

Über die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen

IV. Mitteilung

Die Elektrolyse von Quecksilber-Natrium-Legierungen

Von

Robert Kremann, Richard Müller und Hubert Kienzl

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 11 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1924)

Es handelt sich hier um die Untersuchung eines Legierungs-paares, dessen Komponenten eine relativ große Affinität zueinander zeigen, indem die beiden Metalle eine größere Anzahl von Verbindungen im festen Zustande geben.

Gerardin hat bereits 1861 beobachtet,¹ daß nach der Elektrolyse von flüssigem Natriumamalgam dieses nur am negativen Pol Wasser zersetzt, sich also dort das Natrium angereichert hat. Diese Beobachtung geriet deshalb in Vergessenheit, weil E. Obach² bei Wiederholung der Versuche — jedenfalls infolge Anwendung zu geringer Stromdichten — keine Konzentrationsänderungen beobachtet hatte und Gerardin — allerdings etwas vorschnell — eines Irrtums zieh.

In jüngster Zeit haben G. N. Lewis, E. G. Adams und E. H. Lanmann,³ mit relativ geringen Stromdichten an Kalium- und Natriumamalgamen Elektrolyseeffekte, wenn auch nur geringe, festgestellt und dieses Phänomen in Zusammenhang gebracht mit der Abnahme des Leitvermögens des Quecksilbers durch größere Mengen von Natrium und Kalium.

Bei unseren Versuchen wurde ein Natriumamalgam mit rund 32% Na und nur in einzelnen Fällen ein natriumärmeres Amalgam verwendet. Die Herstellung erfolgte nach der Angabe von Vanino⁴ durch Eintragen von Hg in geschmolzenes Natrium im Wasserstoffstrom. Um homogene Einzüge in die Kapillaren zu erhalten, muß man besonders auf das Vermeiden von Saigerungserscheinungen achten.

Die Fällung der Kapillaren erwies sich nach einigen Fehlversuchen am sichersten auf folgendem Wege durchführbar.

¹ Comp. rend., LIII, p. 727; 1861.

² Pogg. Ann., Ergb. VII, p. 280, 1876.

³ Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 2656, 1915.

⁴ Handb. für anorg. prakt. Chemie.

Das eine Ende der Kapillare wurde U-förmig nach aufwärts gebogen, um ein Rückfließen der Legierung in den Tiegel mit der geschmolzenen Legierung zu verhindern. Durch langsames Ansaugen am andern Ende der in einem Verbrennungsofen vorgewärmten Kapillare, die mit dem umgebogenen Teil in den Tiegel tauchte, gelingt es hier verhältnismäßig sehr leicht Einzüge zu erhalten, die beim Abkühlen lunkerfrei erstarren.

Um Zersetzung der Legierung zu vermeiden, taucht man die Enden der Kapillare in geschmolzenes Paraffin und kann so beliebig viele Röhren auf Vorrat einziehen. Beim Gebrauch wurden vorerst die beiden Endstücke der eingezogenen Kapillaren abgeschnitten und verworfen, sodann aber, um sicher zu gehen, daß jede elektrolysierte Kapillare homogen eingezogen war, neuerdings von jeder derselben vor der Elektrolyse je ein bis zwei Anfangs- und je ein bis zwei Endstückchen der eingezogenen Kapillare abgeschnitten und analysiert. Bei Übereinstimmung der Zusammensetzung des Anfangs- und Endteiles der Kapillare erhält man den Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Güte, d. i. Homogenität des eingezogenen Metallfadens. Gleichzeitig erhält man so mit großer Sicherheit die Zusammensetzung der verwendeten Legierung.

In den folgenden Tabellen sind diese Stücke mit 0, beziehungsweise der höchsten Versuchsnummer bezeichnet. Sodann wurden beiderseits Kupferdrähte, welche in Verbindung mit der Stromquelle, Ampèremeter und Regulierwiderstand sind, eingeschmolzen und darüber die vorher auf die Röhre geschobenen Näpfchen mit Paraffin ausgegossen.

Die derart adjustierten Röhren werden nun im Verbrennungsofen, der sich wegen der Möglichkeit einer dauernden Kontrolle sehr zweckmäßig erwies, bis zur gewählten Temperatur erhitzt. Erst dann, wenn die Legierung flüssig ist, schaltet man besonders bei Verwendung höherer Stromstärken allmählich ansteigend bis zur gewünschten Stromdichte den Strom ein.

Die Stärke der Kupferdrähte wurde so gewählt, daß sie noch leicht in die Kapillare einzuführen waren (Durchmesser 0·8 bis 0·9 mm). Wichtig ist es ferner, daß während der Elektrolyse die Kupferdrähte vollständig ohne Zug in der Kapillare ruhen, da sonst leicht ein Unterbrechen des Stromes durch Heraustreten der Drähte eintritt.

Wir haben uns bemüht, die Temperatur der Röhren im Verbrennungsofen tunlichst konstant zu halten, was durch ein eingelegtes Quecksilberthermometer kontrolliert werden konnte, obschon auf Grund unserer früheren Beobachtung geringe Temperaturvariationen einen praktischen Einfluß auf den Elektrolysen-effekt sicher nicht ausüben.

Die verwendeten Kapillaren sollen eine Wandstärke von 2 bis 3 mm und einen Durchmesser von 1 bis 1·3 mm haben. Der Querschnitt der einzelnen Kapillaren wurde fallweise durch Ausmessung mit der Schublehre bestimmt.

