

Versuche über die Elektrolyse von Bronzen mit Silberzusätzen

Von

Robert Kremann

korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

Esther Inge Schwarz

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 7 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

In der Wegscheider-Festschrift hat der eine¹ von uns über die Endergebnisse der Versuche der Elektrolyse von Bronzen ohne, sowie mit verschiedenen Silberzusätzen berichtet.

Die in den einzelnen Versuchen von der Kathode gegen die Anode eintretenden Änderungen in der Zusammensetzung der in das Bereich der Untersuchungen gezogenen binären und ternären Legierungen lassen sich auch durch metallographische Untersuchungen des Gefüges verfolgen. Es ist der Zweck vorliegender Arbeit, hierüber zu berichten unter gleichzeitiger notwendiger Angabe des Tabellenmaterials über die schrittweisen Änderungen der Zusammensetzung der elektrolysierten binären Kupfer-Zinn- und der ternären Kupfer-Zinn-Silberlegierungen, die in der zitierten Arbeit aus Raumgründen neben dem Endresultat nicht angegeben werden konnten.

Die Elektrolysenversuche mit den binären Legierungen mit einem Einwaagegehalt von 29% Cu und 71% Sn, der im Verlauf der Einschmelzung und der Elektrolyse eine Verschiebung erfährt, in den in der oberwähnten Arbeit in Fig. 1 dargestellten Schamotterrohren mit Stromdichten von 2·8, 3·7 und 6·0 Amp. pro mm^2 sind in den folgenden Tabellen 1—3 wiedergegeben und in bekannter Weise in Fig. 1 aufgetragen².

Die Analyse der Legierungen vor bzw. nach der Elektrolyse erfolgte durch elektrolanalytische Kupferbestimmung in der in Salpetersäure gelösten Legierung, nachdem die gebildete

¹ R. Kremann, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 203, Wegscheider-Festschrift, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Supplement 1923, S. 203. ² Wie man aus Figur 1 ersieht, entstand durch Abbrand und Verdampfung ein Zinnverlust und die Legierung besitzt nach der Elektrolyse einen Kupfergehalt von rund 36%, die dann ziemlich nahe der Zusammensetzung der erwünschten äquimolaren Legierung liegt.

mit etwas Schwefelsäure zur Lösung von Resten von Kupfer ausgekochte Metazinnsäure abfiltriert worden war.

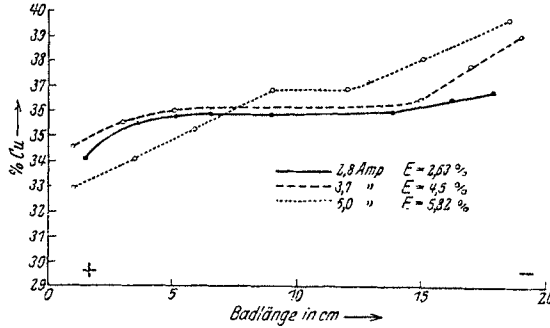


Fig. 1.

Auf Grund dieser Versuchsdaten kann man für diese Legierungen die relativen Elektrolyseneffekte ableiten, deren Abhängigkeit von der Stromdichte in Fig. 2 der oben zitierten Abhandlung zum Ausdruck gebracht worden war.

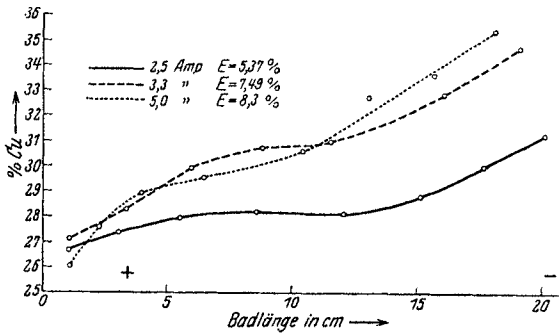


Fig. 2.

Tabelle 1.

