

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

I. Mitteilung

Die Elektrolyse von Sb-Zn-Legierungen

Von

Robert Kremann, Hugo Ortner und Rudolf Markl

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1923)

Die Bildung von Verbindungen aus Atomen, beziehungsweise Atomkomplexen pflegt man heute auf elektrostatische Vorgänge zurückzuführen, eine Annahme, die einen verschieden polaren Charakter der Komponenten voraussetzt.

Hierbei kann es zu einem Elektronenaustausch der Komponenten kommen und die Verbindung kann, in ein Dielektrikum hoher Dielektrizitätskonstante gebracht, Ionen bilden. Damit sind aber auch die Bedingungen der Stromleitung zweiter Klasse unter Massentransport gegeben, wie wir sie bei den Salzen in wäßrigen Lösungen und den geschmolzenen Salzen ausschließlich beobachten.

Halten wir daran fest, daß wir zwischen den heteropolaren und den homöopolaren Verbindungen keinen grundsätzlichen Unterschied machen dürfen, so werden wir bei allen Arten von Verbindungen im Zustande der Lösung oder im geschmolzenen Zustande polar verschiedene Teile ihrer Komponenten vermuten dürfen, so also auch beispielsweise bei den intermetallischen Verbindungen, die wir zu den homöopolaren zählen.

Natürlich wird in der Raumeinheit, deren Zahl nicht erheblich sein und abhängen von der Affinität der Komponenten zueinander.

Wenn wir im allgemeinen bei geschmolzenen Metallen bislang nur Stromleitung erster Klasse ohne Massetransport beobachtet haben, liegt die Ursache eben darin, daß unter den bislang eingehaltenen Versuchsbedingungen, der Anteil an elektrolytischer Stromleitung mit Massetransport außerhalb des Gebietes des Meßbaren lag. Was nun die Theorie der metallischen

Leitung ohne Massetransport anbelangt, so hat man zunächst angenommen, daß dieselbe dadurch zustande kommt, daß die positiven Metallatome im Raumgitter festgehalten sind und die negativen Elektronen, wie ein einatomiges Gas sich verhaltend, die gute Elektrizitäts (= wie Wärme-)leitung bedingen. Lindemann,² Borelius³ u. a. nehmen umgekehrt an, daß auch die Elektronen nach einem Raumgitter geordnet sind und dieses Elektronengitter sich unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz verschiebt.

Nach einer neueren Hypothese von Benedicks⁴ verbleiben jedoch die Elektronen im Atomverband und gleiten bei der Stromleitung bloß von Atom zu Atom.

Es ist also nach diesen Hypothesen das eingängige Postulat ganz verständlich, daß in jedem Zeitmoment eine bestimmte Anzahl positiv oder negativ geladener Atome da sein muß.

Bei flüssigen Metallgemischen werden unter dem Einfluß eines Potentialgefälles die positiven Metallionen zur Kathode, negative Metallionen im Sinne obiger Erklärungen, zumindest aber die negativen Elektronen zur Anode getrieben werden müssen, da hier die entgegenwirkenden Raumgitterkräfte fehlen. Welche Annahme immer wir aber über die Wanderung zur Anode machen, sind dann Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse von geschmolzenen Metallegierungen unter entsprechenden Bedingungen zu erwarten.⁵ Als solche Bedingung kommt vor allem eine genügend hohe Stromdichte in Betracht. Bei genügend hoher Stromdichte wird neben dem Gleiten der Elektronen, also der metallischen Leitung in meßbarer Weise eine »elektrolytische« Stromleitung, also unter Massetransport eintreten.

Die Vorstellung, daß dann von zwei elektropositiven Metallen das eine zur Anode, das andere zur Kathode wandert und sich dort abscheidet, hat nichts verwunderliches an sich. Ein Beispiel eines ähnlichen Falles ist bereits von Kurt Moers⁶ bei der Elektrolyse geschmolzenem Lithiumhydrids beobachtet worden, wo Lithium das positivere Metall an der Kathode, der weniger positive Wasserstoff an der Anode abgeschieden wird. Wenn Moers auch diese Erscheinungsfolge als besonderes Kennzeichen des »salzartigen« Charakters des Lithiumhydrids ansieht und damit diese Verbindung, als einer heteropolaren, von den intermetallischen Verbindungen sondert, ist bei unserer Auffassung des stetigen Überganges der heteropolaren Verbindungen und homöopolaren zwischen denen

¹ Drude, Ann. d. Phys., 1, 566, 1900. Reinganum.; dass. 2, 398, 1900; G. Jäger, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 117, 1908.

² Philos. Mag., 29, 127, 1915.

³ Ann. d. Phys., 57, 278, 1918.

⁴ Benedicks (Zeitschr. für Rad. und Elektronik, 13, 351, 1916; Vgl. auch P. W. Bridgemann, Phys. Rev., 9, 269, 1917 und N 5 Vol. XVII, Nr. 2, 116, 1921).

⁵ Vgl. Skaupy, Verh. d. s. phys. Ges., 1916, p. 252 und 302.