Ungleichmäßig eingezogene Röhren mit halben Lunkern springen, da beim Verflüssigen der Legierung die Stelle sich öffnet oder so schwach wird, daß ein kleiner Lichtbogen überspringt, der, verbunden mit der Metaldampfentwicklung die Kapillare sprengt. Auch kommt es vor, daß der eingezogene Metallfaden, welcher von außen kompakt und lunkerfrei erscheint, innen hohl ist und nur als Metallspiegel an den Wänden haftet. Auch solche Röhren sind natürlich ebenfalls unbrauchbar und springen nach kurzer Zeit.

Bemerkenswert ist, daß das Springen der Röhre besonders bei hoher Stromstärke fast durchwegs in der Nähe des negativen Poles erfolgt, also in dem Teil der Kapillare, in welchem sich das Natrium anreichert.

Nach bestimmter Zeit wird die Kapillare ausgeschaltet und stückweise analysiert. Es ist unbedingt notwendig, die Röhre unter Stromdurchgang erkalten zu lassen, da sonst Rückdiffusion die durch Elektrolyse bewirkte Konzentrationsverschiebung vermindert. Treten erst beim Erkaltenlassen Lunker auf, welche Lichtbogen verursachen, kann man gefahrlos am besten unter sofortiger Ausschaltung des Stromes die Röhre mit Wasser abschrecken.

Zur Analyse kam nur der Teil der Kapillare, welcher sich zwischen den beiden Drahtenden der Pole befand, und zwar in Stückchen von 1 bis 2 *cm* Länge. Die beiderseitigen Endstücke wurden möglichst klein genommen, da dadurch eine möglichst genaue Bestimmung des Höchsteffektes bei den Polen erreicht werden konnte. Was den Analysengang anlangt, so wurden die einzelnen Stückchen der zerschnittenen Kapillaren mit den Na-Hg-Legierungen gewogen und im Kölbchen mit destilliertem Wasser aufgeköcht. Hierbei löst sich das Natrium heraus, das Quecksilber bleibt in Tröpfchen am Boden des Gefäßes. Das so entstandene NaOH wird unter Verwendung von Methylorange als Indikator mit 0·1 norm. Säure titriert. Das Kapillarstückchen wird abgespült, getrocknet und zurückgewogen.

Bei den ersten Versuchen wurde zur Kontrolle auch das Quecksilber auf maÑanalytischem Wege bestimmt. Und zwar wurde die bereits von Volhardt angewandte Methode zum Probieren von Amalgamen angewandt.

Es ist dies die Methode der Titration von Merkurinitrat mit Rhodanammonium in salpetersaurer Lösung (Chlorion darf nicht vorliegen), wobei Ferrisalz als Indikator dient. Sobald sämtliches Merkurirhodanid ausgefällt ist, bleibt mit dem nächsten Tropfen die Rotfärbung, beziehungsweise schwache Rötung des Ferrirhodanids erhalten. Bei der Analyse der Na-Hg-Legierungen wurde in folgender Weise vorggegangen. Nach Abdekantieren der nach der Titration der Natronlauge zurückbleibenden Flüssigkeit wurde das reine Hg in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Teilweise eventuell vorhandenes Merkurosalz wurde mit Permanganatlösung in der Kälte zu Merkurisalz oxydiert.

Man nimmt Permanganatlösung im Überschuß, so daß die Lösung ungefähr 5 Minuten rot bleibt. Der Überschuß von Permanganat wird durch Zugabe von gepulvertem Ferrosulfat zersetzt. Hierauf fügt man als Indikator einige Tropfen Eisenammoniumalaun hinzu. Nun wird mit 0·1 norm. Rhodammonlösung in einer Schüttelflasche mit gut eingeschlifftem Glasstöpsel bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung titriert.

1. Versuche über die Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes von der Stromdichte.

In Verwendung kam zu den Versuchen eine Legierung mit zirka 32% Natrium. Zunächst wurde mittels eines Probeinzuges die Homogenität der Legierung geprobt. Wie aus Tabelle I und in graphischer Darstellung aus Fig. 1 hervorgeht, war der Probeinzug innerhalb der Fehlergrenze homogen.

Tabelle I.

Kontrolle des homogenen Einzuges an einer unelektrolysierten Röhre. Röhre Nr. 0.

Analystenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Na
1	0·0811	5·80	31·7
2	0·0923	6·68	32·1
3	0·0944	6·68	31·4
4	0·1125	8·90	31·9
5	0·1073	7·79	32·2
6	0·0946	6·80	31·9
7	0·1140	8·22	32·0
8	0·1020	7·45	32·4
9	0·0870	6·26	31·9
10	0·0933	6·65	31·6
11	0·0746	5·35	31·8

System Na-Hg
Analyse einer nicht elektrolysierten Röhre

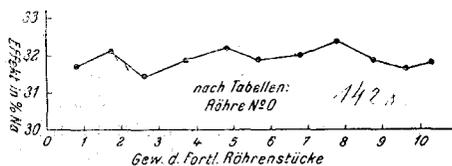
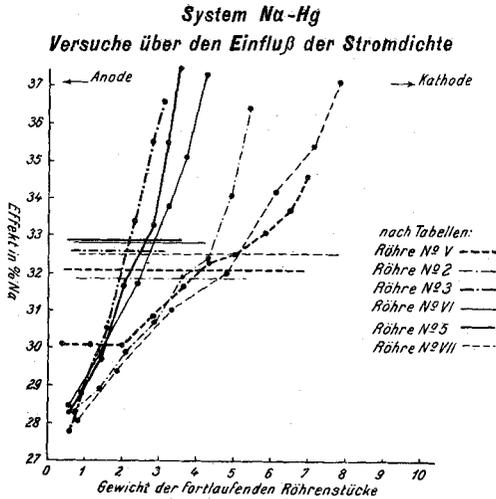


