Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

XI. Mitteilung

Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung

Von

Robert Kremann, Hans Krieghammer und Paul Gruber-Rehenburg

(Mit 17 Textfiguren)

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

Vorgelegt in der Sitzung vom 22. Oktober 1925

Das in den früheren Mitteilungen beschriebene Phänomen der Konzentrationsverschiebung bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen ist, wie ausgeführt, in bezug auf die Größe der Elektrolyseneffekte abhängig von der Stromdichte, dem Elektrodenabstand und der Zusammensetzung der Legierung.

Was sonst unter gleichen Versuchsbedingungen den Einfluß der Zusammensetzung der Legierung auf die Größe der Elektrolyseneffekte anlangt, so wird sowohl, wenn wir das beschriebene Phänomen als durch valenzchemische Ursachen bedingt ansehen, als auch, wenn wir es auf rein physikalische Ursachen zurückführen, falls keine Verbindung oder eine äquimolare Verbindung vorliegt, der Elektrolyseneffekt bei der 50 atomprozentigen Legierung ein Maximum aufweisen müssen.

Dieser Verlauf der Konzentrationseffektkurve wurde denn auch beobachtet bei den Blei-Quecksilber-[1], Zinn-Quecksilber-[1], den Blei-Zinn-[2], Wismut-Zinn-[2], den Zinn-Zink-[3] und den Zinn-Aluminium-[4] Legierungen. Doch verlaufen auch in diesen Fällen die Kurven beiderseits des der äquimolaren Zusammensetzung entsprechenden Maximums nicht immer ganz symmetrisch. Wenn wir an der Ansicht festhalten, daß das beschriebene Phänomen durch valenzchemische Ursachen bedingt oder zum mindesten beeinflußt wird, darf man annehmen, daß einer jeden Verbindung zweier Metalle ein ausgezeichneter Elektrolyseneffekt entspricht, der bei Überschuß der einen oder anderen Komponente seinem Werte nach vermindert wird. Bilden also zwei Metalle nur eine Verbindung, wird der

1 Zeitschr. Chemie, *140*, 183, 1924.
140, 1, 1924.
Monatshefte f. Chemie, *45*, 379, 1925.
4 *45*, 385, 1925.

Typus der Konzentrationseffektkurve vorliegen, der bei der Zusammensetzung der Verbindung ein Maximum aufweist.

Eine Abweichung von diesem einfachen Kurventypus wird jedoch zu beobachten sein, wenn mehrere Verbindungen vorliegen, sei es auch nur in flüssigem Zustande. Hierauf sind möglicherweise die oben erwähnten Assymetrieerscheinungen zurückzuführen.

Bilden aber zwei Metalle mehrere Verbindungen in festem Zustande, also in genügend hohen Grenzbeträgen auch in flüssigem Zustande, so wird für jede Verbindung eine Diskontinuität in der Konzentrationseffektkurve zu erwarten und bei genügend scharf ausgeprägtem Elektrolyseneffekt auch zu beobachten sein.

Zum Studium dieser Erscheinungen schien uns das Legierungspaar Natrium-Quecksilber in doppelter Hinsicht besonders geeignet.

Erstens gibt Natrium und Quecksilber nach dem Zustandsdiagramm von Schüller[1] sieben Verbindungen der Zusammensetzung: $NaHg_4$, $NaHg_2$, $Na_{12}Hg_{13}$, $NaHg$, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2 und Na_3Hg.

Zum zweiten hatte sich ergeben, daß geschmolzene Legierungen von Na und Hg mit 22 bis 33 Gewichtsprozent Na bei der Elektrolyse keine erheblichen technischen Schwierigkeiten bereiteten und unter geeigneten Versuchsbedingungen Elektrolyseneffekte bis gegen 13% in dem Sinne geben, daß Natrium an der Kathode, Quecksilber an der Anode sich anreichert.

Für eine Legierung mit zirka 33% Na wurde bei einem Elektrodenabstand von 30 *cm* und einer Stromdichte von 6 Amp./mm^2 der maximale Elektrolyseneffekt von 13% erreicht.

Mit sinkender Rohrlänge nimmt der Elektrolyseneffekt ab und beträgt bei 6 Amp./mm^2 Stromdichte rund:

Rohrlänge	Elektrolyseneffekt
10....	....40%
20....	9
30....	..13

Der Plan vorliegender Arbeit war nun der, die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte bei konstanter Stromdichte von 6 Amp./mm^2 und bestimmtem Elektrodenabstand (Rohrlänge) von der Zusammensetzung der Natriumamalgame über ein möglichst großes Mischungsgebiet zu studieren.

