

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen

XVII. Mitteilung

Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Zinks mit Blei, Wismut und Kadmium und des Antimons mit Blei und Wismut, sowie des Kadmiums mit Blei und Wismut

Von

Robert Kremann und Andreas Tröster

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 12 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1926)

Je nach der Individualität des untersuchten Legierungspaares kamen als Elektrolysengefäße zwei Arten von Kapillaren in Verwendung, solche aus Glas für niedrig schmelzende Legierungen und solche aus einer Mischung von zwei Teilen Kaolin und drei Teilen Schamotte für die höher schmelzenden Legierungen.

In die Glaskapillaren wurde die Legierung in bekannter Weise durch Ansaugen aus ihrer Schmelze eingezogen, in die Schamottekapillaren mittels eines aus Schamotte gefertigten Gußtrichters eingegossen. Je nach der zu erreichenden Temperatur kamen zur Erhitzung der zu elektrolysierenden Legierung drei Arten von Öfen in Verwendung, und zwar für Temperaturen bis 250° ein mit Chromnickeldraht gewickelter Widerstandsofen, bis 400° ein Gasofen nach der Art der Verbrennungsöfen und für Temperaturen darüber hinaus ein mit kleingekörnter Elektrodenkohle beschickter Schamotteofen, durch den je nach der gewünschten Temperatur ein Heizstrom von 2·5 bis 6 Amp. hindurchgeschickt wurde.

Wir lassen nun die Versuchsergebnisse mit den einzelnen Systemen folgen, wobei bemerkt sei, daß es uns in der Hauptsache darum zu tun war, möglichst viele Metallsysteme zu untersuchen, um dadurch unsere Kenntnisse über den Wanderungssinn der einzelnen Metalle bei der Elektrolyse ihrer Legierungen turlichst zu erweitern und damit nach Möglichkeit eine »Spannungsreihe« der Metalle für diesen Vorgang festzulegen.

In der Regel wurde in erster Linie als Zusammensetzung der zu untersuchenden Legierung die gleichatomprozentige bei unseren Versuchen gewählt und nur dann, wenn dies aus einem

speziellen Grunde nicht möglich war, wurde eine Legierung anderer Zusammensetzung verwendet. Gleichwohl schlugen die meisten Versuche der Elektrolyse der im Titel genannten Legierungs-paare aus technischen Gründen fehl. Bei den

Legierungen von Zink mit Blei, Wismut und Kadmium

schlugen die Elektrolysenversuche jedenfalls deshalb fehl, weil diese Legierungen im flüssigen Zustande beschränkte Mischbarkeit zeigen.¹ Wir beobachteten, daß eine zu 50 Atomprozent = 63·23 Gewichtsprozent Cd eingewogene Cd-Zn Legierung, die geschmolzen, gut umgerührt und fehlerfrei in die Kapillare eingegossen, nach der sechsständigen Elektrolyse dann analysiert, eine Zusammensetzung von 91% Cd im Mittel aufwies. Ähnliche Resultate ergaben weitere acht Versuche mit Zn-Cd und zwei Versuche mit Bi-Zn, welche alle mißlangen. Als Grund für das Mißglücken kann auch der angeführt werden, daß die geschmolzenen Legierungen ziemlich zähflüssig waren und einen vorschriftsmäßigen Guß nicht ermöglichen.

Wenn auch in wenigen Fällen ein richtiger Guß geglückt war, so trat nach kurzem Elektrolysieren die Legierung von selbst aus der Kapillare aus. Ebenso mißlangen die Versuche mit den

Legierungen von Blei mit Antimon und Kadmium, beziehungsweise Antimon und Wismut.

Die Blei-Antimonlegierungen² zeigen im Gebiet zwischen 30% Blei und 87% Blei starke Saigerungerscheinungen, so daß aus diesem Grunde an Stelle einer äquiatomigen Legierung die eutektische Legierung mit 87% Pb und 13% Sb zu den Elektrolysenversuchen gewählt wurde. Doch auch mit dieser Zusammensetzung gelang es uns trotz wiederholt angestellter Versuche nicht einmal eine sechsständige Elektrolyse durchzuführen. Die Legierung war jedesmal vorschriftsmäßig eingegossen worden und befand sich im geschmolzenen Zustande in der Kapillare, doch schon nach kurzer Zeit, nachdem ein Strom selbst mit geringer Amperezahl hindurchgeschickt worden war, trat die Legierung aus der Kapillare aus und riß der Faden.

