

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

XII. Mitteilung

Die Elektrolyse von Wismut-Zinn-Legierungen

Von

Robert Kremann, Hans Krieghammer und Andreas Tröster

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 22. Oktober 1925)

Bei der Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Zinn-Wismut-Legierungen hatte sich ergeben,¹ daß die Stromdichte Effektkurve bei 14 Amp./mm² Stromdichte bei einem erreichten Effekt von 19⁰/₁₀ noch steigende Tendenz zeigt. Die Elektrolysedauer war mit 4 Stunden bemessen. Bei Wiederholung einzelner Versuche hatte sich nun ergeben, daß man bei längerer Elektrolysedauer erheblich höhere Effekte erzielen kann. Wir haben es uns daher zur Aufgabe gestellt, auf breiterer Basis die Einflüsse der Stromdichte auf den Elektrolyseeffekt bei verschieden zusammengesetzten Bi-Sn-Legierungen bei einer höheren Elektrolysedauer, und zwar von 18 bis 24 Stunden zu untersuchen, und zwar kamen Legierungen

1. mit 75 Atomprozenten Sn (25 Atom. Proz. Bi);
2. » 50 » Sn (50 » » Bi);
3. » 25 » Sn (75 » » Bi);
4. » 88 » Sn (12 » » Bi)

zur Verwendung.

Die Legierungen ließen sich leicht durch Einschmelzen an der Luft herstellen und im Hinblick auf ihren niederen Schmelzpunkt konnten die Versuche in Glaskapillaren, die an ihren Enden rechtwinkelig aufgebogen waren, durchgeführt werden. Die Länge des horizontalen Teiles derselben betrug durchschnittlich 15 cm. Als Zuleitungsdrähte, die in die geschmolzene Legierung tauchten, dienten Kupferdrähte. Im allgemeinen lassen sich die Bi-Sn-Legierungen leicht einziehen. Nur die 50atomprozentige BiSn-Legierung bietet nach dem Einziehen Schwierigkeiten, da die Legierung scheinbar einen »Glaskitt« bildet, der beim Abkühlen

¹ R. Kremann u. P. Gruber-Rehenburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 140, 1, 1924.

der Kapillare ein Zerspringen derselben verursacht. Es war daher nötig, die vom Einziehen noch heiße Kapillare gleich in den vorgewärmten Ofen zu legen.

Die Versuchstemperatur war bei den einzelnen Legierungen so gewählt, daß jeweils die Temperatur um so viel höher als der Schmelzpunkt lag, daß auch im Falle ausreichender Konzentrationsänderungen die Schmelze noch flüssig blieb.

Nach der Elektrolyse wurden die Röhre scharf in Wasser abgeschreckt, in Teilstücke geschnitten, die Teilstücke gemessen und dann zerklopft. Die einzelnen von Glassplittern befreiten reinen Teile des Legierungsfadens werden nun gewogen und mit je 6 cm^3 HNO_3 vom spezifischen Gewicht 1·5 behandelt und das Zinn in bekannter Weise als SnO_2 bestimmt.

Wir lassen nun die tabellarische Wiedergabe unseres Versuchsergebnisse und ihre graphische Darstellung folgen:

Versuche mit Krieghammer.

a) Mit einer Legierung mit rund 25 Atomprozent Bi.

Tabelle I.

Stromdichte 4·02 Amp./ mm^2 .

Temperatur des Ofens 200° C. Dauer der Elektrolyse 18 Stunden. Rohrlänge 13·97 cm.
Effekt 22·1190%.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	2·00	2·7	3·32	2·80	2·30	0·85
Einwage	0·1087	—	0·1948	—	0·1377	0·0410
SnO_2	0·1037	—	0·1659	—	0·1011	0·0276
Sn Prozent	75·1	—	66·1	—	57·8	53·0

Tabelle II.

Stromdichte 4·24 Amp./ mm^2 .

Temperatur des Ofens 200° C. Dauer der Elektrolyse 24 Stunden. Rohrlänge 14·90 cm.
Effekt 27·6030%.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	1·95	2·65	3·10	3·00	2·50	1·70
Einwage	0·0497	0·0645	—	0·0763	—	0·0470
SnO_2	0·0484	0·0604	—	0·0587	—	0·0293
Sn Prozent	76·7	73·8	—	60·6	—	49·1

Tabelle III.