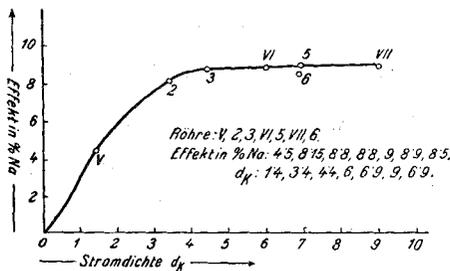
Fig. 1.

Bei den Versuchen zur Feststellung der Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes von der Stromdichte kamen im allgemeinen Kapillaren der Länge von 18 bis 22 cm als Elektrolysergefäße in Verwendung. Im Hinblick auf die Erfahrungen bei den Blei-Wismut-

Legierungen, wo sich eine praktische Unabhängigkeit des Elektrolysen-effektes von Rohrlänge und Querschnitt innerhalb des gewählten Bedingungsbereiches ergeben hatte, wurde hier zunächst wohl auf annähernde, nicht aber auf eine ganz exakte Genauigkeit der Dimensionierung der Rohrlänge Wert gelegt. Die einschlägigen Versuche sind in der Tabelle II zusammengefaßt und in den



System Na-Hg
Abhängigkeitskurve des Effektes von der Stromdichte



Tabellen III bis IX niedergelegt. In Fig. 2 sind die Konzentrationsverschiebungen bei der Elektrolyse für die einzelnen Versuche wiedergegeben, in Fig. 3 die Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes von der Stromdichte zur Darstellung gebracht.

Wir sehen aus diesen Versuchen einmal, daß jeweils eine Konzentrationsverschiebung in dem Sinne eintritt, daß an der Kathode Natrium, an der Anode Quecksilber sich anreichert. Der maximale Unterschied an den Enden eines jeden Rohres, der »Elektrolyseneffekt«, nimmt, wie in den früher untersuchten Fällen, mit steigender Stromdichte zu und nähert sich einem Grenzwert,

der, wie im besonderen aus Fig. 2 ersichtlich, bereits bei einer Stromdichte von 4.5 Amp./mm^2 erreicht ist und sich auch bei Steigerung auf 9 Amp./mm^2 nicht mehr ändert.

Die Versuchsdauer betrug im allgemeinen über 72 Stunden. Beim Versuch mit Rohr Nr. 6 ergab sich aber, daß bereits nach 4 Stunden der maximale Wert praktisch erreicht wurde. Es schien daher von Interesse zu untersuchen, in welcher Zeit jeweils der einer bestimmten Stromdichte entsprechende maximale Effekt erreicht würde.

Tabelle II.

Zusammenstellung der Versuche in bezug auf Abhängigkeit des Effektes von der Stromdichte.

Röhre Nr.	V	2	3	VI	5	6	VII
Effekt in $\%$ Na	4.5	8.15	8.8	8.8	9.0	8.5	8.9
urspr. $\%$ Gehalt an Na	32.05	31.85	32.55	32.80	32.85	32.6	32.50
Dauer der Elektrolyse in Stunden	120	96	120	120	72	4	120
Temperatur in $^{\circ} \text{C.}$..	240	240	240	240	240	240	240
Stromdichte Amp./mm^2	1.4	3.4	4.4	6.0	6.9	6.9	9.0
Stromintensität in Amp.	1.75	3.6	3.5	5.7	5.4	9.2	11.9
Durchmesser d	1.25	1.15	1.0	1.1	1.0	1.30	1.3
Gewicht der verwendeten Legierung	0.6806	0.5464	0.3347	0.4238	0.363	0.731	0.794

Ungefähre Länge der Röhre in Zentimeter: 18 bis 22.

Tabelle III.¹

Röhre Nr. V. Effekt = 4.5% . $D_k = 1.4 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0.0980	7.02	31.8
1	0.0442	3.0	30.1
2	0.0773	5.25	30.1
3	0.0805	5.46	30.1
4	0.0764	5.3	30.8
5	0.0760	5.43	31.7
6	0.0656	4.78	32.3
7	0.0728	5.34	32.5
8	0.0822	6.13	33.1
9	0.0655	4.99	33.7
10	0.0401	3.13	34.6
12	0.118	8.6	32.3

¹ Hier wie im folgenden entspricht Nr. 1 dem Anoden-, die vorletzte Nummer dem Kathodenende.

Tabelle IV.

Röhre Nr. 2. Effekt = $8 \cdot 15\%$. $D_k = 3 \cdot 4 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·076	5·43	31·7
1	0·0715	4·57	28·3
2	0·0669	4·37	28·9
3	0·0702	4·73	29·9
4	0·079	5·47	30·7
5	0·0719	5·18	31·9
6	0·0737	5·37	32·3
7	0·0614	4·72	34·1
8	0·0518	4·26	36·45
10	0·0684	4·94	32·0

Tabelle V.