⁶ Zeitschr. für anorg. Chem., 113, 179, 1920.

nur ein gradueller und kein prinzipieller Unterschied besteht, und wenn man dem Wasserstoff einen gewissen metallischen Charakter zubilligt, ebensogut denkbar, daß, wie oben postuliert, von einer beliebigen Verbindung zweier Metalle, der eine Bestandteil eine Wanderung zur Anode, der zweite zur Kathode zeigt. So berichten auch G. N. Lewis, E. O. Adams und E. H. Lanmann¹ über eine elektrolytische Stromleitung in Natrium- und Kaliumamalgamen, und zwar soll in den verdünnten Amalgamen K und Na in der Richtung des negativen Stromes wandern. Die genannten Autoren haben mit relativ geringen Stromdichten gearbeitet, so daß der Effekt der Konzentrationsänderung 1% nicht überstieg. Wie in einer späteren Mitteilung ausführlich berichtet und an dieser Stelle vorweggenommen werden soll, haben wir bei genügend hohen Stromdichten Konzentrationsänderungen bis gegen 10% beobachtet bei der Elektrolyse geschmolzener Natriumamalgame, und zwar in dem Sinne, daß Natrium zur Kathode, Quecksilber zur Anode wandert.

Aber auch wenn die beiden Metalle im festen Zustande nicht zu einer Verbindung im festen Zustande zusammentreten, also einfache Eutektika geben, wird eine solche Wanderung bei genügend hoher Stromdichte denkbar sein, wenn eben nur die Affinität der beiden Metalle zueinander so groß ist, daß es zur Bildung von Verbindungen im Schmelzfluß in genügend hohen Konzentrationsbeträgen kommt.

Zwecks Prüfung obiger Thesen haben wir zunächst geschmolzene Legierungen von Zink und Antimon verwendet. Nachdem in ausgedehnten Vorversuchen Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse der geschmolzenen Legierungen in einem die Fehlergrenze weitaus übersteigendem Maße festgestellt wurden, und zwar in dem Sinne, daß Zink zur Kathode, Antimon zur Anode wandert, haben wir den Einfluß der Stromdichte unter relativ vergleichbaren Bedingungen bei den Zink-Antimonlegierungen näher studiert und gefunden, daß der Verschiebungseffekt — als solcher sei die maximale Differenz der Zusammensetzung der Legierung nach der Elektrolyse an den beiden Elektroden bezeichnet — mit steigender Stromdichte zunimmt und sich einem Grenzwert zu nähern scheint. Eine ganz ähnliche Erscheinungsfolge haben wir bei der Elektrolyse von Natrium-Quecksilberlegierungen, von Cadmium-Quecksilberlegierungen sowie der eutektischen Blei-Wismutlegierung beobachten können, worüber in den folgenden Mitteilungen berichtet werden soll.

A. Die grundsätzliche Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war grundsätzlich bei allen Versuchen die gleiche. Die zu den Versuchen verwendeten Legierungen bestimmter Zusammensetzung wurden in eine Kapillarröhre eingezogen,

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 2656, 1915.

und zwar so, daß die Röhre vollkommen von derselben erfüllt ist. An den Enden wurden Kupferdrähte eingeschmolzen, welche mit Klemmen der Stromquelle (Starkstromleitung, einem Regulierwiderstand und einem Amperemeter) in Verbindung sind. Die so adjustierte Röhre mit der zunächst erstarrten Legierung wurde in einen Verbrennungsofen geeigneter Länge oder in einen horizontal gestellten Heräusofen, eventuell unter Verwendung eines Schutzrohres aus Hartglas, montiert. Hierdurch hat man die Möglichkeit, der Kapillare eine bestimmte Temperatur zu geben, so daß die Legierung im geschmolzenen Zustande der Elektrolyse unterworfen werden konnte.

Die zu den Versuchen verwendeten Kapillaren waren aus Hartglas und besaßen verschiedene Wandstärken von 2 bis 4 *mm*. Ihre lichte Weite schwankte zwischen 1·0 bis 1·6 *mm* (Durchmesser) und wurde fallweise durch Messung mit der Schublehre, d. h. Messung des Durchmessers des durch Einziehen erhaltenen Metallzylinders, beziehungsweise durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt.

Als schwierigster Punkt der Arbeit erscheint das Füllen der Kapillaren mit der betreffenden Legierung, da die ganze Röhre derart mit Legierung gefüllt werden muß, daß sie keine Unterbrechungen (Lunker) zeigt. Lunkerbildung begünstigt Rohrbrüche, beziehungsweise verhindert im Grenzfall die Stromleitung.