Ganz ähnlich verhält sich das System Blei-Kadmium. Bereits R. Kremann und H. Kienzl³ haben eine Blei-Kadmiumlegierung mit rund 57% Pb in Glaskapillaren zu elektrolysieren versucht. Von etwa 40 Versuchen gelang hierbei nur einer und führte auch dieser nicht zu einem ganz klaren Resultat.

¹ W. Spring und L. Romanoff, *Zeitschr. f. anorg. Chemie.* 13, 29, 1897.

² *Zeitschr. f. anorg. Chemie.* 55, 421, 1907.

³ *Monatsh. f. Chemie.* 133, 1924.

Wir hofften, daß es vielleicht mit einer andern Zusammensetzung und in Schamottekapillaren möglich wäre, einen positiven Erfolg zu erzielen. Diese Hoffnung erwies sich jedoch als trügerisch, indem bei einer größeren Anzahl von Versuchen sich dasselbe Bild zeigte, wie beim Legierungspaar Pb-Sb, daß nämlich nach kurzer Dauer der Elektrolyse der Faden von selbst riß.

Ebenso verliefen Versuche mit Wismut-Antimonlegierungen ergebnislos. Zahlreiche Versuche, und zwar mit Legierungen der verschiedensten Zusammensetzungen, so drei Versuche mit einer 50 Atomprozent, zwei mit einer 25 Atomprozent und vier mit einer 75 Atomprozent Sb enthaltenden Legierung mißglückten sämtlich, indem von selbst nach kurzer Elektrolyse der Faden im Innern riß. Dieser Umstand erscheint eine besonders bei unedleren Metallen häufig auftretende Erscheinung zu sein. Dagegen gelangen die Elektrolysenversuche mit den

Wismut-Kadmiumlegierungen.

Verwendung zu den Versuchen fanden Legierungen mit 25 Atomprozent, 50 Atomprozent und 75 Atomprozent Bi, die durch Zusammen-, beziehungsweise mehrmaliges Umschmelzen zwecks Homogenisierung unter Paraffinabschluß hergestellt wurden. Die in Glaskapillaren eingesogenen Legierungen wurden einer je 20stündigen Elektrolyse unterworfen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Kapillare mit der Legierung in Wasser abgeschreckt, um eine Rückdiffusion der verschiedenen konzentrierten Teile hintanzuhalten. Die in kleine Stücke (sechs an der Zahl) geschnittenen Teile der Legierung wurden in Salpetersäure gelöst, mehrmals unter je erneutem Wasserzusatz eingedampft, das basische Wismutnitrat abfiltriert und nach Rotglühen das Oxyd zur Wägung gebracht.

Wir lassen nun unsere Versuchsergebnisse tabellarisch, beziehungsweise in graphischer Darstellung folgen. Die Tabellen I bis III und die Fig. 1 bis 3 beziehen sich auf Versuche mit Legierungen mit 25 Atomprozent Wismut, die Tabellen IV bis VII und die Fig. 4 bis 7 auf die Versuche mit Legierungen mit 50 Atomprozent Wismut und die Tabellen VIII bis X, beziehungsweise die Figuren 8 bis 10 auf Versuche mit Legierungen mit 75 Atomprozent Wismut bei verschiedenen Stromdichten.

Es treten demnach bei diesen Legierungspaaren Elektrolyseneffekte in dem Sinne ein, daß Bi sich zur Anode verschiebt. Aus der zusammenfassenden tabellarischen Übersicht (Tabelle XI) und den Fig. 11 und 12, in denen für die verschiedenen Legierungen die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der angewandten Stromdichte, beziehungsweise für eine bestimmt gewählte Stromdichte die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierungen dargestellt ist, ersieht man

Bi 25 Atomprocente = 38·265 Gewichtsprocente.

Tabelle I.