Röhre Nr. 3. Effekt = $8 \cdot 8\%$. $D_k = 4 \cdot 4 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·1226	8·86	32·4
1	0·0642	4·02	27·8
2	0·0372	2·42	28·8
3	0·0716	4·93	30·5
4	0·0737	5·55	33·4
5	0·0538	5·38	35·6
6	0·0342	2·82	36·6
8	0·0824	6·07	33·7

Tabelle VI.

Röhre Nr. VI. Effekt = $8 \cdot 8\%$. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·0888	6·5	32·47
1	0·0622	4·0	28·5
2	0·0774	5·2	29·8
3	0·0980	7·02	31·8
4	0·0835	6·36	33·8
5	0·0546	4·32	35·1
6	0·0481	4·04	37·3
8	0·1290	9·63	33·11

Tabelle VII.

Röhre Nr. 5. Effekt = 9⁰/₁₀. $D_k = 6.9 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Na
0	0.0647	4.78	32.8
1	0.0623	3.97	28.3
2	0.0845	5.64	29.6
3	0.0613	4.38	31.7
4	0.0845	6.35	33.3
5	0.0360	2.88	35.5
6	0.0344	2.9	37.3
8	0.0901	6.7	32.9

Tabelle VIII.

Röhre Nr. 6. Effekt = 8.5⁰/₁₀. $D_k = 6.9 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Na
0	0.1210	8.87	32.5
1	0.1264	8.03	28.5
2	0.1278	8.37	29.2
3	0.1400	8.56	36.5
4	0.1240	10.34	37.0
6	0.1010	7.45	32.7

Tabelle IX.

Röhre Nr. VII. Effekt = 8.9⁰/₁₀. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Na
0	0.1068	7.77	32.2
1	0.0842	5.33	28.1
2	0.1048	6.95	29.4
3	0.1512	10.57	31.0
4	0.1472	10.62	32.0
5	0.134	10.33	34.2
6	0.102	8.14	35.4
7	0.0706	5.88	37.1
9	0.0765	5.67	32.8

2. Versuche über den Einfluß der Zeit auf die Erreichung des maximalen Elektrolyseneffektes.

In Verwendung kamen zwei Sorten von Legierungen mit 32% Natrium und mit 24.5% Natrium, die mit einer Stromdichte von 6 Amp./mm² elektrolysiert wurden. Die einschlägigen Versuche sind in den Tabellen X bis XVII wiedergegeben und in der

Tabelle XVIII zusammengefaßt. In Fig. 4 und 5 sind wieder die durch Elektrolyse bewirkten Konzentrationsverschiebungen bei den einzelnen Versuchen wiedergegeben, in Fig. 6 die Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte von der Zeitdauer der Versuche graphisch dargestellt.

System Na-Hg
Versuche über den Einfluß der Zeitdauer

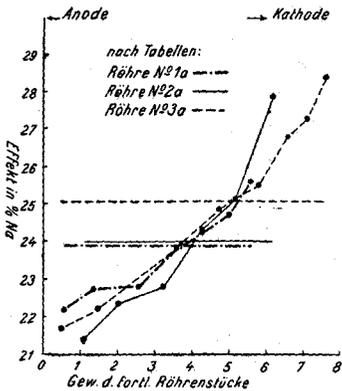


Fig. 4.

System Na-Hg
Versuche über den Einfluß der Zeitdauer

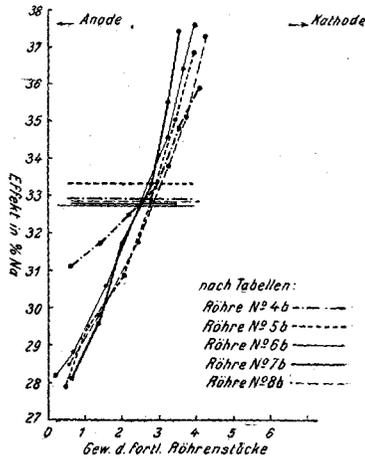


Fig. 5.

System Na-Hg
Abhängigkeitskurve des Effektes von der Zeitdauer der Elektrolyse
 $d_t = 6$

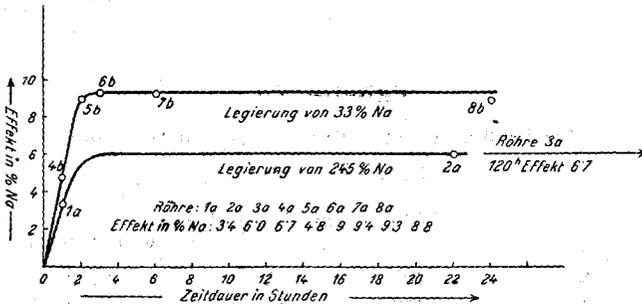


Fig. 6.

Wir sehen aus diesen Versuchen also einmal, daß in längstens 3 Stunden der maximale Elektrolyseeffekt sich einstellt, zum Zweiten aus der Verwendung zweier Legierungen verschiedener Zusammensetzung, daß der Elektrolyseeffekt, was ja a priori zu erwarten war, sich mit der ursprünglichen Zusammensetzung der Legierung merklich ändert. Sinkender Natriumgehalt der ursprünglichen Legierung setzt den Elektrolyseeffekt herab.

Tabelle X.

Röhre Nr. 1a. Effekt = 3.4% . $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 1 Stunde.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0.10	5.37	23.8
1	0.055	2.76	22.2
2	0.0813	4.18	22.7
3	0.1241	6.4	22.8
4	0.1044	5.46	23.8
5	0.135	7.51	24.7
6	0.0644	3.72	25.6
8	0.121	6.55	24.0

Tabelle XI.