Stromdichte 5·20 Amp./ mm^2 .

Temperatur des Ofens 200° C. Dauer der Elektrolyse 22 Stunden. Rohrlänge 15·5 cm.
Effekt 27·9540%.

Teilstück	1	2	3	4	5
Länge in cm	3·1	3·0	3·6	2·9	2·9
Einwage	0·0755	0·0759	—	0·0762	0·0666
SnO_2	0·0701	0·0615	—	0·0518	0·0382
Sn Prozent	73·1	63·8	—	53·5	45·2

Tabelle IV.

Stromdichte 6·51 Amp./mm².

Temperatur des Ofens 200° C. Dauer der Elektrolyse 4 1/2 Stunden. Rohrlänge 14·37 cm.
Effekt 15·7000/0.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	2·07	2·39	2·70	3·35	2·54	1·32
Einwage	0·1528	—	0·1942	—	0·1844	0·1000
SnO ₂	0·1449	—	0·1607	—	0·1396	0·0749
Sn Prozent	74·7	—	65·1	—	59·6	59·0

Bemerkung: Gegenversuch zu Rohr 5 (Tab. V).

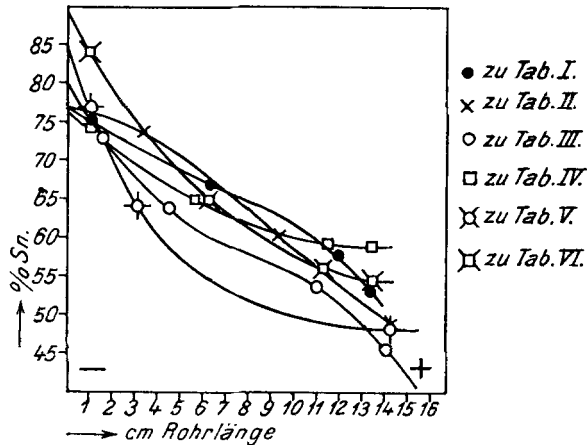


Fig. 1.

Tabelle V.

Stromdichte 6·70 Amp./mm².

Temperatur des Ofens 195° C. Dauer der Elektrolyse 11 1/4 Stunden. Rohrlänge 15·00 cm.
Effekt 28·2330/0.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	2·00	2·40	3·40	3·30	2·00	1·90
Einwage	0·0433	0·0697	—	0·0938	—	0·0401
SnO ₂	0·0423	0·0568	—	0·0741	—	0·0248
Sn Prozent	76·9	64·2	—	62·2	—	48·7

Bemerkung: Bei Teilstück 4 fiel ein Glassplitter in die Veraschung, daher Ausgewert falsch.

Tabelle VI.

Stromdichte 10·73 Amp./mm².

Temperatur des Ofens 200° C. Dauer der Elektrolyse 18 1/2 Stunden. Rohrlänge 14·53 cm.
Effekt 29·2160/0.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	2·10	2·60	2·95	2·70	2·25	1·93

(Zu Tabelle VI).

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Einwage	0·1083	—	0·1755	—	0·1383	0·0992
SnO ₂	0·1155	—	0·1455	—	0·0989	—
Sn Prozent	84·0	—	65·3	—	56·3	54·8

b) Mit einer Legierung mit rund 50 Atomprozent Bi.

Tabelle VII.

Stromdichte 1·77 Amp./mm².Temperatur des Ofens 175° C. Dauer der Elektrolyse 24 Stunden. Rohrlänge 15·87 cm.
Effekt 5·847₁₀%.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	1·3	4·5	2·85	2·6	3·1	1·52
Einwage	0·0888	—	—	0·2180	0·2436	0·1199
SnO ₂	0·0474	—	—	0·1076	0·1293	0·0551
Sn Prozent	42·0	—	—	38·9	41·8	36·2

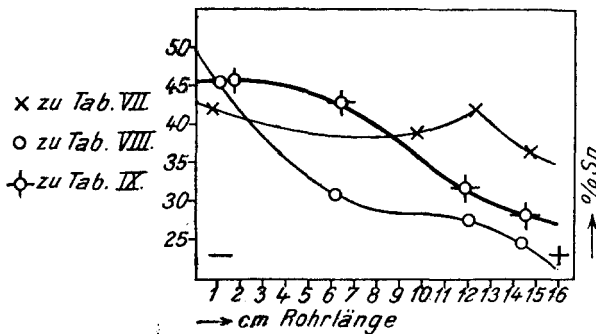


Fig. 2.

