

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

II. Mitteilung

Die Elektrolyse von Blei-Wismutlegierungen

Von

Robert Kremann und Aribert Brodar

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz)

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1923)

Wie bereits der eine von uns mit Ortner und Markl in der ersten Mitteilung dieser Folge ausgeführt hat, ist auch bei Legierungen, die keine Verbindungen im festen, sondern nur im flüssigen Zustande geben, ein Elektrolyseeffekt zu erwarten. Von solchen Legierungspaaren scheinen gerade die Blei-Wismutlegierungen im hohen Grade zur Elektrolyse geeignet zu sein. Diese Legierungen haben nämlich alle äußeren vorteilhaften Eigenschaften, die es mit Sicherheit ermöglichen, die Elektrolyse unter den gewünschten Bedingungen zu Ende zu führen, d. h. es zu ermöglichen, einem allfälligen Elektrolyseeffekt einerseits in Abhängigkeit von der Stromdichte, anderseits der Temperatur eingehend studieren zu können.

Für die nachfolgenden Versuche wurden Legierungen verwendet, die in ihrer Zusammensetzung nahe der eutektischen Legierung mit 42% Blei entsprechend einem Schmelzpunkt von 117° lagen. Denn einmal mußte die Versuchstemperatur so hoch gewählt werden, daß auch beim Eintreten von Konzentrationsverschiebungen bei der Elektrolyse die sich bildenden Legierungen anderer Zusammensetzung noch flüssig blieben. Denn entsteht im Verlauf der Elektrolyse an einzelnen Stellen des Elektrolysierrohres eine Legierung solcher Zusammensetzung, daß sie bei der Versuchstemperatur erstarrt, ist an diesen Stellen einer weiteren Steigerung des Elektrolyseeffektes aus diesem Grunde eine Grenze gesetzt.

Denn, wie auch bei diesem Legierungspaar gezeigt wurde, tritt *et. paribus* kein Elektrolysierungseffekt ein, wenn die Legierung im festen Zustand vorliegt (s. Tab. XV).

Bei Verwendung einer der eutektischen naheliegenden Legierung ist die oben geschilderte Vorbedingung schon bei relativ niedrigen Temperaturen erreicht, und man kann die Elektrolyse über ein größeres Temperaturintervall bis zu höheren Temperaturen leicht durchführen, was z. B. bei den Hg-Na-Legierungen wegen der hohen Dampfdrucke von Hg untunlich war.

Um uns von der völligen Homogenität der hergestellten Legierung zu überzeugen, wurden einige Probenanalysen, von in Kapillaren eingezogenen Legierungen durchgeführt, die zu befriedigenden Resultaten führten, wie z. B. aus Tabelle I hervorgeht. Eine kleine Abweichung gegenüber der Zusammensetzung der eutektischen Legierung ergab sich infolge des verschiedenen Abbrandes der beiden Metalle während des Einschmelzens.

Tabelle I.
Röhre 0 unelektrolysiert.

Analysenstück Nr.:	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	‰ Gehalt Blei:	‰ Gehalt Wismut:
1	0·2735	10·63	41·1	58·9
2	0·2772	10·83	41·4	58·6
3	—	—	—	—
4	—	—	—	—
5	0·1517	5·93	41·4	58·6
6	—	—	—	—
7	0·2328	9·07	41·2	58·8
8	—	—	—	—
9	0·2867	11·34	41·8	58·2
10	—	—	—	—
11	0·2359	9·23	41·4	58·6
12	0·2785	8·93	41·3	58·7

Die Legierung wurde nun in Kapillaren aus Weichglas mit einer inneren lichten Weite von 0·9 bis 1·5 *mm* gefüllt. Ihre Länge schwankt im allgemeinen zwischen 15 und 30 *cm*. Die Röhren wurde vor der Füllung zunächst an einem Ende schwanenhalsförmig umgebogen, um ein Ausrinnen der leichtflüssigen Legierung nach dem Einziehen zu verhindern. Die also adjustierte Röhre wurde dann vor dem Einzuge in einem kurzen Verbrennungs-Ofen, gebettet auf Asbestpappe, gelegt und gut vorgewärmt, damit der einlaufende Metallfaden nicht fest werden konnte. Nachdem die Kapillare mit der geschmolzenen Legierung durch Saugen gefüllt war, wurde sie dann im Ofen langsam erkalten gelassen.

Ein besonderer Vorteil dieser Legierung ist es, daß die Einzüge meist lunkerfrei vor sich gehen und die Legierung nicht am

Tabelle II.

