

Über die Schmelzflußelektrolyse von Silber-Blei-Legierungen

Von

Robert Kremann

korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Boris Korth und Esther Inge Schwarz

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

Die Schmelzflußelektrolyse von Silber-Blei-Legierungen mit ca. 66 Atomprozenten Blei ist von R. Kremann und O. Benda¹ bzw. später mit solchen mit ca. 50 Atomprozenten von R. Kremann und K. Bayer² untersucht worden.

Bei sämtlichen einschlägigen Versuchen wurden in Schottkapillaren eingezogene Legierungsfäden elektrolysiert, in der Arbeitsweise, wie sie von R. Kremann und R. Gruber-Rehenburg³ beschrieben wurde. Das zu erheblichen Versuchsschwierigkeiten, besonders bei hochschmelzenden Legierungen führende Arbeiten mit Kapillaren war nötig, um das nötige Stromdichtebereich von 1000 Amp./cm² erzielen zu können.

Die Versuche von Kurt Bayer mit einer ungefähr 50 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung führten zu dem Ergebnis, daß, wie in allen Fällen, die Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte ansteigen und sich einer Grenzstromdichte nähern. Da bei einer Elektrolysendauer von 6 Stunden der Elektrolyseneffekt von 5.6% bei einer Stromdichte von 11.2 Amp./mm kein erheblich größerer als bei einer solchen von 4.53 Amp./mm mit 4.91% war, folgt, daß die Grenzstromdichte schon bei etwa 6 Amp. erreicht worden wäre.

Da in der Regel bei den meisten Legierungspaaren, besonders den hochschmelzenden, die Grenzstromdichte höheren Werten entspricht, wäre es möglich, daß im Hinblick auf die Störungsmöglichkeiten beim Arbeiten in Kapillaren der bei den höchsten Stromdichten beobachtete Effekt zu kleinen Werten entsprechen würde und damit eine zu niedrige Grenzstromdichte vorgetäuscht würde⁴.

Zur Erzielung der höchsten Stromdichten war es bei der

¹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 339, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 339.

² Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 649, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 649.

³ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 311, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 311.

⁴ Siehe R. Kremann, Ahrens Sammlung ehem. Vorträge, Bd. 28, S. 387, 388; Elektrolyse geschmolzener Legierungen, 1925/26.

alten Gleichstromanlage des Institutes nötig, mit tunlichst engen Kapillaren zu arbeiten, womit aber die Fehler und Störungsmöglichkeiten größere waren. Der inzwischen im Institut eingebauten Umformanlage konnte Gleichstrom viel höherer Amperezahl entnommen werden und somit in Kapillaren mit weiterem Querschnitt und unter Anwendung höherer Stromdichten gearbeitet werden. Wir haben daher die Versuche von R. K r e m a n n und K. B a y e r in Schamottekapillarröhren wiederholt und nach dem Gebiet höherer Stromdichten erweitert. Es wurde zu diesem Zwecke eine ungefähr 50 Atomprozent Ag = ca. 35 Gewichtsprozent enthaltende Legierung durch Zusammenschmelzen der Komponenten hergestellt und in die in der oben erwähnten Arbeit von G r u b e r - R e h e n b u r g beschriebenen Schamottekapillaren eingefüllt. Die lunkerfrei eingegossenen Legierungen wurden, nach Einsenken der Stromleitungen aus weichem Schmiedeeisen in die Kapillarenköpfe, mit verschiedenen Stromdichten durch je 6 Stunden elektrolysiert, wobei die Temperatur des Elektroofens konstant auf 1000° gehalten wurde. Hierauf wurden die Kapillaren herausgenommen und unter Stromdurchgang abgekühlt. Die erkaltete Kapillare wurde vorsichtig zerschlagen, der Metallfaden vorsichtig herausgelöst, von den anhaftenden Schamotteteilchen befreit und mit einem Stahldrahtbürstchen metallisch blank gemacht. Dies verursachte natürlich unvermeidliche kleine Verschiebungen zwischen den durch Analyse festgestellten Zusammensetzungen und den wirklichen. Der Faden wurde nun zur Analyse so geteilt, daß die Stückchen gegen die Mitte zu immer größer wurden und in diesen der Silbergehalt nach der Methode von V o l h a r d ⁵ durch Titration mit einer 10/n-Rhodanammioniumlösung bestimmt. Von vielen Versuchen gelangen nur einzelne ohne Betriebsstörung.

