

Versuche über die Elektrolyse von Bronzen mit Bleizusätzen

Von

Robert Kremann

korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

Walter Piwetz

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 6 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu untersuchen, welchen Einfluß ein Bleigehalt auf die Konzentrationsverschiebungen bei der Elektrolyse von Bronzen, bei der sich das Kupfer an der Kathode, das Zinn an der Anode anreichert, ausübt, in welchem Sinne und Grade sich das Blei in den ternären Legierungen verschiebt, festzustellen, ob die auf 100 Teile bezogenen Effekte mit steigendem Bleigehalt in den ternären Legierungen abnehmen, wie das in anderen Fällen festgestellt worden war, sowie die bei der Elektrolyse auftretenden Konzentrationsverschiebungen auch metallographisch zu verfolgen.

Zum Teil ist über das Endergebnis dieser Untersuchungen im besonderen die Abnahme der absoluten Effekte mit steigendem Bleigehalt der ternären Cu-Sn-Pb-Legierungen in anderem Zusammenhange bereits früher berichtet worden¹.

Es wurden drei verschiedene Bronzen mit steigendem Bleigehalt, u. zw. so, daß das Zinn durch Blei ersetzt war, hergestellt, die laut Analyse die folgende Zusammensetzung:

| % Cu | % Sn | % Pb |
|------|------|------|
| 28·0 | 69·2 | 2·9 |
| 28·2 | 59·5 | 12·3 |
| 28·8 | 49·2 | 21·6 |

hatten.

Zur Analyse wurden sowohl diese Grundlegierungen, als später die einzelnen Teilchen der elektrolysierten Legierungen in heißer Salpetersäure gelöst, die Metazinnsäure sowie kleine Reste ungelöster Legierung abfiltriert und im Filtrat schnell-elektroanalytisch das Blei anodisch als Superoxyd, das Kupfer kathodisch abgeschieden. Nach Abscheidung des Bleis bzw. Kupfers wurden der Lösung die von Metazinnsäure umhüllten Reste der Legierung, die durch Auskochen der Metazinnsäure mit H_2SO_4 gelöst wurden, zugesetzt und elektroanalytisch mit-

¹ R. Kremann, Monatsh. Chem. 53/54, Wegscheider-Festschrift, 1929, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Supplement 1929, S. 203.

bestimmt. Die Vorversuche mit Standardlösungen ergaben für Blei um 0.8 mg zu hohe und für Kupfer um 0.3—0.4 mg zu niedere Werte.

Naturgemäß erleiden auch die mittleren Zusammensetzungen der oberwähnten Grundlegierungen bei der Elektrolyse Veränderungen durch Abbrand bzw. Verdampfen einzelner Legierungsteilnehmer, die besonders beim Arbeiten mit hoher Stromdichte in Erscheinung treten. Man kann sie aus den in folgenden Tabellen 1—9 niedergelegten Versuchen, sowie der graphischen Darstellung in den Fig. 1—6 neben der Konzentrationsverschiebung durch Elektrolyse sofort erkennen. Die mittlere Zusammensetzung nach der Elektrolyse weicht von der Zusammensetzung der eingezogenen Legierung vor der Elektrolyse in einigen Fällen nur unwesentlich, in anderen etwas stärker ab.

Es wurden also Legierungen der ursprünglichen Zusammensetzung obiger Grundlegierungen mit Stromstärken von 50, 100 und 150 Amp. elektrolysiert.

Diese entsprachen je nach den verschiedenen Querschnitten der elektrolysierten Legierungen folgenden Stromdichten: für die Bronze mit einem ursprünglichen Gehalt von 2.9% Blei solchen von 3.75, 4.79 und 5.93 (siehe Tabelle 1, 2, 3), für die Bronze mit ursprünglich 12.3% Pb solchen von 3.0, 3.5 und 6.5 (Tabelle 4, 5, 6) und endlich für die Bronze mit 21.6% Blei solchen von 2.2, 4.5 und 6.0 Amp./mm² (Tabelle 7, 8 und 9).

In den Fig. 1—6 sind die aus obigen Tabellen sich ergebenden schrittweisen Änderungen der Kupfergehalte vom Anoden- gegen das Kathodenende bzw. der Bleigehalte vom Kathodenende gegen das Anodenende aufgetragen, u. zw. für die obgenannten drei Legierungsarten je für die drei der oben angegebenen Stromdichten. Man ersieht daraus deutlich die schrittweise Änderung, d. h. die Anreicherung des Bleies und Zinns an der Anode, bzw. des Kupfers an der Kathode, ganz im Sinne der von R. Kremann aufgestellten Spannungsreihe der Metalle bei der Metallelektrolyse².