Tabelle VIII.

Stromdichte 7·89 Amp./mm².Temperatur des Ofens 170° C. Dauer der Elektrolyse 24¹/₂ Stunden. Rohrlänge 15·40 cm.
Effekt 20·727₁₀%.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	2·05	2·80	2·70	3·35	2·20	2·30
Einwage	0·1638	—	0·2232	—	0·1714	0·1405
SnO ₂	0·0944	—	0·0878	—	0·0600	0·0440
Sn Prozent	45·4	—	31·0	—	27·6	24·7

Tabelle IX.

Stromdichte: 13·15 Amp./mm².

Temperatur des Ofens 170° C. Dauer der Elektrolyse 27 Stunden. Rohrlänge 15·70 cm.
Effekt 17·175₁₀⁰/₁₀.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	3·30	1·55	2·9	2·4	3·15	2·4
Einwage	0·2048	—	0·2324	—	0·2136	0·1944
SnO ₂	0·1184	—	0·1264	—	0·0862	0·0700
Sn Prozent	45·5	—	42·8	—	31·8	28·3

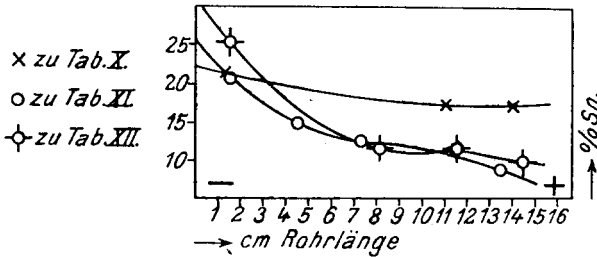


Fig. 3.

c) Mit einer Legierung mit rund 75 Atomprozent Bi.

Tabelle X.

Stromdichte 1·82 Amp./mm².

Temperatur des Ofens 235° C. Dauer der Elektrolyse 19 Stunden. Rohrlänge 15·75 cm.
Effekt 3·850₁₀⁰/₁₀.

Teilstück	1	2	3	4	5
Länge in cm	2·75	3·55	3·20	2·75	3·40
Einwage	0·2199	0·2946	—	0·2301	0·2793
SnO ₂	0·0598	Tiegel gesprungen. Analyse unverwendbar.		0·0517	0·0623
Sn Prozent	21·4	—	—	17·7	17·6

Tabelle XI.

Stromdichte 4·20 Amp./mm².

Temperatur des Gasofens 285° C. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden. Rohrlänge 14·80 cm. Effekt 11·7276₁₀⁰/₁₀.

Teilstück	1	2	3	4	5
Länge in cm	2·90	3·10	2·80	3·15	2·85
Einwage	0·2301	0·2609	0·2301	—	0·2201
SnO ₂	0·0605	0·0496	0·0374	—	0·0251
Sn Prozent	20·7	15·0	12·8	—	9·0

Bemerkung: Bei diesem Versuche wurde der Gasofen verwendet.

Tabelle XII.

Stromdichte 6.8 Amp./mm^2 .Temperatur des Ofens 240°C . Dauer der Elektrolyse 20 Stunden. Rohrlänge 15.60 cm .
Effekt $15.091\%_0$.

Teilstück	1	2	3	4	5
Länge in <i>cm</i>	3.2	3.35	3.2	3.8	2.05
Einwage	0.2100	—	0.2600	0.2934	0.1433
SnO_2	0.0672	—	0.0392	0.0259	0.0184
Sn Prozent	25.2	—	11.9	12.1	10.1

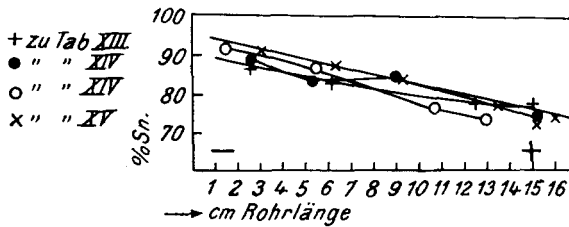


Fig. 4.

Versuche mit Tröster.

d) Mit einer rund 12 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung.

Tabelle XIII.

Stromdichte 2.03 Amp./mm^2 .Temperatur des Ofens zirka 200°C . Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.
Rohrlänge 15 cm . Effekt $8.80\%_0$.