Die Ergebnisse der gelungenen Versuche sind in den Tabellen I—IV wiedergegeben. Die schrittweise Änderung der Zusammensetzung des Metallfadens unter dem Einflusse der Elektrolyse ist in der folgenden Figur 1 dargestellt, in der als Abszissen die Längen der analysierten Metallfadenstücke in ununterbrochener Reihenfolge, als Ordinaten der Prozentgehalt an Silber aufgetragen erscheint.

Aus der Figur 1 sehen wir, daß in allen vier Versuchen im Mittelteil ein stationärer Zustand sich eingestellt hat und an dem einen Ende des Elektrolysiergefäßes sich das eine, an dem anderen Ende sich das andere Metall anreichert, u. zw. das Silber an der Kathode, das Blei an der Anode, wie es schon R. K r e m a n n und O. B e n d a und R. K r e m a n n und K. B a y e r in ihren Versuchen festgestellt haben. Da der gesamte Silbergehalt des Kapillarfadens am Ende der Elektrolyse derselbe sein muß wie am Anfange, müßte im idealen Falle

⁵ J. prakt. Chem. 217, 1875; Treadwell, Bd. II, S. 610.

Tabelle 1.
Versuche mit Korth.
Stromstärke: 24·0 Ampere. Stromdichte: 7·64 Ampere. Dauer: 6 Stunden.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Länge in <i>cm</i> . . .	+	1·0	1·0	1·4	2·0	2·5	3·2	2·5	2·0	1·4	1·2	1·2
<i>g</i> -Legierung . . .	0·3328	0·3790	0·4200	0·6653	0·7757	1·0354	0·8900	0·6854	0·3989	0·2982	0·2676	0·2963
NH ₄ CNS	10·45	12·23	14·00	24·15	27·90	36·30	31·85	24·32	15·20	10·60	6·55	11·75
Ag-%	33·85	36·27	35·93	39·13	38·28	37·79	38·58	38·26	41·08	38·33	41·82	43·10

Effekt: 9·25%.

Tabelle 2.
Versuche mit Korth.
Stromstärke: 24·0 Ampere. Stromdichte: 15·17 Ampere. Dauer: 6 Stunden.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Länge in <i>cm</i> . . .	+	1·0	1·5	2·0	2·5	3·2	2·6	2·1	1·6	1·0	0·5	—
<i>g</i> -Legierung . . .	—	0·1568	0·2349	0·3479	0·4371	0·5946	0·4492	0·3522	0·2594	0·1440	0·1119	—
NH ₄ CNS	—	5·03	8·03	12·10	15·13	21·10	15·70	12·57	9·46	5·80	4·68	—
Ag-%	—	34·58	36·85	37·49	37·31	38·25	37·68	38·48	39·31	43·42	45·09	—

Effekt: 10·51%.

Tabelle 3.
Versuche mit Kortlh.
Elektrolyse von Ag = Pb.
Stromstärke: 32·0 Ampere. Stromdichte: 18·11 Ampere. Dauer: 6 Stunden.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Länge in cm . . .	0·5	1·0	2·0	2·5	2·2	3·0	2·5	2·5	1·8	1·0	0·5	0·3
g-Legierung . . .	0·1554	0·2336	0·4820	0·5860	0·4729	0·6185	0·4894	0·5742	0·4523	0·2596	0·1070	0·3056
NH ₄ CNS	6·35	9·70	19·80	25·40	19·60	24·43	20·28	23·80	18·85	11·45	4·75	15·04
Ag-%	44·05	44·77	44·28	46·72	44·68	42·58	44·67	44·68	44·93	47·55	47·86	53·05

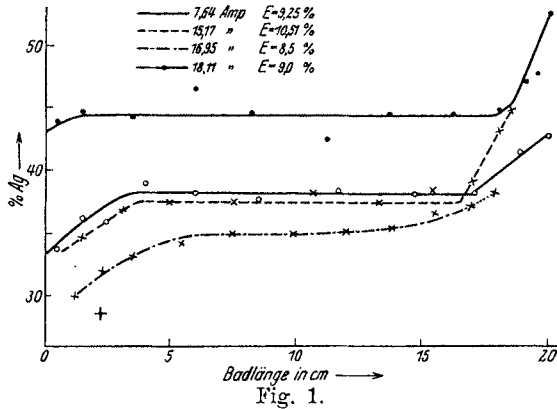
Effekt: 9·0%.

