

# Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen

## VII. Mitteilung

### Die Elektrolyse von Ag-Pb-Legierungen

Von

Robert Kremann und Otto Benda

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1924)

Mittels der in der vorigen VI. Mitteilung beschriebenen Methode wurde das Eintreten eines Elektrolyseneffektes und dessen Abhängigkeit von Stromdichte und Rohrlänge bei einer etwa 50% Ag und 50% Pb enthaltenden Legierung studiert. Die Legierung wurde durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen der reinen Metalle hergestellt.

Die Elektrolyse wurde auch hier in den in der vorigen Mitteilung beschriebenen, aus Schamotte gefertigten Kapillaren von 20 und 30 *cm* Länge mit 1·55 *mm* lichtigem Durchmesser ausgeführt. Die Erhitzung der Kapillaren erfolgte in dem gleichfalls in der vorigen Mitteilung beschriebenen elektrischen Widerstandsofen mit Umwandler aus gekörnter Kohle, und zwar auf rund 1000° C., also genügend hoch über dem Schmelzpunkt. Als Elektroden dienten Eisendrähte; Eisen legiert sich bei der Versuchstemperatur weder mit Blei noch mit Silber. Der Gang der Versuche war kurz etwa der folgende: Auf den Kopf der im Elektroofen auf rund 1000° C. erhitzten Kapillare wurde der auf starke Rotglut gebrachte Gußtrichter dicht (durch Aufstreuen von Magnesia) aufgesetzt, in denselben die geschmolzene Legierung eingegossen, welche in die Kapillare einfloß und einen homogenen Faden bildete. Dann wurden auf die Köpfe der gefüllten Kapillare durchbohrte Kohlerollen aufgesetzt und durch dieselben die Elektroden eingeführt. Die glühenden Kohlerollen schützten die Legierung und den am meisten gefährdeten Teil der Elektrode, d. i. den, wo dieselbe in die heiße Kapillare taucht, vor Oxydation, beziehungsweise Abbrennen. Sodann wurde der Elektrolysestrom eingeschaltet. Nach drei bis vier Stunden wurde der Versuch anfangs auf die Weise zu Ende geführt, daß unter Stromdurchfluß langsam erkalten gelassen wurde. Da sich die Legierung aber beim Erkalten zusammenzieht, kann es hiebei zur Bildung von gefährlichen Querschnittsverkleinerungen oder gar Hohlräumen kommen, was bei den erforderlichen hohen Stromdichten leicht zum Durchbrennen des Fadens und zu Lichtbögen im Rohr führen kann.

Um dies zu vermeiden, wurde noch vor dem vollständigen Erkalten der Strom unterbrochen, das Rohr sofort aus dem Ofen gehoben und durch einen kräftigen Luftstrom rasch abgekühlt.

Im erkalteten Rohr wurde nun in bekannter Weise durch Analyse die Zusammensetzung des Metallfadens stückweise ermittelt, zu welchem Zwecke die Kapillare zerschlagen, die Metallseele herausgelöst, blankgeputzt und in gegen die Enden an Länge abnehmende Stücke geschnitten wurde. In jedem dieser Teile wurde der Prozentgehalt an Ag durch Titration nach der Methode von Volhard bestimmt.

Es wurde die gewogene Legierung in halogenfreier  $\text{HNO}_3$  (spez. Gew. 1.2) gelöst, bis zur Zerstörung der salpetrigen Säure gekocht, aus den Lösungskolben in eine Stöpselflasche gespült, 2 bis 3  $\text{cm}^3$  halogenfreie Eisenammoniumalaunlösung hinzugefügt, auf 50 bis 100  $\text{cm}^3$  mit Wasser verdünnt und mit n/10-Rhodan-ammonlösung<sup>1</sup> bis zur dauernden Rosafärbung titriert.

Tabelle I.