Volt: 2.4, Amp.: 56, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 2.8.
 Ursprüngliche Zusammensetzung der eingeschmolzenen Legierung 29% Cu.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 -
Länge in cm . . .	1.5	1.5	2.1	1.8	2.0	3.0	1.9	2.4
Gew.-% Cu . . .	34.14	35.53	35.7	35.7	35.7	35.98	36.41	36.77
Gew.-% Sn . . .	65.86	64.47	64.3	64.3	64.3	64.02	63.59	63.23

Effekt = 2.63% Cu.

Tabelle 2.

Volt: 1·2, Amp.: 110, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 3·7.
Ursprüngliche Zusammensetzung der eingeschmolzenen Legierung 29% Cu.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in <i>cm</i> . . .	1·0	1·5	1·9	2·0	4·0	3·0	2·0	1·8
Gew.-% Cu . . .	34·6	35·52	35·88	—	36·4	37·83	38·18	39·1
Gew.-% Sn . . .	65·4	64·48	64·12	—	63·6	62·17	61·82	60·9

Effekt = 4·5% Cu.

Tabelle 3.

Volt: 2·0, Amp.: 150, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 6·0.
Ursprüngliche Zusammensetzung der eingeschmolzenen Legierung 29% Cu.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in <i>cm</i> . . .	1·1	2·5	2·5	2·8	3·0	2·8	2·6	1·0
Gew.-% Cu . . .	32·9	34·12	34·89	35·82	35·84	36·80	38·15	38·72
Gew.-% Sn . . .	67·1	65·88	65·11	64·18	64·16	63·20	61·85	61·28

Effekt = 5·82% Cu.

Für die ternären Legierungen, in denen ein Teil des Zinns durch steigende Mengen Silber ersetzt war und die die folgende Anfangszusammensetzung

% Cu	% Sn	% Ag
28·1	70·6	1·3
30·5	64·2	5·3
31·7	57·4	10·8

hatten, geben die folgenden Tabellen 4—12 die Versuchsergebnisse für Stromdichten des Intervalles 2·5—5 Amp./*mm*² wieder.

Die Analyse erfolgte durch Kupferbestimmung in der oben für die binäre Legierung angegebenen Weise; der Silbergehalt wurde, da die titrimetrische Bestimmung mit Rhodan ammonium in den ternären Legierungen nicht gelang, gravimetrisch als Chlorsilber ermittelt.

Natürlich treten wieder während der turbulenten Bedingungen bei der Elektrolyse und naturgemäß mit steigender Stromdichte in steigendem Maße Änderungen in der mittleren Zusammensetzung der oben erwähnten Legierungen auf. Sie kommen neben den schrittweisen Änderungen des Kupfergehaltes bzw. des Ag-Gehaltes durch den Elektrolysevorgang von dem einen gegen das andere Elektrodenende aus den Diagrammen in den Fig. 2—4 bzw. 5—7, in denen in bekannter Weise der Reihe nach für die Legierungen mit 1·3, 5·3 und 10·8% Ag die Änderung der Zusammensetzung des Kupfer- bzw. Ag-Gehaltes der elektrolysierten Legierungen vom Anoden- gegen das Kathodenende je für Stromdichten von 2·5, 3·6 und

5.0 Amp./mm² graphisch aufgetragen erscheint, gleichfalls zum Ausdruck.

Sie sind auch mit die Ursache, daß die aus diesen sechs Diagrammen abgeleiteten Kurven der Abhängigkeit der Effekte von der Stromdichte, wie sie für die ternären Legierungen verschiedenen Silbergehaltes bezüglich Kupfer bzw. Zinn in Fig. 4 bzw. Silber in Fig. 3 der erwähnten Abhandlung zur Darstellung gebracht erscheinen, gewisse Unregelmäßigkeiten zeigen.