Tabelle 4.
Versuch mit Schwarz.
Elektrolyse von Ag = Pb, Mittlere Zusammensetzung des analysierten Fadens:
Gew.-% Ag = 34·82, Gew.-% Pb = 65·18, At.-% Ag = 50·64.
Volt: 4·8, Ampere: 30, Zeit: 6 Stunden, Temperatur: 1000° C, Stromdichte: 16·95.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Länge in cm . . .	1·8	1·0	1·5	1·7	2·0	2·5	2·0	1·8	1·7	1·5	—
g-Legierung . . .	0·3261	0·1810	0·2414	0·2587	0·2210	0·3010	0·2730	0·3373	0·2438	0·2698	—
cm ³ NH ₄ CNS . . .	8·30	4·97	6·86	7·53	6·63	8·99	8·22	10·31	7·69	8·63	—
Gew.-% Ag	29·75	31·99	33·11	33·91	34·95	34·96	35·08	35·61	36·75	37·27	—

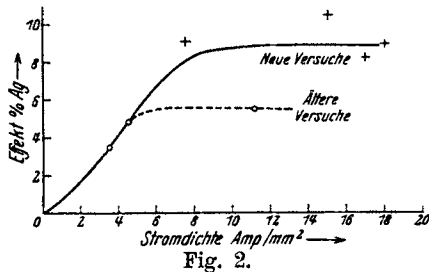
Rel. Effekt: 8·5% Ag.

sowohl das Mittelstück unveränderter Zusammensetzung als das Mittel der Summe aller Prozentgehalte längs der Silber-Bleikurven in Figur 1 der Zusammensetzung der ursprünglichen Legierung, also rund 50 Atomprozenten bzw. 34·9 Gewichtsprozenten Silber, entsprechen.



Mittels Planimeter wurde in den vier vorliegenden Kurven der mittlere Prozentgehalt bestimmt. Für die Kurve mit 7·64 Ampere ergab sich der Wert von 38·4 Gewichtsprozenten Silber. Für die Kurve mit 15·17 Ampere erhielten wir 39·4%, für die Kurve mit 16·95 Ampere 35·3% und für die Kurve mit 18·11 Ampere 44·65 Gewichtsprozent Silber im Mittel.

Die Zusammensetzung der Legierung ergibt sich also meist etwas höher, als der Zusammensetzung der äquiatomigen Legierung entspricht, und kann dafür ein Abbrand bzw. Verdampfung von Blei teils im Einschmelzen, teils während der Elektrolyse verantwortlich gemacht werden. Dies tritt namentlich bei dem Versuch mit höchster Stromdichte am stärksten



in Erscheinung, bei dem dann auch die Silberanreicherung am höchsten ist, so daß er für die vergleichende Betrachtung weniger in Frage kommt. Immerhin sieht man deutlich aus der Figur 2, in der die Abhängigkeit des Elektrolyseeffektes in Prozenten Silber als Ordinaten von der Stromdichte in Amp./mm² als Abszissen graphisch aufgetragen ist, daß, wenn auch nur die beiden ersten Versuche streng vergleichbar sind, und der

vierte als höheren Silbergehalten als 50 Atomprozent entsprechend, *ceteris paribus* kleinere Effekte zeigen sollte, die erneuten Versuche bei höheren Stromdichten zu höheren Elektrolyseneffekten führen, als sich aus dem entsprechenden vergleichbaren Versuch von R. K r e m a n n und K. B a y e r mit einer Stromdichte von 11.2 Amp./cm^2 ergab.

Diese Unterschiedlichkeit wird immerhin verständlich, da ja auch bei den erneuten Versuchen die Streuung der Fehler, bei den turbulenten Versuchsbedingungen mit steigender Stromdichte größer wird und bei dem erreichten höheren Effekt stärker ins Gewicht fällt.

Im Mittel dürfte der Grenzstromdichte also ein Effekt von rund 9% entsprechen, mit einer Fehlerschwankung von $\pm 1\%$, der naturgemäß bei etwas höherer Stromdichte als früher angenommen, bei etwa 8 Amp./cm^2 , erreicht wird.