Zu unterscheiden sind drei Arten von Versuchen, nach den Röhrengattungen in bezug auf ihre Längenverhältnisse zum Heizofen, solche mit a) »langen« Röhren, deren beide Enden aus dem Heizraum des Ofens herausstanden, so daß die dort befindlichen Anteile der Legierung kalt, daher auch erstarrt waren; b) »halblangen« oder nur um wenig zu kurzen, von denen das eine Ende außerhalb, das andere aber innerhalb des Ofens war; c) »kurzen« Röhren, die ihrer ganzen Länge nach noch im Ofen waren und daher in ihrer ganzen Länge im Schmelzfluß waren. In diesem Falle wurde das Ausfließen der Legierungen verhindert, indem man knapp in die Kapillare passenden Kupferdraht als Elektroden einschmolz. Letztere Type erwies sich schließlich deshalb am vorteilhaftesten, weil eine Möglichkeitsquelle des Rohrbruches bei der Elektrolyse ausscheidet. Ferner war es notwendig darauf zu achten, daß während des Einziehens der geschmolzenen Legierungen nicht etwa einzelne Anteile erstarren, wodurch gegebenenfalls die Zusammensetzung eine unregelmäßige werden kann. Dies tritt natürlich nicht ein, wenn als Legierung eine eutektische oder eine solche der Zusammensetzung singulärer Verbindungen verwendet wird, da solche Legierungen homogen erstarren. Bei Legierungen anderer Zusammensetzung kann aber dann durch Saigerungserscheinungen eine Ungleichheit der Zusammensetzung der Legierung in der gesamten Rohrlänge entstehen. Es ist keine Gewähr gegeben, daß eine solche beim nachherigen Aufschmelzen durch Diffusion in den engen Kapillaren wieder ausgeglichen wird.

Wir haben zur Prüfung der Homogenität der Legierungen in den Kapillaren bei den Vorversuchen einzelne Röhren unelektrolysiert stückweise analysiert, um so die Richtigkeit der Arbeitsmethode zu prüfen, bei den späteren Versuchen von jeder zu verwendenden gefüllten Röhre, den Anfangs- und Endteil auf Homogenität durch Analyse geprüft. War dies der Fall, konnte auch auf Homogenität im Zwischenteil geschlossen werden, der dann zum Versuch verwendet, nach Einführung der Zuleitungsdrähte der Elektrolyse unterworfen werden konnte.

Nach Beendigung des Versuches, der oftmals unfreiwillig durch Stromunterbrechung infolge Bruch erfolgte, wird die vollkommen erkaltete Kapillare von den Endstellen, die die Zuleitungsdrähte tragen, befreit. Der übrige Teil wird in Stückchen von 5 bis 10 *mm* geschnitten, vom Kathoden- gegen das Anodenende zu fortlaufend numeriert, das Glas abgeschlagen und die freiliegenden Metallzylinderchen reihenweise nach Dickenmessung¹ gewogen und analysiert.

Die Gewichte ergeben bei reihenweiser Anordnung ein Bild von der Lage der einzelnen Teile in der ganzen Röhre.

Trägt man diese reihenweise auf der Abszissenachse eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf, und zwar so, daß die niedrigste No dem Kathoden-, die höchste No dem Anodenende entspricht, die Zusammensetzung als zugehörige Ordinaten, erhält man eine graphische, übersichtliche Darstellung der Elektrolyseeffekte, als deren Maß die höchste Differenz der Zusammensetzung an den Endstellen der geschmolzenen Legierungen nach der Elektrolyse gewertet wurde.

B. Vorversuche mit Antimon-Zinklegierungen.

Mitbearbeitet von Rudolf Markl.

Verwendung fand zu den Vorversuchen eine Legierung mit rund 20 bis 30 % Antimon. Um homogene Legierungen beim Einzug zu erhalten, erwies es sich beim Zusammenschmelzen der Komponenten bei niedriger Temperatur (wegen Abbrand) notwendig, die Legierung vor dem Einziehen nochmals umzuschmelzen.

Wie man aus Tabelle I und II ersieht, die sich auf eine bei tunlichst niedriger Temperatur eingeschmolzene Legierung beziehen, ist hier die Zusammensetzung an verschiedenen Rohrstellen erheblich unhomogen.

Das Bild wird sofort ein anderes, wenn die Legierung umgeschmolzen wird, wie Tabelle III es zeigt.

¹ Zweck: Feststellung des Kapillardurchmessers.

Tabelle I.

Nr.	Gewicht der einzelnen Rohrstücke	cm^3		$\frac{0}{10}$ Sb
		Permanganat	Sb	
1	0·1645	10·5	0·0371	22·9
2	0·1215	7·6	0·0273	22·4
3	0·1320	8·0	0·0287	21·9
4	0·1365	9·0	0·0323	23·6
5	0·1185	7·8	0·0280	24·5
6	0·1100	7·3	0·0262	23·8
7	0·0970	6·8	0·0244	25·4
8	0·1980	12·8	0·0460	23·2
9	0·1305	9·0	0·0323	24·8
10	0·1040	7·5	0·0269	25·7
11	0·1080	7·7	0·0276	24·1
12	0·0500	3·4	0·0120	24·0
13	0·1300	8·7	0·0316	25·8
14	0·0880	5·85	0·0210	24·0
15	0·1350	8·9	0·0320	23·7
16	0·1625	10·4	0·0373	22·9
17	0·1000	6·4	0·0229	23·2
18	0·1075	6·5	0·0233	23·0
19	0·0840	5·7	0·0204	23·9
20	0·1860	12·2	0·0437	23·9
21	0·2280	14·7	0·0527	23·9
22	0·2590	16·4	0·0588	23·2

Tabelle II.