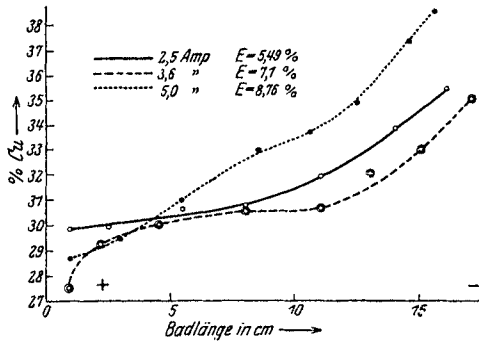


Fig. 3.

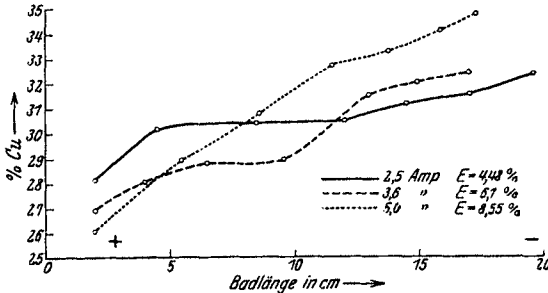


Fig. 4.

Tabelle 4.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gewichts-% 28.1 Cu, 70.6 Sn, 1.3 Ag.
 Volt: 0.6, Amp.: 50, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 2.5

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8
Länge in cm . . .	1.0	2.0	3.0	4.0	3.0	2.0	1.0	1.0
Gew.-% Cu . . .	26.73	27.41	27.95	28.18	27.96	28.71	29.93	31.1
Gew.-% Ag . . .	1.08	1.18	1.268	1.32	1.36	—	1.454	1.364
Gew.-% Sn . . .	72.19	71.41	70.78	70.50	70.68	—	68.62	67.536

Rel. Effekt = 5.37 % Cu Abs. Effekt = 19.11 % Cu
 „ „ = 0.374 % Ag „ „ = 28.77 % Ag
 „ „ = 4.65 % Sn „ „ = 6.586 % Sn.

Tabelle 5.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gewichts-% 28·1 Cu, 1·3 Ag, 70·6 Sn.
 Volt: 0·8, Amp.: 100, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 3·6.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in <i>cm</i> . . .	1·0	1·5	2·0	3·0	3·0	2·5	2·0	1·5
Gew.-% Cu . . .	—	27·07	28·3	29·86	30·69	30·92	32·81	34·56
Gew.-% Ag . . .	—	1·313	1·324	1·443	1·568	1·715	2·018	1·73
Gew.-% Sn . . .	—	71·62	70·38	68·7	67·74	67·37	65·17	63·71

Rel. Effekt = 7·49% Cu Abs. Effekt = 26·65% Cu
 „ „ = 0·67% Ag „ „ = 53·46% Ag
 „ „ = 7·91% Sn „ „ = 11·21% Sn.

Tabelle 6.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gewichts-% 28·1 Cu, 1·3 Ag, 70·6 Sn.
 Volt: 1·2, Amp.: 150, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 5·0.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in <i>cm</i> . . .	1·0	1·5	2·0	3·0	4·0	3·0	2·0	1·0
Gew.-% Cu . . .	26·05	27·59	28·9	29·46	30·45	32·73	33·5	34·29
Gew.-% Ag . . .	0·8618	1·259	1·3434	1·475	1·392	1·536	1·7555	1·617
Gew.-% Sn . . .	73·1	71·15	69·76	69·07	68·16	65·73	64·74	64·09

Rel. Effekt = 8·3 % Cu Abs. Effekt = 29·54% Cu
 „ „ = 0·8937% Ag „ „ = 68·75% Ag
 „ „ = 9·01 % Sn „ „ = 12·76% Sn.

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gewichts-% 30·5 Cu, 5·32 Ag, 64·18 Sn.
 Volt: 1·0, Amp.: 55, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 2·5.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in <i>cm</i> . . .	1·0	2·0	2·5	3·0	3·5	3·0	2·0	2·0
Gew.-% Cu . . .	—	29·81	29·87	30·61	30·64	31·93	33·85	35·401
Gew.-% Ag . . .	—	4·69	4·938	5·662	5·982	6·31	6·41	5·992
Gew.-% Sn . . .	—	65·5	65·19	63·73	63·38	61·76	59·54	58·61

Rel. Effekt = 5·49% Cu Abs. Effekt = 18·00% Cu
 „ „ = 1·72% Ag „ „ = 32·33% Ag
 „ „ = 6·99% Sn „ „ = 10·89% Sn.