Diese Aufgabe ließ sich jedoch aus ff. Gründen nicht strenge durchführen. Bei den Legierungen des Intervalles 3 bis 6 Gewichtsprozent Na, d. i. von 21·2 bis 35·7 Atomprozent Na, denen die Verbindungen $NaHg_4$ und $NaHg_2$ als Bodenkörper entsprechen, weisen die Kurven der Änderung der Zusammensetzung des elektrolysierten Amalgams vom Kathoden- gegen den Anodenteil einen

[1] Zeitschr. anorg. Chemie, *40*, 789, 1914.

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

abnormen Verlauf auf, indem sie — auch bei Berücksichtigung von Fehlern — nicht stetig vom Anoden- zum Kathodenende steigend oder fallend verlaufen. Alle Kurven verlaufen vielmehr im großen ganzen so, daß gegen die beiden Elektroden der Natriumgehalt größer ist, als in der Mitte des Rohres.

Da bei der Krystallisation eines nicht elektrolysierten Fadens Legierungen dieser Zusammensetzung ganz homogen durch die ganze Fadenlänge krystallisieren, wie ein gesondert angestellter Versuch ergab, läßt sich als Ursache dieses abnormen Verlaufes eine Art Saigerungserscheinung, die den Legierungen dieses Mischungsgebietes charakteristisch wäre, wie zuerst vermutet wurde, nicht ansehen. Es steht jedenfalls fest, daß erst durch die Elektrolyse dieser Vorgang bedingt wird. Möglicherweise kann die Ausbildung von Mittelleitern den normalen Verlauf stören. Denn es läßt sich die Elektrolyse nur bei Temperaturen bis zirka 250° C. durchführen, bei denen diese, beziehungsweise nahe zusammengesetzte Legierungen nicht vollends geschmolzen waren, weil bei höheren, aus den in den früheren, namentlich der IV und V Mitteilung erwähnten Gründen, es stets zu Rohrbrüchen kommt. Möglicherweise handelt es sich hier um ein Umschlagsgebiet der Wanderungsrichtung bei den Komponenten, da in verdünnten Amalgamen nach Lewis, Adams und Lanmann (Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 2656, 1925) Natrium zur Anode, Quecksilber nach der Kathode sich verschieben soll.

Im folgenden Gebiet von 10 bis 20 Gewichtsprozent Na verlaufen die Zusammensetzungskurven so, wie dies in anderen Fällen zum Teil auch beobachtet worden war, daß — bis auf gewisse innerhalb der Fehlergrenze liegende Unstetigkeiten — eine geringe Konzentrationsänderung auf der einen, eine stärkere auf der anderen Seite des Rohres, in Erscheinung tritt. Dieser Verlauf entsprach gewissermaßen einem Übergangstyp zwischen den oben geschilderten abnormen Kurven des Bereiches von 3 bis 6% Na und dem normalen Kurvenverlauf, wie er im Gebiete von 20 bis 30 Gewichtsprozent Na beobachtet wurde. Hier stimmen die beobachteten Elektrolyseneffekte auch gut überein mit den früheren Beobachtungen von R. Kremann, Kienzel und Müller.[1]

I. Experimenteller Teil.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter einer Paraffinölschicht und mehrmaliges Umschmelzen zwecks Homogenisierung dargestellt. Als Elektrolysiergefäße dienten Glaskapillare von zirka 26 bis 15 *cm* Länge, die an den Enden 2 bis 3 *cm* hoch rechtwinkelig aufgebogen waren, zwecks Erleichterung des Einziehens der Legierung und zur Verhinderung des Ausrinnens während der Elektrolyse. Das Einziehen der

[1] Monatshefte Chemie, *45*, 176.

Legierung geschah in der Weise, daß die über dem Schmelzpunkt der Legierung erhitzte Kapillare mit dem einen abgebogenen Ende an den Boden eines die einzuziehende geschmolzene Legierung enthaltenden Tiegels eingeführt wird und die Legierung nun solange eingesaugt und wieder ausgeblasen wird, bis ein kompakter blasenloser Faden die Kapillare erfüllt. Ist die Legierung in der Kapillare erstarrt, werden noch rasch die abgebogenen Enden erwärmt und die Stromzuführungsdrähte in die an dieser Stelle flüssigen Legierung tunlichst luftdicht eingepaßt.