Analyse einzelner Teile der Röhre.¹

Nr.	Länge der Rohrstücke		cm^3	g Sb	$\frac{0}{10}$ Sb
	<i>mm</i>	Gewicht			
1	10	0·1029	7·6	0·02728	26·50
2	19	—	—	—	—
3	7	0·0907	6·9	0·02477	27·30
4	19	—	—	—	—
5	11	0·1007	7·7	0·0276	27·45
6	20	—	—	—	—
7	17	0·1409	14·4	0·03733	26·50
8	18	—	—	—	—
9	11	0·1000	7·8	0·0280	28·00
10	23	—	—	—	—
11	5	0·0492	4·0	0·01436	29·13
12	14	—	—	—	—
13	9	0·0968	7·3	0·0262	27·07
14	19	—	—	—	—
15	6	0·0575	4·3	0·01543	26·82
16	29	—	—	—	—
17	10	0·0995	7·8	0·0280	28·13
18	18	—	—	—	—
19	17	0·1778	14·7	0·0527	29·65
20	18	—	—	—	—
21	12	0·1086	8·1	0·02907	26·75

¹ Rohrlänge 32 *cm*, zwischen den einzelnen analysierten Stücken blieben 18 bis 20 *mm* lange Stücke unanalysiert.

Tabelle III.¹

Nr.	Gewicht der einzelnen Stücke	cm^3 Permanganat	$\%$ Sb
1	0·1186	7·8	23·6
2	0·1273	8·3	23·4
3	0·1252	8·2	23·5
4	0·1228	7·9	23·1
5	0·1408	9·1	23·2
6	0·1119	7·3	23·4
7	0·1115	7·3	23·5
8	0·1043	6·8	23·4
9	0·1087	7·0	23·1
10	0·1354	8·9	23·6
11	0·0823	5·3	23·1
12	0·1023	6·7	23·5
13	0·1252	8·2	23·4

Was die Analysenmethode anlangt, wurde aus Billigkeits- und Einfachkeitsgründen bei den Vorversuchen folgender Weg eingeschlagen. Die zu analysierenden Stückchen wurden in konstanten Mengen Schwefelsäure gelöst. Dabei geht das Antimon dreiwertig in Lösung, da das gleichzeitig im Überschuß vorhandene Zink reduzierend wirkt. Die Lösung wird mäßig verdünnt, durch Kochen von eventuell vorhandenem SO_2 befreit und mit Permanganat titriert. Treadwell gibt diese Methode zwar nicht an, wohl aber R. Fresenius, der ihr nachsagt, daß man mit auf Oxalat oder Eisen gestelltem Permanganat Fehler bis zu 1 $\%$ macht, was hier aber durch Titerstellung des Permanganats mit Antimon vermieden wird. Zur Titerstellung wurde Antimon eingewogen, dieses mit Zink zusammen in der gleichen Menge Säure aufgelöst und titriert.

Auf diesem Wege wurde ein Faktor gefunden, der angibt, daß 1 cm^3 der verwendeten Kaliumpermanganatlösung (zirka 0·1 norm.) 0·00359 g Antimon entspricht.

Nachdem es also gelungen, Röhren herzustellen die ihrer ganzen Länge nach als homogen zusammengesetzt betrachtet werden können, wurden auf diesem Wege Röhren gefüllt und elektrolysiert.

Versuche IV und V.

Eine Röhre (No III) von 330 mm Länge und 0·7 mm² Querschnitt wurde im Schmelzfluß, das war bei zirka 450 bis 500° C. 17·75 Stunden elektrolysiert, bis infolge Lunkerbildung Stromunterbrechung eintrat. Die Stromstärke betrug 4·1 Amp., die Stromdichte war also 5·85 Amp./mm², die Amperestundenanzahl 72 A. St. (Tab. IV).

¹ Zwischen den einzelnen Stücken zirka 20 mm lange, nicht analysierte Intervalle.

Tabelle IV.

Nr.	Gewicht der einzelnen Rohrstücke	cm^3 Per- manganat	$\%_0$ Sb	Nr.	Gewicht der einzelnen Rohrstücke	cm^3 Per- manganat	$\%_0$ Sb
1	0·1800	7·3	14·50	17	0·1090	6·3	20·80
2	0·1620	7·4	16·30	18	0·1280	7·6	21·30
3	0·1260	6·6	18·80	19	0·1075	6·4	21·30
4	0·1215	6·1	18·90	20	0·083	5·0	21·60
5	0·0970	5·5	19·70	21	0·1170	7·1	21·80
6	0·0755	4·2	19·90	22	0·0685	4·2	22·10
7	0·1060	6·0	20·30	23	0·1482	10·00	25·20
8	0·1080	6·2	20·61	24	0·1890	14·1	26·60
9	0·1187	6·9	21·00	25	0·1800	13·4	26·70
10	0·0960	5·9	22·00	26	0·1890	14·1	26·60
11	0·0800	4·9	21·90	27	0·0875	5·8	23·80
12	0·1150	6·9	21·60	28	0·0827	5·3	22·80
13	0·2245	12·6	21·40	29	0·0860	5·6	23·40
14	0·1300	7·3	20·70	30	0·0805	4·9	21·90
15	0·0755	4·2	19·90	31	0·1515	9·3	22·00
16	0·1060	6·0	20·30	32	0·1150	6·9	21·60

Zum zweiten wurde eine Röhre IV von 380 mm Länge und 1·8 mm² Querschnitt im Schmelzfluß, d. i. bei zirka 450 bis 500° C. 16 Stunden elektrolysiert und nach erfolgter gewaltsamer Stromunterbrechung (infolge Lunkerbildung) stückweise analysiert.