Nr. der Röhre:	Ungefähre Länge der Röhre in <i>cm</i> :	Gewicht der enthaltenen Legierung:	Durchmesser d. in <i>mm</i> :	Stromstärke in Ampere:	Stromdichte Amp/ <i>mm</i> ² :	Temperatur:	Dauer der Elektrolyse in Stunden:	Ursprünglich. Prozentgehalt an Blei:	Effekt in Prozenten Blei ausgedrückt:
I	36	5·3714	1·4	0·7	0·455	210	96	41	3·63
II	22	2·207	1·2	1·1	1·0	240	72	41·6	6·7
III	30	4·3731	1·4	2·5	1·62	240	48	41	10·3
IV	15	1·2895	1·2	1·96	1·74	440	72	39·8	10·4
V	19	1·7088	1·1	1·96	1·85	240	72	40·6	12·1
VI	20	1·4213	1·0	1·7	2·2	240	72	42·7	16·8
VII	23	3·1872	1·4	5·5	3·6	240	48	41	27·6
VIII	34	2·5195	1·0	2·9	3·9	240	72	40·8	28·86
IX	35	3·7191	1·2	5	4·4	240	96	41	35·3
X	34	5·0071	1·4	7·5	5·0	240	72	41	33·9
XI	19	1·829	1·2	6	5·31	240	96	48	36·12
XII	23	1·9695	1·1	9·5	10·0	240	72	42·5	42·0
XIII	26	2·694	1·2	3·5	3·1	100	96	40·6	unmerklich
XIV	20	1·66	1·0	1·96	2·53	140	72	41·4	19·9
XV	21	1·7051	1·0	1·96	2·53	240	72	42·1	19·1
XVI	21	1·7039	1·1	2·4	2·53	340	72	41·6	19·7
XVII	20	1·6866	1·0	1·96	2·53	440	72	42·0	19·4
XVIII	20	1·4213	1·0	1·7	2·2	240	72	42·7	16·8
XIX	20	6·2372	2·2	8·4	2·2	240	72	42·8	16·2

Glase (wie z. B. bei Zink- und Cadmiumlegierungen) haftet, beides Momente, welche die Gefahr des Springens während des Auskühlens und der Elektrolyse und damit eine vorzeitige Versuchsunterbrechung sehr vermindern.

Nachdem von den beiden Enden einer jeden zu verwendenden Kapillare je ein Stück abgeschnitten worden war, um durch Analyse derselben die Homogenität des jeweiligen Einzuges festzustellen, wurden an beiden Enden des 15 bis 30 cm langen Mittelteiles der Kapillaren Kupferdrähte eingeschmolzen. Der Elektrolysestrom wurde stets erst durchgeschickt, nachdem die Legierung durch Anheizen der Flamme bereits flüssig gemacht worden war. Und zwar ist es wesentlich, daß die Stromstärke langsam in mehreren Intervallen von 0 bis zur gewünschten Höhe gesteigert wird, weil sonst infolge von lokalen Überhitzungen auch hier die Röhren leicht springen.

Die Analyse der Legierungen wurde fallweise folgendermaßen durchgeführt. In der salpetersauren Lösung wurde durch wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser, das Wismut in unlösliches, basisches Wismutnitrat übergeführt und gegebenenfalls auch als Bi_2O_3 zur Wägung gebracht. Zwecks maßanalytischer Bestimmung des Bleigehaltes wurde das stark saure Filtrat (vom Wismutniederschlag) mit einem Überschuß von festem Natriumacetat versetzt.

Nun wurde aus einer Bürette eine Lösung von Kaliumbichromat zufließen gelassen (die auf chemisch reines Blei eingestellt war und von welcher 1 cm^3 0.0207 g Blei entsprach) bis der Niederschlag von Bleichromat sich beim Schütteln rasch absetzte.

Von da ab wurde nach jedem weiteren Zusatz von Dichromat ein Tropfen der geklärten Lösung auf einer weißen Porzellanplatte mit einem Tropfen neutraler Silbernitratlösung getüpfelt, bis die deutlich rote Färbung des Silberchromats auftrat. Da zur Erzeugung dieser Reaktion ein kleiner Überschuß von Dichromat erforderlich ist, so wurde stets von dem verbrauchten Volumen von Dichromat 0.1 cm^3 hierfür abgezogen. Im weiteren Verlauf der Analysen wurde dann eine verdünnere Bichromatlösung verwendet, von welcher 1 cm^3 0.010585 g Blei entspricht.

