

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

VI. Mitteilung

Versuche der Elektrolyse einiger Kupferlegierungen (Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Ag, Cu-Al)

Von

Robert Kremann und Rudolf Gruber-Rehenburg

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 10 Textfiguren)

Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1924

Vorliegende Arbeit leitet einen Versuchskomplex der Elektrolyse höher schmelzender Legierungen ein, für die naturgemäß die Verwendung von Glaskapillaren, auch solcher aus Hartglas, nicht mehr ausreichend war. Es erscheint daher zweckmäßig, an dieser Stelle über die Ausarbeitung der Methodik ausführlicher zu berichten, um in den weiter folgenden Mitteilungen nur kurz auf die schließlich erarbeitete Versuchsanordnung verweisen zu können. Die zu diesem Zweck durchgeführten Arbeiten gliedern sich:

1. in die Herstellung geeigneter Kapillaren aus feuerfestem Material,
2. in die Konstruktion geeigneter (elektrischer) Öfen,
3. in die Durchbildung der Guß- und Elektrolysiertechnik.

1. Die Herstellung der Kapillaren aus feuerfestem Material.

Es ergab sich, daß für Temperaturen von zirka 400° bis 1300° sich als Elektrolysiergefäße an Stelle der Glaskapillaren solche aus Schamotte vorzüglich eigneten. Das nötige Material stellte in entgegenkommendster Weise die Rosenthaler Ton- und Schamotteindustrie, Rosenthal bei Köflach, kostenlos zur Verfügung und unterstützte so unsere Arbeiten in hohem Maße. Es sei genannter Firma an dieser Stelle der herzlichste Dank des Institutes ausgesprochen. Dem zur Fabrikation feuerfester Steine verwendeten »Schamottemörtel« — ein Gemenge aus zwei Teilen gepulverter Schamotte und einem Teil plastischem Ton — wurde noch reines Kaolin (dem Volumen nach zirka $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$) zur Erhöhung der Dichtigkeit und Feuerfestigkeit zugesetzt. Diese Masse wurde nun mit soviel Wasser angemacht, daß sie sich plastisch anfühlte und in zwei zerlegbaren, weiter unten zu beschreibenden Formen 20 oder 30 cm lange Kapillaren gepreßt (Fig. 1, Teil *F*), an der Luft getrocknet und klingend hart und dicht gebrannt. Das Lumen der Kapillare (meist 1.88 mm^2 Querschnitt) geht in den beiden Köpfen *K* in zwei senkrecht

aufsteigende Erweiterungen über, welche zur Füllung und Aufnahme der Elektroden dienen. Oben sind die Köpfe eben, um dem später zu besprechenden Gußtrichter einen guten Sitz zu gewähren.

Die zur Herstellung der Kapillaren verwendete (zerlegbare) Form (Fig. 1) besteht aus zwei abnehmbaren Seitenwänden *A, A*, dem 10 *mm* breiten Boden *B*, zwei Kernen *E* für die Elektroden-erweiterungen und einer Nadel *D* von bestimmtem Durchmesser (in der Regel 1.52 *mm*). Die genannten drei Formteile werden durch zwei Schrauben *C* mit Flügelmuttern zusammengehalten. Vor dem Einstampfen der Schamottemischung wird ein Papierstreifen in die Form gelegt, um ein leichtes Loslösen vom Boden zu erreichen, die beiden Kerne eingesetzt und halb vollgestampft, dann wurde die Nadel eingesetzt, ganz vollgestampft und festgepreßt. Durch Umkehren der Form, Herausnehmen der Nadel, der beiden Kerne, Lösen der Schrauben, Abstreifen der Seitenwände und Abheben des Bodens war die Kapillare *F* fertig bis auf zwei kleine Löcher *L* in den End-

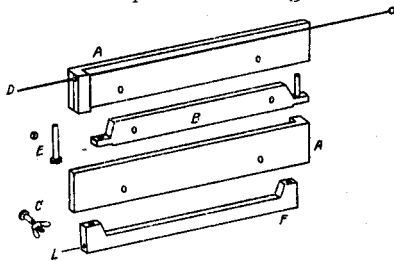


Fig. 1.