Die mit der Legierung gefüllte Kapillare wurde nun in einem elektrischen Widerstandsofen, teils auch durch die Joulewärme, beim Stromdurchgang auf Temperaturen gebracht, die genügend hoch über dem Schmelzpunkt der betreffenden Legierung lagen. Doch war hier insofern eine Grenze gesetzt, als die Temperatur eine gewisse Höhe nicht überschreiten darf, da die hiedurch verursachte Quecksilberdampfbildung eine Trennung des Fadens, sodann Lichtbogenbildung und ein oft unter Explosionserscheinungen erfolgendes Durchbrennen des Kapillarfadens zur Folge hat, womit die Durchführung der Elektrolyse unmöglich wird. Sofort nach beendigter Elektrolyse wird die Kapillare so schnell wie möglich im Wasser abgekühlt und in 8 bis 10 Teilstücke vom Anodenende bis zum Kathodenende zerschnitten. Die Mittelstücke werden etwas größer gewählt, die Endstücke kleiner, jedoch nicht unter 10 *mm*.

Gleich nach dem Zerschneiden der Kapillare müssen die Teilstückenden durch Paraffin isoliert und die Stücke in einem Exsikator aufbewahrt werden. Vor der Wägung wird das Paraffin entfernt — die Teilstücke gereinigt und gewogen, in schon vorbereitete Titrierbecher — mit 0·1 norm. Salzsäure beschickt — geworfen, mit Natronlauge zurücktriiert und dann die leeren, getrockneten Glaskapillarstücke zurückgewogen. Rasche Durchführung aller dieser Operationen ist die Vorbedingung für exakte Resultate.

Die Brauchbarkeit der geschilderten Arbeitsweise zeigt Versuch XVIII (s. Tab. I und Fig. 1), bei dem ein nicht elektrolysierter Faden unelektrolysiert in der geschilderten Weise stückweise analysiert wurde. Man sieht, er ergibt sich in seiner ganzen Länge von gleicher Zusammensetzung.

Wir lassen nun die tabellarische und graphische Wiedergabe der Versuchsergebnisse folgen.

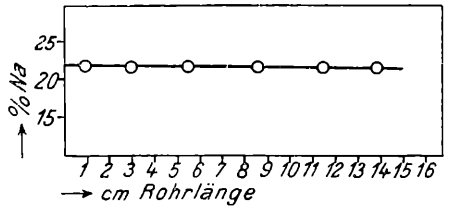

Fig. 1.

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

Tabelle I (Versuch XVIII).

Nicht der Elektrolyse unterworfen. Prüfung auf die Homogenität der eingezogenen Legierung und auf Fehler der Analysenmethode.

Zusammensetzung: 21·9 Gewichtsprozent Na = 70·9 Atomprozente Na.

Rohrlänge 14·85 *cm*. — Querschnitt der Kapillare 1·8 *mm*. Temperatur des Ofens 180° C. — Dauer der Erwärmung 18 Stunden.

Teilstück	1		3	4		6
Länge in *cm*	1·80	2·20	3·00	3·00	2·90	1·95
Menge d. Legierung.	0·2004	0·2393	0·3350	0·2128	0·3050	0·1982
Gewichtsprozent Na.	21·85	21·89	22·05	21·85	21·76	21·76

Tabelle II (Versuch II).

Zusammensetzung: 26·6 Atomprozente Na = 4.0 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 15·89 *cm*. Stromdichte 6 Amp. *mm*^{2}. — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. Temperatur des Ofens 350° C

Teilstück	1		3	4	
Länge in *cm*	1	2·6	6·2	2·64	2·44
Menge d. Legierung.	0·3980	0·503	0·978	0·485	0·442
Gewichtsprozent Na.	4·05		4·11	0·05	5·83

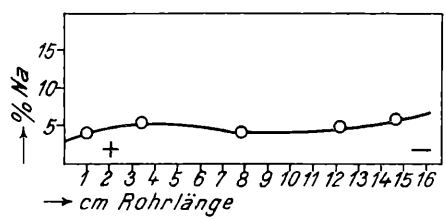

Fig. 2 zu Tab. II.

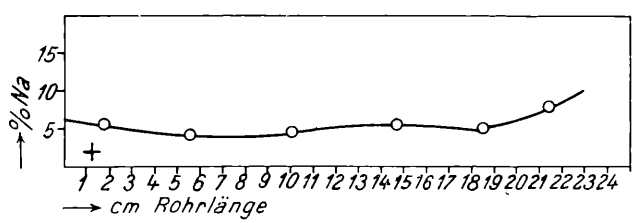

Fig. 3 zu Tab. III.

Tabelle III (Versuch III).

Zusammensetzung: 29·1 Atomprozente Na = 4·5 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 22·84 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 3 Stunden. — Temperatur des Ofens 350° C. — Querschnitt 0·75 *mm*². — Stromstärke 4·5 Amp.

