

# Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

## IX. Mitteilung

### Die Elektrolyse von Zinn-Aluminium-Legierungen

Von

Robert Kremann und Jakob Dellacher

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 11 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Wie in der VI. Mitteilung dieser Folge ausgeführt wird, läßt sich die Elektrolyse von Kupfer-Aluminium-Legierungen gut durchführen. Es wurde festgestellt, daß sich das Kupfer zur Kathode, das Aluminium zur Anode verschiebt. Es schien uns von Interesse, die Elektrolyse anderer Aluminiumlegierungen zu untersuchen.

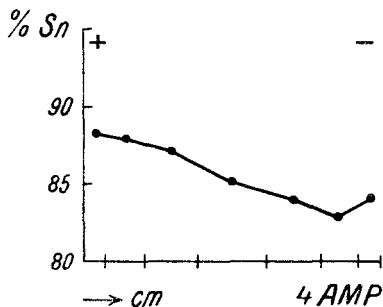


Fig. 1.

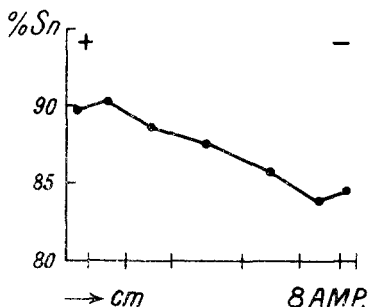


Fig. 2.

Es kam zunächst eine Zinn-Aluminium-Legierung mit einem Zinngehalt von rund 58·5 Atomprozent = 86% Gewichtsprozenten Sn zur Verwendung, die durch Zusammenschmelzen der Komponenten gewonnen wurde.

Die Arbeitsmethode war grundsätzlich die gleiche, wie sie gelegentlich der Elektrolysenversuche mit Kupferlegierungen sowie Blei-Silber-Legierungen angewendet wurde.

Als Heizofen diente der in der VI. Mitteilung dieser Folge beschriebene Elektroofen, als Elektrolysergefäße die Schamotte-Kapillaren der Länge von 20 cm und einem Durchmesser von 1·52 mm, deren Darstellung dortselbst gleichfalls beschrieben erscheint.

Als Elektroden dienten solche aus Eisen, die Versuchstemperatur betrug zunächst rund 800°. Nach den jeweils bei verschiedenen Stromdichten, mit einer Versuchsdauer von 4 Stunden, durchgeführten Elektrolysen wurde der unter Stromdurchgang

erstarrte Metallfaden von der Schamottehülse befreit und stückweise vom Anoden- gegen das Kathodenende analysiert. Der Analysengang war kurz der folgende:

Die eingewogene Legierung (0·2 bis 0·5 g) wird im Becherglas mit 8 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (d=1·5) übergossen und langsam 4 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt. Nach Beendigung der Stickoxydentwicklung wird zum Sieden erhitzt, mit 50 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser verdünnt, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird verascht, am Teclubrenner geglüht und als SnO<sub>2</sub> gewogen.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 4 zur graphischen Darstellung gebracht.

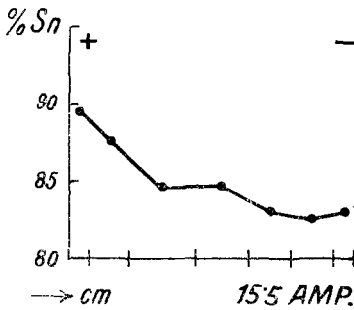


Fig. 3.

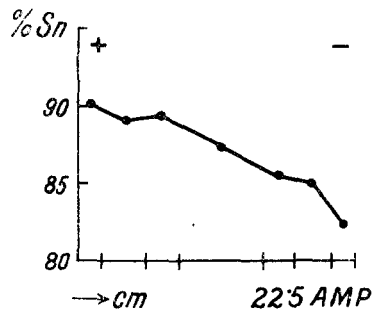


Fig. 4.

Bemerkt sei noch, daß die Badspannung bei diesen Versuchen roh gemessen wurde. Sie betrug je nach der angewandten Stromdichte von 2·5 bis 4 Volt.

Aus den Versuchen geht hervor, daß sich hier das Zinn zur Anode, das Aluminium zur Kathode verschiebt.

Tabelle I.

Stromstärke 4 Ampere, Stromdichte 2·2 Ampere/mm<sup>2</sup>, Effekt = 4·40/0.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·5	3·5
Einwage	0·1278	0·1963	0·3180	0·4029	0·2640
SnO <sub>2</sub>	0·1434	0·2196	0·3477	0·4345	0·2816
Gewichtsprozent Sn	88·38	87·89	86·12	84·94	84·02

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage	0·1785	0·1201
SnO <sub>2</sub>	0·1876	0·1281
Gewichtsprozent Sn	82·78	84·01

Tabelle II.