Stromstärke 1·5 Amp. = 1·51 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	2·5	4	4	2·6	1·4
E	0·0939	0·1907	—	—	0·2065	0·0810
Tiegel	7·3379	8·9035	—	—	7·8584	8·1973
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	7·2986	8·8212	—	—	7·7485	8·1533
Bi ₂ O ₃	0·0393	0·0823	—	—	0·1099	0·0440
Bi-Prozente ...	37·54	38·71	—	—	47·74	48·72

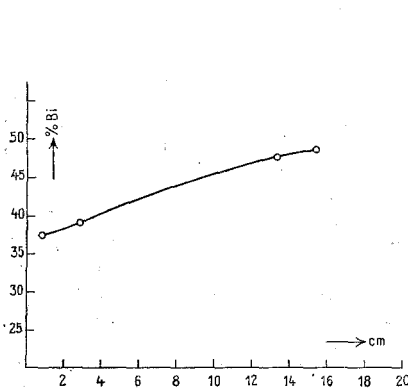
Effekt 48·72—37·54 = 11·18⁰/₀, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Fig. 1.

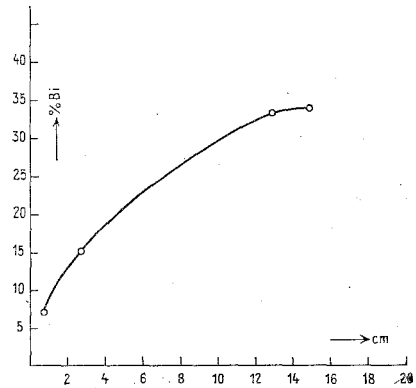


Fig. 2.

Tabelle II.

Stromstärke 3 Amp. = 3·04 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	8·5	3·8	3·8	2·5	1·5
E	0·0857	0·1727	—	—	0·1710	0·0985
Tiegel	7·3100	8·8656	—	—	7·8426	8·2125
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	7·3002	8·8232	—	—	7·7500	8·1586
Bi ₂ O ₃	0·0098	0·0424	—	—	0·0926	0·0539
Bi-Prozente ...	7·10	15·23	—	—	33·60	33·96

Effekt 33·96—7·10 = 26·86⁰/₀, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle III.

Stromstärke 4·5 Amp. = 4·54 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	3·5	2·0	3·5	2·0	2·5
E	0·0641	0·2039	—	0·2539	—	0·1591
Tiegel	8·1640	7·2985	—	8·9515	—	7·4028
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	8·1600	7·8842	—	8·8242	—	7·3016
Bi ₂ O ₃	0·040	0·0443	—	0·1273	—	0·1012
Bi-Prozente ...	3·87	10·71	—	31·15	—	39·47

Effekt 39·47—3·872 = 35·60%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

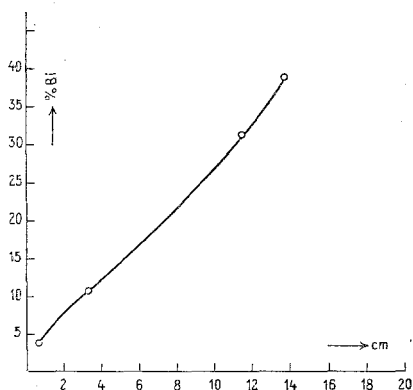


Fig. 3.

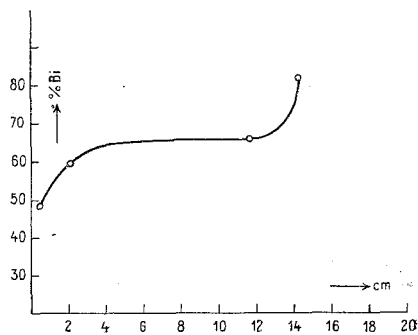


Fig. 4.

Bi 50 Atomprozente = 65·02 Gewichtsprozente.

Tabelle IV.

Stromstärke 1·5 Amp. = 1·51 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·0	2·2	2·9	4	3·1	2
E	0·0684	0·1832	—	—	0·2656	0·1604
Tiegel	8·8513	9·0604	—	—	9·0197	8·3060
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	8·8144	8·9380	—	—	8·8253	8·1604
Bi ₂ O ₃	0·0369	0·1224	—	—	0·1944	0·1456
Bi-Prozente ...	48·39	59·93	—	—	65·66	81·42

Effekt 81·42—48·39 = 33·03%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle V.