flächen, welche gesondert mit vorher feingesiebter Schamottemischung (die anfänglich versuchte Verwendung von reinem Kaolin erwies sich als unzureichend) verstopft wurden. Die Länge der Form war so bemessen, daß die Kapillaren nach dem Trocken- und Feuerschwinden 20, beziehungsweise 30 *cm* lang waren. Für höhere

Temperaturen als 1300° waren unsere Schamottekapillaren zu wenig feuerbeständig, indem sie erweichten und dann nicht mehr die im Verlauf der Elektrolysenoperationen vorkommenden mechanischen Beanspruchungen vertrugen. Es wurde deshalb fallweise versucht, für noch höhere Temperaturen die Schamotte durch Magnesit- oder Maquard-Masse zu ersetzen.

2. Der Elektrofen.

Zwecks Erwärmung der Kapillaren mit der geschmolzenen Legierung auf tunlichst konstanter Temperatur während der Elektrolyse war die Konstruktion eines geeigneten Ofens nötig. Der sich schließlich am geeignetsten erweisende Ofen ist ein Widerstandsofen mit indirekter Heizung. Der Heizwiderstand besteht aus gekörnter Kohle,¹ weil ein solcher eine Reihe von Vorzügen besitzt: er erlaubt leicht die Erreichung höchster Temperaturen, denen nur die Feuerbeständigkeit der Ofenwände eine Grenze setzt. Dann garantiert er, daß zu der von ihm umschlossenen Kapillare oxydierende Gase (Luft, Kohlensäure) nur in ganz untergeordnetem

¹ Guter Gießereikoks wurde grob gemalen und alles, was durch ein Sieb mit 3 *mm* Maschenweite fiel, verwendet.

Maße gelangen können und schließlich ist er äußerst wohlfeil und leicht zu handhaben. Die Kapillaren sind direkt in die Kohle eingebaut.

Der Ofen besteht aus einer 45 cm langen Quarzschatotte-rinne von quadratischem Querschnitt 57×57 und 22 mm Wandstärke.¹ In dieser Rinne liegen 5 bis 6 Formsteine (Fig. 2, C) von 58 mm Länge und 48 mm Breite, 25 mm Tiefe und 36 mm Höhe, mit trapezförmigem lichtigem Querschnitt. Diese stets leicht erneuerbaren Steine schützen das Ofenmauerwerk vor Zerstörung und bilden gleichzeitig eine gute Wärmeisolation, indem die Grenzsicht Formstein—Ofenwand für das Abfließen der Wärme einen erheblichen Widerstand bedeutet.

Zum Pressen dieser Steine wurde eine Form, wie sie Figur 3 zeigt, hergestellt. Es wurde hier, gerade so wie bei der Kapillarenerzeugung, zuerst ein Papierstreifen eingelegt, die feuerfeste Masse eingestampft

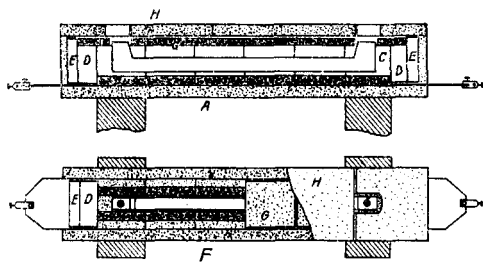


Fig. 2.

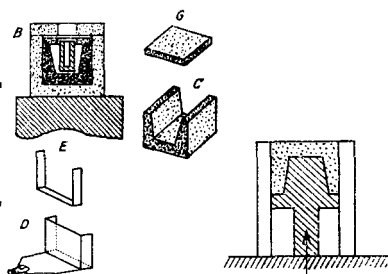


Fig. 3.

und gepreßt und schließlich der fertige Stein durch Druck von unten aus der Form befördert und getrocknet.

Da Schamottesteine einem sehr starken Verbrauch unterlagen, machten wir solche aus Sintermagnesit mit etwas plastischem Ton als Bindemittel; solche Steine halten mehrere Monate aus. Die Ofen-elektroden (Fig. 2, D) sind aus starkem Eisenblech gefertigt und werden durch U-förmig gebogene federnde Bandeisen (E) in ihrer Lage fixiert.

