

Über die Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen

III. Mitteilung

Die Elektrolyse von Blei-Kadmium- und Blei-Natrium-Legierungen

Von

Robert Kremann, Hubert Kienzl und Rudolf Markl

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1924)

Nachdem festgestellt worden war, daß Legierungen zweier Metalle von verschiedenem Typus, solche, die im festen Zustande Verbindungen geben, sowie solche, die nur einfache Eutektika bilden, im geschmolzenen Zustande Elektrolyse unter Massentransport zeigen, gingen wir daran, die einschlägigen Versuche mit einer weiteren Reihe von Legierungen zweier in dieser Hinsicht noch nicht untersuchten Metallpaare durchzuführen.

Während in den beiden ersten Mitteilungen jeweils der Einfluß der Stromdichte, beziehungsweise auch der Temperatur auf den maximalen Elektrolyseeffekt untersucht worden war, versuchten wir nun den Einfluß der Individualität des Legierungspaares auf den Elektrolyseeffekt zu studieren, und zwar grundsätzlich nach der allgemeinen in den beiden ersten Mitteilungen ausführlich beschriebenen Methode.

Allgemein läßt sich sagen, daß es sich zunächst sehr schwer erwies, unter vergleichbaren Bedingungen die Versuche bei den verschiedenen Metallpaaren durchzuführen, und zwar aus zwei Gründen.

Einmal spielt hier der verschiedene Typus des Zustandsdiagramms eine Rolle, der nicht gestattete, jeweils Legierungen gleicher molarer Zusammensetzung zu wählen. Zum zweiten zeigten sich bei der Untersuchung mit den bisher verwandten technischen Mitteln bei den meisten hier untersuchten Legierungspaares eine Reihe sattem erwähneter technischer Schwierigkeiten, wie unbeeinflussbare Röhrbrüche, daß es nicht immer möglich war, gewünschte Versuchsbedingungen zu reproduzieren. In solchen Fällen reduziert sich der Wert der Arbeit demnach dahin, erstens einmal die Richtung der Konzentrationsverschiebung bei den einzelnen Legierungspaares festzustellen, zum zweiten aber eine Auslese zu treffen von Legierungspaares, die für weitere diskrete Untersuchungen sich geeignet erweisen würden, in Folge der Sicherheit der praktischen Reproduzierbarkeit, sowie Beendigung der Versuche unter willkürlich gewählten Bedingungen.

In der vorliegenden dritten Mitteilung soll über die Versuche der Elektrolyse von Blei-Kadmium, beziehungsweise Blei-Natrium-Legierungen berichtet werden, in der fünften Mitteilung über die Versuche der Elektrolyse von solchen Amalgamen, bei denen gleichfalls eine geordnete Versuchsführung aus technischen Schwierigkeiten schwer durchführbar war, und zwar den Legierungen des Quecksilbers mit Kalium, Calcium und Kadmium.

1. Die Versuche mit den Blei-Kadmium-Legierungen.

Verwendet wurde eine Legierung mit rund 56% Blei, die zwecks Homogenisierung gut über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurde. Nach der bekannten erprobten Methode wurden die Kapillaren mit der geschmolzenen Legierung gefüllt. Beim Abkühlen der Legierung veranlaßte aber der relativ große Ausdehnungskoeffizient der Legierung Lunker, die bis 15 mm lang waren. Beim Elektrolysieren dieser Kapillaren wurde vorgewärmt und die Legierung vor dem Einschalten des Stromes flüssig gemacht, um das Schließen der Lunker zu erreichen. Da nun aber die Füllung des Endes der Röhre, um einer Ausdehnung des mittleren Teiles der Legierung folgen zu können, ebenfalls flüssig gehalten werden mußte und aus dem gleichen Grund auch der als Elektrode verwendete Cu-Draht lose in der Kapillare zu stecken hat, so kam es bei dieser Art von Versuchen zu einem Ausfließen der Legierung beim Erwärmen an den Enden und die in der Mitte der Röhre befindlichen Lunker schlossen sich nicht ganz, so daß ein Stromdurchgang unmöglich gewesen wäre. Um diese Übelstände zu vermeiden, wurde versucht, die Kapillare vertikal aufzustellen, das über den Lunker befindliche Stück der Kapillare mit einem Bunsenbrenner vorsichtig auf- und niederfächelnd bis zum freien Ende der Kapillare zu erwärmen. So kam es zu einem Nachfließen der Legierung, so daß die Lunker geschlossen wurden und beim Auskühlen in dieser Vertikalstellung nur mehr in ganz kleiner Ausdehnung, oft aber auch gar nicht mehr auftraten.