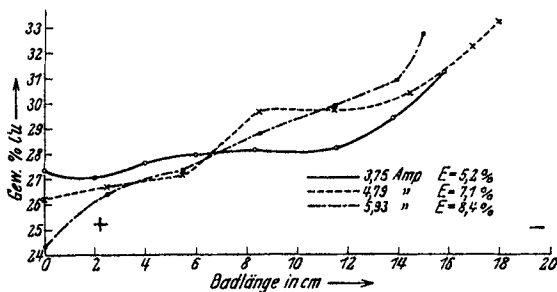


Fig. 1.

² R. Kremann, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 295, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 269.

Die Abhängigkeit der aus den obigen Tabellen bzw. Figuren ableitbaren Elektrolyseeffekte für Kupfer bzw. Blei von

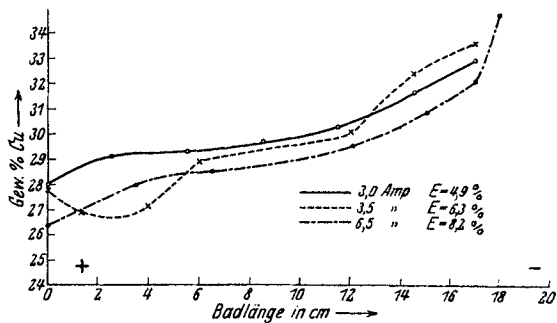


Fig. 2.

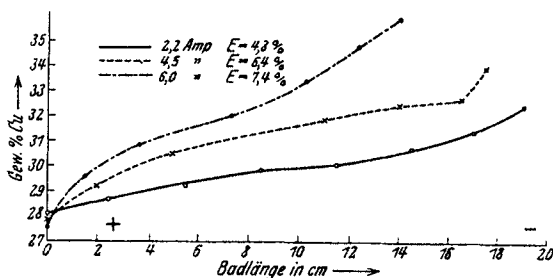


Fig. 3.

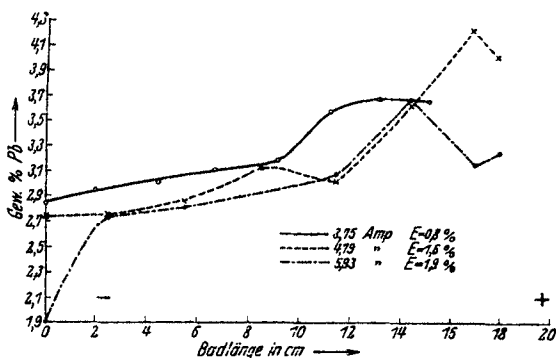


Fig. 4.

der Stromdichte sind für die drei genannten Grundtypen der ternären Legierungen in den Figuren 5 bzw. 6 der erwähnten

Abhandlung von R. Kremann zur graphischen Darstellung gebracht, in der in Tabelle 3 auch die auf 100 Teile Blei bezogenen als „absolute“ bezeichnete Effekte mitgeteilt sind. Für genügend hohe Stromdichten nehmen, wie aus der dortigen Fig. 7 zu sehen ist, die absoluten Effekte mit steigendem Bleigehalt ab, in Analogie mit anderen Fällen.

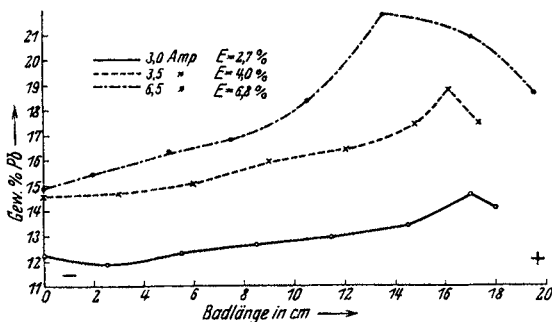


Fig. 5.

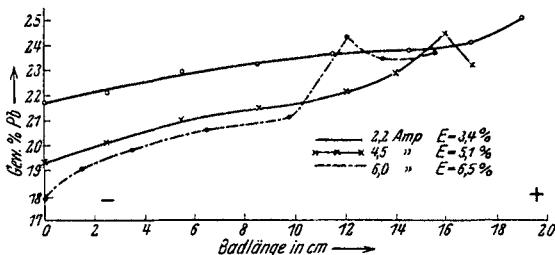


Fig. 6.