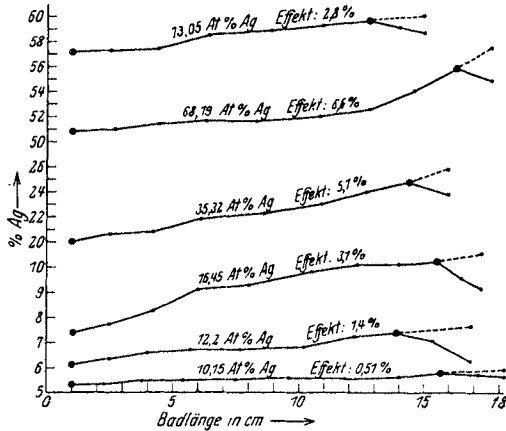


Fig. 3.

Im weiteren haben wir unter tunlichst vergleichbaren Bedingungen die Elektrolyseneffekte bei einer Reihe von Blei-Silber-Legierungen verschieden höheren und geringeren Gehaltes, als etwa der äquiatomaren Legierung entspricht, studiert. Es wurden die Legierungen annähernd dem gewünschten Gehalt entsprechend durch Zusammenschmelzen der Komponenten hergestellt, in die Kapillaren tunlichst lunkerfrei eingegossen und nun durch 6 Stunden hindurch bei einer Stromstärke von 30—32 Ampere, welche bei einem Querschnitt von 1.5 mm^2 , einer Stromdichte von rund 16—18 Ampere pro mm^2 entspricht, bei einer je nach dem Schmelzpunkt wechselnden Temperatur von 600 bis 1000° elektrolysiert.

Die unter Stromdurchgang gekühlten Legierungsfäden wurden wieder zerteilt und stückweise zur titrimetrischen Silberbestimmung verwendet. Die folgenden Tabellen 5—10 geben die Versuchsergebnisse wieder, die in der Figur 3 zur graphischen Darstellung gebracht sind.

Tabelle 5.
 Elektrolyse von Ag = Pb Mittlere Zusammensetzung des analysierten Fadens:
 Gew.-% Ag = 5.56, Gew.-% Pb = 94.44, At.-% Ag = 10.15,
 Volt: 4.4, Ampere: 30, Zeit: 6 Stunden, Temperatur: 1000° C, Stromdichte: 16.95.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	+										
Länge in <i>cm</i>	0.8	1.3	1.5	1.6	2.0	2.1	2.3	2.1	1.7	1.5	1.0
<i>g</i> -Legierung	0.1575	0.2074	0.2514	0.2782	0.2559	0.2334	0.3357	0.3693	0.3783	0.2905	0.3090
<i>cm</i> ³ NH ₄ CNS	0.724	0.959	1.188	1.305	1.210	1.110	1.590	1.790	1.870	1.420	1.490
Gew.-% Ag	5.34	5.37	5.45	5.45	5.51	5.57	5.52	5.65	5.76	5.70	5.62

Effekt: 0.5% Ag.

Tabelle 6.
 Elektrolyse von Ag = Pb, Mittlere Zusammensetzung des analysierten Fadens:
 Gew.-% Ag = 6.75, Gew.-% Pb = 93.25, At.-% Ag = 12.20,
 Volt: 4.2, Ampere: 32, Zeit: 6 Stunden, Temperatur: 1000° C, Stromdichte: 18.08.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	+									
Länge in <i>cm</i>	1.0	1.5	1.5	1.7	2.0	2.5	2.0	1.7	1.5	1.5
<i>g</i> -Legierung	0.2202	0.3077	0.4092	0.3308	0.4600	0.3111	0.3647	0.3833	0.2384	0.2390
<i>cm</i> ³ NH ₄ CNS	1.170	1.690	2.330	1.900	2.650	1.820	2.270	2.470	1.440	1.280
Gew.-% Ag	6.19	6.40	6.63	6.69	6.71	6.82	7.25	7.42	7.04	6.24

Rel. Effekt: 1.4% Ag.

Tabelle 7.
 Elektrolyse von Ag = Pb. Mittlere Zusammensetzung des analysierten Fadens:
 Gew.-% Ag = 9.3. Gew.-% Pb = 90.7. At.-% Ag = 16.45.
 Volt: 4.6. Ampere: 30. Zeit: 6 Stunden. Temperatur: 1000° C. Stromdichte: 16.95.

	+	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	-
Länge in cm	1.0	1.5	1.7	1.8	2.0	2.5	1.8	1.7	1.5	1.0		
g-Legierung	0.1851	0.1698	0.14	0.2902	0.2732	0.2733	0.2530	0.2454	0.2283	0.2441		
cm ³ NH ₄ CNS	1.18	1.13	0.99	2.28	2.18	2.30	2.27	2.12	2.0	1.99		
Gew.-% Ag	7.43	7.75	8.24	9.15	9.30	9.81	10.10	10.10	10.2	9.50		

Rel. Effekt: 3.1% Ag.