Versuch	Stromstärke	Stromdichte	Rohrlänge in Zenti- meter	Rohr- querschnitt	Dauer der Elektrolyse in Stunden	Temperatur	Erkaltet	Effekt in Prozent Ag	An- merkung
1	10	5.3	30	1.884 $\text{mm}^2$	4	1000 bis 1040° C.	rasch	2.02	
2	15	8.0	30		4		normal	2.91	
3	20	10.3	30		4		rasch	3.59	
4	25	13.2	30		3		»	4.57	
5	25	13.2	30		3		normal	4.9	
6	9	4.77	20		4		»	1.8	
7	12.5	6.6	20		4		rasch	2.40	
9	20	10.3	20		4	1040° C.	rasch	3.34	
11	25	13.2	20		4	1040° C.	rasch	4.16	

Die Bedingungen für die einzelnen Versuche sind in Tabelle I, die einzelnen Versuche in Tabelle II wiedergegeben. Die schrittweise Änderung der Zusammensetzung des Metallfadens unter dem Einfluß der Elektrolyse ist für die einzelnen Versuche in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht, wobei als Abszissen in ununterbrochener Reihenfolge die Einwagen an Legierung und über der Mitte jedes Stückes als Ordinaten die zugehörigen Prozentgehalte an Ag aufgetragen wurden.

<sup>1</sup> Der Titer der Rhodanlösung wurde durch Stellen gegen eine durch Auflösen von chemisch reinem Ag hergestellte Ag-Lösung bestimmt.

Tabelle II.

Einwage	0.4621	0.4209	0.6400	0.6911	0.5002	0.8898	0.5219	0.5650	0.4051	0.4712	0.3118
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	12.1	11.56	16.78	18.31	13.28	—	14.05	15.28	11.03	12.62	8.34
Nr. 1 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.019663	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\%_0$ Ag	51.5	52.82	51.51	52.1	52.2	—	53.0	53.1	53.52	52.7	52.0
Einwage	0.39	0.3593	0.5137	0.575	0.6738	1.0125	0.6128	0.4643	0.5038	0.4683	0.384
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	10.95	10.35	14.5	15.7	17.7	—	17.0	13.0	14.2	13.48	10.7
Nr. 2 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.019663	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\%_0$ Ag	55.21	56.64	55.11	53.69	51.65	—	54.55	55.05	55.42	56.60	54.79
Einwage	0.4415	0.6395	0.6641	0.621	0.9459	0.6214	0.5758	0.5000	0.443	0.3395	—
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	11.38	16.89	17.4	16.55	—	17.0	15.82	13.8	11.92	9.15	—
Nr. 3 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.019663	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\%_0$ Ag	50.68	51.93	51.52	52.4	53.79	54.02	54.27	52.91	53.15	—	—
Einwage	0.4067	0.4013	0.4925	0.4510	1.2625	0.6109	0.6054	0.5583	0.5085	0.4082	0.3432
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	10.65	10.65	13.13	12.15	—	17.0	16.75	15.7	14.5	11.6	9.7
Nr. 4 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.019663	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\%_0$ Ag	51.5	52.2	52.4	52.97	—	54.7	54.4	55.3	56.1	55.74	55.57
Einwage	0.362	0.6033	0.5316	0.6232	1.9002	0.3942	0.4635	0.6460	0.5395	—	—
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	9.7	16.2	15.3	—	—	11.5	13.75	18.5	15.8	—	—
Nr. 5 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.019663	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\%_0$ Ag	52.69	52.80	50.59	—	—	57.36	58.08	56.31	57.59	—	—
Einwage	0.2990	0.4000	0.3542	0.5461	0.2817	0.3200	0.371	0.4528	0.3423	0.378	0.2873
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	8.3	11.7	10.07	10.07	8.05	9.14	10.06	12.8	10.0	11.1	8.4
Nr. 6 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.01711	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.27
$\%_0$ Ag	47.5	50.05	48.63	—	48.0	48.87	48.89	48.37	49.99	50.25	50.03
Einwage	0.3641	0.3120	0.6002	0.4509	0.3791	0.4015	0.6059	0.5553	0.4321	0.3244	—
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	10.78	9.34	17.75	13.54	11.40	—	18.57	17.10	13.3	9.76	—
Nr. 7 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.01711	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\%_0$ Ag	50.4	51.25	50.6	51.4	51.45	—	52.2	52.7	52.8	51.5	—
Einwage	0.2342	0.6005	0.5173	0.6020	0.6589	—	0.6627	0.5027	0.3843	0.3958	—
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	7.3	18.6	16.2	19.12	21.8	—	22.07	16.65	12.7	13.0	—
Nr. 9 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.01711	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\%_0$ Ag	53.33	53.0	53.58	54.34	56.61	—	56.98	56.67	56.54	56.2	—
Einwage	0.2265	0.2772	0.4176	0.4578	0.6083	0.4642	0.4210	0.2573	0.2745	—	—
$cm^3$ $NH_4CN$ -Lösung	6.22	7.65	11.85	12.95	17.00	13.2	12.05	7.28	8.12	—	—
Nr. 11 $cm^3$ entspricht Gramm Ag	0.019663	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\%_0$ Ag	54.0	54.26	55.80	55.63	54.95	55.91	56.28	55.63	58.16	—	—