Die Stromstärke betrug 4·1 Amp., die Stromdichte 2·5 Amp./mm², die Amperestundenzahl = 67 Amp. St. (Tab. V).

Tabelle V.

Nr.	Gewicht der einzelnen Stücke	cm^3	$\%_0$ Sb	Nr.	Gewicht der einzelnen Stücke	cm^3	$\%_0$ Sb
1	0·3662	14·7	14·39	21	0·1453	8·3	21·23
2	0·0915	4·3	16·87	22	0·1353	7·85	20·83
3	0·1220	5·9	17·35	23	0·0981	6·0	21·95
4	0·1182	6·0	18·21	24	0·1010	6·2	22·01
5	0·1230	6·3	18·37	25	0·1117	6·8	21·85
6	0·0963	5·3	19·41	26	0·1276	7·5	21·08
7	0·0879	4·9	20·01	27	0·1123	7·0	22·37
8	0·1433	6·0	15·03	28	0·0901	6·35	25·30
9	0·1581	8·1	18·38	29	0·0964	7·4	27·54
10	0·0672	4·0	21·37	30	0·1342	wegen Bruch des Kolbens nicht durchgeführt	
11	0·0563	3·4	21·31	31	0·1090	8·9	29·31
12	0·2183	12·2	20·01	32	0·1309	8·2	21·72
13	0·1153	6·4	19·85	33	0·1154	7·35	22·85
14	0·1579	8·9	20·23	34	0·0976	6·15	22·61
15	0·1276	7·7	21·07	35	0·0937	5·7	21·87
16	0·1356	7·85	20·78	36	0·1316	8·1	22·08
17	0·1218	7·4	21·95	37	0·1224	7·2	21·17
18	0·1042	6·15	21·18	38	0·0984	5·9	21·51
19	0·1277	8·1	22·75	39	0·1156	6·5	20·00
20	0·1064	6·7	23·09				

Aus den in den Tabellen IV und V wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen geht also hervor, daß eine elektrolytische Einwirkung des Stromes unter Massentransport stattgefunden haben muß, und zwar verschiebt sich das Antimon zur Anode, Zink zur Kathode.

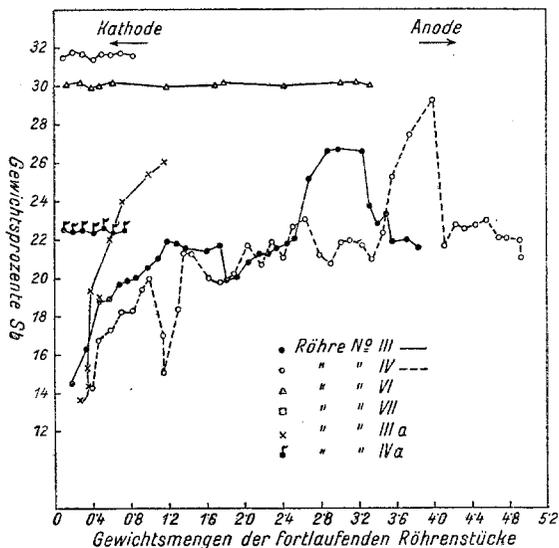


Fig. 1.

Den gleichen Effekt konnten wir beobachten bei Versuchen mit einem zirka 10 cm langen Rohr IIIa vom Querschnitt 0.7 mm². Die Ergebnisse bei einer Versuchsdauer von 37 Stunden mit einer Stromstärke von 4.1 Amp., also einer Stromdichte von 5.85 Amp./mm² und einer etwas höheren Temperatur bei zirka 550° sind in Tabelle VI wiedergegeben und in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle VI.

Nr.	Gewicht der einzelnen Stücke	cm ³ Permanganat	% Sb
1	0.290	11.2	13.57
2	0.060	2.6	15.33
3	0.0520	2.8	19.33
4	0.0880	6.0	19.02
5	0.1040	6.4	22.09
6	0.1485	9.6	23.99
7	0.266 { 0.1360 } { 0.130 } { 0.164 }	18.8	25.36
8			
9	0.164	12.0	26.26

Es wurde ferner versucht, ob eine Einwirkung auch bei Verwendung im festen Zustande bei gewöhnlichen Temperaturen

zu beobachten ist. Die theoretische Vermutung, daß dies infolge der Wirkung der Raumgitterkräfte nicht der Fall sein würde, konnte bestätigt werden (Tabelle VII und VIII). Eine solche Einwirkung wäre nur möglich bei Temperaturen, bei denen bereits Platzwechsel der Atome im Raumgitter vorliegt. Allerdings ist es fraglich, ob dieser schon ausreicht, den Elektrolyseeffekt auch bei relativ hohen Stromdichten zum Ausdruck zu bringen. Tatsächlich tritt ein solcher, wie Tabelle IX es zeigt, auch bei höherer Temperatur bei festen Legierungen nicht ein.

Der Versuch mit Rohr VI wurde also bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Temperatur der festen Legierung betrug infolge der Juliwärme ungefähr 60 bis 70° C. Die Versuchsergebnisse mit einer 300 mm langen Röhre VI vom Querschnitt von 0·7 mm², einer Stromdichte von 5·8 Amp./mm² bei 19 Stunden Elektrolyseerdauer sind in Tabelle VII wiedergegeben.