Die so gebildete Rinne (Fig. 2 A Längsschnitt, B Querschnitt und F Aufriß) nimmt den Kohleheizkörper und die Kapillare auf. Der Umwandler, die Kohlefüllung, hat naturgemäß in kaltem Zustande einen ungleich höheren Widerstand als in glühendem. In kaltem Zustande geht trotz Anlegens einer 300 Volt-Betriebsspannung an die Elektroden ein so schwacher Strom durch den Ofen, daß er nicht anheizte. Anfangs wurde versucht, durch Einbau von Hilfelektroden für die Anheizdauer, durch Zusammendrücken der Kohle (was ähnlich wie im Mikrophon den Widerstand verringert) u. a. mehr oder minder unpraktische Verfahren dieser Unannehmlichkeit zu begegnen.

¹ Die Rinne wurde durch Abschneiden der einen Wand von einem prismatischen Quarzschatotterohr, wie solche im Handel erhältlich sind, hergestellt.

Schließlich fand sich aber eine sehr einfache Lösung: In die Kohle einen dünnen Eisendraht (Blumendraht) einzulegen, welcher beide Elektroden verband, so daß er beim allmählichen Einschalten des Stromes zuerst ins Glühen geriet, die Kohle erhitze, bis sie eine genügende Leitfähigkeit erlangt hatte, und schließlich abbrannte.¹

Schließlich gehören zum Ofen noch eine Reihe von kleinen Decksteinen *G* von nicht ganz der Länge und Breite eines Formsteines und etwa 8 mm Dicke und schließlich drei längere Decksteine *H* (aus der abgeschnittenen Wand hergestellt), welche den Abschluß nach oben besorgen.

3. Die Guß- und Elektrolysiertechnik.

Zur Füllung der Kapillaren mit geschmolzenem Metall dient ein Gußtrichter *Tr* aus Schamotte (Fig. 4), welcher dicht auf den Kapillarenkopf *K* gesetzt werden kann. Er wird vor Gebrauch zum

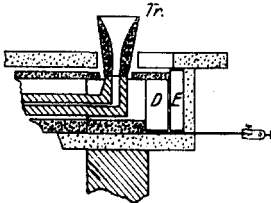


Fig. 4.

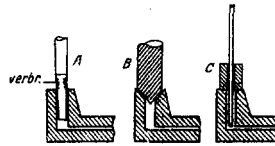


Fig. 5.

Glühen erhitzt. Seine Höhe hängt vom erforderlichen hydrostatischen Druck ab.

Eine der schwierigsten Aufgaben war es, Elektroden zu finden, die nicht nur den hohen Temperaturen, sondern insbesondere dem Angriff der flüssigen Legierung widerstehen konnten. Es wurde eine Reihe von Materialien und Formen durchprobiert, bis es gelang, einwandfreie und sich durch Einfachheit auszeichnende Elektroden zu finden.

Die untersuchten Elektroden kann man einteilen in:

1. solche aus fremden Stoffen (unangreifbar bei der herrschenden hohen Temperatur),
2. solche aus der erstarrten Legierung selbst.

1. Elektroden aus fremden Stoffen.

a) Aus Kohle, Graphit. Solche Elektroden erwiesen sich als unbrauchbar, weil sie an der Stelle, wo die glühende Elektrode aus

¹ Die Anheizstromstärke soll für einen 0.4 mm-Eisendraht etwa 7 Ampère betragen und dauert dann das Anheizen 10 Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde. Der Draht darf aber keinesfalls so stark erhitzt werden, daß er plötzlich wie ein Sicherungsdraht abbrannt!

der Kapillare tritt, rasch verbrennen, welcher Vorgang noch dadurch begünstigt wird, daß sich gerade diese Stellen infolge der notwendigen Verjüngung des schlechtleitenden Elektrodenmaterials beim Durchgange starker Ströme hoch erhitzen; Fig. 5, A. Es wurde versucht, letzterem Übelstand dadurch abzuhelpen, daß die stark gehaltenen Elektroden unten zu einem stumpfen Kegel geschliffen wurden, welche in eine entsprechende Ausnehmung im Kapillarenkopf paßten; Fig. 5, B. Die Wirkung war aber trotzdem unbefriedigend.