Stromstärke 8 Ampere, Stromdichte = 4.3 Ampere/mm<sup>2</sup>,  
Effekt = 5.4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	2.9	4.7	3.8
Einwage.....	0.1633	0.2812	0.3456	0.4259	0.3186
SnO <sub>2</sub> .....	0.1860	0.3223	0.3882	0.4740	0.3466
Gewichtsprozent Sn....	89.71	90.28	88.47	87.66	85.69
Nr. ....		6	7		
cm .....		2.5	1.0		
Einwage.....		0.1509	0.0649		
SnO <sub>2</sub> .....		0.1604	0.0695		
Gewichtsprozent Sn....		83.75	84.31		

Tabelle III.

Stromstärke 15.5 Ampere, Stromdichte = 8.3 Ampere/mm<sup>2</sup>,  
Effekt = 5.9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.5	2.5	4.5	3.5	2.7
Einwage.....	0.1433	0.2551	0.4125	0.3677	0.2352
SnO <sub>2</sub> .....	0.1626	0.2830	0.4432	0.3954	0.2477
Gewichtsprozent Sn....	89.38	87.38	84.63	84.70	82.95
Nr. ....		6	7		
cm .....		2.8	1.5		
Einwage.....		0.2667	0.1320		
SnO <sub>2</sub> .....		0.2797	0.1399		
Gewichtsprozent Sn....		82.61	83.50		

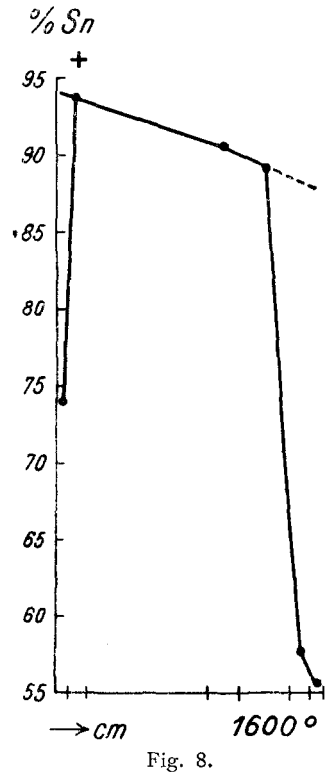
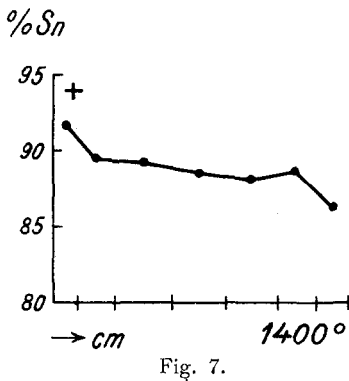
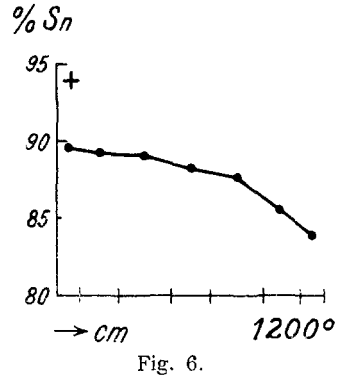
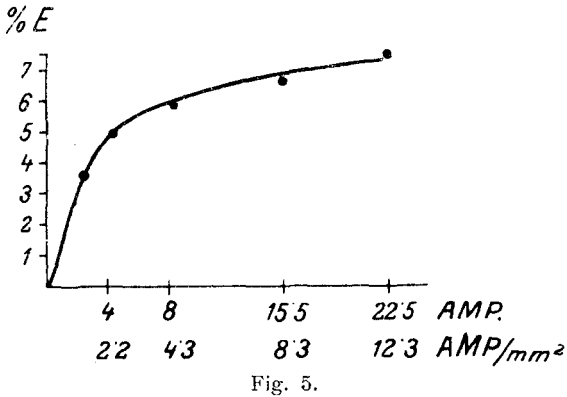
Tabelle IV.