Dafür kam es aber beim Erwärmen der lunkerfrei gefüllten Kapillare vor der Elektrolyse infolge des großen Ausdehnungskoeffizienten der Legierung fast immer zu einem Zersprengen der Kapillaren, da das Glas nicht rasch genug sich mit ausdehnte.

Auch der Versuch, die Elektroden ganz dünn zu wählen, um so der Legierung an den Kapillarenden Gelegenheit zu geben, entsprechend ihrer Ausdehnung leichter ausfließen zu können, half nichts. Unter diesen Umständen gelang von zirka 40 Versuchen nur ein einziger, bei dem die Lunkerbildung zufällig so war, daß oben geschilderte Erscheinungsfolge nicht eintrat.

Die Temperatur bei der Elektrolyse dieser Legierung betrug 300°, war also so gehalten, daß bei ihr sämtliche Legierungen dieser beiden Metalle noch flüssig waren, bei keiner noch so großen Konzentrationsverschiebung eine Krystallisation und damit eine

Beendigung weiterer Konzentrationsverschiebungen hätte eintreten können. Die angewandte Stromstärke war 0·7 Amp., bei einem Durchmesser der Kapillare von 1·15 mm, d. h. es wurde mit einer Stromdichte von 0·67 Amp./mm² gearbeitet. Die Zeitdauer betrug 72 Stunden.

Die Erkaltung der Röhre wurde unter Stromdurchgang vorgenommen, wobei hier naturgemäß bei der Abkühlung Lunken entstehen, es also zur Bildung von Lichtbögen kommt. Sofort bei Auftreten eines solchen muß der Strom unterbrochen werden. Da die Röhre dann aber noch immer so heiß ist, daß die Legierung flüssig ist, also die Gefahr der Rückdiffusion noch immer vorliegt, wurde die Röhre sofort beim Ausschalten des Stromes mit kaltem Wasser angespritzt, also jäh gekühlt. Das damit verbundene Springen der Kapillarwandung ist aber von untergeordneter Bedeutung.

Die Kapillare wurde dann in bekannter Weise in kleine Stücke geschnitten und analysiert, nachdem zur Erweisung der Homogenität des Einzuges vor der Elektrolyse je ein Stück von beiden Enden der Kapillare analysiert wurde, die eine gleiche prozentuelle Zusammensetzung ergaben.

Diese Stücke sind in der Tabelle I mit 0, beziehungsweise 14 bezeichnet, die zwischenliegenden Stücke mit Nr. 1 bis 12, in der Reihung von der Kathode zur Anode.

Zwecks Analyse wurde das Metallstück in verdünnter Salpetersäure gelöst, verdünnt, mit Ammoniak annähernd neutralisiert, mit Natriumacetat versetzt und das Blei so in schwach saurer Lösung mit einer Kaliumbichromatlösung, von der 1 cm³ 0·01058 g Blei entsprach, titriert, unter Verwendung von Silbernitrat als Tüpfelindikator. Aus den in Tabelle I wiedergegebenen Versuchsergebnissen ergibt sich, daß auch hier, und zwar schon bei relativ niedriger Stromdichte ein maximaler Effekt von 29 % eintritt in dem Sinne, daß Kadmium in der Richtung zur Kathode, Blei in der Richtung zur Anode wandert.