b) Metallelektroden. Läßt sich ein Metall finden, welches in keiner der Legierungskomponenten bei der Versuchstemperatur merklich löslich ist und sich in Drahtform bringen läßt, so können aus ihm vortreffliche Elektroden verfertigt werden. So wurden beispielsweise beim System Ag—Pb Eisendrahtelektroden benutzt. Da aber die Luft zur Oberfläche des Kopfes freien Zutritt behält, wirkte sie auf die Legierung stark oxydierend ein. Dieser Fehler wurde in einfacher Weise dadurch vermieden, daß auf die Kapillarenöffnung kleine durchbohrte Kohlenrollen (Fig. 5, C) aufgesetzt wurden.¹ So konnten alle oxydierenden Gase sicher abgehalten und auch die Eisenelektroden vor dem Verbrennen geschützt werden, was erst ein klagloses Arbeiten ermöglichte.

2. Elektroden aus erstarrter Legierung.

Die Versuchsanordnung ist hier eine solche, daß der mit der geschmolzenen Legierung in Berührung befindliche Teil der Stromzuführung gekühlt und so bewirkt wird, daß die Legierung in unmittelbarer Nähe der Berührungsfläche erstarrt und so selbst zur Elektrode wird.

Anfang verwendeten wir Wasserkühlung für die Stromzuführungen aus dünnem Kupferrohr. Die Konstruktion geht aus Fig. 6 hervor.

Es zeigte sich aber, daß Stromzuführungen aus luftgekühlten geeigneten Metallstäben den gleichen Zweck erfüllten (Fig. 7); durch richtige Dimensionierung ist es leicht zu erreichen, daß gerade soviel Wärme abgeleitet wird, daß etwa $\frac{2}{3}$ der im Kopf der Kapillare enthaltenen Legierung einfriert und diese selbst als Elektrode wirken kann. Diese sich durch Einfachheit auszeichnende Form erwies sich als die beste und ist allgemein anwendbar. Es ist zweckmäßig, diese Kühlstäbe — wo angängig — aus der höherschmelzenden Komponente der Legierung herzustellen, um Verunreinigung der Legierung zu vermeiden. So wurden beispielsweise für Eisenlegierungen Eisen-, für Kupferlegierungen Kupferstäbe verwendet.

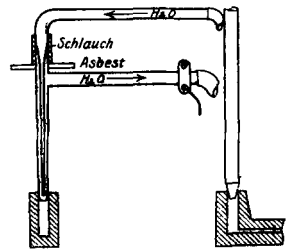


Fig. 6.

Fig. 7.

¹ Dieselben wurden durch Absägen entsprechender Stücke von einer passenden Dochkohle hergestellt.

Der Einbau der Kapillaren wurde so vorgenommen, daß in die Ofenrinne zuerst etwas staubfeingesiebte Kohle eingestreut und darauf die Kapillare gestellt wurde, damit dieselbe überall fest aufliegt. Dann wurde der Heizdraht von einer Ofenelektrode zur anderen gespannt und die Rinne mit der Widerstandskohle vollgefüllt, welche leicht festgestampft wurde, um Hohlräume zu vermeiden, schließlich die Decksteine daraufgelegt und mit dem Anheizen begonnen. Nachdem der Ofen einige Zeit im Betrieb stand, wurde die Einregulierung auf die richtige Temperatur durch Veränderung des Vorschalt-Regulierwiderstandes allmählich durchgeführt. Bei Einhaltung einer so erprobten Heizstromstärke hält sich auch die Ofentemperatur sehr konstant. Die Temperaturmessung wurde so vorgenommen, daß in die Öffnung des Kapillarenkopfes für nicht allzuhohe Temperaturen das Thermolement eines Le Chatelier'schen Pyrometers eingeführt, für hohe ein optisches Pyrometer gerichtet wurde. Zwecks Temperaturbeobachtung während des ganzen Versuches wurde ein abgebrochener Kapillarenkopf in der Verlängerung der Kapillare eingebaut und in diesem laufend die Temperaturmessung geübt. Eine gewisse Unsicherheit blieb nur dadurch bestehen, daß auf diese Weise nicht die wahre Temperatur des Legierungsfadens während des Stromdurchganges gemessen werden kann, welcher sich durch Joule'sche Wärme stärker erhitzt. Diese Ungenauigkeit mußte aber auch beim Arbeiten in Glaskapillaren in Kauf genommen werden.