Tabelle 1.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 27·98 Cu, 69·15 Sn, 2·87 Pb.
Volt: 0·5, Amp.: 60, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 3·75.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 - |
|-------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Länge in cm . . . | 2·3 | 2·0 | 2·3 | 2·2 | 2·3 | 2·0 | 2·0 | 2·0 |
| Gew.-% Pb . . . | 3·64 | 3·69 | 3·59 | 3·176 | 3·124 | 3·04 | 2·99 | 2·86 |
| Gew.-% Cu . . . | 27·00 | 27·32 | 27·06 | 27·97 | 28·06 | 28·15 | 29·4 | 32·24 |
| Gew.-% Sn . . . | 69·36 | 68·99 | 69·35 | 68·854 | 68·16 | 68·01 | 67·61 | 64·9 |

Rel. Effekt = 0·83% Pb

Abs. Effekt = 28·92% Pb

" " = 5·24% Cu

" " = 18·73% Cu

" " = 4·46% Sn

" " = 6·54% Sn

Tabelle 2.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 27·98 Cu, 69·15 Sn, 2·87 Pb.
 Volt: 0·8, Amp.: 115, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 4·79.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 — |
|--------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Länge in <i>cm</i> . . . | 1·0 | 2·5 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 2·5 | 1·0 |
| Gew.-% Pb . . . | 4·118 | 4·316 | 3·743 | 3·12 | 3·21 | 2·82 | 2·731 | 2·75 |
| Gew.-% Cu . . . | 26·17 | 26·73 | 27·08 | 29·76 | 29·9 | 30·36 | 32·24 | 33·25 |
| Gew.-% Sn . . . | 67·712 | 68·954 | 69·77 | 67·12 | 66·89 | 66·82 | 65·029 | 65·00 |

Rel. Effekt = 1·568 % Pb Abs. Effekt = 54·67 % Pb
 " " = 7·08 % Cu " " = 25·31 % Cu
 " " = 4·712 % Sn " " = 6·66 % Sn

Tabelle 3.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 27·98 Cu, 69·15 Sn, 2·87 Pb.
 Volt: 1·1, Amp.: 150, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 5·93.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 — |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Länge in <i>cm</i> . . . | 1·0 | 2·5 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 2·5 | 1·0 |
| Gew.-% Pb . . . | 3·198 | 3·76 | 3·12 | 2·98 | 2·85 | 2·74 | 1·91 | — |
| Gew.-% Cu . . . | 24·31 | 26·44 | 27·32 | 28·71 | 29·94 | 31·9 | 32·687 | 35·48 |
| Gew.-% Sn . . . | 72·492 | 69·8 | 69·56 | 68·31 | 67·21 | 65·36 | 65·403 | — |

Rel. Effekt = 1·85 % Pb Abs. Effekt = 64·46 % Pb
 " " = 8·377 % Cu " " = 29·94 % Cu
 " " = 7·132 % Sn " " = 10·31 % Sn

Tabelle 4.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 28·21 Cu, 59·51 Sn, 12·28 Pb.
 Volt: 0·7, Amp.: 60, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 3·0.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 — |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Länge in <i>cm</i> . . . | 1·0 | 2·5 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 2·5 | 1·0 |
| Gew.-% Pb . . . | 14·05 | 14·59 | 13·8 | 13·37 | 13·01 | 12·08 | 11·9 | 12·3 |
| Gew.-% Cu . . . | 28·02 | 29·19 | 29·25 | 29·53 | 30·62 | 31·61 | 32·903 | 30·97 |
| Gew.-% Sn . . . | 57·93 | 56·22 | 56·95 | 56·10 | 56·37 | 56·31 | 55·197 | 56·73 |

Rel. Effekt = 2·69 % Pb Abs. Effekt = 21·91 % Pb
 " " = 4·903 % Cu " " = 17·88 % Cu
 " " = 1·96 % Sn " " = 3·294 % Sn

Tabelle 5.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 28·21 Cu, 59·51 Sn, 12·28 Pb.
 Volt: 1·2, Amp.: 105, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 3·95.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 — |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Länge in <i>cm</i> . . . | 2·5 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 2·0 | 2·8 | 1·4 | 1 0 |
| Gew.-% Pb . . . | 17·99 | 18·78 | 17·49 | 16·45 | 15·89 | 15·01 | 14·62 | 14·51 |
| Gew.-% Cu . . . | 27·807 | 26·9 | 27·09 | 28·94 | 29·51 | 30·17 | 32·42 | 33·597 |
| Gew.-% Sn . . . | 54·82 | 54·6 | 54·42 | 54·32 | 54·203 | 52·96 | 52·06 | 51·893 |