Tabelle I.

Analysenstück Nr.	Gewicht der Legierung	cm ³ Verbrauch an Titrierflüssigkeit	% Gehalt Blei
0	0·2246	12·1	57·0
1	0·1170	4·77	43·1
2	0·1725	8·12	49·0
3	0·1273	6·6	53·9
4	0·1942	11·73	63·8
5	0·1900	19·0	72·4
6	0·2134	12·0	59·9
7	0·2122	12·32	61·5
8	0·1913	10·46	56·0
9	0·1945	10·64	57·8
10	0·1987	10·93	58·3
11	0·1738	8·52	51·9
12	0·2193	11·7	56·5
14	0·2115	11·27	56·4

Höchster Effekt gleich 29·3 %.

Im besonderen liegt, wie man aus der üblichen graphischen Darstellung des Versuches in Fig 1 ersieht, der Höchsteffekt zwischen der Kathodenseite und dem ersten Rohrdrittel, in den zwei nächsten Dritteln gegen die Anodenseite erhält man um die ursprüngliche Zusammensetzung herum wirt schwankende Werte.

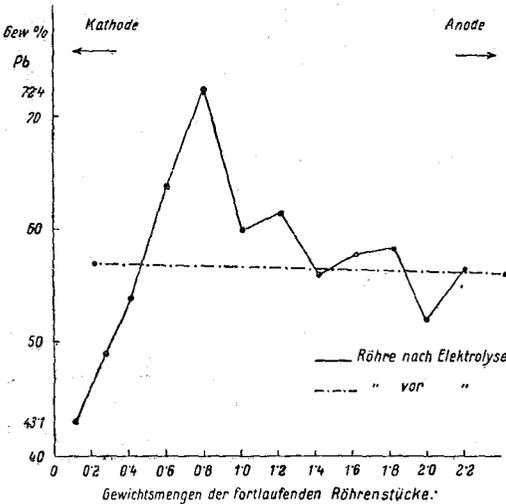


Fig. 1.

Immerhin wurde qualitativ das Vorliegen eines erheblichen Elektrolyseeffektes auch bei diesem, ein einfaches Eutektikum bildenden Legierungspaar in oberwähntem Richtungssinn festgestellt.

2. Die Versuche mit den Blei-Natrium-Legierungen.

Bei diesen mit R. Markl angestellten Vorversuchen wurde aus technischen Gründen eine möglichst tief schmelzende Legierung gewählt, und zwar eine solche, die ungefähr der Verbindung NaPb entsprach, also rund 90 Gewichtsprocente Blei und 10 Gewichtsprocente Natrium enthielt.

Das Einschmelzen der Legierung erfolgte in einem, in einem Sandbade befindlichen Tiegel über den eine Glasglocke gestülpt war, die mit Wasserstoff durchspült wurde und oben ein Einwurfrohr trug, das oberhalb des Tiegelrandes mündete. Zu dem im Tiegel geschmolzenen Natrium wurde durch das Einwurfrohr Blei partienweise langsam eingetragen. Um die Kapillaren zu füllen, mußte die Glasglocke rasch entfernt und die an einem Ende gebogene, vorgewärmte Röhre tunlichst rasch durch Ansaugen gefüllt und an den Enden nach Einfügen der Elektroden gefüllt werden, um Abbrand der Legierung, beziehungsweise Zersetzung an der Luft zu vermeiden.

Es gelingt dann bei einiger Übung in manchen Fällen die Röhre zunächst lunkerfrei und homogen zu füllen.

Man darf im besonderen im Hinblick auf die oben beschriebenen Begleitumstände dieses Versuches die Ausbildung von Mittel-leiterstellen annehmen, so daß der als Anode wirkende Teil der Legierung im ersten Drittel liegt.