Teilstück	1	2	3	4	5
Länge in <i>cm</i>	2.5	3.3	3.0	3.7	2.5
Einwage	0.1526	0.2314	—	0.1569	0.1338
SnO_2	0.1687	0.2444	—	0.1565	0.1333
Sn Prozent	87.1	83.2	—	78.6	78.3

Tabelle XIV.

Stromdichte 4.06 Amp./mm^2 .Temperatur des Ofens zirka 200°C . Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.
Rohrlänge 15.4 cm . Effekt $13.50\%_0$.

Teilstück	1	2	3	4	5
Länge in <i>cm</i>	2.4	2.9	3.5	3.3	3.3
Einwage	0.1533	0.1863	0.2244	—	0.1957
SnO_2	0.1716	0.2029	0.2412	—	0.1856
Sn Prozent	88.2	85.8	84.7	—	74.7

Tabelle XV.

Stromdichte 5·78 Amp./mm².

Temperatur des Ofens zirka 200° C. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.
Rohrlänge 13 cm. Effekt 18·20/0.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
Länge in cm	1·6	1·4	2·68	3·5	3·5	2·17
Einwage	0·098	—	0·1658	—	0·0868	0·1356
SnO ₂	0·1143	—	0·1816	—	0·0850	0·1268
Sn Prozent	91·9	—	86·3	—	77·1	73·7

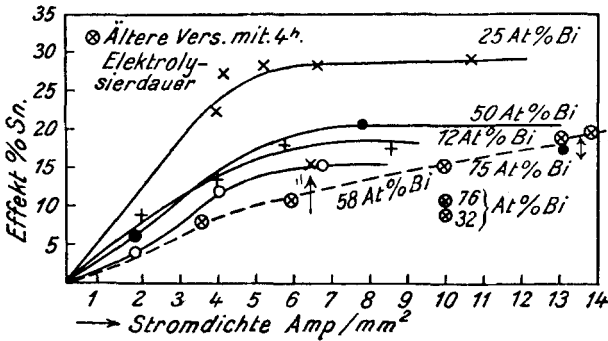


Fig. 5.

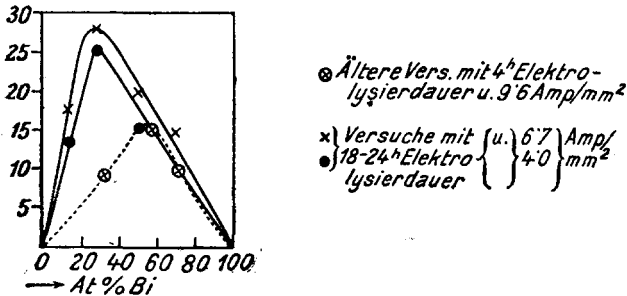


Fig. 6.

Tabelle XVI.

Stromdichte 8·62 Amp./mm².

Temperatur des Ofens zirka 200° C. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.
Rohrlänge 16 cm. Effekt 17·20/0.

Teilstück	1	2	3	4	5
Länge in cm	3·0	3·4	3·6	3·5	2·4
Einwage	0·1880	0·2102	—	0·2291	0·1396
SnO ₂	0·2183	0·2333	—	0·2304	0·1317
Sn Prozent	91·5	87·4	—	79·2	74·3

Die Tabellen I bis VI und die Fig. 1 beziehen sich auf die Versuche mit einer 25 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung, die Tabellen VII bis IX und Fig. 2 auf solche mit einer Legierung mit 50 Atomprozent Bi, die Tabellen X bis XII und Fig. 3 auf Versuche mit einer Legierung mit 75 Atomprozent Bi, schließlich die Tabellen XIII bis XVI und Fig. 4 auf solche mit einer 12 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung.