Tabelle 8.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gew.-% 30·5 Cu, 5·32 Ag, 64·18 Sn.
 Volt: 0·9, Amp.: 110, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 3·6.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in <i>cm</i> . . .	1·5	1·5	2·0	3·0	4·0	3·0	2·5	2·0
Gew.-% Cu . . .	27·881	29·18	29·99	30·56	30·65	31·92	32·981	34·987
Gew.-% Ag . . .	5·987	6·248	6·392	7·438	7·579	7·63	8·137	7·732
Gew.-% Sn . . .	66·132	64·57	63·62	62·0	61·77	60·45	58·88	57·28

Rel. Effekt = 7·10% Cu Abs. Effekt = 23·28% Cu
 „ „ = 2·18% Ag „ „ = 40·98% Ag
 „ „ = 8·85% Sn „ „ = 13·79% Sn.

Tabelle 9.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gewichts-% 30·5 Cu, 5·32 Ag, 64·18 Sn.
 Volt: 1·6, Amp.: 150, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 5·0.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in <i>cm</i> . . .	1·0	2·5	3·0	3·0	3·0	2·0	2·0	1·5
Gew.-% Cu . . .	28·69	29·42	30·98	32·9	33·6	34·8	37·32	37·45
Gew.-% Ag . . .	5·481	6·192	6·991	7·106	7·17	7·61	8·224	7·694
Gew.-% Sn . . .	65·83	64·39	62·03	60·0	59·23	57·59	54·46	54·86

Rel. Effekt = 8·76 % Cu Abs. Effekt = 28·72% Cu
 „ „ = 2·743% Ag „ „ = 51·56% Ag
 „ „ = 11·37 % Sn „ „ = 17·67% Sn.

Tafel 10.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gewichts-% 31·715 Cu, 10·84 Ag, 57·44 Sn.
 Volt: 0·6, Amp.: 55, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 2·5.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in <i>cm</i> . . .	—	2·0	2·5	3·0	3·0	2·7	2·5	2·0
Gew.-% Cu . . .	—	28·15	30·2	30·44	30·51	31·13	31·52	32·43
Gew.-% Ag . . .	—	7·966	10·961	11·316	11·088	11·735	11·82	12·1
Gew.-% Sn . . .	—	64·88	58·84	58·24	58·40	57·14	56·66	55·47

Rel. Effekt = 4·48 % Cu Abs. Effekt = 15·3 % Cu
 „ „ = 4·00% Ag „ „ = 36·9 % Ag
 „ „ = 9·41% Sn „ „ = 16·38% Sn.

Tabelle 11.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gewichts-% 31·715 Cu, 10·84 Ag, 57·44 Sn.
 Volt: 1·0, Amp.: 110, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 3·6.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8 —
Länge in cm . . .	1·0	2·0	3·0	4·0	4·0	3·0	2·0	1·0
Gew.-% Cu . . .	—	26·9	28·1	28·77	28·70	31·53	32·05	32·37
Gew.-% Ag . . .	—	6·75	10·5	11·84	11·99	11·23	12·17	11·94
Gew.-% Sn . . .	—	66·35	61·4	59·39	59·31	57·24	55·78	55·69

Rel. Effekt = 6·1 % Cu Abs. Effekt = 19·24% Cu
 „ „ = 5·42% Ag „ „ = 10·66% Ag
 „ „ = 48·34% Sn „ „ = 18·56% Sn.

Tabelle 12.

Zusammensetzung der Legierung gef.: Gewichts-% 31·715 Cu, 10·84 Ag, 57·44 Sn.
 Volt: 1·6, Amp.: 150, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 5·0.