Tabelle VII.

Nr.	Gewicht der einzelnen Stücke	cm ³	% Sb	Nr.	Gewicht der einzelnen Stücke	cm ³	% Sb
1	0·1400	9·0	30·17	7	0·1023	8·6	30·11
2	0·1324	8·7	30·25	8	0·1296	10·9	30·20
3	0·1316	10·1	30·00	Ein 60 mm langes Stück wurde nicht analysiert			
4	0·0871	7·3	30·09	9	0·0829	9·05	30·01
5	0·1297	13·7	30·19	Ein 58 mm langes Stück wurde nicht analysiert			
Ein 50 mm lange Stück wurde nicht analysiert				10	0·1176	9·9	30·21
6	0·0838	7·1	30·05	11	0·1580	13·35	30·27
Ein 46 mm langes Stück wurde nicht analysiert				12	0·1500	14·05	30·13

Man sieht also, daß Elektrolyse praktisch nicht stattgefunden hat.

Das gleiche ist der Fall bei Versuch VIII mit einer kurzen Röhre Nr. IV a vom Querschnitt 0·7 mm bei gewöhnlicher Temperatur mit 4·1 Amp. durch 12 Stunden, also einer Stromdichte von 5·8 Amp./mm², wie Tabelle VIII es zeigt.

Tabelle VIII.

Nr.	Gewicht der einzelnen Stücke	cm ³ Permanganat	% Sb
1	0·1003	6·3	22·53
2	0·1022	6·4	22·41
3	0·0926	5·8	22·47
4	0·1202	7·3	22·38
5	0·1079	6·8	22·61
6	0·1038	6·5	22·43
7	0·1147	7·2	22·50

Auch beim Versuch IX, bei dem ein kurzes Rohrstück gleichen Querschnittes, Nr. VII, bei zirka 300° 12 Stunden mit 4·1 Amp. elektrolysiert wurde, konnte ein nennbarer Elektrolyseeffekt nicht beobachtet werden, wie Tabelle IX es zeigt.

Tabelle IX.

Nr.	Gewicht	cm ²	Sb	% Sb
1	0·1036	9·1	0·032669	31·53
2	0·1049	9·3	0·033387	31·81
3	0·1007	8·9	0·03195	31·72
4	0·1107	9·7	0·03482	31·43
5	0·0822	7·3	0·0262	31·77
6	0·1042	9·2	0·033028	31·68
7	0·1033	9·0	0·03231	31·78
8	0·1338	9·1	0·032669	31·61

C. Der Einfluß der Stromdichte auf den Elektrolyseeffekt bei Zn-Sb-Legierungen.

(Mitbearbeitet von Paul Ortner.)

Nachdem in den Vorversuchen das Vorliegen eines Elektrolyseeffektes nicht unter, wohl aber über dem Schmelzpunkt festgestellt worden war, haben wir in einer Reihe von Hauptversuchen unter tunlichst gleichen Bedingungen den Einfluß der Stromdichte auf den Elektrolyseeffekt festzustellen versucht.

Die grundlegenden Versuchsbedingungen waren die gleichen wie eingangs beschrieben. Einmal wurden nur so lange Röhren verwendet, daß die Legierung bis an die Rohrenden geschmolzen war, was nach obigem zweckdienlicher ist. Als Temperatur wurde eine höhere Temperatur verwendet als bei den Vorversuchen, und zwar eine solche von 620 ± 20 i. M. Als Grund hierfür war maßgebend, daß bei den bislang beobachteten Elektrolyseeffekten bei niedriger Temperatur die Möglichkeit der Abscheidung fester Anteile infolge Konzentrationsverschiebung bei der Elektrolyse gegeben ist. Dies ist auch jedenfalls die Ursache der in Fig. 1 vornehmlich bei langen Röhren zum Ausdruck kommenden Zusammensetzungsunregelmäßigkeiten.

Aus den gleichen Gründen sowohl, als um einer größeren Differenzierungsmöglichkeit Raum zu geben, haben wir im Gegensatz zu den Vorversuchen antimonreichere Legierungen mit 53 bis 61 % Sb verwendet, die der Zusammensetzung der Verbindung Sb_2Zn_3 mit 55 % Sb ziemlich nahe lagen.

Es schien zweckmäßig, die verschiedenen Versuche mit gleicher Stromdichte gleiche Zeiten laufen zu lassen. Während sich bei geringen Stromdichten eine vergleichbare Elektrolysendauer von 72 Stunden einhalten ließ, mußten wir uns bei höheren Stromdichten infolge der nach längerer Zeit stets, und zwar immer an der Kathodenseite, wo das Zink sich anreichert, eintretenden Rohrbrüche mit kürzerer Elektrolysendauer begnügen. Ein weiterer Unterschied gegenüber den Vorversuchen bestand in der Bestimmungsmethode des Antimons. Dieses würde nämlich nach Lösen der

eingewogenen Legierung in bromhaltiger Salzsäure und Reduktion mit NaHSO_3 nach der vorzüglichen Methode von H. Györy¹, durch Titration mit KBrO_3 als Meßflüssigkeit in saurer Lösung bis zur Entfärbung zugesetzten Methyloranges (durch die ersten freigegebenen Brommengen) bestimmt. 1 cm^3 unserer Meßflüssigkeit entsprach 0.00616 g Sb.