Stromstärke 3 Amp. = 3·04 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·3	2·5 *	3·5	3·6	2·6	1·4
E	0·0831	0·2119	0·2843	0·4600	0·2192	0·1163
Tiegel	8·9824	8·9717	—	—	8·9851	8·2862
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	8·9410	8·8281	—	—	8·8155	8·1643
Bi ₂ O ₃	0·0414	0·1436	—	—	0·1696	0·1219
Bi-Prozente ...	44·69	60·79	—	—	69·52	94·02

Effekt 94·02—44·69 = 49·33%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

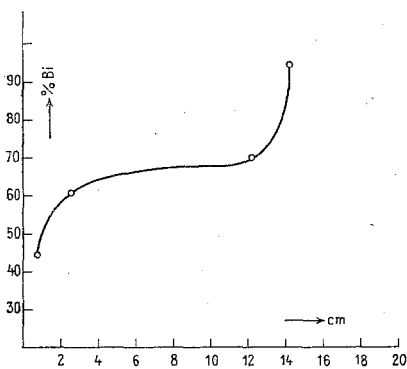


Fig. 5.

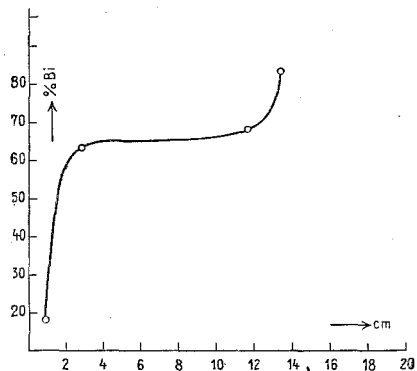


Fig. 6.

Tabelle VI.

Stromstärke 4·4 Amp. = 4·45 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·7	2·2	2·2	4·9	1·45	1·7
E	0·0836	0·1456	—	—	0·0929	0·1047
Tiegel	8·8310	8·9275	—	—	9·0093	8·2569
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	8·8140	8·8247	—	—	8·9387	8·1598
Bi ₂ O ₃	0·0170	0·1028	—	—	0·0706	0·0971
Bi-Prozente ...	18·24	63·33	—	—	68·17	83·19

Effekt 83·19 bis 18·24 = 64·95%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle VII.

Stromstärke 6 Amp. = 6.07 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.2	1.7	2.45	4.25	3.6	1.7
E	0.0718	0.1115	0.1741	0.3023	0.2525	0.1170
Tiegel	8.8380	—	8.9395	—	9.1480	8.2715
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer	8.8278	—	8.8175	—	8.9435	8.1695
Bi ₂ O ₃	0.0102	—	0.1220	—	0.2045	0.1020
Bi-Prozente . . .	12.74	—	61.99	—	72.65	78.20

Effekt 78.20—12.74 = 65.46%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

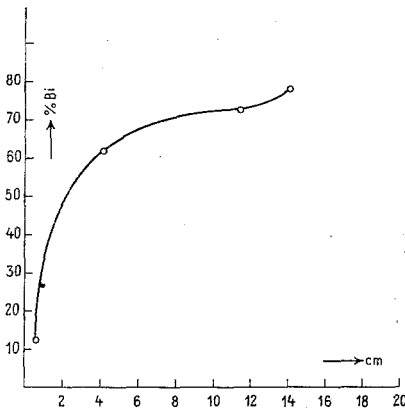


Fig. 7.

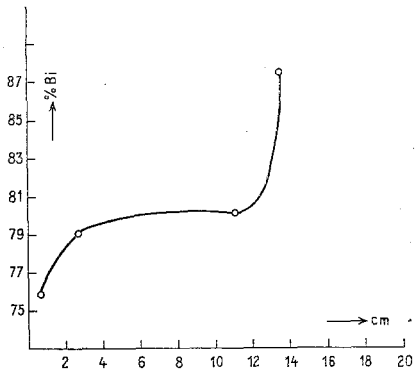


Fig. 8.

Bi 75 Atomprozente = 84.8 Gewichtsprozente.

Tabelle VIII.

Stromstärke 1.5 Amp. = 1.51 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.4	2.5	2.7	3.0	3.0	1.7
E	0.0857	0.1676	—	—	0.2021	0.1077
Tiegel	7.3726	8.9706	—	—	7.9315	8.2690
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer	7.3001	8.8227	—	—	7.7507	8.1614
Bi ₂ O ₃	0.0725	0.1479	—	—	0.1808	0.1050
Bi-Prozente . . .	75.88	79.15	—	—	80.26	87.45

Effekt 87.45—75.88 = 11.57%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle IX.