Teilstück	1		3	4	5[1]	6
Länge in	3·54	3·98	4·84	4·48	3·12	2·88
Menge d. Legierung.	0·2448	0·2826	0·3370	0·2744	0·1813	0·1741
Gewichtsprozent Na.	5·83	4·2	4·56	5·36	4·9	7·88

[1] An dieser Stelle wurde die mißglückte Titration durch Rückwage des zurückbleibenden Hg ersetzt.

Tabelle IV (Versuch IV).

Zusammensetzung: 29·2 Atomprozente Na = 4·7 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 23·2 *cm*. — Stromdichte 6 Amp. *mm*². — Dauer der Elektrolyse 8 Stunden. — Temperatur des Ofens 200°

Teilstück	1		3	4	5	6	
Länge	1·95	2·87	5·33	4·18	3·91	2·846	2·08
Menge d. Legierung.	0·093	0·172	0·260	0·237	0·223	0·157	0·108
Gewichtsprozent Na.	9·28	4·37	4·33	4·57	4·85	5·8	8·21

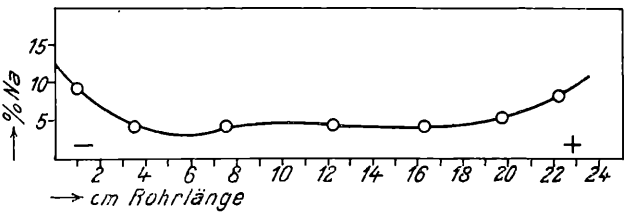

Fig. 4 zu Tab. IV.

Tabelle V (Versuch V).

Zusammensetzung: 33·4 Atomprozente Na = 5·5 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 15·75 *cm*. — Stromdichte 6 Amp. *mm*². — Dauer der Elektrolyse 8 Stunden. — Temperatur des Ofens 125° C.

Teilstück	1		3	4		6
Länge in *cm* ..	1·4	1	2·00	2·00	1·90	1·98
Menge d. Legierung.	0·1233	0·1146	0·1532	0·1646	0·1791	0·1722
Gewichtsprozent Na.	5·46	5·40	4·76	3·12	4·29	4·90

Teilstück		8	9	10	A[1]
Länge in	1·80	1·72	0·60	1 1	—
Menge d. Legierung.	0·1577	0·1668	0·0708	0·0648	0·0889
Gewichtsprozent Na.	4·58	4·39	8·96	9·79	5·46

[1] A = Anfangsanalyse einem nicht elektrolysierten Stück.

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

Tabelle VI (Versuch VI).

Zusammensetzung: 33·4 Atomprozente Na = 5·5 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 13·46 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 22 Stunden. — Temperatur des Ofens 110° C.

Teilstück	1		3	4		6	
Länge in *cm*	1·20	1·85	3·19	2·60	2·00	1·65	0·97
Menge d. Legierung.	0·0974	0·1400	0·2594	0·2274	0·1607	0·1332	0·1027
Gewichtsprozent Na.	6·56	4·96	3·16	3·51	4·50	9·67	6·25

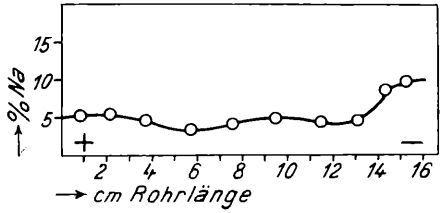

Fig. 5 zu Tab. V

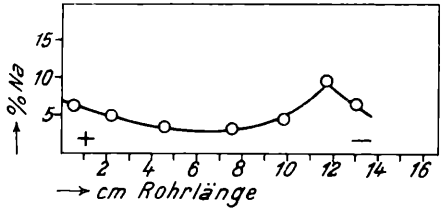

Fig. 6 zu Tab. VI.

Tabelle VII (Versuch VII).

Zusammensetzung: 36·9 Atomprozente Na = 6·3 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 15·5 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 8 Stunden. — Temperatur des Ofens 170° C.

Teilstück	1		3	4		6
Länge in *cm*	0·9	1.4	1·8	3·1	3·5	1·8
Menge d. Legierung.	0·0635	0·0880	0·1212	0·2195	0·2694	0·1247
Gewichtsprozent Na.	6·81	5·04	5·33	2·70	3·34	4·61

Teilstück		8	9	A
Länge in *cm*.	1·6	1 1	0·3	—
Menge d. Legierung.	0·1154	0·0940	0·0325	0·444
Gewichtsprozent Na.	4·72	5·09	11 18	6·29

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

Tabelle VIII (Versuch VIII).

Zusammensetzung: 58·0 Atomprozente Na = 13·7 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 23·59 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens zirka 200°. — Effekt zirka 6%.