Sobald sich die Temperatur gleichmäßig hält, werden die Decksteine etwas zur Seite geschoben, auf den Kapillarenkopf etwas Magnesia oder dgl. aufgestreut und der inzwischen in einem Heräus-tiegelofen zum Glühen erhitzte Gußtrichter (Fig. 4) aufgesetzt, durch eine Haltevorrichtung fixiert und die in einem Elektroschmelzofen geschmolzene Legierung eingegossen. Die Legierung muß um so stärker überhitzt sein, je dickflüssiger sie ist. Durch den Druck der im Gußtrichter befindlichen Legierung wird dieselbe durch die Kapillare gepreßt. Nach dem Einfließen werden der Trichter und die etwa auf der andern Seite ausgetretene Legierung entfernt, die Elektroden eingesetzt und der durch einen Vorschaltwiderstand regulierbare Elektrolysisstrom gewünschter Stärke eingeschaltet.

Die Beendigung des Versuches erfolgt durch Erkaltenlassen des Rohres unter Stromdurchfluß. Besser und schneller als das Verfahren, das Rohr im Ofen vollkommen erkalten zu lassen, ist es, den Strom zu unterbrechen, solange die Kapillare noch ziemlich heiß ist, sie aber sofort aus dem Ofen zu heben und durch einen kräftigen Luftstrom ganz abzukühlen.

Will man untersuchen, ob irgendeine Einwirkung des Kapillarenmaterials auf die Legierung stattgefunden hat («Tiegelwandreaktion»), oder jeweils die Ursprungszusammensetzung bestimmen, so braucht man nur neben dem »Ernstrohr« ein genau gleich behandeltes »blindes Rohr« mitlaufen zu lassen.

Das hier beschriebene Verfahren ist bei einiger Übung und insbesondere sorgfältigem Arbeiten sicher, Schwierigkeiten können

nur aus Besonderheiten der Natur der Legierung erwachsen (blasige Güsse etc.), welche Fehler auch beim Arbeiten mit niedrigschmelzenden Legierungen in Glasröhren in ganz demselben Ausmaße auftreten.

Was das Anwendungsbereich vorliegender Apparatur anlangt, so ist dasselbe nach oben nur durch die Feuerfestigkeit des Materials begrenzt. Bei Temperaturen unter Rotglut ist das Einhalten konstanter Temperaturen mit der beschriebenen Versuchsunordnung nicht mehr gut möglich.

Versuche über die Elektrolyse einiger schmelzflüssiger Kupferlegierungen.

a) Die Versuche,

Zink-Kupferlegierungen (Messing)

im Schmelzflusse zu elektrolysieren, mußte nach einer Anzahl von Versuchen aufgegeben werden, weil bei den von uns verwendeten Legierungen der Abbrand sehr stark und es fast unmöglich war, zu verhüten, daß beim Gießen Zinkoxyd in den Gußtrichter und die Kapillare mitgerissen wurde, was fast stets zu Verstopfungen dieser Teile Anlaß gab.

b) Desgleichen war der Versuch, eine

Silber-Kupferlegierung

zu elektrolysieren, erfolglos. Die Ursachen lagen in der Schwierigkeit, blasenfreie dichte Güsse des kapillaren Fadens zu erzielen, was die unerläßliche Voraussetzung für die Möglichkeit der Durchführung der Elektrolyse ist. Die Güsse waren stets luckig und die Blasen hatten oft eine solche Größe, daß sie den Rohrquerschnitt fast ganz ausfüllten. Es gelangen darum nicht einmal Elektrolysen mit geringen Stromdichten. Ob die Ursache darin gelegen ist, daß gelöste Gase im Momente des Gusses entweichen und den Faden zerreißen, oder ob die Ursache in der gewählten Zusammensetzung der Legierung (etwa 50% Cu und 50% Ag) ist, oder ob noch andere Umstände mitspielten, ließ sich nicht entscheiden.

c) Die Elektrolyse einer Kupfer-Zinnlegierung (Bronze).