Stromstärke 22.5 Ampere, Stromdichte 12.3 Ampere/mm<sup>2</sup>,  
Effekt = 7.9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1.8	2.7	2.2	5.5	2.0
Einwage.....	0.2220	0.2995	0.2106	0.5733	0.1932
SnO <sub>2</sub> .....	0.2539	0.3381	0.2387	0.6352	0.2098
Gewichtsprozent Sn....	90.08	88.92	89.28	87.27	85.52
Nr. ....		6	7		
cm .....		2.5	1.5		
Einwage.....		0.2565	0.1247		
SnO <sub>2</sub> .....		0.2771	0.1306		
Gewichtsprozent Sn....		85.08	82.49		

Die maximalen Elektrolyseneffekte steigen mit steigender Stromdichte besonders rasch an und nähern sich alsbald asymptotisch einem Grenzwert, der bei 7.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> liegen dürfte und bei Stromdichten von 12.3 Ampere/mm<sup>2</sup> bereits erreicht sein dürfte, wie Fig. 5 es zeigt.

Die Effekte sind also relativ nicht sehr groß. Immerhin haben wir es versucht, bei einer Stromdichte von  $8.3 \text{ Ampere/mm}^2$  den Einfluß der Temperatur auf die Größe der Elektrolyseffekte zu studieren.



Derselbe betrug bei  $8.3 \text{ Ampere/mm}^2$  und  $800^\circ$   $5.9\%$  Sn.

Es wurden außer dem obbeschriebenen Versuche Nr. III bei  $800^\circ$  Versuche bei  $1200^\circ$ ,  $1400^\circ$  und  $1600^\circ$  angestellt.

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen V bis VII wiedergegeben und in den Figuren 6 bis 8 graphisch dargestellt.

Tabelle V.

Temperatur 1200°, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm<sup>2</sup>, Effekt = 5·7<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1·5	2·5	3·5	2·6	3·5
Einwage.....	0·1365	0·2554*	0·3647	0·2210	0·2611
SnO <sub>2</sub> .....	0·1554	0·2898	0·4122	0·2476	0·2894
Gewichtsprozent Sn....	89·67	89·38	89·02	88·25	87·30
Nr. ....		6	7		
cm .....		2·5	1·5		
Einwage.....		0·2445	0·1523		
SnO <sub>2</sub> .....		0·2652	0·1625		
Gewichtsprozent Sn....		85·43	84·04		

Tabelle VI.

Temperatur 1400°, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm<sup>2</sup>, Effekt = 5·5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1·5	2·5	3·8	3·4	3·5
Einwage.....	0·1997	0·3135	0·3482	0·3445	0·4011
SnO <sub>2</sub> .....	0·2326	0·3559	0·3946	0·3879	0·4488
Gewichtsprozent Sn....	91·75	89·42	89·26	88·68	88·14
Nr. ....		6	7		
cm .....		2·5	2·0		
Einwage.....		0·3712	0·1584		
SnO <sub>2</sub> .....		0·4183	0·1735		
Gewichtsprozent Sn....		88·77	86·28		

Tabelle VII.

Temperatur 1600°, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm<sup>2</sup>,  
Effekt = zirka 6<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	0·7	1·3	8	1·9	3·3
Einwage.....	0·0483	0·0952	—	0·1066	0·1765
SnO <sub>2</sub> .....	0·0454	0·1141	—	0·1224	0·1998
Gewichtsprozent Sn....	74·03	93·72	—	90·44	89·17
Nr. ....		6	7		
cm .....		1·5	0·8		
Einwage.....		0·1058	0·0743		
SnO <sub>2</sub> .....		0·0780	0·0524		
Gewichtsprozent Sn....		58·07	55·55		

Wie man sieht, ändert eine Temperatursteigerung um 400° den Elektrolyseffekt nur relativ wenig. Man beobachtet eine Abnahme um etwa 0·2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, die also gewiß in der Fehlergrenze liegt. Bei der Steigerung der Versuchstemperatur um weitere 400° werden

jedoch die durch Zinnverdampfung bedingten Fehler so groß, daß die Zusammensetzungskurve (Fig. 8) nicht mehr den normalen Verlauf zeigt, sondern an beiden Elektrodenenden auf sekundäre Zinnverluste deutet.

Wenn man die Werte an den Elektrodenenden, an denen die Zinnverluste möglich sind, verwirft und nur den mittleren Teil der Legierung zugrunde legt und nach den Elektrodenenden die Zinngehalte extrapoliert, resultiert ein Wert von zirka 6% für den Effekt, der sich von dem bei 800° und 1200° abgeleiteten nur wenig unterscheidet.

Bei dem Versuch bei 1400° lassen sich die Zinnverluste an den Elektrodenenden noch vermeiden. Wie Fig. 7 zeigt, ist die Änderung der Zusammensetzung von einem nach dem anderen Elektrodenende hier die ganz normale.