Teilstück	1		3	4		6	A
Länge in *cm*	2·72	3·6	5·06	5·29	3·74	3·12	—
Menge d. Legierung.	0·277	0·329	0·630	0·684	0·487	0·407	0·352
Gewichtsprozent Na.	19·1	17·5	14·4	13·2	12·85	13·2	13·69

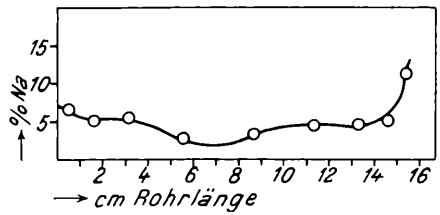

Fig. 7 zu Tab. VII.

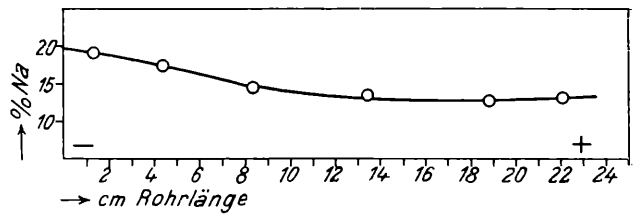

Fig. 8 zu Tab. VIII.

Tabelle IX (Versuch X).

Zusammensetzung: 65·8 Atomprozente Na = 17·8 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 22·68 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens zirka 200° — Effekt zirka 7%.

Teilstück	1		3	4		6
Länge in *cm*	2·5	2·87	3·64	4·22	4·09	2·83
Menge d. Legierung.	0·0910	0·1070	0·1235	0·1360	0·1180	0·0925
Gewichtsprozent Na.	14·95	14·50	15·80	19·10	19·50	21·70

Teilstück		A
Länge in *cm* ...	2·53	—
Menge d. Legierung.	0·0615	0·1505
Gewichtsprozent Na.	15·90	17·8

©Akademie d

Tabelle X (Versuch XIII).

Zusammensetzung: 71·6 Atomprozente Na = 22·5 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 16·10 *cm*. — Stromdichte 6·6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens 100° C. (eigene Erwärmung). — Effekt zirka 4·5%.

Teilstück	1	2	3	4	5
Länge in *cm*	1·6	1·45	3·18	3·4	2·57
Menge d. Legierung.	0·1263	0·1684	0·3635	0·4090	0·2939
Gewichtsprozent Na.	23·71	22·45	21·23	20·66	20·39

Teilstück	6	
Länge in *cm* ..	2·3	1·60
Menge d. Legierung.	0·2822	0·1760
Gewichtsprozent Na.	20·45	19·16

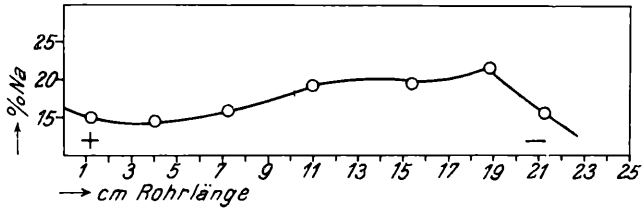

Fig. 9 zu Tab. IX.

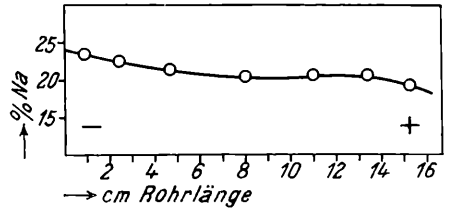

Fig. 10 zu Tab. X.

Tabelle XI (Versuch XV).

Zusammensetzung: 74·5 Atomprozente Na = 25·2 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 19·85 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens 190° C. — Effekt zirka 7%.

Teilstück	1	2	3	4		
Länge in *cm*.	2·76	2·66	4·50	5·46	1	
Menge d. Legierung.	0·187	0·204	0·319	0·413	0·518	0·778
Gewichtsprozent Na.	32·4	28·5	25·8	24·7	—	26·61

Tabelle XII (Versuch XIV).

Zusammensetzung: 75·5 Atomprozente Na = 26·2 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 14·64 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 4 Stunden. — Temperatur des Ofens 100° C. — Effekt zirka 4·5%.

Teilstück	1		3	4	5
Länge in *cm* ..	1·70	1·85	1·43	1·90	2·43
Menge d. Legierung.	0·0700	0·0710	0·054	0·0752	0·0940
Gewichtsprozent Na.	24·41	24·94	25·56	26·46	27·33

Teilstück	6		A
Länge in *cm* ..	1·78	1·55	—
Menge d. Legierung.	0·0602	0·0452	0·0625
Gewichtsprozent Na.	28·27	28·65	26·18

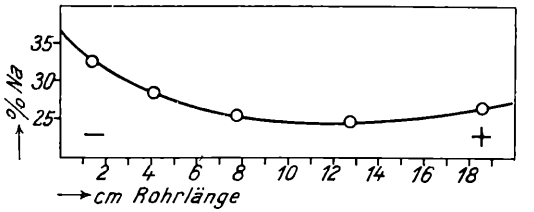

Fig. 11 zu Tab. XI.

