

Über die Schmelzflußelektrolyse einer Beryllium-Kupfer-Legierung mit 10% Beryllium

Von

LUDWIG LÄMMERMAYR D. J.

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

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Zum Zwecke der Feststellung des Wanderungssinnes des Berylliums bzw. seiner Stellung in der von R. KREMANN¹ aufgestellten Spannungsreihe der Metalle bei der Elektrolyse ihrer Legierungen habe ich eine Beryllium-Kupfer-Legierung im Schmelzfluß der Elektrolyse unterworfen, die mir in freundlicher Weise von der Firma Siemens und Halske zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich derselben an dieser Stelle bestens danken möchte.

Nach Angabe von Siemens und Halske war die Zusammensetzung der Legierung die folgende: Be 10·42%, Cu 87·64% und Fe 1·14%.

Zur Kontrolle meiner Analysenwerte in den einzelnen Teilstücken eines der Elektrolyse unterworfenen Fadens dieser Berylliumlegierung, habe ich auch die Ausgangslegierung nochmals analysiert und gute Übereinstimmung mit obigen Werten gefunden, u. zw.: Be 10·29%, Cu 87·66% und Fe 1·23%.

Der hier und im folgenden angewendete Analysengang war der folgende: Die einzelnen Stückchen der Berylliumbronzen wurden zwecks zuverlässiger vollständiger Auflösung zuerst mit konz. HCl zur Trockene verdampft und dann erst mit verd. HNO₃ aufgenommen.

Nach Oxydation mit Bromwasser wurde mit überschüssigem Ammoniak ein Gemenge von Eisen und Berylliumhydroxyd gefällt, in dem das Fe durch Titration, das Be als Oxyd bestimmt wurde. Im ammoniakalischen Filtrat wurde bei einer Temperatur von 60° das Kupfer elektrolytisch unter Rührung auf Tantal-Elektroden bei einer Spannung von 2·6 Volt und einer Stromdichte von 2 Amp/dm² innerhalb 30 Minuten bestimmt.

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

Die Elektrolyse eines Fadens der oben erwähnten eisenhaltigen Kupfer-Beryllium-Legierung im geschmolzenen Zustande wurde in der in früheren analogen Arbeiten oft beschriebenen Weise, u. zw. unter Verwendung von aus gleichen Teilen Kaolin und Schamottmehl hergestellten Kapillaren (bei 1200° gebrannt) mit einer Stromdichte von 6 Amp/mm^2 durch vier Stunden bei 1050° durchgeführt.

Aus den in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Analysen

Tabelle.				
Fadenstück:	Länge in mm	% Cu	% Fe	% Be
+1	19	92.00	1.9	6.2
2	22	88.4	1.8	9.8
3	22	88.2	1.7	10.0
4	30	87.8	2.5	9.8
5	28	87.7	2.5	9.7
6	30	87.7	2.1	10.2
7	22	83.8	5.2	11.00
8	18	61.9	25.4	12.8

der einzelnen Teilstücke vom Anoden- gegen das Kathodenende des elektrolysierten Fadens, bzw. der graphischen Darstellung in beistehender Fig. 1 ersieht man, daß das Kupfer zur Anode und das Beryllium zur Kathode wandert, das Beryllium also in

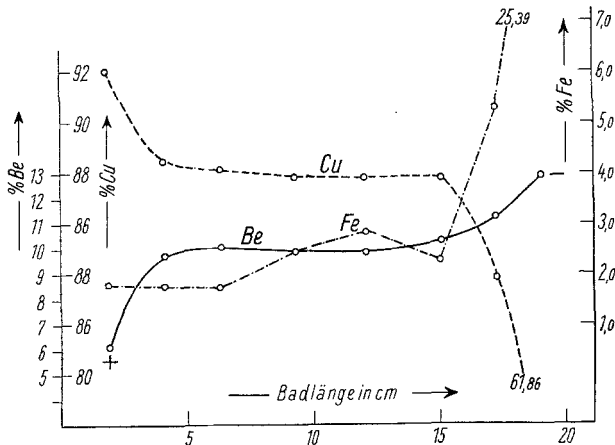


Fig. 1.

der Spannungsreihe rechts vom Kupfer in der Nähe des Aluminiums bzw. Silbers zu stehen kommt. Infolge der hohen Versuchstemperatur kommt es ähnlich wie bei der Elektrolyse von Aluminium und seinen Legierungen zur Auflösung von Eisen von den Elektroden her.

Wie bei der Elektrolyse von Aluminiumlegierungen bei höheren Temperaturen von 800° an etwa, kommt es auch hier infolge chemischer und anodischer Lösung und kathodischer Wanderung zur Ausbildung eines Maximums der Eisengehalte mehr gegen die Kathodenseite, doch überlagert sich hier noch eine besonders starke Eisenanreicherung in unmittelbarer Kathodennähe, vermutlich durch eine infolge der erheblich höheren Temperatur hier in Erscheinung tretende kathodische Zerstäubung bedingt.

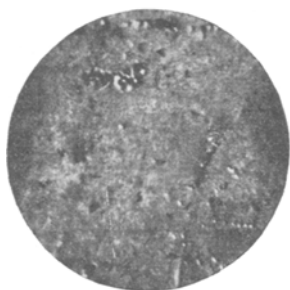


Fig. 2. Fadenstück 1 (+).



Fig. 3. Fadenstück 7, geätzt mit verdünnter HNO_3 .



Fig. 4. Fadenstück 8 (—8), geätzt mit verdünnter HNO_3 .

Diese abnorme kathodische Eisenanreicherung drückt naturgemäß den Elektrolyseeffekt an Beryllium, der bei der üblichen Berechnungsweise sich zu 6·6% ergibt, etwas herab.

Die Konzentrationsverschiebung von Beryllium vom Anoden- gegen das Kathodenende läßt sich auch metallographisch verfolgen. In dem hier in Frage kommenden Mischungsgebiet bestehen nach G. OESTERHELD² die Legierungen bis zu Gehalten von 0 bis 10·5% Be aus α -Mischkristallen. Darüber hinaus treten mit

² OESTERHELD, Z. anorg. Chem. 97, 1926, S. 14.

steigendem Berylliumgehalt neben diesen β -Mischkristalle auf, die sich beim Abschrecken stabilisieren lassen, während bei langsamer Kühlung unterhalb 575° eine Umwandlung der β -Mischkristalle in α -Mischkristalle erfolgt.

Unsere elektrolysierten Legierungen entsprechen nach den bei der Elektrolyse einzuhaltenden Versuchsbedingungen mehr den abgeschreckten Legierungen.

Aus den in den Figuren 2—4 gegebenen, mit HNO_3 geätzten Schliffen von Stücken des elektrolysierten Fadens in der Nähe des Anoden- bzw. des Kathodenendes ersieht man deutlich, daß der Schliff des Fadenstückes 1 in der Nähe der Anode mit 6·2% Be ein ungefähr homogenes Bild zeigt, während Schliffe der Fadenstücke 7 und 8 in der Nähe der Kathode mit 11·1 und 12·8% Be deutlich zwei Gefügebestandteile und gleichzeitig die Anreicherung einer dritten Phase, vermutlich einer stark eisenhaltigen Phase, aufweisen.