	+ 1	2	3	4	5	6	7	8	9 —
Länge in cm . . .	1·0	2·0	3·0	4·0	3·5	3·0	2·5	2·0	1·0
Gew.-% Cu . . .	26·05	—	28·86	30·66	32·73	33·27	34·06	34·61	34·05
Gew.-% Ag . . .	6·813	9·346	10·12	11·89	11·17	12·3	11·35	12·3	11·9
Gew.-% Sn . . .	67·14	—	61·02	57·45	56·1	54·43	54·59	53·09	54·05

Rel. Effekt = 8·55% Cu Abs. Effekt = 26·96% Cu
 „ „ = 5·5 % Ag „ „ = 50·74% Ag
 „ „ = 13·09% Sn „ „ = 22·79% Sn.

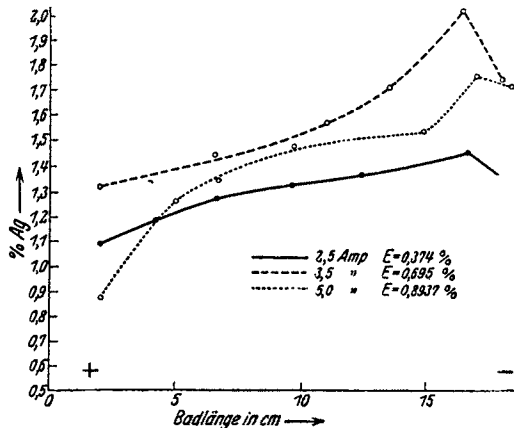


Fig. 5.



Fig. 1. Cu-Sn unelektrolysiert mit ca. 29% Cu reliefpoliert.



Fig. 2. Cu-Sn mit 28% Cu und 1.3% Ag unelektrolysiert, reliefpoliert.



Fig. 3. Cu-Sn mit 30.5% Cu und 5.3% Ag unelektrolysiert, reliefpoliert.

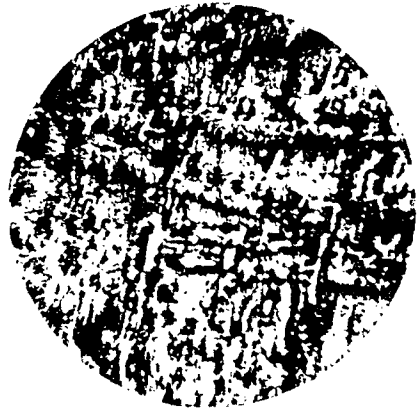


Fig. 4. Cu-Sn mit 30.5% Cu und 5.3% Ag nach der Elektrolyse: Anodenteil.



Fig. 5. Cu-Sn mit 30.5% Cu und 5.3% Ag: Mittelteil.



Fig. 6. Cu-Sn mit 30.5% Cu und 5.3% Ag: Kathodenteil.

Sämtliche Abbildungen 108fach vergrößert.

In Fig. 3 oben zitierter Abhandlung ist die Abhängigkeit der sogenannten „absoluten Effekte“, die man aus den relativen Effekten erhält, indem man sie auf gleiche Mengen Silber, z. B. 100 Teile in den Grundlegierungen mit verschiedenem Silbergehalte, bezieht, von den Stromdichten als gestrichelte Kurve

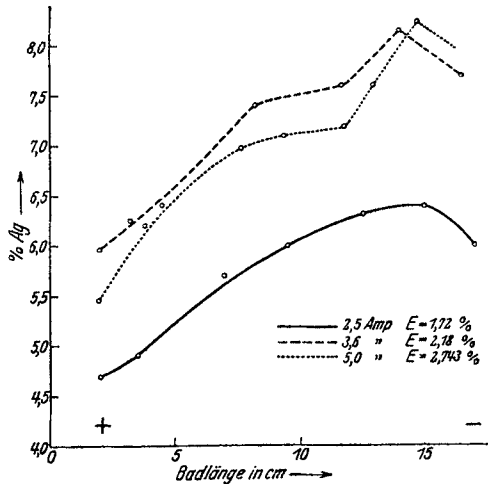


Fig. 6.

