

Über die Stellung des Goldes in der Spannungsreihe der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen

Von

LUDWIG LÄMMERMAYR JUN.

und

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, durch Elektrolyse von Legierungen des Goldes dessen Stellung in der von dem einen von uns aufgestellten Spannungsreihe¹ festzulegen. Die Auswahl geeigneter Legierungen war deshalb schwierig, da die meisten der in Betracht kommenden Gold-Legierungen wegen ihres hohen Schmelzpunktes, vor allem wegen des Abbrandes der Fe-Elektroden, einer Elektrolyse nicht unterworfen werden konnten.

Aber auch die wenigen tiefer schmelzenden Legierungspaare konnten wegen der auftretenden Eingußschwierigkeiten, Abbrand usw. oft erst nach vielmaligen vergeblichen Versuchen erfolgreich elektrolysiert werden. Es kamen so schließlich Legierungen von Wismut, Antimon, Blei und Aluminium zur Elektrolyse, u. zw. solcher Zusammensetzung, wie sie den möglichst tiefsten Schmelzpunkten entsprachen.

Die verwendete Apparatur, bzw. die Kapillaren und die Durchführung der Versuche war die gleiche, wie sie in den früheren Mitteilungen oft beschrieben wurde.

Die Elektrolysengefäße waren Chamottekapillaren von 20 cm Länge und zirka 1 mm Querschnitt, in deren erweiterte Endköpfe schmiedeeiserne Elektroden eingeführt waren. Die mit der zu elektrolysierenden Legierung gefüllten Kapillaren wurden in einem Widerstandsofen auf eine Temperatur gebracht, die genügend über der Schmelztemperatur der verwendeten Legierungen

¹ R. KREMANN, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 295, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 295.

lag, so daß sie während der Elektrolyse auch bei Eintritt der voraussichtlichen Konzentrationsänderungen noch flüssig blieb.

Nach der Elektrolyse mit Stromdichte von 8, bzw. 6 Amp./mm² wurden zur Feststellung der eingetretenen Konzentrationsänderungen die Teilstückchen des unter Stromdurchgang erkalten elektrolysierten Legierungsfadens analysiert.

In den Blei-Gold-Legierungen wurde der Goldgehalt durch Kupellation auf einer Knochenasche-Kupelle durch Zusammenschmelzen mit der nötigen Menge silberfreien Bleies², Erhitzen im elektrischen Ofen auf 1080° und Wägung des rückbleibenden Goldkornes bestimmt.

Die Gold-Wismut-Legierungen wurden in heißem Königswasser gelöst, aus der Lösung nach L. VANINO und L. SEEMANN³ durch Versetzen mit starker Kalilauge im Überschuß alles Wismut als Metahydrat abgeschieden, von diesem abfiltriert und das als K-Aurat in Lösung gebliebene Gold mit Wasserstoffsperoxyd gefällt. Das durch Kochen bis zur völligen Zerstörung des H₂O₂ zusammengeballte Gold wurde filtriert, mit heißer Salzsäure und heißem Wasser wiederholt gewaschen, verascht, geglüht und gewogen.

In ähnlicher Weise wurde in den Gold-Antimon-Legierungen nach Auflösung in heißem Königswasser und wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure bis zur Nitratfreiheit das Antimon durch Behandeln mit Wasser fast quantitativ als Oxychlorür in weißer, pulveriger Form abgeschieden und in der abfiltrierten klaren goldgelben Lösung das Goldsalz durch Reduktion mit Na₂SO₃ reduziert, das abgeschiedene Gold abfiltriert, geglüht und gewogen.

Die Analyse der Gold-Aluminium-Legierungen ließ sich in relativ einfacher Weise folgendermaßen durchführen:

Die eingewogenen Legierungsstücke wurden mit konzentrierter Salzsäure versetzt (zirka 15 cm³ für 0.5 g), auf dem Sandbade auf 90° erhitzt und nun vorsichtig in Abständen von 10 Minuten so lange tropfenweise konzentrierte Salpetersäure zugegeben, bis sich die Legierung gelöst hatte, was in ungefähr 1½ Stunden der Fall war. Aus dieser abgekühlten Lösung, welche nur Spuren von freier HNO₃ enthalten konnte, ließ sich das Gold durch Zugabe von Na₂SO₃ ungemein schnell und in dichter, leicht filtrierbarer Form abscheiden.

² TREADWELL, Lb. d. analyt. Chem., Bd. II, S. 216.

³ TREADWELL, Lb. d. analyt. Chem., Bd. II, S. 213.