Die erhaltenen Analysenwerte zur Einstellung der Bichromatlösung mit chemisch reinem Blei stimmten untereinander sehr gut überein, bis auf kleine Differenzen, die bei Tüpfelanalysen stets auftreten.

Der Gehalt an Wismut wurde bei den späteren Analysen aus der Differenz von 100 berechnet, nachdem durch einige Kontrollversuche festgestellt worden war, daß innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung vorlag.

f. Zunächst wurde an Hand einer Reihe von Versuchen die Abhängigkeit des Elektrolyseeffektes von der Stromdichte festgestellt.

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen III bis XIV wiedergegeben.

In der vorangestellten Tabelle II sind die näheren Bedingungen der einzelnen Versuche in Korrespondenz mit der Versuchsnummer der Übersichtlichkeit halber eingetragen.

Tabelle III.

Röhre I, Effekt = 3·630/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0·1423	2·8	40·8	59·2
1	0·2432	4·52	38·47	61·53
2	0·3493	6·57	39·2	60·8
3	0·35	6·63	39·8	60·2
4	0·3415	6·52	38·8	61·2
5	0·3451	6·47	39·9	60·1
6	0·3511	6·76	39·7	60·3
7	0·3569	6·84	40·03	59·97
8	0·3588	6·94	39·7	60·3
9	0·3347	6·43	39·8	60·2
10	0·339	6·52	39·9	60·1
11	0·333	6·42	40·2	59·8
12	0·3545	6·89	42·1	57·9
13	0·3515	6·91	40·4	59·6
14	0·3492	6·82	41·06	59·94
15	0·4447	8·82	41·2	58·8
16	0·1639	3·26	41·2	58·8
18	0·1270	2·53		

1 cm³ K₂Cr₂O₇ = 1·0207 g Pb.

Tabelle IV.

Röhre II, Effekt = 6·70/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0·2359	9·23	41·4	58·6
1	0·2102	7·63	38·4	61·6
2	0·3039	11·37	39·6	60·4
3	0·3092	11·64	39·9	60·1
4	0·2867	11·34	41·8	58·2
5	0·2800	11·32	42·8	57·2
6	0·3840	15·74	43·3	56·7
7	0·1800	7·44	43·8	56·2
8	0·253	10·79	45·1	54·9
10	0·2956	11·7	41·9	58·1

1 cm³ K₂Cr₂O₇ = 0·010585 g Pb.

Tabelle V.

Röhre III, Effekt = 10·30/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0·3951	7·78	40·8	59·2
1	0·3437	5·54	33·3	66·7
2	0·339	5·86	35·8	64·2
3	0·3452	6·12	36·7	62·3
4	0·3910	7·1	37·7	61·5
5	0·3644	6·8	38·5	59·9
6	0·460	8·92	40·1	59·4
7	0·339	6·65	40·6	58·5
8	0·345	6·92	41·5	57·3
9	0·346	7·15	42·7	56·2
10	0·342	7·25	43·8	58·3
11	0·3425	6·91	41·7	57·4
12	0·229	4·71	42·6	56·4
13	0·187	3·94	43·6	58·8
15	0·1270	2·53	41·2	

1 cm³ K₂Cr₂O₇ = 0·0207 g Pb.

Tabelle VI.

Röhre IV, Effekt = 10·40/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0·2568	9·55	39·3	60·7
1	0·1100	3·44	33·1	66·9
2	0·1080	3·39	33·1	66·9
3	0·2620	9·13	36·9	63·1
4	0·2710	10·07	39·3	60·7
5	0·2285	8·93	41·3	58·7
6	0·1517	5·93	41·4	58·6
7	0·070	2·38	43·5	56·5
8	0·0883	3·63	43·5	56·5
10	0·2115	7·95	39·8	60·2

1 cm³ K₂Cr₂O₇ = 0·010585 g Pb.

Tabelle VII.

Röhre V, Effekt = 12·10/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0·2100	8·03	40·5	59·5
1	0·219	6·72	32·5	67·5

(Zu Tabelle VII.)

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%_0$ Gehalt Blei:	$\%_0$ Gehalt Wismut:
2	0·2444	8·08	35·0	65·0
3	0·2495	9·3	39·4	60·6
4	0·2629	10·13	40·8	59·2
5	0·2758	10·97	42·1	57·9
6	0·2447	10·09	43·5	56·5
7	0·1095	4·62	44·6	55·4
8	0·1030	4·28	44·6	55·4
10	0·2211	8·48	40·6	59·4

$$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0\cdot010585 \text{ g Pb.}$$

Tabelle VIII.