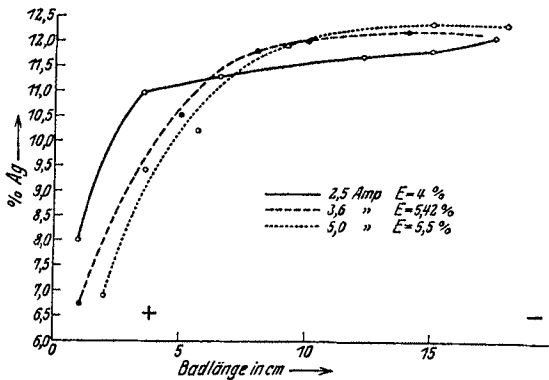


Fig. 7.

eingetragen. Für die höchsten Stromdichten nehmen diese absoluten Effekte mit steigendem Silbergehalt in ähnlicher Weise ab, wie das für die Elektrolyse einer Reihe von Metallen, die in einer größeren Menge einer binären Grundlegierung in kleiner Menge gelöst sind, beobachtet wurde³. Die aus unseren Ver-

³ Siehe Fig. 7 der erwähnten Abhandlung und die demnächst zu veröffentlichen Versuche von R. Kremann und H. Scheibel über die Elektrolyse ternärer Cu-Sn-Bi- und Na-Hg-Sn-Legierungen.

suchen hervorgehende Anreicherung von Kupfer bzw. Silber an der Kathode haben wir auch metallographisch zu verfolgen versucht. In der vorstehenden Tafel, in der reliefpolierte Schlitze einzelner untersuchter Legierungen bei einer 108fachen Vergrößerung wiedergegeben sind, zeigt Fig. 1 eine erschmolzene und rasch erstarrte binäre Kupfer-Zinnlegierung mit etwa 29% Kupfer.

Von einem Tempern wurde hier, wie bei den Legierungen, denen die beiden nächstfolgenden Figuren entsprechen, Abstand genommen, weil sie zum Zwecke des Vergleiches mit elektrolysierten Legierungen untersucht wurden, die aus bekannten Gründen unter Stromdurchgang ebenfalls rasch gegült werden mußten.

Demgemäß bestehen diese Legierungen, wenn nicht die beiden instabilen Kristallarten VIII und IX stabilisiert wurden, aus einem Gemenge der Kristallarten IX und II oder X und III, die unter 228° bzw. 161° stabil sind⁴. Steigender Silbergehalt bewirkt in steigendem Maße das Auftreten von breiten Bändern der härteren, beim Reliefpolieren resistenteren Kristallart, wie die Figur 2 und 3 der Tafel zeigen.

Die Figuren 4, 5 und 6 der Tafel zeigen die reliefpolierten Schlitze eines Anoden-, Mittel- und Kathodenstückes von dem in Tabelle 6 mitgeteilten Versuche mit einer Legierung mit 1·3% Ag und einer Stromdichte von 5 Amp./mm², die die größten Effekte veranlaßte. Man darf nicht vergessen, daß die Schlitze solcher, besonders mit hoher Stromdichte elektrolysierten Legierungen durch die turbulenten Bedingungen gegenüber den Schliffen einfach erschmolzener Legierungen unter Umständen durch Auftreten von Lunkern, Oxydeinschlüssen usw. Veränderungen aufweisen werden.

Sieht man aber von diesen ab, kann man klar erkennen, wie vom Anoden- (Fig. 4 der Tafel) zum Kathodenteil (Fig. 6 der Tafel), also in der Richtung der Silberanreicherung die härteren Metallaggregate sich zu größeren Teilen zusammenschlossen haben, ganz ähnlich, wie man es sieht bei der Anreicherung des Silbergehaltes in ungefähr gleicher Größenordnung bei den erschmolzenen unelektrolysierten Legierungen (Fig. 1—3 der Tafel).

⁴ Gürtler, Handbuch der Metallographie 1, 1912, S. 663.