In den nächsten beiden Dritteln wechseln mehrere Anoden- und Kathodenstellen ab. Man sieht, daß dieses Legierungspaar für vergleichende Versuche wenig geeignet ist.

Die Tabellen II und III zeigen die Homogenität solcher Einzüge bei stückweiser Analyse, die nach Auflösung der Legierung in Salpetersäure durch Abscheidung des Bleies als Sulfat durchgeführt worden war.

Tabelle II.

Rohrstück Nr.	Gewicht der Legierung	g PbSO ₄	Pb %
1	0·1095	0·1444	90·07
2	0·0914	0·1202	89·95
3	0·1125	0·1479	89·91
4	0·1071	0·1415	90·29
5	0·1555	0·2031	89·27
6	0·3718	0·4895	90·00
7	0·1375	0·1783	90·29
8	0·1124	0·1479	89·96
9	0·1305	0·1716	89·90
10	0·1573	0·2075	90·10
11	0·1245	0·1637	89·95
12	0·1035	0·1375	90·17
13	0·1155	0·1519	89·93
14	0·1172	0·1402	90·31
15	0·1003	0·1330	89·18
16	0·1273	0·1097	90·07
17	0·1503	0·1984	90·25
18	0·1938	0·2560	90·01
19	0·1105	0·1459	90·27
20	0·2110	0·2777	89·27
21	0·1375	0·1815	90·29

Tabelle III.

Rohrstück Nr.	Gewicht der Legierung	g PbSO ₄	Pb %
1	0·1736	0·2285	89·99
2	0·1345	0·1785	90·13
3	0·1347	0·1776	90·15
4	0·1108	0·1459	90·04
5	0·1345	0·1775	90·21
6	0·1134	0·1494	90·12
7	0·1000	0·1320	90·24
8	0·1782	0·2394	90·09
9	0·1738	0·2293	90·20
10	0·1453	0·1915	90·10
11	0·1105	wegen Bruch der Röhre nicht durchgeführt	
12	0·1050	0·1382	90·02
13	0·1310	0·1729	90·28
14	0·1245	0·1640	90·04
15	0·0935	0·1252	90·19
16	0·1205	0·1590	90·25

Nun wurde eine gelungen eingezogene Röhre vom Durchmesser 1.55 mm bei gewöhnlicher Temperatur, also im festen

Zustande, mit 4.1 Amp. , also mit einer Stromdichte von 2.5 Amp./mm^2 durch $2\frac{3}{4}$ Stunden elektrolysiert. Nach dieser Zeit fand der Versuch durch Lunkerbildung sein Ende. Es wurden Teile der Legierung von den Enden und der Mitte analysiert und als gleichmäßig zusammengesetzt gefunden, wie aus Tabelle IV und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 2 (ausgezogene Kurve) ersichtlich ist.

Es ist also wieder ersichtlich, daß, wenn eine Legierung fest ist, auch wenn sie sich im Temperaturgebiet des Platzwechsels befindet, was bei diesen Legierungen schon bei Zimmertemperatur erfüllt ist, ein nachweisbarer Elektrolyseeffekt nicht eintritt.

Beim nächsten Versuch wurde die Legierung in einer Röhre gleichen Durchmessers von 1.55 mm durch 9 Stunden bei 370° C. mit 4.1 Amp. , d. i. mit einer Stromdichte von 2.5 Amp./mm^2 elektrolysiert.

Nach 9 Stunden trat ohne äußeren Anlaß in der Nähe der Kathode eine Funkenbildung auf, welche die Röhre demolierte, so daß nur die beiden Endstücke zur Analyse verwendet werden konnten.

