

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

XIII. Mitteilung

Die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen

Von

Robert Kremann und Otto Baukovic

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz)

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Gelegentlich der ersten Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Legierungen in Glaskapillaren hatte sich ergeben, daß die allermeisten Legierungen, die Cadmium oder Zink als eine

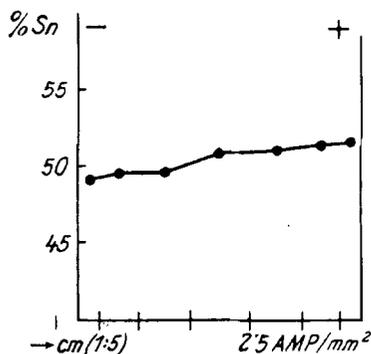


Fig. 1.

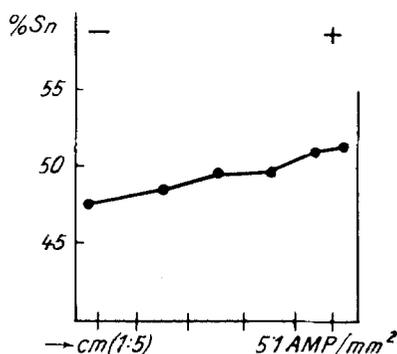


Fig. 2.

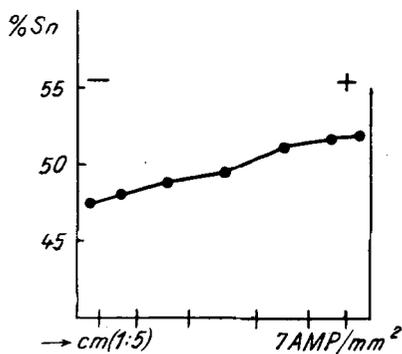


Fig. 3.

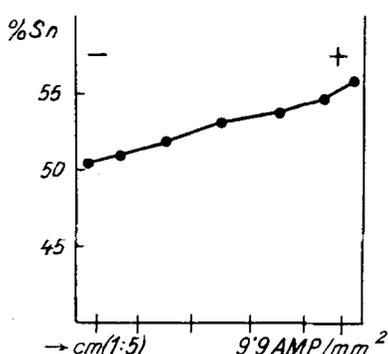


Fig. 4.

Komponente enthalten, sich in Glaskapillaren schwer elektrolysieren ließen, weil sekundäre Umstände hier meist nach einiger Zeit der Elektrolyse zu Rohrbrüchen führten.

Es schien daher notwendig, die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen in den in der VI. Mitteilung beschriebenen und bei den in der VI. bis IX.¹ Mitteilung angeführten Versuchen verwendeten Kapillaren aus Schamottemörtel durchzuführen, trotz der niedrigen Schmelzpunkte dieser Legierungen, die an und für sich das Arbeiten in Glaskapillaren möglich machen würden.

Die Länge der Schamottekapillaren betrug 20 cm, als Stromzuführungsdrähte dienten solche aus starkem Eisendraht. Als Versuchstemperatur genügten 300°, weil bei dieser sämtliche Legierungen geschmolzen sind.

Die Versuchsergebnisse der Elektrolyse einer geschmolzenen 50atomprozentigen Legierung beider Metalle bei verschiedenen Stromdichten, bei einer Elektrolysendauer von 4 Stunden sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 4 die durch die Elektrolyse bewirkten Konzentrationsänderungen zur graphischen Darstellung gebracht.

Die stückweise Analyse des unter Stromdurchgang erstarrten Metallfadens erfolgte durch gravimetrische Bestimmung des Zinns,

Tabelle I.

Stromdichte = 2·5 Amp/mm². — Effekt: 2·420/0.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage.....	0·1612	0·2328	0·2640	0·3176	0·2911
Gewichtsprozent SnO ₂	0·1003	0·1461	0·1662	0·2041	0·1886
» Sn.....	49·00	49·43	49·59	50·62	51·03
Nr.	6	7			
cm	2·5	1·5			
Einwage.....	0·2435	0·1823			
Gewichtsprozent SnO ₂	0·1584	0·1190			
» Sn.....	51·24	51·42			

Tabelle II.

Stromdichte = 5·1 Amp/mm². — Effekt: 3·780/0.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5		3·5	3·8	3·5
Einwage.....	0·1289	—	0·4328	0·4614	0·4305
Gewichtsprozent SnO ₂	0·0783	—	0·2661	0·2889	0·2707
» Sn.....	47·51	—	48·43	49·32	49·53
Nr.	6	7			
cm	2·5	1·5			
Einwage.....	0·3136	0·2233			
Gewichtsprozent SnO ₂	0·2031	0·1454			
» Sn.....	51·01	51·29			

¹ VI. bis IX. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 45, 311, 339, 379, 385.

durch Behandeln der Legierung mit HNO_3 , Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages von Metazinnsäure und Wägung desselben nach Glühen zur Gewichtskonstanz als SnO_2 .