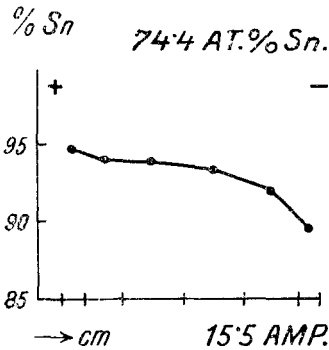


Fig. 9.

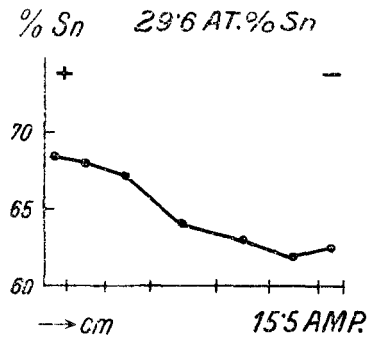


Fig. 10.

Der Effekt entspricht 5.5% Sn. Wir sehen also, daß auch in diesem großen Temperaturintervall die Effekte von der Temperatur nur in ganz geringem Maße abhängen können und die Tatsache, daß viele der hochschmelzenden Legierungen geringere Elektrolysen-effekte *cet paribus* aufweisen, als niedriger schmelzende Legierungen eher auf die Individualität des angewandten Legierungspaares zurückzuführen sein wird, als auf die hohe Temperaturlage als solche. Es ist möglich, daß sich der Temperatureinfluß schärfer fassen lassen dürfte bei einem Legierungspaar, das an und für sich überhaupt höhere Effekte zeigt.

Schließlich haben wir noch die Abhängigkeit der Elektrolysen-effekte von der Zusammensetzung der Zinn-Aluminium-Legierung bei einer Stromdichte von 8.3 Ampere/mm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 800° untersucht. Die Ergebnisse zweier Versuche mit Legierungen mit 65.2 Gewichtsprozent = 29.6 Atomprozent Sn, beziehungsweise 92.2 Gewichtsprozent = 74.4 Atomprozent Sn sind in den Tabellen VIII bis IX wiedergegeben, beziehungsweise in den Fig. 9 bis 10 graphisch dargestellt.

Tabelle VIII.

74·4 Atomprozent Sn, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm<sup>2</sup>, Effekt = 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1·5	1·5	2·6	3·9	4
Einwage.....	—	0·1167	0·1995	0·3272	0·3172
SnO <sub>2</sub> .....	—	0·1403	0·2385	0·3907	0·3772
Gewichtsprozent Sn....	—	94·70	94·16	94·05	93·67

Nr. ....	6	7
cm .....	3·4	1·5
Einwage.....	0·2232	0·0988
SnO <sub>2</sub> .....	0·2610	0·1125
Gewichtsprozent Sn....	92·11	89·69

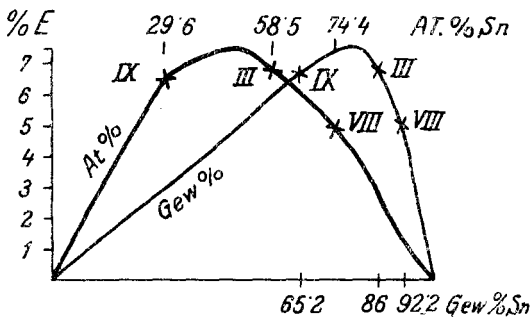


Fig. 11.

Tabelle IX.

29·6 Atomprozent Sn, Stromdichte = 8·3 Ampere/mm<sup>2</sup>, Effekt = 6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Nr. ....	1	2	3	4	5
cm .....	1·5	2·5	3·0	4·2	3·5
Einwage.....	0·1395	0·2260	0·2224	0·2950	0·1818
SnO <sub>2</sub> .....	0·1211	0·1946	0·1892	0·2403	0·1457
Gewichtsprozent Sn....	68·39	67·82	67·02	64·16	63·12

Nr. ....	6	7
cm .....	3·3	1·5
Einwage.....	0·2552	0·1177
SnO <sub>2</sub> .....	0·2008	0·0933
Gewichtsprozent Sn....	61·98	62·44

Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Effekte von der Zusammensetzung der Legierungen in Fig. 10 ersieht man bei Einbeziehung des Versuches mit der 58·5 Atomprozent Sn enthaltenden Legierung (siehe Tabelle III und Fig. 3), daß das Maximum der Effekte bei einer Legierung mit 50 Atomprozent Sn liegen dürfte.