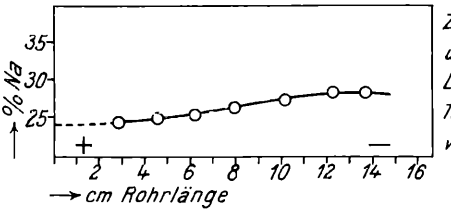

Fig. 12 zu Tab. XII.

Tabelle XIII (Versuch XVI).

Zusammensetzung: 79·0 Atomprozente Na = 30·2 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 15·55 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 6 Stunden. — Temperatur des Ofens 340° C. — Effekt zirka 5·5%.

Teilstück	1		3	4		6	7
Länge in *cm* ..	1·78	2·04	2·74	2·58	2·00	2·36	2·00
Menge d. Legierung.	0·055	—	—	—	0·452	0·033	0·015
Gewichtsprozent Na.	27·8	—	—	—	31·4	—	33·3

Tabelle XIV (Versuch XVII).

Zusammensetzung: 79·5 Atomprozente Na = 30·4 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 26·55 *cm*. — Stromdichte 6 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 10 Stunden. — Temperatur des Ofens zirka 200°. — Effekt zirka 12%.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in *cm* . .	2·015	2·97	4·00	4·07	4·33	4·02
Menge d. Legierung.	0·0825	0·1295	0·1642	0·1565	0·1470	0·1255
Gewichtsprozent Na.	24·60	24·90	26·90	29·10	32·20	34·33

Teilstück	8	A
Länge in *cm* . .	3·15	2·00	—
Menge d. Legierung.	0·0920	0·0430	0·1860
Gewichtsprozent Na.	35·53	36·80	30·40

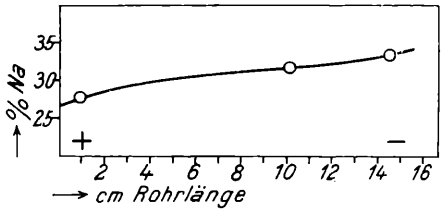

Fig. 13 zu Tab. XIII.

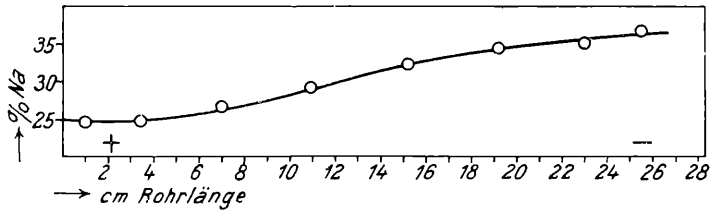

Fig. 14 zu Tab. XIV

Tabelle XV (Versuch XX).

Nach der Elektrolyse 14 Tage lagern gelassen. Diffussionsversuch. Zusammensetzung: 5·8 Gewichtsprozente Na = 34·8 Atomprozente Na.

Rohrlänge 22·1 *cm*. — Stromdichte 7·9 Amp./*mm*². — Dauer der Elektrolyse 4½ Stunden.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in *cm* .	1·10	1·28	1·74	2·91	3·71	3·70
Menge d. Legierung.	0·1558	0,1740	0·2391	0·4036	0·5255	0·5162
Gewichtsprozent Na.	5·29	4·71	4·01	3·04	2·68	2·70

Zu Tab. XV.

Teilstück		8	9	10	A
Länge in *cm*	3·59	1	1·42	1·08	—
Menge d. Legierung.	0·5029	0·1624	0·1905	0·1345	0·1331
Gewichtsprozent Na.	2·73	4·88	4·50		5·79

Tabelle XVI (Versuch XXI).

Nicht der Elektrolyse unterworfen.

Zusammensetzung: 4·2 Gewichtsprozente Na.

Rohrlänge 16 *cm*. — Dauer des Versuches 18 Stunden. — Temperatur 250° C.

Teilstück	1		3	4	5	6
Länge in *cm*	1·7	2·3	3·0	2·8	2·4	2·5
Menge d. Legierung.	0·1200	0·1796	0·2398	—	0·1796	0·1240
Gewichtsprozent Na.	4·41	4·40	4·10	—	4·23	5·21

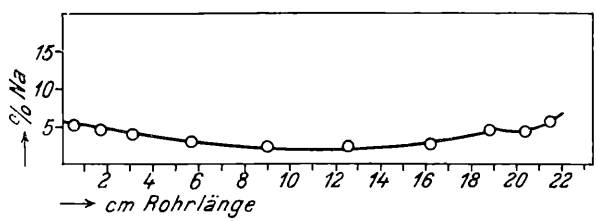

Fig. 15 zu Tab. XV.