Röhre Nr. 2a. Effekt = 6.0% . $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 22 Stunden.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0.0942	5.2	24.4
1	0.1077	5.2	21.4
2	0.1047	5.3	22.4
3	0.1193	6.13	22.8
4	0.0978	5.36	24.3
5	0.0946	5.36	25.1
6	0.1034	6.14	27.9
8	0.1023	5.46	23.6

Tabelle XII.

Röhre Nr. 3a. Effekt = 6.7% . $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 120 Stunden.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0.0703	3.94	24.8
1	0.0457	2.24	21.7
2	0.0950	4.76	22.2
3	0.1128	5.79	22.8
4	0.1058	5.70	23.9
5	0.1125	6.33	24.9
6	0.1049	6.04	25.5
7	0.075	4.62	26.8
8	0.0505	3.05	27.3
9	0.0481	3.08	28.4
11	0.1381	7.92	25.3

Tabelle XIII.

Röhre Nr. 4b. Effekt = 4·80/0. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 1 Stunde.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	0/0 Gehalt Na
0	0·0845	6·35	33·3
1	0·0582	4·07	31·1
2	0·0782	5·60	31·8
3	0·0802	5·88	32·5
4	0·0713	5·34	33·2
5	0·0621	4·87	34·8
6	0·0452	3·51	35·9
8	0·1112	8·15	32·5

Tabelle XIV.

Röhre Nr. 5b. Effekt = 90/0. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 2 Stunden.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	0/0 Gehalt Na
0	0·0603	4·59	33·8
1	0·0469	2·95	27·9
2	0·0581	3·87	29·5
3	0·0888	6·20	30·9
4	0·0761	5·64	32·9
5	0·0559	4·41	34·99
6	0·0453	3·77	36·9
8	0·0765	5·67	32·8

Tabelle XV.

Röhre Nr. 6b. Effekt = 9·40/0. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 3 Stunden.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	0/0 Gehalt Na
0	0·1777	13·14	32·9
1	0·0190	1·21	28·2
2	0·0479	3·11	28·8
3	0·0900	6·21	30·6
4	0·0812	5·98	32·7
5	0·0755	5·84	34·6
6	0·0366	3·0	36·4
7	0·0315	2·67	37·6
9	0·1224	8·99	32·6

Tabelle XVI.

Röhre Nr. 7b: Effekt = 9·30%. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 6 Stunden.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Na:
0	0·1771	13·14	32·9
1	0·0623	3·95	28·1
2	0·0845	5·64	29·6
3	0·0613	4·38	31·7
4	0·0845	6·35	33·3
5	0·0360	2·88	35·5
6	0·0344	2·9	37·4
8	0·0812	5·98	32·7

Tabelle XVII.

Röhre Nr. 8b: Effekt = 8·80%. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 24 Stunden.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	% Gehalt Na:
0	0·0901	6·70	32·9
1	0·0622	4·00	28·5
2	0·0774	5·20	29·8
3	0·0980	7·02	31·8
4	0·0835	6·36	33·8
5	0·0546	4·32	35·1
6	0·0481	4·04	37·3
8	0·0647	4·78	32·8

Tabelle XVIII.

Zusammenstellung der Versuche in bezug auf die Abhängigkeit des Effektes vom der Zeitdauer der Elektrolyse.

Röhre Nr.	ungefähre Länge der Röhre in cm,	Gewicht der verwendeten Legierung	Durch- messer d	Stromin- tensität in Ampère
1a	20	0·5612	1·1	5·7
2a	20	0·6235	1·2	6·8
3a	20	0·7503	1·3	8·0
4b	20	0·3952	1·0	4·7
5b	20	0·3711	1·0	4·7
6b	20	0·3817	1·0	4·7
7b	20	0·363	1·0	4·7
8b	20	0·4238	1·05	5·3

Zu Tabelle XVIII.

Stromdichte Amp./mm ²	Temperatur	Dauer der Elektrolyse in Stunden	urspr. ‰ Gehalt an Na	Effekt in ‰ Na ausgedrückt
6	240	1	23·9	3·4
6	240	22	24·0	6·0
6	240	120	25·05	6·7
6	240	1	32·9	4·8
6	240	2	33·3	9·0
6	240	3	32·75	9·4
6	240	6	32·8	9·3
6	240	24	32·85	8·8

3. Einfluß der Rohrlängen auf den Elektrolyseeffekt.

Gelegentlich der besprochenen Versuche kamen einige Male kürzere Rohre von zirka 17 *cm* Länge in Verwendung, was nach den Erfahrungen mit dem System Wismut-Blei belanglos hätte sein müssen. Auffallenderweise zeigte sich aber bei diesen Versuchen mit Röhre XII, beziehungsweise XIII, von denen zwei in den folgenden Tabellen XIX und XX wiedergegeben sind, geringere Effekte, als bei der normal verwendeten Rohrlänge von 20 *cm*. Da für diese Unterschiedlichkeit keine andere Änderung der Versuchsbedingungen in Frage kommen konnte, haben wir den Einfluß der Rohrlänge nun im Detail untersucht und bei diesem System tatsächlich einen solchen finden können. Die einschlägigen Versuche, die wieder mit einer zirka 32‰ Natrium enthaltenden Legierung gemacht wurden, sind in der Tabelle XXI zusammengefaßt, während die korrespondierenden Einzelversuche in den Tabellen XXII bis XXIX wiedergegeben sind.