Rel. Effekt = 3·98 % Pb Abs. Effekt = 32·45 % Pb
 " " = 6·99 % Cu " " = 20·53 % Cu
 " " = 3·027 % Sn " " = 5·427 % Sn

Tabelle 6.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 28·21 Cu, 59·51 Sn, 12·28 Pb.
 Volt: 1·5, Amp.: 150, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 6·5.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 — |
|--------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Länge in <i>cm</i> . . . | 1·0 | 2·0 | 3·0 | 2·5 | 3·0 | 3·0 | 3·5 | 3·0 |
| Gew.-% Pb . . . | 18·705 | 20·69 | 21·705 | 18·34 | 16·89 | 16·34 | 15·517 | 14·87 |
| Gew.-% Cu . . . | 26·531 | 28·009 | 28·53 | 30·34 | 29·57 | 30·9 | 32·27 | 34·731 |
| Gew.-% Sn . . . | 55·264 | 54·301 | 52·213 | 51·32 | 49·69 | 49·76 | 49·213 | 50·399 |

Rel. Effekt = 6·035 % Pb Abs. Effekt = 41·56 % Pb
 " " = 8·20 % Cu " " = 30·84 % Cu
 " " = 6·361 % Sn " " = 10·69 % Sn

Tabelle 7.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 28·79 Cu, 49·65 Sn, 21·56 Pb.
 Volt: 0·4, Amp.: 55, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 2·2.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 — |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
| Länge in <i>cm</i> . . . | 2·0 | 2·5 | 3 0 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 2·5 | 2·0 |
| Gew.-% Pb . . . | 25·14 | 24·17 | 23·861 | 23·6 | 23·263 | 22 89 | 22·105 | 21·73 |
| Gew.-% Cu . . . | 28·033 | 28·643 | 29·2 | 29·807 | 30·01 | 30·67 | 31 33 | 32·36 |
| Gew.-% Sn . . . | 46·827 | 47·187 | 46·939 | 46·593 | 46·727 | 46·44 | 46·165 | 45·91 |

Rel. Effekt = 3·41 % Pb Abs. Effekt = 15·82 % Pb
 " " = 4·327 % Cu " " = 15·03 % Cu
 " " = 1·029 % Sn " " = 2·073 % Sn



Fig. 1. Bronze mit 2.9% Pb unelektrolysiert.



Fig. 2. Bronze mit 21.6% Blei unelektrol.

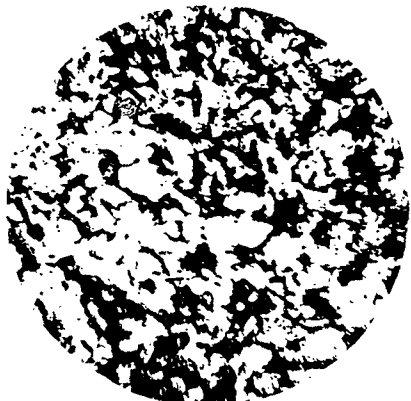


Fig. 3. Kathodenteil einer mit 2.2 Amp./cm² elektrolysierten Bronze mit ursprünglich 21.6% Pb.



Fig. 4. Anodenteil einer mit 2.2 Amp./cm² elektrolysierten Bronze mit ursprünglich 21.6% Pb.



Fig. 5. Kathodenteil einer mit 6 Amp./cm² elektrolysierten Bronze mit ursprünglich 21.6% Pb.



Fig. 6. Anodenteil einer mit 6 Amp./cm² elektrolysierten Bronze mit ursprünglich 21.6% Pb.

Sämtliche Abbildungen 108fach vergrößert.

Tabelle 8.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 28·79 Cu, 49·65 Sn, 21·56 Pb.
 Volt: 1·5, Amp.: 100, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 4·5.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 — |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| Länge in <i>cm</i> . . . | 1·0 | 2·5 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 3·0 | 2·0 | 1·0 |
| Gew.-% Pb . . . | 23·599 | 24·509 | 22·981 | 22·22 | 21·45 | 21·07 | 20·13 | 19·386 |
| Gew.-% Cu . . . | 27·856 | 29·109 | 30·497 | 32·503 | 31·94 | 32·47 | 32·674 | 33·897 |
| Gew.-% Sn . . . | 48·545 | 47·301 | 46·522 | 46·277 | 45·61 | 45·46 | 45·196 | 45·017 |

Rel. Effekt = 5·123% Pb Abs. Effekt = 23·76% Pb
 " " = 6·046% Cu " " = 21·00% Cu
 " " = 3·085% Sn " " = 4·2% Sn

Tabelle 9.