Zu den Versuchen diente eine Legierung mit rund 58% Kupfer. Es gelang wohl die Kapillaren zu füllen und eine Elektrolyse mit Stromdichten von 2 bis 7 Amp./mm³ durchzuführen. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben und in der Fig. 8 graphisch dargestellt.

Die Analyse der fortlaufenden Stücke des Kapillarenfadens nach der Elektrolyse erfolgte nach Classen, Handb. d. quantit. chem. Analyse, 7. Aufl., S. 98 u. 305.

Die einzelnen gewogenen Stücke wurden in HNO₃ gelöst, nach dem Verdünnen die gebildete Metazinnssäure abfiltriert und das Kupfer in ammoniakalischer Lösung mit KCN bis zur Farblosigkeit titriert.

Tabelle I.

Rohrlänge der Kapillare 20 cm. Rohrquerschnitt der Kapillare $1 \cdot 884 \text{ mm}^2$. Temp. 950° . Faktor der KCN-Lösung: $1 \text{ cm}^3 = 0 \cdot 006598 \text{ g Cu}$.

Daten der schrittweisen Fachnanalyse																				
Versuchs-Nr.	Stromstärke Amp.	Stromdichte Amp./mm ²	Zeitdauer in Stunden	Einwage	2·2845	0·3172	0·3484	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I	4	2·1	1·5	24·73 57·36 % Cu	24·73 57·36 % Cu	27·91 58·08 % Cu	30·37 57·54 % Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	11	5·9	4	34·03 58·35 % Cu	34·03 58·35 % Cu	55·11 60·15 % Cu	59·69 59·17 % Cu	39·24 58·79 % Cu	37·79 56·71 % Cu	41·26 57·11 % Cu	43·24 57·21 % Cu	39·05 56·99 % Cu	0·4522 —	0·4087 —	0·4251 —	0·4816 —	0·4887 —	0·4987 —	0·4987 —	0·4987 —
III	13	6·9	4	93·3 59·59 % Cu	93·3 59·59 % Cu	—	35·97 57·89 % Cu	—	20·38 56·60 % Cu	33·4 55·97 % Cu	33·4 55·97 % Cu	33·85 56·49 % Cu	0·3954 —	0·2473 —	0·2473 —	0·3037 —	0·2372 —	0·2372 —	0·2372 —	0·2372 —

Aus den Versuchen geht hervor, daß bei der Stromdichte von 2 Amp./mm² eine stetige Änderung der Zusammensetzung in der Richtung von der einen Elektrode zur anderen nicht stattfindet. Mit steigender Stromdichte, und zwar bei einer solchen von 5·9 und in stärkerem Maße bei einer solchen von 6·9 Amp./mm² sieht man mit ziemlicher Deutlichkeit in einer die Fehlergrenze mäßig übersteigenden Weise eine Anreicherung von Kupfer an der Anode, von Zinn an der Kathode. Da die Leitungskapazität von Kupfer größer als die von Zinn ist, wäre nach den bisherigen Erfahrungen, nach denen sich stets das Metall mit der größeren Leitungskapazität nach der Kathode verschiebt, ein Gegensinn der Verschiebung zu erwarten gewesen. Jedenfalls sind die Effekte innerhalb des untersuchten Stromdichteintervalls nur klein und übersteigen die Fehlergrenze nicht erheblich. Dies ist deshalb von Interesse, weil bei allen bislang untersuchten niedriger schmelzenden Legierungen im genannten

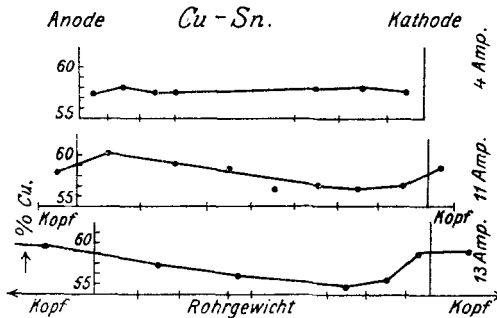


Fig. 8.