Tabelle XIX.

Röhre Nr. XII. Effekt = 6·75‰. $D_k = 6$ Amp./mm².

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	‰ Gehalt Na
0	0·1027	7·49	32·35
1	0·0876	5·80	29·37
2	0·0896	6·06	30·0
3	0·1894	13·24	31·0
4	0·1275	9·23	32·32
5	0·1318	9·90	33·77
6	0·0865	6·75	34·61
7	0·0791	6·44	36·12
9	0·1171	8·55	32·39

Tabelle XX.

Röhre Nr. XIII. Effekt = 6·55 $\frac{0}{0}$. $D_k = 6$ Amp./mm².

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung ¹	cm ³ Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\frac{0}{0}$ Gehalt Na
0	0·0765	5·76	32·8
1	0·1052	6·85	28·85
2	0·0798	5·24	29·0
3	0·1410	9·76	30·7
4	0·1470	10·31	31·1
5	0·1297	9·5	32·5
6	0·0918	7·07	34·2
7	0·0806	6·43	35·4
9	0·1068	7·77	32·2

Tabelle XXI.

Zusammenstellung der Versuche in bezug auf die Abhängigkeit des Effektes von der Länge der Röhre.

Röhre Nr.	Röhrlänge in cm	Gewicht der Legierung	Durchmesser in mm	Stromstärke in Ampère
I	10	0·329	1·15	1·3
II	10	0·3792	1·25	3·4
III	10	0·3855	1·3	8·0
IV	10	0·3405	1·25	11·2
V	20	0·6806	1·25	1·7
VI	20	0·4238	1·1	5·7
VII	20	0·7940	1·3	11·9
VIII	30	1·0998	1·28	2·6
IX	30	1·1388	1·3	8·0
X	30	1·0668	1·26	11·2
XI	60	2·2261	1·28	7·7

Stromdichte Amp./mm ²	Temperatur in ° C.	Zeitdauer in h	ursprüngl. Zus. der Legierung $\frac{0}{0}$ Na	maximaler Elektrolyseeffekt $\frac{0}{0}$ Na
1·2	240	4	31·15	2·3
2·7	240	4	31·35	3·3
6·0	240	4	31·75	3·3
9·0	240	4	30·9	3·3
1·4	240	120	32·05	4·5
6·0	240	120	32·80	8·8
9·0	240	120	32·50	8·9
2·0	240	4	32·50	8·2
6·0	240	4	32·40	12·9
9·0	240	4	32·35	12·2
6·0	240	6	32·34	13·2

¹ Siehe Tabelle III, VI und IX.

Tabelle XXII.

Röhre Nr. I. Effekt = $2\cdot3\%$. $D_k = 1\cdot2 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·1165	8·18	31·1
1	0·0786	5·34	30·1
2	0·0830	5·71	30·5
3	0·0784	5·51	31·2
4	0·0890	6·51	32·4
6	0·1763	12·43	31·2

Tabelle XXIII.

Röhre Nr. II. Effekt = $3\cdot3\%$. $D_k = 2\cdot7 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·112	8·0	31·7
1	0·0783	5·26	29·8
2	0·1164	7·95	30·3
3	0·118	8·6	32·3
4	0·0665	4·96	33·1
6	0·1894	13·24	31·0

Tabelle XXIV.

Röhre Nr. III. Effekt = $3\cdot28\%$. $D_k = 6\cdot0 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·098	7·02	31·8
1	0·083	5·7	30·47
2	0·1136	7·8	30·46
3	0·112	8·0	31·69
4	0·0769	5·85	33·74
6	0·0613	4·38	31·7

Tabelle XXV.

Röhre Nr. IV. Effekt = $3\cdot3\%$. $D_k = 9\cdot0 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·147	10·31	31·1
1	0·0710	4·69	29·3
2	0·0834	5·69	30·3
3	0·1020	7·24	31·5
4	0·0841	6·18	32·6
6	0·1410	9·76	30·7

Tabelle XXVI

Röhre Nr. VIII. Effekt = $8 \cdot 20\%$. $D_k = 2 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·1068	7·77	32·2
1	0·0426	2·78	29·0
2	0·0628	4·17	29·5
3	0·250	17·42	30·9
4	0·232	16·74	32·0
5	0·220	16·61	33·5
6	0·2212	17·50	35·1
7	0·0712	5·97	37·2
9	0·0765	5·67	32·8

Tabelle XXVII.

Röhre Nr. X. Effekt = $13 \cdot 21\%$. $D_k = 9 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·1112	8·15	32·51
1	0·0608	3·7	26·90
2	0·0810	5·61	27·3
3	0·0979	6·2	28·0
4	0·1692	11·22	29·4
5	0·1594	11·5	31·92
6	0·1619	12·08	33·1
7	0·1756	14·34	36·2
8	0·0739	6·13	36·8
9	0·0578	5·1	39·1
10	0·0293	2·65	40·2
12	0·0809	5·87	32·20

Tabelle XXVIII.

Röhre Nr. IX. Effekt = $12 \cdot 9\%$. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·118	8·6	32·3
1	0·111	6·75	26·9
2	0·1222	7·72	28·0
3	0·259	17·78	30·4
4	0·278	20·05	32·0
5	0·230	17·21	34·5
6	0·0832	7·1	37·9
7	0·0552	4·95	39·8
9	0·1297	9·5	32·5

Tabelle XXIX.