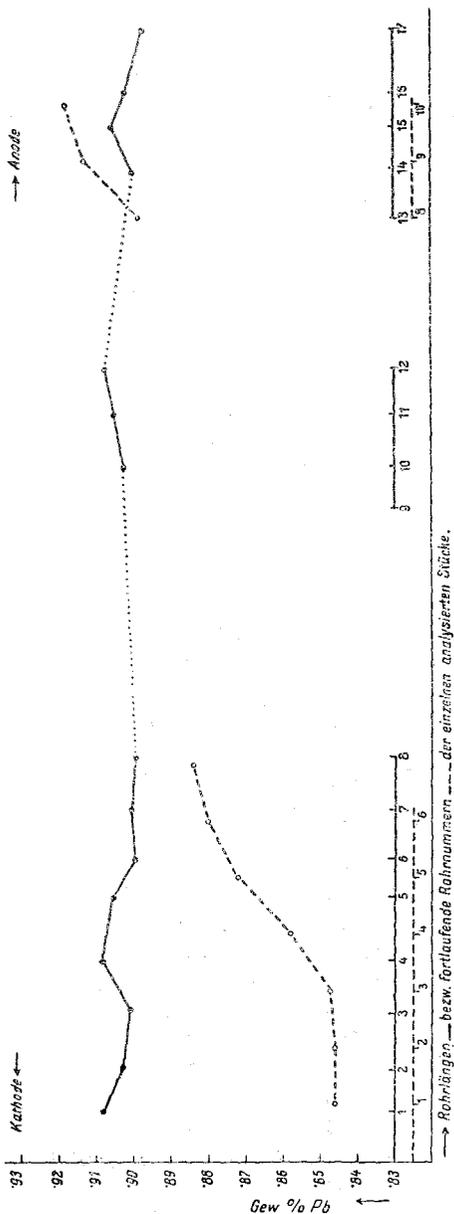


Fig. 2.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle V wiedergegeben und in Fig. 2 als gestrichelter Kurvenzug eingetragen.

Tabelle IV.

Rohrstück Nr.	mm	Gewicht der Legierung	PbSO ₄ g	Pb % ₀
1	13	0·2880	0·3825	90·76
2	11	0·2820	0·3721	90·25
3	15	0·3570	0·4704	90·07
4	14	0·3150	0·4183	90·78
5	17	0·3510	0·4649	90·51
6	10	0·1940	0·2554	89·93
7	13	0·2495	0·3282	90·01
8	14	0·3060	0·4026	89·90
9	66	nicht analysiert		
10	11	0·2010	0·2654	90·27
11	14	0·3110	0·4119	90·51
12	12	0·2255	0·2994	90·78
13	50	nicht analysiert		
14	13	0·2705	0·3546	90·01
15	11	0·2511	0·3325	90·51
16	9	0·2175	0·2815	90·23
17	17	0·3500	0·4594	89·72

Tabelle V.

Rohrstück Nr.	Gewicht der Legierung	PbSO ₄ g	Pb % ₀
1	0·1673	0·2070	84·61
2	0·2043	0·1650	84·61
3	0·1738	0·2088	84·73
4	0·1604	0·2013	85·81
5	0·1538	0·1962	87·20
6	0·1272	0·1637	88·01
7	0·1400	0·1812	88·43
8	Zerbrochener, unanalysierter Teil		
9	0·1505	0·1977	89·77
10	0·1053	0·1406	91·28
11	0·1738	0·2335	91·83

Die Längen waren hier nicht gemessen. Nr. 1 bis 7 liegt an der Kathoden-,
8—10 an der Anodenseite.

Auf Grund dieses Versuches erscheint es als sehr wahrscheinlich, daß auch hier Elektrolyse stattfindet, in dem Sinne, daß Natrium an der Kathoden-, Blei an der Anodenseite sich anreichert, wengleich er infolge seines gewaltsamen Endes als nicht exakt bezeichnet werden kann und nur die Anreicherung des Natriums an der Kathodenseite zum Ausdruck kommt. Zwecks Klärung dieser Beobachtung wurden weiterhin zahlreiche Versuche angestellt, welche aber teils schon beim Einzug, teils durch Funkenbildung und Demolierung des Rohres endeten, so daß dieselben schließlich als aussichtslos aufgegeben werden mußten.