Röhre VI, Effekt = $16\cdot8\%_0$.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%_0$ Gehalt Blei:	$\%_0$ Gehalt Wismut:
0	0·3238	13·1	42·8	57·2
1	0·0981	3·15	34·0	66·0
2	0·099	3·32	35·8	64·2
3	0·0975	3·46	37·6	62·4
4	0·2052	7·75	40·0	60·0
5	0·2632	10·54	42·4	57·6
6	0·2242	9·53	45·0	55·0
7	0·1071	5·06	46·2	53·8
8	0·115	5·2	47·8	52·2
9	0·101	4·67	49·0	51·0
10	0·111	5·23	50·8	49·2
12	0·346	13·9	42·6	57·4

$$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0\cdot010585 \text{ g Pb.}$$

Tabelle IX.

Röhre VII, Effekt = $27\cdot6\%_0$.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%_0$ Gehalt Blei:	$\%_0$ Gehalt Wismut:
0	0·2632	10·15	40·8	59·2
1	0·2420	4·81	28·9	71·1
2	0·2739	7·93	30·6	69·4
3	0·2635	7·99	32·1	67·9
4	0·2761	8·8	33·8	66·2
5	0·2802	9·59	36·2	63·8
6	0·2600	9·62	39·2	60·8
7	0·2462	9·47	40·7	59·3
8	0·2545	10·10	42·0	58·0

(Zu Tabelle IX.)

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%_0$ Gehalt Blei:	$\%_0$ Gehalt Wismut:
9	0·2447	10·12	43·8	56·2
10	0·2383	10·28	45·7	54·3
11*	0·2488	11·51	48·9	51·1
12	0·1923	9·52	52·4	47·6
13	0·1667	8·9	56·5	43·5
15	0·1837	7·15	41·2	58·8

$$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0\cdot010585 \text{ g Pb.}$$

Tabelle X.

Röhre VIII, Effekt = 38·86 $\%_0$.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%_0$ Gehalt Blei:	$\%_0$ Gehalt Wismut:
0	0·2726	10·61	41·2	58·8
1	0·1286	3·2	26·3	73·7
2	0·1672	5·02	31·8	68·2
3	0·1678	5·25	33·1	66·9
4	0·2793	9·44	35·8	64·2
5	0·2718	9·7	37·7	62·3
6	0·2995	11·38	40·2	59·8
7	0·2956	11·7	41·9	58·1
8	0·2853	11·5	42·7	57·3
9	0·185	7·7	44·1	55·9
10	0·1755	7·82	47·2	52·8
11	0·145	6·93	50·6	49·4
12	0·1189	6·2	55·2	44·8
14	0·2006	7·67	40·5	59·5

$$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_3\text{O}_7 = 0\cdot010585 \text{ g Pb.}$$

Tabelle XI.

Röhre IX, Effekt = 35·30 $\%_0$.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%_0$ Gehalt Blei:	$\%_0$ Gehalt Wismut:
0	0·2966	5·83	40·7	59·3
1	0·1551	1·24	16·6	83·4
2	0·2005	2·27	23·4	76·6
3	0·1951	2·62	27·8	72·2
4	0·2172	3·44	30·8	69·2
5	0·2080	3·28	32·7	67·3
6	0·2754	4·92	37·0	63·0
7	0·2800	5·14	38·0	62·0
8	0·2666	5·16	40·1	59·9
9	0·2910	6·16	43·1	56·9

(Zu Tabelle XI.)

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
10	0.3032	6.38	43.6	56.4
11	0.2604	5.72	45.5	54.5
12	0.2473	5.68	47.6	52.4
13	0.0833	1.95	48.4	51.6
14	0.2192	5.3	50.0	50.0
15	0.2445	5.97	50.5	49.5
16	0.2723	6.78	51.9	48.1
18	0.2098	4.21	41.5	58.5

$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.0207 \text{ g Pb.}$

Tabelle XII.

Röhre X, Effekt = 33.90/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0.2402	4.76	41.0	59.0
1	0.2362	2.46	21.6	78.4
2	0.2442	3.31	28.1	71.9
3	0.2464	3.59	30.3	69.8
4	0.2588	4.0	32.0	68.0
5	0.2777	4.63	34.5	65.5
6	0.2715	4.8	36.6	63.4
7	0.2555	4.69	38.0	62.0
8	0.2561	4.85	39.5	60.5
9	0.2664	5.22	40.5	59.5
10	0.2637	5.27	41.4	58.6
11	0.2681	5.68	43.8	56.2
12	0.2768	6.0	44.9	55.1
13	0.2786	6.2	46.1	53.9
14	0.2796	6.5	48.1	51.9
15	0.2835	6.92	50.5	49.5
16	0.2737	6.79	51.4	48.6
17	0.2813	7.55	55.5	44.5
18	0.2832	7.35	53.7	46.3
19	0.2058	4.17	41.9	58.1
21	0.2302	4.62	41.3	58.7

$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.0207 \text{ g Pb.}$

Tabelle XIII.