Röhre Nr. XI. Effekt = $13 \cdot 18\%$. $D_k = 6 \text{ Amp./mm}^2$.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·1275	9·29	32·32
1	0·162	9·78	26·8
2	0·1832	11·44	27·7
1	1	1	1
3	0·240	15·79	29·2
4	0·2211	18·44	37·0
5	0·241	20·86	38·4
6	0·1248	11·25	39·98
8	0·1027	7·49	32·35

1 1·054 g Legierung (Mittelstück) wurde nicht analysiert.

Tabelle XXX.

Röhre XIIa. Effekt = $4 \cdot 1\%$. $D_k = 3 \cdot 24 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 18 Stunden.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·0844	4·13	21·7
1	0·1308	5·85	19·8
2	0·1347	6·03	19·9
3	0·1515	6·92	20·2
4	0·1652	7·77	20·9
5	0·1596	6·92	21·6
6	0·0785	3·93	22·3
7	0·0628	3·31	23·9
9	0·086	4·34	22·4

Tabelle XXXI.

Röhre Nr. XIIIa. Effekt = $2 \cdot 1\%$. $D_k = 3 \cdot 24 \text{ Amp./mm}^2$.

Zeit: 18 Stunden.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm^3 Verbrauch an Titerflüssigkeit	$\%$ Gehalt Na
0	0·1537	7·7	22·2
1	0·0868	4·18	21·4
2	0·1008	4·94	21·7
3	0·1000	4·97	22·0
4	0·0798	4·23	23·5
6	0·1122	5·52	21·9

Es kamen also drei Serien von Versuchen in Betracht: Versuche mit Rohrlängen von 10 cm, 20 cm und 30 cm, beziehungsweise 60 cm. Die Versuche mit den Rohrlängen von 20 cm sind bereits

System Na-Hg
Versuche über den Einfluß der Röhrenlänge
Röhren 10 cm lang

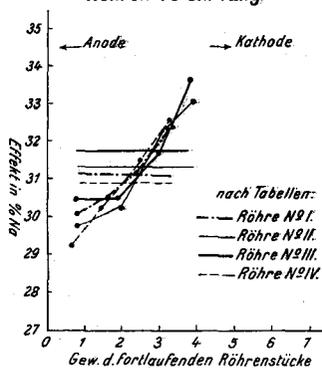


Fig. 7.

System Na-Hg
Versuche über den Einfluß der Röhrenlänge
3 Röhren, VIII—X, 30 cm lang, 1 Röhre, XI, 60 cm lang

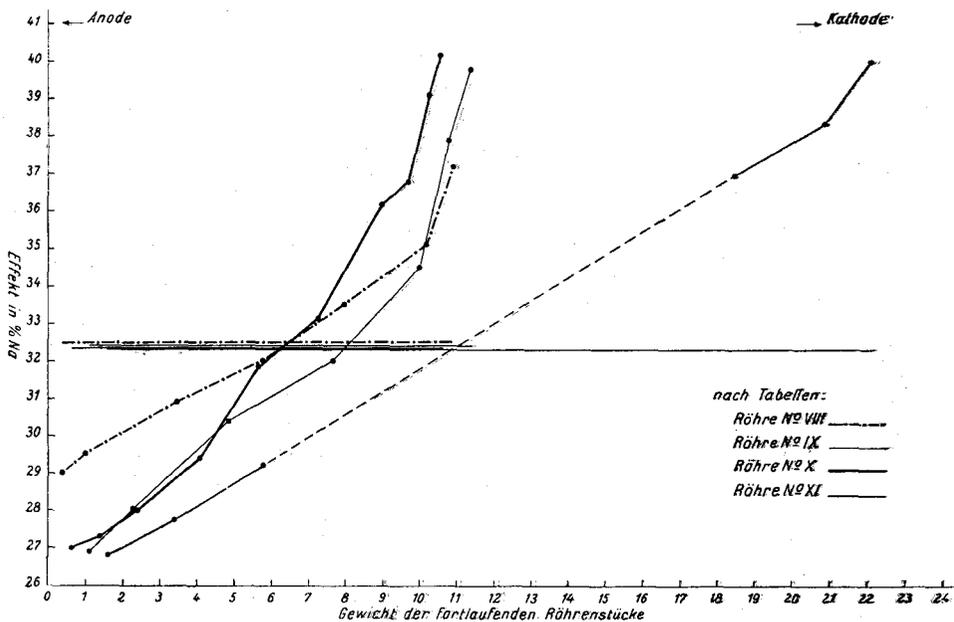


Fig. 8.

oben beschrieben (Tabelle III bis VIII, beziehungsweise Fig. 2). Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse mit den 10 cm langen Röhren ist in Fig. 7, der mit den 30, beziehungsweise 60 cm langen Röhren in Fig. 8 zu ersehen. Der Einfluß der Rohrlängen

kommt am besten zum Ausdruck aus den beiden Figuren 9 und 10. In Fig. 9 ist die Abhängigkeit der Stromdichte für die einzelnen Rohrlängen in ähnlicher Weise wie in Fig. 2 aufgetragen, die mittlere, der Rohrlänge von 20 cm entsprechende Kurve ist identisch der Fig. 2. Wie man sieht, ist für jede Rohrlänge das Bild das gleiche: Mit steigender Stromdichte nähern wir uns einem Grenzwert des Effektes, der mit steigender Rohrlänge immer größeren Werten entspricht. Doch auch mit wachsender Rohrlänge nähern wir uns hier einem Grenzwert, der über 30 cm erreicht war, indem

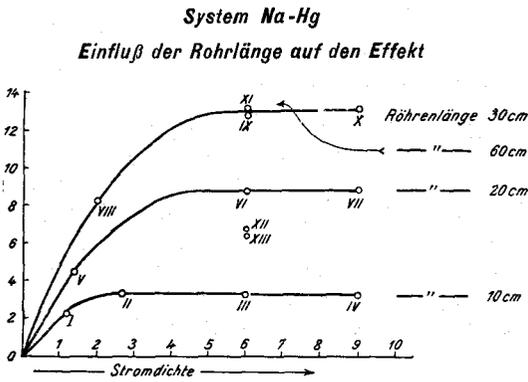


Fig. 9.