Stromdichteintervall erheblich größere Effekte eintreten. Es ist die Frage, ob dies durch die Individualität des Legierungspaares bedingt ist oder sich hier bei der höheren Temperatur der Einfluß der Rückdiffusion stärker bemerkbar macht. Zur Erzielung größerer, die Fehlergrenze weiter übersteigender Effekte müßten höhere Stromdichten herangezogen werden. Leider gelang es uns nicht, solche über 7 Amp./mm² anzuwenden, weil die klaglose Durchführung solcher Elektrolysen an einen gleichmäßig dicken Legierungsfaden gebunden ist. Die von uns ausgeführten Güsse waren aber stets mehr oder weniger von Blasen durchsetzt und gelang nur die Elektrolyse mit relativ geringen Stromdichten, während sämtliche Versuche, zu höheren Stromdichten überzugehen, fehlschlagen. Denn an den Stellen, wo die Fadendicke merklich durch Blasen verringert war, erhitzte sich die Legierung übermäßig und verdampfte jedenfalls, wodurch es zu Lichtbögen im Rohre und damit zu Rohrbrüchen kam. Glatt dagegen gelang

- d) die Elektrolyse einer
schmelzflüssigen Kupfer-Aluminiumlegierung.

Tabelle II.

Temperatur 1050°. Rohrlänge 20 cm. Rohrquerschnitt 1·884 mm². Faktor der KCN-Lösung: 1 cm³ = 0·005922 g Cu.

Versuchs-Nr.	Stromstärke Amp.	Stromdichte Amp./mm ²	Zeitdauer in Stunden	Erkaltungs- art	Daten der schrittweisen Fadenanalyse										Effektive % Cu		
					Einwäge cm ³ KCN-Lsg. % Cu	0·1342	0·1560	0·1701	0·2240	0·2243	0·2187	0·1265	0·0930	Einwäge cm ³ KCN-Lsg. % Cu		0·1939	0·2079
1	10	5·3	3·5	norm.	16·91 74·61	19·82 74·80	21·54 74·99	28·35 74·94	28·60 75·51	27·83 75·35	16·19 75·79	11·48 (73·10)	1·5				
2	15	8·0	2	rasch	24·2 73·9	25·7 73·1	16·9 (78·5)	28·4 75·5	24·0 75·6	16·2 75·5	17·95 75·0	25·45 75·9	2·0				
3	20	10·0	3	rasch	17·2 72·96	16·02 74·17	27·9 74·15	29·25 72·08	—	24·68 75·33	10·45 75·84	8·11 76·47	3·5				
4	25	13·2	4	rasch	7·59 72·9	13·7 72·2	21·07 74·1	30·78 74·4	39·1 70·1	33·70 75·5	14·17 76·1	12·85 76·9	4·5				

Die Elektrolyse einer Aluminiumbronze von etwa je 50 Atomprozenten Cu und Al wurde gleichfalls mit Hilfe der oben beschriebenen Apparatur durchgeführt. Es ergab sich deutlich, daß das Cu mit der höheren Leitungskapazität zur Kathode, das Al mit der geringeren Leitungskapazität zur Anode wandert. Die Versuchsergebnisse bei den eingehaltenen Bedingungen sind in der Tabelle II wiedergegeben und in Fig. 9 graphisch dargestellt, in der jeweils als Abszissen in ununterbrochener Reihenfolge die Rohrgewichte, als Ordinaten über der Mitte eines jeden Stückchen die zugehörigen % Cu aufgetragen wurden. Die verwandte Cu-Al-Legierung zeigte nach dem Erkalten nicht jene Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Endstücke, welche z. B. beim System Pb-Ag (siehe ff. Mitteilung) beobachtet wurden und als Saigerungserscheinungen und

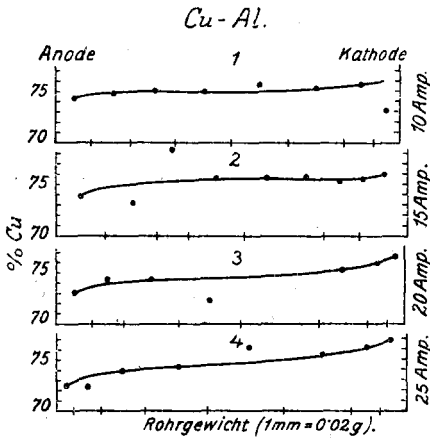


Fig. 9.