Röhre XI, Effekt = 36.120/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0.2114	9.69	48.5	51.5
1	0.0918	2.58	29.7	70.3

(Zu Tabelle XIII.)

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%_{0}$ Gehalt Blei:	$\%_{0}$ Gehalt Wismut:
2	0·1215	3·8	31·1	68·9
3	0·1400	4·24	32·0	·0
4	0·1700	5·62	35·2	·8
5	0·1650	6·41	41·1	58·9
6	0·1656	6·84	43·7	56·3
7	0·1647	7·1	45·8	54·2
8	0·1703	8·69	54·0	46·0
9	0·1783	9·87	58·7	41·3
10	0·1705	10·05	62·3	47·7
11	0·1221	7·37	63·9	36·1
12	0·0771	5·73	64·3	35·7
13	0·0921	4·68	65·9	34·1
15	0·1982	8·95	48·0	52·0

$$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0\cdot010585 \text{ g Pb.}$$

Tabelle XIV.

Röhre XII, Effekt = 42 $\%_{0}$.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%_{0}$ Gehalt Blei:	$\%_{0}$ Gehalt Wismut:
0	0·2137	8·6	42·6	57·4
1	0·0962	1·59	17·2	82·8
2	0·1397	2·89	21·8	78·2
3	0·2493	7·16	30·4	69·6
4	0·2164	7·63	37·3	62·7
5	0·2372	9·73	43·4	56·6
6	0·2864	12·72	47·2	52·8
7	0·2500	12·66	53·6	46·4
8	0·2239	11·92	56·4	43·6
9	0·1677	9·21	58·1	41·9
10	0·1027	5·75	59·2	40·8
12	0·1422	5·7	42·4	57·6

$$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0\cdot010585 \text{ g Pb.}$$

Die meist zirka 2 cm langen Stückchen des elektrolysierten Metallfadens wurden fortlaufend mit Nummern bezeichnet, indem Nr. 1 jeweils dem Stück unmittelbar an der Anode, die vorletzte Nummer jenem unmittelbar vor der Kathode entspricht, während in den Tabellen die Nummern 0 und die jeweils höchste Nummer die Rohrstücke an beiden Enden der Kapillare mit unelektrolysierter

Legierung kennzeichnen. Sie geben die ursprüngliche Zusammensetzung der Legierung vor der Elektrolyse an. In der graphischen Darstellung der einzelnen Versuche in Fig. 1 sind die letztgenannten Werte jeweils durch gestrichelpunktierete Gerade verbunden. Der ausgezogene Kurvenzug gibt für jeden Versuch die Zusammensetzungsverschiebung durch Elektrolyse.

Die bei dieser Versuchsreihe während der Elektrolyse eingehaltene Temperatur betrug ungefähr 240° und wurde nach Möglichkeit während der ganzen Versuchsdauer konstant gehalten,

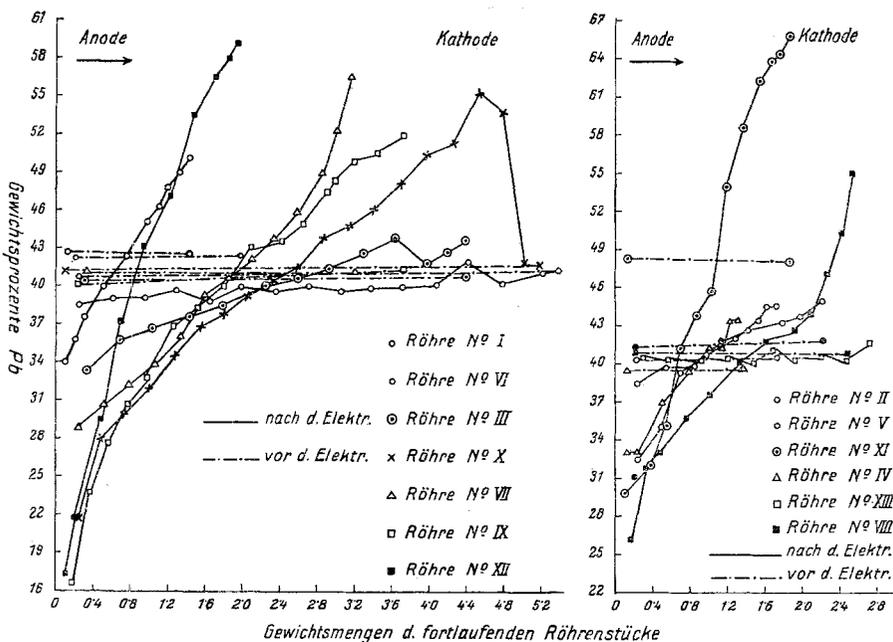


Fig. 1.

abgesehen von geringen Änderungen, die sich infolge des schwankenden Gasdruckes ergaben.