Das abfiltrierte Gold wurde zweimal mit heißer verdünnter Salzsäure, dann noch fünfmal mit heißem Wasser gewaschen, verascht, geglüht und gewogen. Im Filtrat konnten mit der CARNOT-SCHEN Goldprobe⁴ auch nicht die geringsten Spuren Gold mehr nachgewiesen werden. Aus der Testanalyse, welche bei einer Einwaage von 0.5240 g Au eine Auswaage von 0.5240 g Au ergab, geht die Brauchbarkeit dieser Methode hervor.

Die Versuchsergebnisse der Elektrolyse mit den Legierungen des Goldes mit Wismut, Antimon, Blei und Aluminium sind in der zusammenfassenden Tabelle 1 wiedergegeben. In der ersten Spalte ist die Charakteristik des betreffenden Systems, die angewandte Stromdichte, Versuchsdauer und Temperatur verzeichnet. In der zweiten Spalte sind die Versuchsnummern, in der dritten die Längen der Teilstücke des elektrolysierten, erkalteten Legierungsfadens, der Reihe nach vom Anoden- gegen das Kathodenende, in der vierten Spalte die Gewichtsmengen derselben, in der fünften die Mengen des in diesen enthaltenen Goldes und in der sechsten dessen Prozentgehalt eingetragen.

Die schrittweise Änderung der Zusammensetzung der Legierungen vom Anoden- gegen das Kathodenende in Prozenten Au unter dem Einfluß des elektrischen Stromes ist in Fig. 1 für die oben genannten vier Versuchsreihen graphisch dargestellt. Die maximalen Konzentrationsunterschiede an den beiden Elektrodenenden, die relativen Elektrolyseeffekte, sind in der letzten Spalte der Tabelle angegeben.

Aus diesen Versuchsergebnissen sehen wir bezüglich des Richtungssinnes der Konzentrationsverschiebungen, daß in den Legierungen des Goldes mit Bi, Sb und Pb das Gold scheinbar nach der Kathode wandert. In der von dem einen von uns aufgestellten Spannungsreihe:

Anode ← Hc, Ne, Ar, Bi, Sb, Hg, Pb, Sn, Zn, Cd, Cu, Ag, Al, Na, K → Kathode

muß also das Gold rechts vom Blei stehen. Da in den Aluminiumlegierungen unter ungefähr gleichen Versuchsbedingungen praktisch keine Wanderung des Goldes festzustellen war, vielleicht schon eine leichte in die Fehlergrenze fallende Verschiebung nach der Anodenseite, darf man annehmen, daß das Gold in der Nähe des Silbers, wahrscheinlich schon rechts von ihm stehen dürfte. Denn es ist ja im allgemeinen die Regel, daß mit steigendem Abstand der Legierungsteilnehmer in der Span-

⁴ CARNOT-Goldprobe, Compt. rend. 97, 1883, S. 105.

Tabelle 1.

Charakteristik d. Leg. u. Versuchsbeding.	Nr.	Länge	Gewicht	Goldgehalt	% Au	Rel. Effekt Au
		in mm				
Au-Bi: 54% Au, 46% Bi, Stromdichte 6 Amp./mm ² , Dauer 4 Stunden, t 680°.	1	15	0·5888	0·3106	52·84	2·06%
	2	17	—	—	—	
	3	18	0·4659	0·2472	53·06	
	4	28	0·5596	0·2996	53·54	
	5	32	0·2910	0·1584	53·43	
	6	26	0·3030	0·1658	54·72	
	7	20	0·3628	0·2020	54·86	
	8	15	0·0878	0·0482	54·90	
Au-Sb: 50:50 Atom-%, Stromdichte 8 Amp./mm ² , Dauer 4 Stunden, t 400°.	1	15	0·3294	0·1737	52·75	14·42%
	2	21	0·4405	0·2651	60·18	
	3	29	0·5661	0·3453	61·00	
	4	27	0·3190	0·1954	61·25	
	5	28	0·3800	0·2341	61·61	
	6	20	0·4870	0·3025	62·11	
	7	19	0·3812	0·2415	63·35	
	8	16	0·3064	0·2062	67·17	
Au-Pb: 50:50 Atom-%, Stromdichte 6 Amp./mm ² , Dauer 4 Stunden, t 450°.	1	20	0·4811	0·2363	50·87	2·98%
	2	25	0·7084	0·3380	52·28	
	3	29	0·8370	0·3960	52·69	
	4	28	0·5434	0·2556	52·96	
	5	32	0·6172	0·2902	52·88	
	6	26	0·5946	0·2798	53·09	
	7	20	0·4746	0·2214	53·35	
	8	19	0·5722	0·2646	53·76	
Au-Al: 91% Au, 9% Al, Stromdichte 6 Amp./mm ² , Dauer 4 Stunden, t 700°.	1	15	0·2838	0·2593	91·33	0·42%
	2	28	0·6204	0·5400	90·86	
	3	30	0·5240	0·4774	91·10	
	4	29	0·6073	0·5525	90·98	
	5	33	0·6476	0·5894	91·01	
	6	28	0·5440	0·4955	91·09	
	7	24	0·5800	0·5283	90·91	
	8	18	0·3060	0·2786	91·05	