Zus. der ursprüngl. Legierung gef.: Gewicht-% 28·79 Cu, 49·65 Sn, 21·56 Pb.
 Volt: 1·5, Amp.: 150, Zeit: 4 Stunden, Temp.: 1000° C, Stromdichte: 6·0.

| | + 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 — |
|--------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Länge in <i>cm</i> . . . | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 3·0 | 3·0 | 2·2 | 1·5 | 2·0 |
| Gew.-% Pb . . . | 23·662 | 23·48 | 24·462 | 21·25 | 20·672 | 19·881 | 19·18 | 17·968 |
| Gew.-% Cu . . . | 23·606 | 29·56 | 30·8 | 30·348 | 30·348 | 34·807 | 35·958 | 35·589 |
| Gew.-% Sn . . . | 48·732 | 48·69 | 46·738 | 46·576 | 46·98 | 45·312 | 44·862 | 45·443 |

Rel. Effekt = 6·494% Pb Abs. Effekt = 30·12% Pb
 " " = 7·352% Cu " " = 29·01% Cu
 " " = 3·87% Sn " " = 7·794% Sn

Bei kleinen Stromdichten trifft dies allerdings nicht zu, indem hier wie in stärkerem Maße bei den relativen Effekten noch immer eine Effektabnahme mit sinkendem Bleigehalt eintritt. Erst von höheren Stromdichten an, wo eben die absoluten Effektwerte größer sind, tritt das oben erwähnte Bild ein.

Die Bleianreicherung an der Anode läßt sich auch metallographisch verfolgen.

Wir sehen, daß im Gefügebild der Bronzen mit einem Kupfergehalt von etwa 30% (siehe Tafel 1, Fig. 1 der voranstehenden Arbeit von R. K r e m a n n und E. I. S c h w a r z) ein kleiner Bleigehalt eine Agglomeration der härteren Gefügebestandteile, ein größerer Bleigehalt dagegen wieder eine Disglomeration derselben bewirkt, wie die Fig. 1 und 2 der Tafel reliefpolierter Schiffe es veranschaulichen.

Im gleichen Sinne macht sich z. B. bei der Elektrolyse einer ursprünglich 21·6% Pb enthaltenden Bronze mit einer Stromdichte von 2·2 Amp./*cm*² (Fig. 3 und 4) bzw. einer Strom-

dichte von 6.0 Amp./cm^2 (Fig. 5 und 6) die Bleianreicherung an der Anode, die Verarmung an Blei an der Kathode bemerkbar. Bei den Versuchen mit niedrigen Stromdichten sieht man im reliefpolierten Stück des Anodenteiles (Fig. 4) die ungefähr gleichartige Gefügeverteilung wie im unelektrolysierten Stück etwa gleicher Zusammensetzung in Fig. 2, nur sieht man eine „Richtung“ der stabförmigen hellen Aggregate des harten Gefügebestandteiles. Im Stück des Kathodenteiles bemerkt man deutlich die Agglomeration der stäbchenförmigen Aggregate.

Abgesehen von der Agglomeration bei sinkendem Bleigehalt, macht sich hier deutlich eine gleichsinnige Agglomeration durch die Stromwirkung bemerkbar. Es deutet dies schon Fig. 3 an, in der trotz nicht allzu hoher Bleigehaltsabnahme die Agglomeration schon sehr deutlich ist.

Diese agglomerierende Stromwirkung geht aber deutlich aus den Fig. 5 und 6 hervor, die sich auf reliefpolierte Schiffe eines Kathoden- und Anodenstückes bei Elektrolyse einer ursprünglich gleichfalls 21.6% Blei enthaltenden Bronze mit einer Stromdichte von 6 Amp./cm^2 beziehen.

Obschon die Bleigehalte von der Grundlegierung an beiden Elektrodenenden nicht um gar so viel mehr abweichen, ist bei diesem Versuch mit der höheren Stromdichte an beiden Elektrodenenden die Agglomeration eine größere, als beim Versuch mit der kleineren Stromdichte. Immerhin macht sich die Bleianreicherung am Anodenende im Sinne einer geringeren Agglomeration als am Kathodenende bemerkbar.

Wir können aus diesen Versuchen also deutlich die beiden agglomerierenden Einflüsse erkennen, den der Stromwirkung als solchen und danach den der Verminderung des Bleigehaltes an der Kathode.