Die Zeitdauer betrug bei sämtlichen Versuchen zirka 72 Stunden, um den jeweiligen maximalen Effekt sicher zu erreichen.

Die Röhren wurden nun langsam bei Stromdurchgang erkalten gelassen, um einer Rückdiffusion nach Stromunterbrechung vorzubeugen. Bei höheren Stromdichten war stets bereits ein Effekt mit freiem Auge sichtbar, indem der Metallfaden, der vor der Elektrolyse ein vollkommen homogenes Aussehen hatte, nunmehr auf der einen Seite mehr Wismut ähnliche, auf der anderen Seite mehr Blei ähnliche Eigenschaften zeigte. Die große Menge an Wismut auf

der einen Seite gab sich schon durch die Farbe der Legierung kund, die hier viel heller und von rötlich weißem Glanz war, während auf der anderen das dunkle Grau des Bleies einen höheren Prozentsatz an diesem verriet. Auch zeigte es sich bereits während des Auswägens der einzelnen aufeinanderfolgenden Legierungsstücke, daß diese nach der Bleiseite hin, bei gleicher Länge, ein bedeutend größeres Gewicht hatten als nach der Wismutseite hin, was eben durch das höhere spezifische Gewicht des Bleies hervorgerufen wurde.

Als Ergebnis unserer Versuche konnte also festgestellt werden, daß bei Elektrolyse von Blei-Wismutlegierungen ein Elektrolysen-effekt eintritt, indem Blei zur Kathode, Wismut zur Anode sich verschiebt.

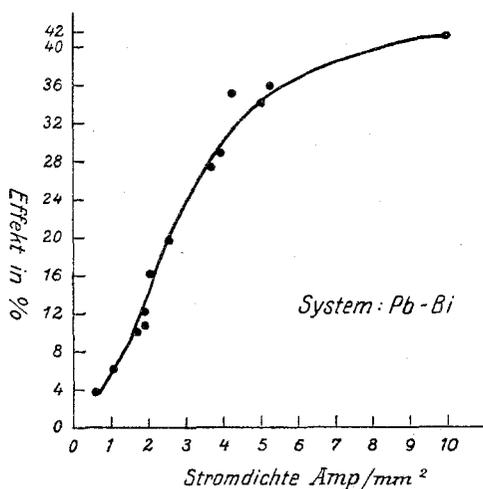


Fig. 2.

Man erreicht für jede Stromdichte einen maximalen Elektrolysen-effekt, als der der maximal durch Elektrolyse erreichte Konzentrationsunterschied bezeichnet wird.

Wie man aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der maximalen Elektrolysen-effekte von der Stromdichte in Fig. 2 sieht, wächst derselbe von einer gewissen Minimalgrenze an mit steigender Stromdichte, um sich einem maximalen Grenzwert zu nähern, ganz ähnlich, wie dies für die Zn-Sb-Legierungen beobachtet wurde.

2. Es erscheint nicht unwichtig, hervorzuheben, daß aus den Versuchen, die mit Rohrlängen zwischen 15 bis 30 cm durchgeführt wurden, hervorgeht, daß bei diesem Legierungspaar innerhalb dieses Längenbereiches ein Einfluß der Rohrlänge nicht zu beobachten ist, mindestens aber innerhalb der sonstigen Fehlergrenze fällt.

Ein gleiches ist der Fall bezüglich des Querschnittes, wie man im besondern aus den beiden in den Tabellen XV und XVa

Tabelle XV.

Röhre XVIII, Effekt = 16·80/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0·3238	13·1	42·8	57·2
1	0·0981	3·15	34·0	66·0
2	0·0990	3·32	35·8	64·2
3	0·0975	3·46	37·6	62·4
4	0·2052	7·75	40·0	60·0
5	0·2632	10·54	42·4	57·6
6	0·2242	9·53	45·0	55·0
7	0·1071	5·06	46·2	53·8
8	0·1150	5·2	47·8	52·2
9	0·1010	4·67	49·0	51·0
10	0·1110	5·23	50·8	49·2
12	0·3460	13·9	42·6	57·4

1 cm³ K₂Cr₂O₇ = 0·010585 g Pb.Tabelle XV α .