Zunächst überzeugten wir uns wieder, daß beim Einzug der Legierung in die Kapillaren unter der von uns angewandten Handhabung eine homogene Füllung erreicht wird. Eine nicht elektrolysierte Röhre ergab tatsächlich bei der stückweisen Analyse der einzelnen Teilchen innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Antimongehalt, wie aus den in Tabelle X wiedergegebenen Versuchsergebnissen zu sehen ist.

Tabelle X.

Analystenstück Nr.	Ende		Mitte		Ende	
	1	2	3	4	5	6
Gewicht der Legierung	0.1226	0.1312	0.1201	0.1012	0.1080	0.1116
cm^3 verbrauchte Titrierflüssigkeit	10.57	11.44	10.45	8.91	9.45	9.79
% Sb	0.0651	0.0703	0.6043	0.0549	0.0582	0.0603
$\%_0$ Sb	53.1	53.6	53.59	54.23	53.9	54.03

Um aber den Identitätsnachweis für die homogene Zusammensetzung jeder einzelnen zum Elektrolysenversuch verwendeten Röhre zu schaffen, wurde späterhin von jeder Röhre nach dem Einzug, vor dem Einschmelzen der Elektroden, je ein bis zwei Stücke der beiden Enden abgeschnitten und analysiert. Das dem späteren Kathodenende zugekehrte Stück ist mit Nummer 0 bezeichnet, das dem späteren Anodenende entsprechende, mit der um einvermehrten höchsten Nummer der betreffenden Versuchsreihe. Wenn an beiden Enden die Zusammensetzung praktisch gleich war — was fast immer zutraf — konnte mit erheblicher Sicherheit auch auf Homogenität im mittleren Teile geschlossen werden und die betreffende Röhre einwandfrei zu den Elektrolysierversuchen verwendet werden.

Bei den Versuchen wurde die Stromdichte zwischen 0.5 bis 7.5 Amp./mm^2 variiert. Die äußeren Versuchsbedingungen der einzelnen Versuche sind in Tabelle XI wiedergegeben.

Tabelle XI.

Röhre Nr.	I	II	III	IV	V	
Länge der Röhre, ungefähr in cm ...	20	22	16	20	22	
Kapillardurchmesser	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	
Stromstärke, Amp.	0.7	2.5	5	7.5	10	
Stromdichte, Amp./mm^2	0.526	2.212	3.760	5.640	7.594	
Temperatur	620	620	620	620	620	
Zeit in Stunden	72	72	72	36	12	
$\%_0$ Sb ursprünglich	53	53	53	56	61	
Auswaage an Legierungen in Gramm	1.1785	1.0079	0.8497	1.0795	1.2212	0.9528

¹ Zeitschrift für analytische Chemie, 32, 405.

Außer den obenerwähnten Schwankungen der Elektrolysdauer war außerdem infolge Abbrandes die Zusammensetzung der Legierungen nicht streng die gleiche. Wie man aus der tabellarischen Wiedergabe der Versuchsergebnisse in den Tabellen XII bis XVI und in der graphischen Darstellung in Fig. 2, im besonderen aber der Abhängigkeit des Elektrolyseeffektes der in einer Konzentrationsverschiebung des Zinks zur Kathode, beziehungsweise des Antimons zur Anode besteht, von der Stromdichte in Fig. 3 ersieht, scheint infolge des dominierenden Einflusses der Stromdichte, der Einfluß

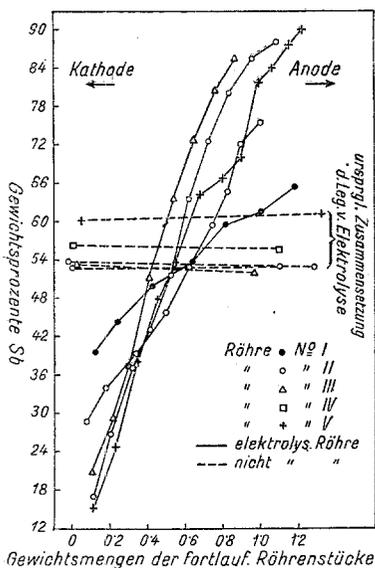


Fig. 2

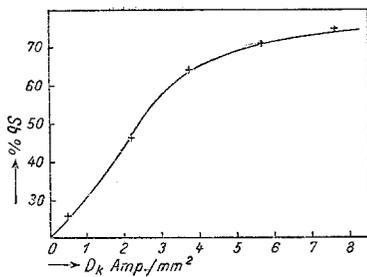


Fig. 3.

der übrigen Bedingungen auf das grundsätzliche Bild der Erscheinungsfolge nur einen geringen Einfluß auszuüben. Denn mit steigender Stromdichte steigt der Elektrolyseeffekt stetig an. Es wäre nur möglich, daß bei längerer Elektrolysendauer die Versuche mit hoher Stromdichte noch größere Effekte zeigen würde, die Kurve in Fig. 1 im Gebiet der hohen Stromdichten noch etwas stärker ansteigen würde.