Tabelle 8.
 Elektrolyse von Ag = Pb. Mittlere Zusammensetzung des analysierten Fadens:
 Gew.-% Ag = 22.15. Gew.-% Pb = 77.85. At.-% Ag = 35.32.
 Volt: 4.6. Ampere: 30. Zeit: 6 Stunden. Temperatur: 1000° C. Stromdichte: 16.95.

	+	1	2	3	4	5	6	7	8	9	-
Länge in cm	1.0	1.5	1.7	1.9	2.5	2.3	1.8	1.7			
g-Legierung	0.2605	0.2886	0.2114	0.2661	0.2864	0.3082	0.3886	0.3432			
cm ³ NH ₄ CNS	4.50	5.11	3.85	5.00	5.49	6.07	6.97	7.28			
Gew.-% Ag	20.13	20.63	20.72	21.89	22.33	22.95	23.98	24.71			

Rel. Effekt: 5.7% Ag.

Tabelle 9.

Elektrolyse von Ag = Pb. Mittlere Zusammensetzung des analysierten Fadens:

Gew.-% Ag = 52.75. Gew.-% Pb = 47.25. At.-% Ag = 68.19.

Volt: 4.5. Ampere: 30. Zeit: 6 Stunden. Temperatur: 1000° C. Stromdichte: 16.95.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Länge in <i>cm</i>	1.1	1.7	1.7	1.9	2.0	2.5	2.0	1.8	1.7	1.5
<i>g</i> -Legierung	0.3278	0.2452	0.3712	0.3001	0.2958	0.3446	0.4132	0.3113	0.2736	0.3883
<i>cm</i> ³ NH ₄ ONS	14.29	10.75	16.4	13.3	13.03	15.40	18.62	14.45	13.11	18.30
Gew.-% Ag	50.79	51.08	51.474	51.634	51.52	52.07	52.50	54.08	55.83	54.87

Rel. Effekt: 6.6% Ag.

Tabelle 10.

Elektrolyse von Ag = Pb. Mittlere Zusammensetzung des analysierten Fadens:

Gew.-% Ag = 58.54. Gew.-% Pb = 41.46. At.-% Ag = 73.05.

Volt: 5.8. Ampere: 32. Zeit: 6 Stunden. Temperatur: 1000° C. Stromdichte: 18.08.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Länge in <i>cm</i>	1.0	1.5	1.9	2.0	2.5	2.0	1.9	1.7	1.3	1.0
<i>g</i> -Legierung	0.4022	0.4086	0.4093	0.3658	0.3671	0.3268	0.3236	0.2912	0.2619	0.2182
<i>cm</i> ³ NH ₄ ONS	19.74	20.07	20.15	18.37	18.53	16.50	16.46	14.90	13.25	10.97
Gew.-% Ag	57.18	57.23	57.36	58.51	58.81	58.82	59.26	59.62	58.95	58.58

Rel. Effekt: 2.6% Ag.

Aus diesen Kurven wurde in der gleichen Weise wie früher planimetrisch die Zusammensetzung der ursprünglichen Legierung ermittelt.

Zur Effektbestimmung wurden die an der Kathode auftretenden Haken, die kleinen Abnahmen im letzten Stück entsprechen, vernachlässigt und extrapolatorisch der einer stetigen Zunahme des Ag-Gehaltes entsprechende Wert ermittelt. Das Gesamtbild wird hiedurch kaum geändert, nur die absoluten Werte der Effekte etwas erhöht.

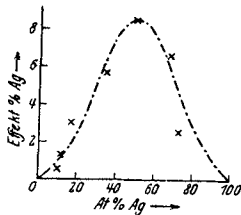


Fig. 4.

Tabelle 11.

Atom-% Ag	Effekt in %
10.2	0.5
12.2	1.4
16.5	3.0
35.3	5.7
50.6	8.5
68.2	6.6
73.1	2.6

Aus der Übersicht in Tabelle 11 und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 4 unter Einbeziehung des der ungefähr äquiatomigen Legierung entsprechenden Versuches der Tabelle 4 sehen wir, daß wie in den meisten Fällen unter vergleichbaren Bedingungen die Elektrolyseneffekte bei der äquiatomigen Legierung ein Maximum sind und mit steigendem und sinkendem Silbergehalt abnehmen.