Röhre XIX, Effekt = 16·20/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0·6422	13·25	42·7	57·3
1	0·6400	10·45	33·8	66·2
2	0·6683	11·59	35·9	64·1
3	0·6422	11·63	37·5	62·5
4	0·6750	13·1	40·2	59·8
5	0·6444	13·2	42·4	57·6
6	0·6320	13·8	45·2	54·8
7	0·6355	14·3	46·4	53·6
8	0·5998	13·85	47·8	52·2
9	0·5726	13·61	49·2	50·8
10	0·5274	12·74	50·0	50·0
12	0·6768	14·06	42·8	57·2

1 cm³ K₂Cr₂O₇ = 0·0207 g Pb.

wiedergegebenen und in Fig. 3 graphisch dargestellten Versuchen ersieht, bei denen bei gleicher Stromdichte und Temperatur, aber mit Röhren von einem Durchmesser von 1·0 und 2·2 mm, gearbeitet wurde.

3. Im weiteren wurde der mögliche Einfluß der Temperatur auf den Elektrolyseeffekt untersucht, unter Einhaltung sonst gleicher Bedingungen wie Stromdichte, Länge der Röhre und ursprüngliche prozentuelle Zusammensetzung. Und zwar wurde der Reihe nach bei Temperaturen von 140, 240, 340 und 440° elektrolysiert.

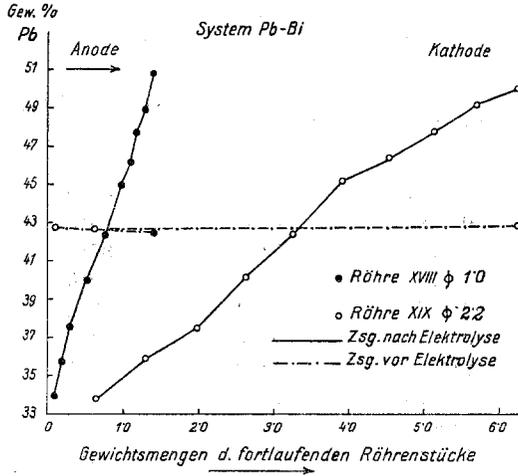


Fig. 3.

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen XVI bis XIX mitgeteilt und in Fig. 4 graphisch dargestellt. Es ergab sich, daß der Elektrolyseeffekt innerhalb dieses Temperaturintervalles annähernd gleich blieb. Es scheint also hiermit wahrscheinlich, daß eine Erhöhung der Temperatur, sobald einmal die Legierung flüssig ist, auf den Endeffekt innerhalb geringer Temperaturintervalle zunächst von keinem merklichen Einfluß ist. Die Temperatur ist also

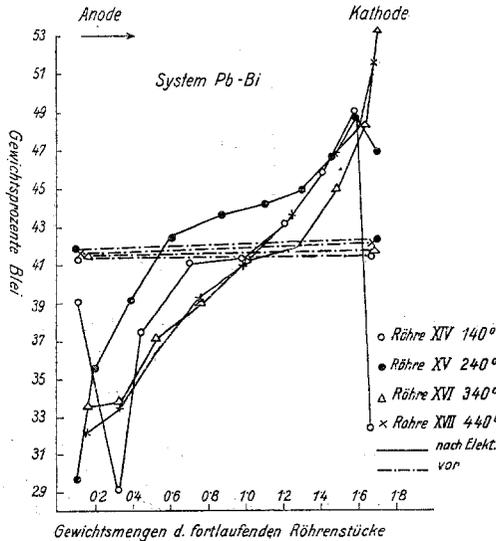


Fig. 4.

Tabelle XVI.

Röhre XIV, Effekt = 19·90/10.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/10 Gehalt Blei:	0/10 Gehalt Wismut:
0	0·2285	8·93	41·3	58·7
1	0·1100	4·06	39·1	60·9
2	0·2076	5·73	29·2	70·8
3	0·1176	4·17	37·5	62·5
4	0·2735	10·63	41·1	58·9
5	0·2772	10·83	41·4	58·6
6	0·2265	9·25	43·2	56·8
7	0·1968	8·53	45·9	54·1
8	0·1682	7·81	49·1	50·9
9	0·0826	2·53	32·4	67·6
11	0·2359	9·23	41·4	58·6

1 cm³ K₂Cr₂O₇ = 0·010585 g Pb.