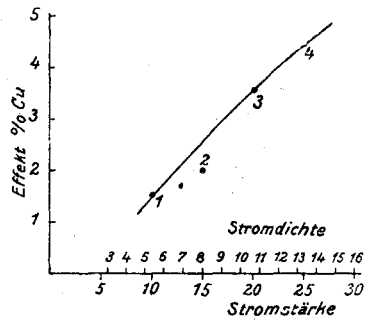


Fig. 10.

nicht etwa durch ein Zukalhalten der Rohrenden zu erklären sind. Die Abhängigkeit der erzielten Effekte von der Stromdichte ist in Fig. 10 graphisch dargestellt. Man sieht deutlich ein Ansteigen der Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte.

Die bei gleichen Stromdichten erzielten Effekte sind auch hier wieder im Vergleiche zu den bei niedrig schmelzenden Legierungen erzielten relativ gering. Aus dem Verlauf der Stromdichte-Effektkurve in Fig. 10 folgt jedoch ein weiteres Ansteigen der Effekte bei Steigerung über die höchste mit unseren derzeitigen Hilfsmitteln erreichbare Stromdichte von 13.5 Amp. Die der jedenfalls schließlich erreichbaren Grenzstromdichte entsprechenden Effekte werden einem bedeutend größeren Effekt entsprechen.

Die zu den Versuchen verwendete, bei etwa 900° schmelzende Legierung wurde durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle in Vorrat hergestellt und hatte eine ungefähre Zusammensetzung von 75% Cu und 25% Al. Kurz vor dem Füllen einer Kapillare (um einen Abbrand möglichst hintanzuhalten) wurde im elektrischen

Tiegelofen eine genügende Menge Legierung eingeschmolzen und dann möglichst rasch gegossen, wie es in der Einleitung ausführlich beschrieben wurde. Da die Legierung nicht leicht fließt, mußte sie genügend heiß und auch der Gußtrichter sehr heiß und möglichst hoch sein. Sobald die Legierung das Rohr durchsetzt hatte, floß der Inhalt des Gußtrichters durch die Kapillare hindurch auf der anderen Seite aus, welche »Durchspülung« eine gleichmäßige Zusammensetzung derselben in allen Rohrteilen gewährleistete. Als Elektroden dienten die im früheren unter »Elektroden aus erstarrter Legierung« beschriebenen Kupferstäbe. Die Länge der verwendeten Kapillaren betrug bei allen vier Versuchen 20 *cm*. Die Versuchsdauer schwankte zwischen 2 und 4 Stunden, die eingehaltene Temperatur war genügend hoch über ihrem Schmelzpunkt und betrug etwa 1050° C.

Die Unterbrechung der Elektrolysen nach den aus der Tabelle II zu ersiehenden Zeiten geschah nur wo angegeben durch normales Erkalten unter Stromdurchfluß im Ofen, in allen anderen Fällen durch rasches Abkühlen, d. h. es wurde im Ofen das Rohr nur teilweise erkalten gelassen, dann der Elektrolysierstrom abgestellt, das Rohr sofort herausgehoben und durch einen kräftigen Luftstrom äußerst rasch vollständig abgekühlt.¹ Dann folgte die stückweise chemische Analyse des erstarrten Legierungsfadens, um die durch die gegenseitige inverse Wirkung von Elektrolyse und Rückdiffusion im Schmelzfluß eingestellten und durch die Erstarrung fixierten Gleichgewichte zu ermitteln. Die Analyse geschah durch Titration der ammoniakalischen Cu-Lösung mit KCN-Lösung, wie bei den Elektrolysenversuchen mit Bronze erwähnt wurde.

¹ Die letztere Methode erwies sich hier als unumgänglich nötig, weil beim normalen Erkalten unter Stromdurchfluß der Legierungsfaden nach dem Erstarren infolge der bei sinkender Temperatur eintretenden Kontraktion zerreißt und es so unfehlbar zur Ausbildung von Lichtbögen kommt.