Ganz allgemein geht aus diesen Versuchen in Übereinstimmung mit den älteren hervor, daß das Metall mit der höheren Leitungskapazität, das Zinn (zirka 0·495), sich an der Kathode, das Metall mit der niedrigeren Leitungskapazität, das Wismut (zirka 0·05), an der Anode sich anreichert. Entsprechend dem relativ großen Unterschied der Leitungskapazität sind auch die Effekte relativ hohe. Damit steht vielleicht auch im Zusammenhange, daß zur Erreichung der jeder Stromdichte zugehörigen maximalen Elektrolyseneffekte eine Zeit von 4 bis 6 Stunden nicht ausreichend ist. Im besonderen zeigt dies sowohl der in Tabelle IV wiedergegebene und in Fig. 5, mit einem Pfeil bezeichnete Versuch, der einer Elektrolysierdauer von $4\frac{1}{2}$ Stunden entspricht, gegenüber dem Versuch in Tabelle V mit einer Elektrolysierdauer von 11 Stunden, als im besonderen die Tatsache, daß mit der bei diesen Versuchen angewandten Elektrolysierdauer von 18 bis 24 Stunden *ceteris paribus* höhere Elektrolyseneffekte beobachtet wurden als bei den älteren Versuchen von R. Kremann und Gruber-Rehenburg mit einer Elektrolysierdauer von 4 Stunden.

Dies ersieht man deutlich aus der zusammenfassenden graphischen Darstellung in Fig. 5, beziehungsweise 6, in der die älteren Versuche mit einer Elektrolysierdauer von 4 Stunden mit \oplus eingezeichnet und durch einen gestrichelten Kurvenzug verbunden sind. Das stetige Ansteigen der Elektrolyseneffekte im Intervall der Stromdichten von 6 bis 14 Amp./mm², das diese älteren Versuche zeigen, ist nur ein scheinbares, bedingt durch die zu kurze Elektrolysierdauer.

Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der maximalen Elektrolyseneffekte bei der höheren Elektrolysierdauer von 18 bis 24 Stunden von der Stromdichte in Fig. 5 sieht man für sämtliche vier Legierungen verschiedener Zusammensetzung das normale Bild des Ansteigens der Effekte mit steigender Stromdichte bis zu einem maximalen Grenzwert, der bei einer Legierung mit (25 Atomprozent Bi) bei etwa 8 Amp./mm² bereits erreicht ist und 29% entspricht. Die maximalen Effekte mit der 12, 50 und 75 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung (in Fig. 5 mit +, ●, beziehungsweise ○ eingetragen) entsprechen der Reihe nach 18, 20 und 15%.

Im allgemeinen lassen sich Versuche mit höherer Stromdichte als 11 Amp./mm² technisch bei längerer Elektrolysierdauer ungemein schwer zu Ende führen, wegen der dann nach einiger Zeit eintretenden Rohrbrüche. Die dieselben veranlassenden Störungen sind möglicher-

weise auch die Ursache, daß dort, wo zufällig ein solcher Versuch sich doch durchführen ließ (der in Tabelle IX wiedergegebene Versuch mit einer 50 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung, in Fig. 5 mit \downarrow bezeichnet) der Effekt etwas zu klein ausfiel. Schon aus der graphischen Darstellung der Versuche mit höherer Elektrolysdauer in Fig. 5 sieht man, daß *ceteris paribus* die Effekte nicht, wie in den meisten Fällen bei der gleichatomigen Legierung ein Maximum zeigen, was die Versuche mit der geringeren Elektrolysdauer auch hier vortäuschen. Vielmehr haben die Effekte *ceteris paribus* bei der 25 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung ihren höchsten Wert. Dies sieht man deutlich aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte von der Zusammensetzung der Legierung bei einer Stromdichte von 6·7, beziehungsweise 4 Amp./mm² (in Fig. 6 mit X, beziehungsweise • eingezeichnete Punkte). Dagegen zeigen die einer höheren Stromdichte von 9·6 Amp./mm² aber bloß einer Elektrolysdauer von nur 4 Stunden entsprechenden älteren Versuche das Elektrolyseeffektmaximum bei der gleichatomigen Legierung, weil gerade der der 32 Atomprozent Bi enthaltenden Legierung entsprechende Wert des Elektrolyseeffektes infolge der zu kurzen Elektrolysdauer stärker zurückbleibt als bei den wismutreicheren Legierungen es der Fall ist, wie es der gestrichelte Kurvenzug in Fig. 6 zeigt. Die Tatsache der Verschiebung des Maximums der Elektrolyseeffekte von der gleichatomigen Legierung nach einer solchen anderer Zusammensetzung dürfte möglicherweise nach den Annahmen des Einen von uns auf die Bildung von flüssigen Verbindungen beider Metalle zinnreicherer Zusammensetzung als der äquimolaren entspricht, zurückzuführen sein.