Tabelle III.

Stromdichte = 7 Amp/ mm^2 . — Effekt: 4·49 $\%$.

Nr.	1	2	3	4	5
<i>cm</i>	1·5	2·5	3·5	4·5	3·5
Einwage.....	0·1023	0·1982	0·2564	0·2877	0·2751
Gewichtsprozent SnO_2	0·0616	0·1209	0·1589	0·1812	0·1790
» Sn	47·42	48·05	48·82	49·61	51·24
Nr.	6	7			
<i>cm</i>	2·5	1·5			
Einwage.....	0·2498	0·2003			
Gewichtsprozent SnO_2	0·1639	0·1320			
» Sn	51·70	51·91			

Tabelle IV.

Stromdichte = 9·9 Amp/ mm^2 . — Effekt: 5·68 $\%$.

Nr.	1	2	3	4	5
<i>cm</i>	1·5	2·8	3·5	4·0	3·5
Einwage.....	0·0778	0·1651	0·4139	0·3298	0·3222
Gewichtsprozent SnO_2	0·0497	0·1069	0·2731	0·2226	0·2203
» Sn	50·38	51·00	51·97	53·18	53·85
Nr.	6	7			
<i>cm</i>	2·5	1·5			
Einwage.....	0·2053	0·0770			
Gewichtsprozent SnO_2	0·1427	0·0548			
» Sn	54·76	56·06			

Tabelle V.

Stromdichte = 5·1 Amp/ mm^2 — Dauer 6 Stunden. —
Effekt: 3·98 $\%$.

Nr.	1	2	3	4	5
<i>cm</i>	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage.....	0·1123	0·1847	0·3098		0·3351
Gewichtsprozent SnO_2	0·0679	0·1111	0·1905		0·2130
» Sn	47·62	47·38	48·43		50·07
Nr.	6	7			
<i>cm</i>	2·5	1·5			
Einwage.....	0·2046	0·0983			
Gewichtsprozent SnO_2	0·1312	0·0644			
» Sn	50·51	51·60			

Man sieht aus diesen Versuchen einmal, daß bei der Elektrolyse sich Zinn an der Anode, Cadmium an der Kathode anreichert.

Dies steht mit der bisherigen Beobachtung im besten Einklang, daß fast immer das Metall mit der höheren Leitungskapazität an der Kathode sich anreichert. Cadmium hat eine höhere Leitungskapazität als Zinn.

Die Elektrolyseneffekte sind im Vergleich zu anderen niedrig schmelzenden Legierungspaaren unter gleicher Bedingung nur relativ klein. Dies hängt jedenfalls damit zusammen, daß der Unterschied

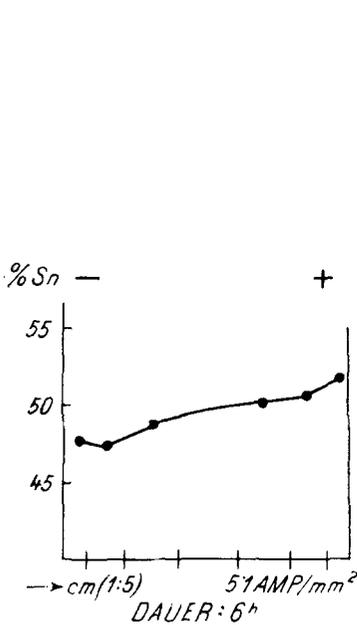


Fig. 5.

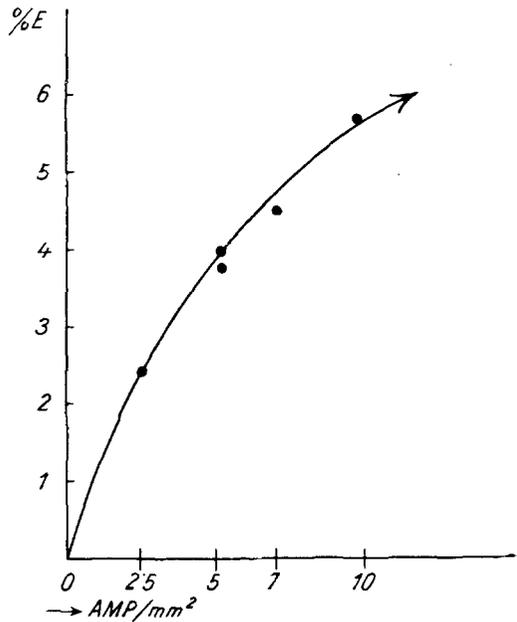


Fig. 6.

der Leitungskapazitäten von Cadmium und Zinn nur klein ist. Es beträgt nach Benedicks¹ die Leitungskapazität von Cadmium zirka 0.505, die von Zinn zirka 0.495.