nungsreihe die Elektrolyseneffekte zunehmen. Dies sieht man beim Vergleich der Elektrolyseneffekte in den Aluminium-, Blei- und Antimon-Legierungen. Allerdings fällt in dieser Hinsicht die Größe des Elektrolyseneffektes bei der Elektrolyse von Au-Bi-Legierungen etwas heraus, indem er kleiner wird als derjenige, der den Sb- und sogar den Pb-Legierungen entspricht, während nach

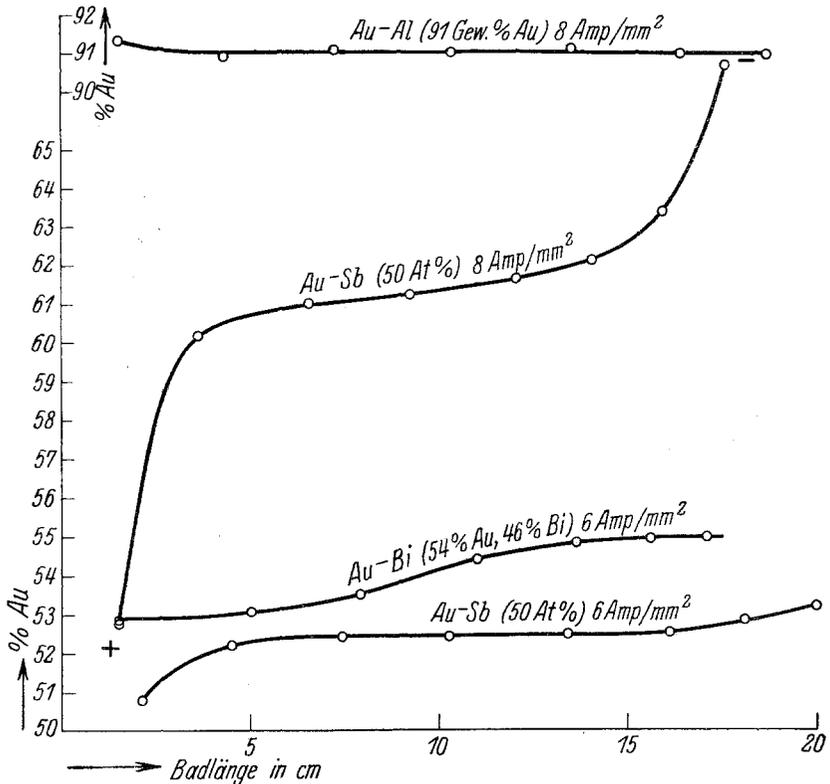


Fig. 15.

der Stellung von Bi in der Spannungsreihe ein gleicher oder größerer Effekt als bei der Elektrolyse der Antimon-Legierungen zu erwarten gewesen wäre.

Der Grund liegt hier jedenfalls darin, daß die Zusammensetzungen der verschiedenen Legierungspaare nicht streng vergleichbar sind und in der Regel die äquiatomigen Legierungen, wie solche bei den Au-Sb und Au-Pb verwendet wurden, ein Maximum der Elektrolyseneffekte aufweisen, die beim Überschuß der einen oder anderen Komponente, wie es bei der Au-Bi- und Au-Al-Legierung der Fall war, geringer werden.

⁵ In der untersten Kurve soll es statt „Au-Sb“ heißen „Au-Pb“.

Bezüglich der *qualitativen* Einreihung des Goldes in die Spannungsreihe spielen diese Umstände keine einschneidende Rolle. Die genaue Präzisierung wäre durch Untersuchung der Elektrolyse von Ag-Au bzw. Au-Cu-Legierungen durchzuführen gewesen. Doch mißlingen uns aus den oben angeführten technischen Gründen die betreffenden Versuche.

Bei den Wismut-Gold-Legierungen, von denen die unelektrolysierte Legierung, im Schliff mit verdünnter HNO_3 geätzt, die folgende Fig. 2 zeigt, läßt sich, wie Fig. 3 zeigt, einmal die Richtung der Goldteile unter dem Einfluß des Elektrolysenstromes, sowie die kathodische Goldanreicherung, wie Fig. 4 zeigt, das einen ungeätzten Schliff des Fadenstückes 8, also nahe dem Kathodenende darstellt, metallographisch nachweisen.