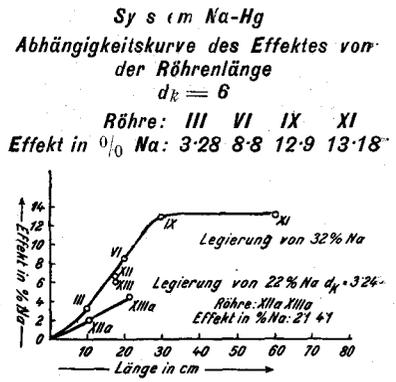


Fig. 10.

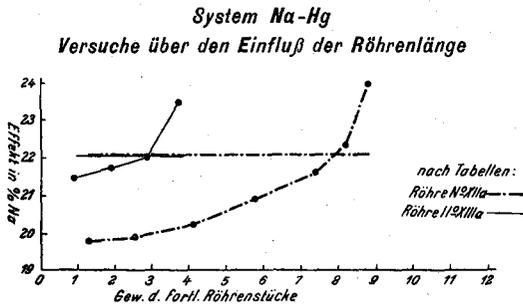


Fig. 11.

der Versuch mit Röhre XI mit 60 cm Rohrlänge bereits in die Kurve der Versuche mit 30 cm Rohrlänge fällt. Dieses Ansteigen des Effektes mit steigender Rohrlänge sieht man noch besser aus Fig. 10, in der für eine bestimmte Stromdichte und bestimmt zusammengesetzte Legierung die Abhängigkeit der Elektrolysen-effekte von der Rohrlänge aufgetragen sind. Man sieht das Ansteigen des Effektes mit steigender Rohrlänge bis zu einem maximalen Grenzwert. Dieselbe Erscheinung ist auch ersichtlich für zwei Versuche mit Röhren XIIa und XIIIa, für eine Legierung mit 22% Na und einer Stromdichte von 3.24, die im unteren Teil Fig. 10 zu einer zweiten Kurve vereint sind. Die Ergebnisse dieser beiden Versuche sind in den Tabellen XXX und XXXI wiedergegeben.

und in Fig. 11 graphisch dargestellt. Es fragt sich also, wie es zu erklären ist, daß bei den Na-Hg-Legierungen eine Abhängigkeit des maximalen Elektrolyseneffektes von der Rohrlänge festgestellt wurde, dagegen bei den Blei-Wismut-Legierungen die Unabhängigkeit des Elektrolyseneffektes von der Rohrlänge ersichtlich war.

Vor allem halten wir daran fest, daß der maximale Elektrolyseneffekt als ein Kompromiß, ein stationärer Zustand aufzufassen ist zwischen der Konzentrationsverschiebung durch den Strom und die Rückdiffusion. Dieser stationäre Zustand ist abhängig von der Stromdichte und der Rohrlänge. Wie für die Stromdichte gibt es auch für die Rohrlänge einen maximalen Grenzwert, oberhalb dessen eine weitere Steigerung der Stromdichte und ebenso eine weitere Steigerung der Rohrlänge keine weitere Steigerung des Elektrolyseneffektes bewirken. Diese Stromdichte- als Rohrlängengrenzen sind individuell verschieden bei verschiedenen Legierungspaaren.

Man kann sagen, daß für eine 32% Natrium enthaltende Na-Hg-Legierung, diese Grenzstromdichte bei zirka 4 Amp./mm², die Grenzrohrlänge bei zirka 35 cm liegt. Unterhalb dieser Rohrlänge beobachteten wir bei der gewählten Querschnittdimensionierung eine Abhängigkeit des Effektes von der Rohrlänge, darüber hinaus nicht.

Bei den Blei-Wismut-Legierungen liegt diese Grenzrohrlänge jedenfalls unter 15 cm, der kürzesten damals verwendeten Rohrlänge, d. h. also, bei den dortselbst angewandten Rohrlängen sind wir schon im Gebiet der Unabhängigkeit des Effektes von der Rohrlänge, also über der Grenzrohrlänge.

Eine Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes von der Rohrlänge bei den Blei-Wismut-Legierungen würde erst bei Verwendung von Rohrlängen von 5 und 10 cm zu gewärtigen sein. Weshalb gerade bei den Na-Hg-Legierungen die Rohrlängengrenze einen um so viel höheren Wert hat, als bei den Wismut-Blei-Legierungen, ist ganz verständlich. Im letzteren Falle handelt es sich um Diffusion zweier schwerer Atome, etwa gleicher Größe. Bei den Na-Hg-Legierungen handelt es sich um die Diffusion zweier dem Gewichte beziehungsweise Atomvolumen nach erheblich verschiedener Atome, des leichten Natriums und des schweren Quecksilbers.