Tabelle XII. Röhre I.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ verbrauchte Titrierflüssigkeit	g Sb	% Sb
0	0.1213	10.39	0.0640	52.77
1 Kathode	0.1257	8.02	0.0498	39.6
2	0.1315	9.42	0.0581	44.2
3	0.1781	14.4	0.0887	49.8
4	0.1969	17.0	0.1048	53.2
5	0.1805	16.4	0.1009	55.9
6	0.1346	—	—	—
7	0.1518	15.2	0.0937	61.7
8 Anode	0.0794	8.50	0.0523	56.9
10	0.1084	9.36	0.0576	53.18

Effekt: 26.3%

Tabelle XIII. Röhre II.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ verbrauchte Titrierflüssigkeit	g Sb	‰ Sb
0 Kathode	0·1046	9·12	0·0562	53·70
1	0·0857	4·00	0·0246	28·7
2	0·0985	5·50	0·0339	34·3
3	0·1566	10·00	0·0615	39·3
4	0·1572	11·75	0·0723	46·04
5	0·1223	10·54	0·0649	53·1
6	0·1224	11·78	0·0726	59·3
7	0·0720	7·6	0·0468	65·0
8	0·0777	9·3	0·0563	72·5
9 Anode	0·1156	14·20	0·0875	75·7
11	0·1132	9·76	0·0601	53·11

Effekt: 47·0 ‰

Tabelle XIV. Röhre III.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ verbrauchte Titrierflüssigkeit	g Sb	‰ Sb
0 Kathode	0·1114	9·68	0·0596	53·53
1	0·1064	3·64	0·0223	21·0
2	0·1012	4·84	0·0298	29·4
3	0·0885	5·34	0·0329	37·2
4	0·1077	7·54	0·0553	51·3
5	0·1302	13·4	0·0825	63·4
6	0·1100	13·15	0·0799	72·7
7	0·1092	14·2	0·0874	80·1
8 Anode	0·0965	13·38	0·0824	85·4
10	0·109	9·36	0·0577	52·9

Effekt: 64·4 ‰

Tabelle XV. Röhre IV.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ verbrauchte Titrierflüssigkeit	g Sb	‰ Sb
0 Kathode	0·1036	9·48	0·0584	56·40
1	0·1092	3·01	0·0185	16·97
2	0·0973	4·26	0·0262	26·9
3	0·1046	6·32	0·03891	37·2
4	0·1032	7·22	0·0443	43·01
5	0·1100	9·16	0·0564	51·3
6	0·0973	10·01	0·0617	63·4
7	0·1065	12·56	0·0775	72·7
8	0·1014	13·18	0·0812	80·1
9	0·1065	14·76	0·0909	85·4
10 Anode	0·1435	20·54	0·1265	88·17
12	0·0982	8·89	0·0543	55·82

Effekt: 71·20 ‰

Tabelle XVI. Röhre V.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ verbrauchte Titrierflüssigkeit	g Sb	% Sb
0 Kathode	0·025	2·44	0·015	60·1
1	0·1012	2·5	0·0154	15·2
2	0·1307	5·2	0·0321	24·5
3	0·1222	7·35	0·0461	37·8
4	0·1070	8·35	0·0514	48·01
5	0·0958	8·38	0·0516	53·9
6	0·126	12·85	0·0811	64·4
7	0·1262	13·64	0·084	66·6
8	0·0958	10·9	0·0671	70·0
9	0·0837	11·1	0·0684	81·7
10	0·0802	11·0	0·0674	84·0
11	0·0834	11·84	0·0730	87·5
12 Anode	0·069	10·1	0·0622	90·2
14	0·0957	9·51	0·0586	61·2

Effekt: 75 %

Immerhin meinen wir sowohl auf Grund dieser Versuche, sowie der Erfahrungen bei der Elektrolyse mit anderen Metalllegierungen, daß für eine jede Stromdichte ein maximaler Elektrolyseeffekt zu Recht besteht, der bei der relativ hohen Versuchstemperatur in relativ kurzer Zeit erreicht wird, bei den obgenannten Versuchen auch praktisch erreicht war und durch einen stationären Zustand zwischen der Konzentrationsverschiebung durch Elektrolyse und Rückdiffusion definiert wird.

Mit steigender Stromdichte erleidet der stationäre Zustand eine Verschiebung zugunsten größeren Einflusses der Konzentrationsverschiebung durch Elektrolyse und damit zuungunsten des Einflusses der Rückdiffusion, so daß mit steigender Stromdichte die Elektrolyseeffekte immer größer werden.

Infolge des Momentes der Rückdiffusion, werden sich aber schließlich mit weiter steigender Stromdichte die Elektrolyseeffekte einem Grenzwert nähern, der für jedes Metallpaar und Versuchstemperatur charakteristisch ist.

Dieses Moment scheint auch aus Fig. 3 hervorzugehen, welche die geschilderte Erscheinungsfolge gut zum Ausdruck bringt, unter der Voraussetzung, daß auch bei den Versuchen mit den beiden höchsten Stromdichten, gleichfalls der für diese charakteristische, zeitlich zu erreichende maximale Effekt erreicht worden ist, was wir vermuten.