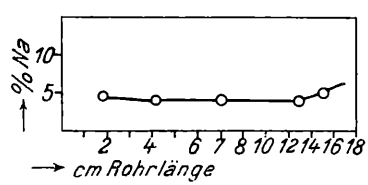

Fig. 16 zu Tab. XVI.

Aus den in den Tabellen II bis VII niedergelegten und in den Figuren 2 bis 7 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei Legierungen von zirka 4 bis 6 Gewichtsprozent Na, d. i. von 26·6 bis 35·70 Atomprozent Na nach der Elektrolyse nicht eine Anreicherung des einen Metalles an der einen, des anderen Metalles an der anderen Elektrode stattfindet, sondern, abgesehen von einzelnen Fehlwerten, der Typus der Kurven, welche die Konzentrationsänderung unter dem Einflusse der Elektrolyse wiedergeben, so ist, als ob das Natrium sich an beiden Elektroden angereichert hätte.

Es war zunächst daran zu denken, daß bei der notwendigerweise öfters tiefer liegenden Versuchstemperatur feste Anteile der

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

Legierung vorhanden sind oder infolge der Konzentrationsverschiebung sich ausscheiden, die zum Teile auch als Mittelleiter wirkend, den normalen Kurvenverlauf in angegebener Weise ändern. Die Temperatur mußte deshalb tunlichst tief gewählt werden, weil sonst das Zerreißen des Legierungfadens (Springen der Rohre) zu häufig wird. Da aber bei einzelnen gelungenen Versuchen mit so hoher Temperatur (350° C.), daß Legierungen jeder Konzentration noch flüssig sein mußten, der gleiche Kurventypus beobachtet wurde, scheint diese Deutung unwahrscheinlich. Man konnte nun daran denken, daß Legierungen dieses Mischungsgebietes beim Erstarren zu einer Art Saigerungserscheinungen neigen, so daß an den Rohrenden die natriumreicheren Anteile sich anreichern. Da aber, wie der Versuch in Tab. XVI (Fig. 16) zeigt, ohne Elektrolyse eine Legierung der Zusammensetzung dieses Mischungsgebietes an den Kapillarenden keine Anreicherung von Natrium zeigt oder nur in ganz geringem, innerhalb der Fehlergrenze fallendem Maße, muß man auch diese Annahme fallen lassen. Wie bereits oben erwähnt, wäre es denkbar, daß dieses Mischungsbereich einem Umschlagsgebiet der Wanderungsrichtung der beiden Metalle entspricht, da in den verdünnten Na-Amalgamen das Natrium zur Anode wandern soll, in den konzentrierten jedoch bekanntlich das Umgekehrte der Fall ist. Die Herren R. Müller und A. Versitsch sind beschäftigt, diese Vermutung zu prüfen.

Wie Versuch in Tab. XV und Fig. 15 zeigt, gleichen sich diese durch Elektrolyse bedingten Inhomogenitäten beim Lagern bei Zimmertemperatur nach 14 Tagen nicht aus.

Von Legierungen mit 13·7 Gewichtsprozent Na an, etwa 58 Atomprozent Na entsprechend, beginnt wieder der normale Kurventypus aufzutreten, wenngleich auch hier hie und da, auch bei einigen Legierungen mit höheren Natriumgehalten, Abweichungen in dem Sinne der früher geschilderten Kurventypen neben den normalen immer wieder auftretenden Fehlern vorkommen.

Immerhin lassen sich in diesem Gebiete ganz gut die Werte der »Elektrolyseneffekte« ableiten.

Versucht man die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierung im Gebiete von 13 bis 32 Gewichtsprozent Na, das ist von 55·5 bis zirka 80·3 Atomprozent Na, zu übersehen, so ergibt sich eine gewisse Schwierigkeit für die vergleichende Betrachtung, da die Rohrlängen bei den einzelnen Versuchen nicht genau gleich eingehalten wurden und die Rohrlänge unter 30 *cm* einen bedeutenden Einfluß auf den Elektrolyseneffekt ausübt.

Die Versuche lassen sich in Gruppen mit der Rohrlänge von rund 26, 23, 20 und 15 *cm* einteilen.