Die auffallenden, bei allen Kurven an den Enden des Fadens anzutreffenden »Haken« dürften von Saigerungserscheinungen herühren. Wir müssen uns vorstellen, daß sich beim Abkühlen der Legierung an den Wänden der Kapillare Silberkristalle ansetzen, während sich die mit sinkender Temperatur fortwährend an Silber verarmende Mutterlauge nach den Stellen der Abkühlung (infolge der hierbei eintretenden Kontraktion) zurückzieht. Zieht nun an einem Ende die Mutterlauge fort, so finden wir hier einen zu hohen Silbergehalt, während an der zuletzt erkalteten Stelle, wo das Eutektikum erstarrt, ein zu niedriger Silbergehalt verbleibt.

Vor allem sehen wir aus den Versuchen, daß bei der Elektrolyse ein Effekt in dem Sinne eintritt, daß sich die Konzentration des Silbers zur Kathode, die des Bleies zur Anode verschiebt. Dies

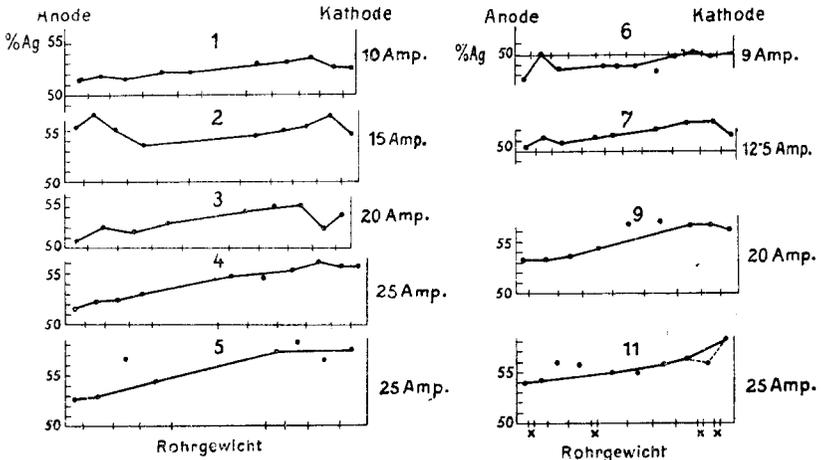


Fig. 1.

steht mit der bisher fast immer beobachteten Tatsache im besten Einklang, daß das besser leitende Metall, das die höhere Leitungskapazität besitzt, zur Kathode wandert. Es beträgt die Leitungskapazität von Ag 1·4, die von Pb 0·45.