Stromstärke 2·85 Amp. = 2·87 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	2·75	3·7	3·7	2·5	1·5
E	0·0881	0·1769	—	—	0·1627	0·0954
Tiegel	7·3740	8·9715	—	—	7·9126	8·2515
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	7·3000	8·8220	—	—	7·7490	8·0545
Bi ₂ O ₃	0·0740	0·1495	—	—	0·1635	0·0970
Bi-Prozente ...	75·52	75·98	—	—	90·25	91·21

Effekt 91·21—75·52 = 15·69%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

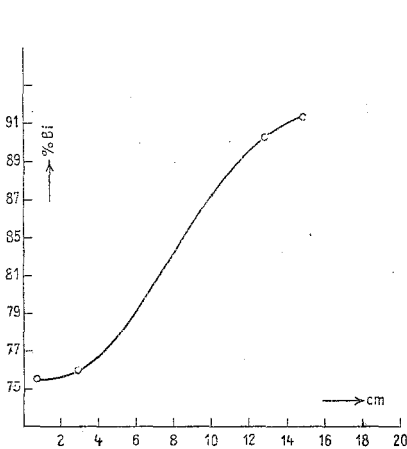


Fig. 9.

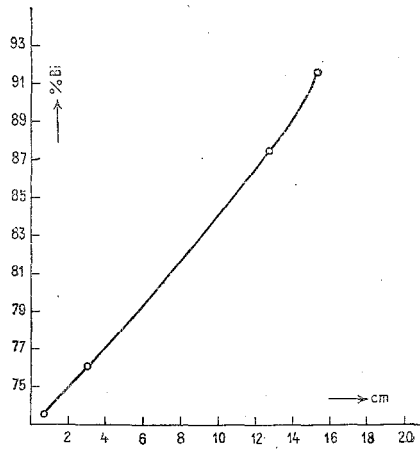


Fig. 10.

Tabelle X.

Stromstärke 4·5 Amp. = 4·55 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	3·0	3·2	3·3	3·1	1·6
E	0·1079	0·2637	—	—	0·2735	0·1276
Tiegel	7·3885	9·0440	—	—	8·0131	8·2843
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	7·3000	8·8205	—	—	7·7455	8·1535
Bi ₂ O ₃	0·0885	0·2235	—	—	0·2676	0·1308
Bi-Prozente ...	73·57	76·03	—	—	87·76	91·95

Effekt 91·95—73·57 = 18·38%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle XI.¹

Zusammensetzung der Legierung Atomprocente Bi	Stromstärke	Stromdichte	Rohrlänge cm	Effekt	Dauer der Elektrolyse
250/0	1·5	1·51	16·0	11·18	20 Stunden
	3·0	3·04	15·6	26·87	20 »
	4·5	4·54	15·0	35·60	20 »
500/0	1·5	1·51	15·2	33·03	20 »
	3·0	3·04	14·9	49·33	20 »
	4·4	4·45	14·2	64·95	20 »
	6·0	6·07	14·9	64·46	20 »
750/0	1·5	1·51	14·3	11·57	20 »
	2·85	2·87	15·7	15·69	20 »
	4·5	4·55	15·7	18·38	20 »

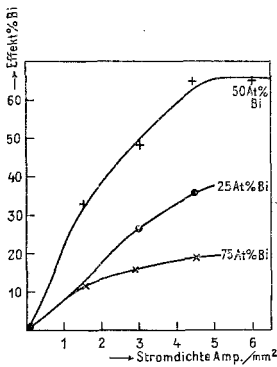


Fig. 11.

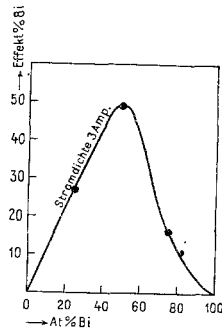


Fig. 12.

einmal, daß jeweils die Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte ansteigen und sich asymptotisch einem Grenzwert nähern, zum zweiten, daß sie bei gleicher Stromdichte bei diesem Legierungspaar für die äquiatomige Legierung ein Maximum aufweisen. Doch verläuft ähnlich wie bei den Legierungen von Zn-Sn² die Kurve beiderseits des Maximums assymetrisch. Die Elektrolyseneffekte sind hier besonders hoch, wie meist in den Fällen, bei denen die eine Komponente Antimon oder Wismut, also ein Metall mit metalloidem Eigenschaftseinschlag ist.

¹ Die Versuche mit einer Stromdichte von 6 Amp./mm² bei der 25, beziehungsweise 75 Atomprocente Bi enthaltenden Legierung mißlingen durchaus.

² R. Kremann und Baukovac, Monatsh. f. Chemie. 45, 379, 1924.