Aus der erwähnten Arbeit von R. Kremann, Müller und Kienzl ergeben sich interpolatorisch die folgenden Elektrolyseneffekte für zwei verschiedene Natriumamalgame bei einer Stromdichte von 6 Amp./mm^2 und den verschiedenen oben erwähnten Rohrlängen:

Rohrlänge		26	23	20	10
Effekt bei 32	Gewichtsprozent Na	....12·2	10·2	8·4	6·0
24	Na..	—	—	6·7	

Kombiniert man unsere, hier beschriebenen Versuchsergebnisse mit diesen Werten und stellt die maximalen Elektrolyseneffekte für Stromdichten von 6 Amp./mm^2 in Abhängigkeit von dem Natriumgehalt der Amalgame zusammen, so ergibt sich aus der beistehenden Fig. 17 einmal eine Übereinstimmung der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit den Ergebnissen der früheren Versuche. Im Gebiete von 4 bis 6 Gewichtsprozent Na liegt das Gebiet der

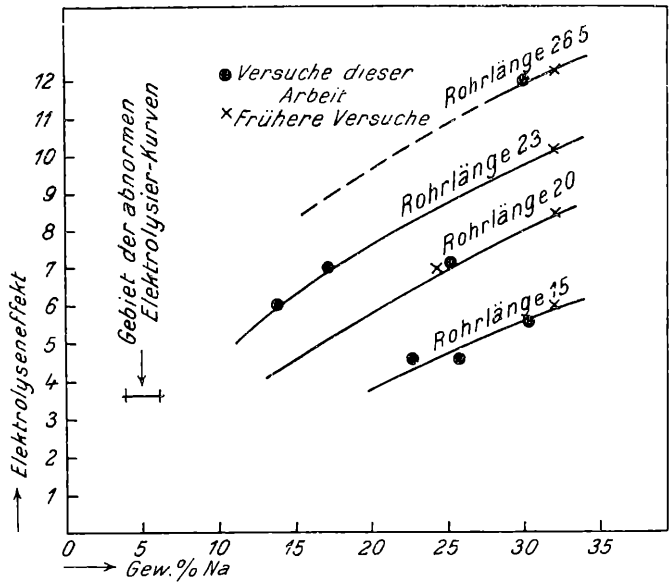

Fig. 17.

»abnormen Elektrolysenkurven«, darauf folgt das Gebiet um 10 Gewichtsprozent Na, in welchem Elektrolysen technisch kaum durchführbar sind.

Im Gebiete von 13 bis 32 Gewichtsprozent Na sieht man, daß für alle vier Rohrlängen die Werte der Elektrolyseneffekte sich je in eine Kurve einpassen und mit steigendem Natriumgehalt stetig anzusteigen scheinen. Es ist das das Gebiet von 55·5 bis 80·3 Atomprozent Na, in welchem in den Schmelzen die Verbindungen Na_3Hg_2, Na_5Hg_3 und Na_3Hg in maximaler Konzentration vorliegen. Darüber hinaus lassen sich mit Legierungen mit höheren Natriumgehalten Elektrolysen technisch nicht mehr durchführen.

Im Gebiete der natriumärmeren Verbindungen ($NaHg_4$, $HaHg_2$, $Na_{12}Hg_{13}$ und NaHg), sind die Elektrolysenkurven unklar,

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

beziehungsweise läßt sich die Elektrolyse technisch kaum durchführen. Aus dem stetigen Ansteigen der Elektrolyseneffekte mit steigendem Natriumgehalt im Gebiete 58 bis 80 Atomprozent Na geht also hervor, daß die Verbindung Na_3Hg_2 die kleinsten Elektrolyseneffekte zeigt, die Verbindung Na_3Hg die größten.

Wir haben hier also einen Fall realisiert, daß unter gleichen Bedingungen das Maximum der Elektrolyseneffekte nicht gerade bei der äquimolaren Zusammensetzung zu liegen braucht. Dies hängt eben mit der Abweichung der Zusammensetzung von Verbindungen vom äquimolaren Typus zusammen.

Man darf vermuten, daß auch in solchen Fällen, in denen im festen Zustande auf Grund des Zustandsdiagrammes eine Verbindung nicht existiert, sondern nur Verbindungen in flüssigem Zustande vorliegen und deren Zusammensetzungen vom äquimolaren Typus abweichen, die Kurven der Abhängigkeit der maximalen Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierung an einer anderen Stelle ein Maximum aufweisen werden, als bei der gleichmoligen Legierung, oder zumindest asymmetrisch verlaufen werden, wie es bei einzelnen der eingangs erwähnten Fälle beobachtet wurde.

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: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Kremann Robert, Krieghammer Hans, Gruber-Rehenburg Paul

Artikel/Article: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XI. Mitteilung. Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung. 515-529