Daß eine Elektrolysendauer von 4 Stunden ausreichend zu sein scheint, den der betreffenden Stromdichte entsprechenden Elektrolysen-effekt zu erreichen, zeigt im besonderen der in Tabelle V wieder-gegebene und in der Fig. 5 graphisch dargestellte Versuch, der bei 6 Stunden Versuchsdauer praktisch keinen anderen Wert für den Elektrolysen-effekt bei sonst gleichen Bedingungen gab, wie der korrespondierende Versuch (siehe Tabelle II und Fig. 2) bei 4 Stunden Versuchsdauer.

Die Abhängigkeit der Elektrolysen-effekte von der Stromdichte gibt Fig. 6 wieder. Man sieht, daß in allen untersuchten Fällen die Effekte mit steigender Stromdichte ansteigen, ohne daß bei der von

¹ Jahrbuch f. Radioakt. u. Elektronik, XIII., 351, 1916.

uns erreichten höchsten Stromdichte von rund 10 Amp/mm^2 bereits der Grenzwert der Stromdichte, oberhalb der die Elektrolyseeffekte praktisch konstant bleiben, erreicht worden wäre. Wie sich extrapolatorisch schätzen läßt, dürfte dieser Grenzwert gegen 25 Amp/mm^2 und über 70% liegen.

Schließlich wurden noch bei Stromdichten von $5 \cdot 1 \text{ Amp/mm}^2$ die Elektrolyseeffekte für eine 25-, beziehungsweise 75 atomprozentige Legierung untersucht, um den Einfluß der Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte von der Zusammensetzung der Legierung zu studieren.

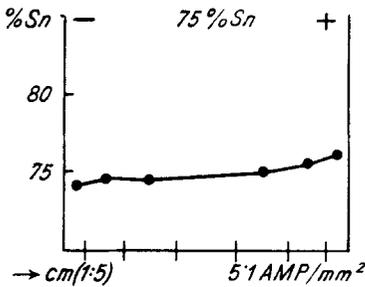


Fig. 7.

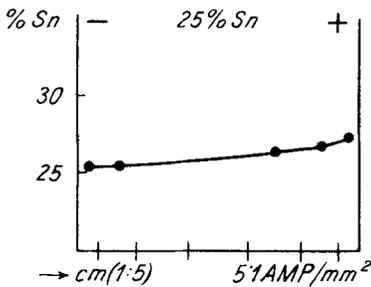


Fig. 8.

Tabelle VI.

$5 \cdot 1 \text{ Amp/mm}^2$. — 25% Sn. — Effekt: $1 \cdot 82\%$.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage	0·2582	0·4102	0·5083	0·6255	0·5601
Gewichtsprozent SnO ₂	0·0832	0·1341	0·1622	0·2053	0·1878
» Sn	25·38	25·71	25·13	25·85	26·41
Nr.	6	7			
cm	2·5	1·5			
Einwage	0·2869	0·2306			
Gewichtsprozent SnO ₂	0·0977	0·0790			
» Sn	26·82	27·20			

Tabelle VII.

$5 \cdot 1 \text{ Amp/mm}^2$. — 75% Sn. — Effekt: $2 \cdot 08\%$.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage	0·1884	0·2375	0·4443	0·3749	0·3923
Gewichtsprozent SnO ₂	0·1771	0·2247	0·4179	—	0·3732
» Sn	74·04	74·52	74·08	—	74·93
Nr.	6	7			
cm	2·5	1·5			
Einwage	0·2834	0·1608			
Gewichtsprozent SnO ₂	0·2720	0·1554			
» Sn	75·60	76·12			

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen VI und VII wiedergegeben und in den Figuren 7 und 8 zur graphischen Darstellung gebracht.

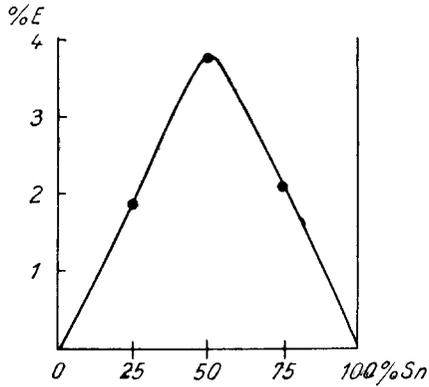


Fig. 9.

Unter Einbeziehung des Versuches mit der 50atomprozentigen Legierung unter gleichen Versuchsbedingungen, wie er der Tabelle II, beziehungsweise Fig. 2 entspricht, läßt sich die Kurve der Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte von der Zusammensetzung zeichnen. Wie man aus Fig. 9 ersieht, sind die Effekte bei einer gleichatomigen Legierung am größten und nehmen sowohl mit steigendem Zinn- als auch steigendem Cadmiumgehalt stetig und auch symmetrisch ab, wie es für die einfachsten Fälle im allgemeinen erwartet werden kann und auch beobachtet wurde.