die Kurve *A*, die höheren Elektrolyseneffekten entspricht, die Versuche II, IV und V in die Kurve *B*, die geringeren Elektrolyseneffekten entspricht.

Tabelle VIII.

Röhre I. Effekt = 23·5 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Hg
0	0·2211	4·36	50·5
1	0·1185	1 83	39·6
2	0·1514	2·74	46·3
3	0·1665	3·05	47·0
4	0·1552	3·11	51·3
5	0·1628	3·3	51·9
6	0·1642	3·87	54·3
7	0·1317	2·94	57·1
8	0·1533	3·78	63·1
10	0·271	5·32	50·3

1 cm^3 NH_4CNS = 0·0256 *g* Hg.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle IX.

Röhre II. Effekt = 17·5 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	*cm³* Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Hg
0	0·2623	13·2	50·2
1	0·1013	3·77	37·1
2	0·1928	8·8	45·5
3	0·117	5·4	46·0
4	0·2210	10·25	46·3
5	0·2274	10·85	47·6
6	0·2466	12·5	50·6
7	0·2272	11·68	51·2
8	0·2695	13·98	51·8
9	0·244	13·13	53·6
10	0·2915	15·77	53·9
11	0·1206	6·6	54·6
12	0·2330	13·05	55·9
13	0·2236	12·62	56·3
15	0·2214	11·1	50·0

1 *cm³* NH_4CNS = 0·009974 *g* Hg.

Tabelle X.

Röhre III. Effekt = 34·9 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	*cm³* Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Hg
0	0·1618	6·33	50·1
1	0·1100	2·82	32·8
2	0·0942	3·08	41·9
3	0·1965	6·81	44·4
4	0·1525	5·54	46·5
5	0·1513	5·65	47·8
6	0·1383	5·48	50·8
7	0·1581	6·5	52·6
8	0·1717	7·25	53·4
9	0·1915	8·13	54·3
10	0·1372	6 21	57·8
11	0·1285	6·8	67·7
13	0·114	4·47	50·2

1 *cm³* NH_4CNS = 0·0128 *g* Hg.

Tabelle XI.

Röhre IV. Effekt 12·6 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	*cm³* Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Hg
0	0·2216	4·31	49·8
1	0·188	3·1	42·2
2	0·1662	2·84	43·7
3	0·2112	3·74	45·2
4	0·2015	3·92	49·8
5	0·1721	3·45	51·3
6	0·2116	4·38	53·0
7	0·1705	3·59	54·0
8	0·2242	4·8	54·8
10	0·212	4·12	49·8

1 *cm³* NH_4CNS = 0·0256 *g* Hg.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle XII.

Röhre V. Effekt = 17 %.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Hg
0	0·2031	3·98	50·2
1	0·1618	2·52	39·9
2	0·1698	3·1	46·8
3	0·2242	4·3	49·9
4	0·2046	4·27	53·4
	0·178	3·85	55·4
6	0·2117	4·75	56·9
8	0·200	3·92	50·1

1 cm^3 NH_4CNS = 0·0256 *g* Hg.

Diese Verschiedenheit dürfte wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, daß die Serie *A* Versuchen mit etwas längeren Rohren (zirka 26 *cm*), die Serie *B* Versuchen mit etwas kürzeren Rohren (zirka 17 *cm*) entspricht.

Die Größenordnung des Einflusses der Rohrlängen, die quantitativ bei den Na-Hg-Legierungen verfolgt werden konnte und dort zeigte, daß unterhalb der Grenzlänge von 35 *cm* die Effekte mit sinkender Rohrlänge abnehmen, war uns bei der Durchführung dieser Versuche noch nicht bekannt. Es war daher ursprünglich auf Einhaltung genauer Rohrlängen kein Gewicht gelegt worden. Einer späteren systematischen Rekonstruktion dieser Versuche setzten die eingangs erwähnten technischen Schwierigkeiten derselben eine Grenze.

Es konnte nur nachträglich festgestellt werden, daß die Versuche der Serie *A* mit längeren Röhren (zirka 26 *cm*), die der Serie *B* mit kürzeren Röhren (zirka 16 *cm*) durchgeführt worden waren.

Es geht also als allgemeines Ergebnis dieser Arbeit der qualitative Nachweis hervor, daß auch die Hg-Cd-Legierungen bei Stromdichten von etwa 1 Amp./mm^2 angefangen praktisch nachweisbare Elektrolyseneffekte zeigen, und zwar in dem Sinne, daß Quecksilber an der Anode, Cadmium an der Kathode sich anreichert.

Bei den angewandten Rohrlängen von 16 bis 27 *cm* befinden wir uns noch unterhalb der Grenzrohrlängen, ähnlich wie bei den Natrium-Quecksilber-Legierungen, bei denen erst über 35 *cm* Rohrlänge die Elektrolyseneffekte unabhängig von der Rohrlänge werden. Denn auch hier handelt es sich um ein System, bei dem die Unterschiede der Massen und damit der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Legierungsteilnehmer erheblich groß sind, im Gegensatz zu dem System Bi-Pb, bei welchem die Grenzrohrlänge bereits mit 15 *cm* überschritten ist.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Kremann Robert, Müller Richard, Ortner Hugo

Artikel/Article: Über die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen. V. Mitteilung. Die Elektrolyse von Legierungen des Quecksilbers mit Kalium, Calcium und Kadmium. 177-186