Die Abhängigkeit des Elektrolyseeffektes von Stromdichte und Rohrlänge läßt sich an Hand der Fig. 2, in der als Ordinatus die Elektrolyseeffekte in Prozent Ag, als Abszissen die Stromdichten in  $\text{Amp./mm}^2$  eingezeichnet sind, leicht übersehen. Die den Versuchen mit 20 cm langen Röhren entsprechenden Wertepaare sind mit  $\times$ , die 30 cm langen Röhren entsprechenden Wertepaare mit  $\circ$  bezeichnet.

Wir sehen, daß die Versuchsergebnisse mit beiden Rohrlängen praktisch innerhalb der Fehlergrenze in die gleiche Kurve fallen. Wir dürfen also schließen, daß im untersuchten Längenbereich die Grenzlänge bereits erreicht war. Zum zweiten sehen wir, daß mit steigender Stromdichte der Elektrolyseeffekt ansteigt und bei der

höchsten verwendeten Stromdichte der maximale Effekt jedenfalls noch nicht erreicht war. Die Effekte sind ähnlich wie bei den Cu-Al-Legierungen relativ klein im Vergleich zu den Versuchen mit tiefer schmelzenden Legierungen, d. h. abgesehen von der Individualität des Legierungspaares bedarf es bei höheren Temperaturen erheblich größerer Stromdichten, um die gleichen Effekte zu erzielen.

Dies scheint kein Widerspruch mit den früheren Versuchen mit Pb-Bi-Legierungen (siehe II. Mitteilung dieser Folge), bei denen festgestellt wurde, daß im Temperaturbereich von 200 bis 400° C. ein praktischer Temperatureinfluß auf die Elektrolyseneffekte nicht beobachtet wurde. Die Konzentrationsverschiebung durch Elektrolyse wird bedingt durch zwei inverse Einflüsse, die den erreichten Effekt bestimmen: den eine Konzentrationsverschiebung bedingenden Einfluß des Potentialgefälles und den entgegengesetzt wirkenden Einfluß der Diffusion, die den Konzentrationsunterschied auszugleichen strebt. Mit steigender Temperatur wird natürlich der Einfluß der Diffusion größer, steigende Temperatur muß also aus diesem Grunde den Elektrolyseneffekt

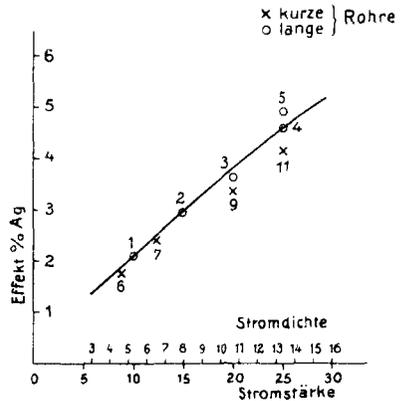


Fig. 2.

herabmindern. Wenn wir nun annehmen, daß die Konzentrationsverschiebung unter dem Einflusse des Potentialgefälles infolge erhöhter Elektronenbeweglichkeit mit steigender Temperatur für sich betrachtet ansteigt, kann man sich ganz gut vorstellen, daß zunächst bei tiefen Temperaturen beide inversen Einflüsse sich nahezu kompensieren, so daß der Elektrolyseneffekt praktisch unabhängig von der Temperatur erscheint; erst bei höheren Temperaturen überwiegt der Einfluß der Rückdiffusion, wodurch der Elektrolyseneffekt kleiner wird.

Dies würde somit erklären, weshalb man bei hochschmelzenden Legierungen in der Regel zu viel höheren Stromdichten greifen muß, um nennenswerte Elektrolyseneffekte zu erreichen.

Auch hier, bei hohen Temperaturen, wird naturgemäß einer Vergrößerung des Effektes durch Stromdichtesteigerung schließlich eine maximale »Grenzstromdichte« eine Grenze ziehen.