Tabelle XVII.

Röhre XV, Effekt = 19·10/10.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/10 Gehalt Blei:	0/10 Gehalt Wismut:
0	0·2956	11·7	41·9	58·1
1	0·1026	2·88	29·7	70·3
2	0·0950	3·2	35·6	64·4
3	0·1890	6·99	39·2	60·8
4	0·2235	8·97	42·5	57·5
5	0·2638	10·9	43·6	56·4
6	0·2247	9·38	44·2	55·8
7	0·2052	8·72	45·0	55·0
8	0·1638	7·23	46·7	53·3
9	0·1094	5·05	48·8	51·2
10	0·1281	5·67	46·9	53·1
12	0·2632	10·54	42·4	57·6

1 cm³ K₂Cr₂O₇ = 0·010585 g Pb.

Tabelle XVIII.

Röhre XVI, Effekt = 19·70/10.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/10 Gehalt Blei:	0/10 Gehalt Wismut:
0	0·2432	9·54	41·5	58·5
1	0·1578	5·02	33·6	66·4
2	0·1636	5·23	33·8	66·2
3	0·2005	7·04	37·2	62·8
4	0·2327	8·57	39·0	61·0
5	0·2359	9·23	41·4	58·6

(Zu Tabelle XVIII.)

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
6	0·268	10·61	41·9	58·1
7	0·2274	9·67	45·0	55·0
8	0·139	6·35	48·4	51·6
9	0·0790	3·98	53·3	46·7
11	0·2712	10·7	41·8	58·2

$$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0\cdot010585 \text{ g Pb.}$$

Tabelle XIX.

Röhre XVII, Effekt = 19·40/0.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm ³ Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	0/0 Gehalt Blei:	0/0 Gehalt Wismut:
0	0·2222	8·8	41·9	58·1
1	0·1421	4·34	32·2	67·8
2	0·1722	5·47	33·6	66·4
3	0·1921	6·61	36·4	63·6
4	0·2426	8·98	39·2	60·8
5	0·2261	8·84	41·4	58·6
6	0·2743	11·4	43·6	56·4
7	0·2183	9·65	46·8	53·2
8	0·1461	6·68	48·4	51·6
9	0·0721	3·51	51·6	48·4
10	0·2017	8·04	42·2	57·8

$$1 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0\cdot010585 \text{ g Pb.}$$

nur insofern wesentlich für den Elektrolyseeffekt, als mindestens jene Temperatur eingehalten werden muß, bei der die Legierung gut flüssig ist. Denn, wie oben erwähnt, zeigte ein Versuch, welcher bei einer Temperatur von 100° (also einige Grade unter dem Schmelzpunkt) durchgeführt wurde, keine Konzentrationsverschiebung, wie aus der tabellarischen Wiedergabe in Tabelle XX ersichtlich ist.

Nachdem die beobachteten Elektrolyseeffekte ein Kompromiß zweier inverser Faktoren sind, des einen Konzentrationsunterschied anstrebenden Einflusses des Potentialgefälles und der einen Konzentrationsausgleich bewirkenden Rückdiffusion, muß man annehmen, daß beide Einflüsse mit steigender Temperatur gleichartig im betrachteten Temperaturintervall sich ändern.

Doch ist anzunehmen, daß mit weiter steigender Temperatur der Einfluß der Rückdiffusion überwiegen wird, so daß bei noch höheren Temperaturen die Elektrolyseeffekte abnehmen werden. Es ist daher unwahrscheinlich, daß hochschmelzende (über 1000°) Legierungen solche Elektrolyseeffekte praktisch zeigen würden.

Tabelle XX.

Röhre XIII, Effekt unmerklich.

Analysenstück Nr.	Gew. der Legierung:	cm^3 Verbrauch an Titrier- flüssigkeit:	$\%$ Gehalt Blei:	$\%$ Gehalt Wismut:
0	0·2462	9·47	40·7	59·3
1	0·2731	10·47	40·5	59·5
2	0·2990	11·35	40·2	59·8
3	0·3201	12·2	40·4	59·6
4	0·2943	11·25	40·5	59·5
5	0·2578	9·77	40·1	59·9
6	0·2328	9·07	41·2	58·8
7	0·2642	10·08	40·4	59·6
8	0·257	9·86	40·6	59·4
9	0·2662	10·16	40·4	59·6
10	0·2295	9·08	41·8	58·2
12	0·2100	8·03	40·5	59·5

1 cm^3 $K_2Cr_2O_7 = 0·01058$ g Pb.
