Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

XIII. Mitteilung

Die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen

Von

Robert Kremann und Otto Baukovac

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz)

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Gelegentlich der ersten Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Legierungen in Glaskapillaren hatte sich ergeben, daß die allermeisten Legierungen, die Cadmium oder Zink als eine

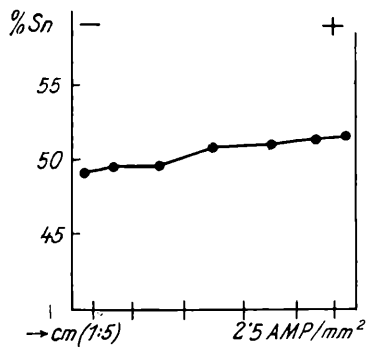

Fig. 1.

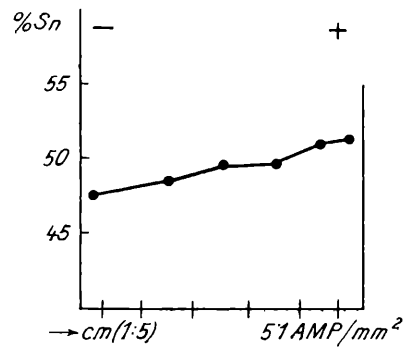

Fig. 2.

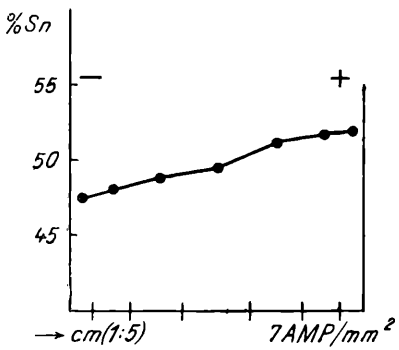

Fig. 3.

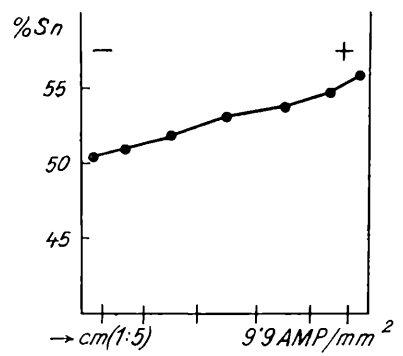

Fig. 4.

Komponente enthalten, sich in Glaskapillaren schwer elektrolysieren ließen, weil sekundäre Umstände hier meist nach einiger Zeit der Elektrolyse zu Rohrbrüchen führten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es schien daher notwendig, die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen in den in der VI. Mitteilung beschriebenen und bei den in der VI. bis IX.[1] Mitteilung angeführten Versuchen verwendeten Kapillaren aus Schamottemörtel durchzuführen, trotz der niedrigen Schmelzpunkte dieser Legierungen, die an und für sich das Arbeiten in Glaskapillaren möglich machen würden.

Die Länge der Schamottekapillaren betrug 20 *cm*, als Stromzuführungsdrähte dienten solche aus starkem Eisendraht. Als Versuchstemperatur genügten 300°, weil bei dieser sämtliche Legierungen geschmolzen sind.

Die Versuchsergebnisse der Elektrolyse einer geschmolzenen 50atomprozentigen Legierung beider Metalle bei verschiedenen Stromdichten, bei einer Elektrolysendauer von 4 Stunden sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 4 die durch die Elektrolyse bewirkten Konzentrationsänderungen zur graphischen Darstellung gebracht.

Die stückweise Analyse des unter Stromdurchgang erstarrten Metallfadens erfolgte durch gravimetrische Bestimmung des Zinns,

Tabelle I.

Stromdichte = 2·5 Amp/mm^2. — Effekt: 2·42%.

Nr.		1	2	3	4	5
cm		1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage.....		0·1612	0·2328	0·2640	0·3176	0·2911
Gewichtsprozent	SnO^2....	0·1003	0·1461	0·1662	0·2041	0·1886
	Sn.....49·00		49·43	49·59	50·62	51·03

Nr.		6	7
cm		2·5	1·5
Einwage....		0·2435	0·1823
Gewichtsprozent	SnO_2....	0·1584	0·1190
	Sn.....51·24		51·42

Tabelle II.

Stromdichte = 5·1 Amp/mm^2. — Effekt: 3·78%.

Nr.		1	2	3	4	5
cm		1·5		3·5	3·8	3·5
Einwage.....		0·1289	—	0·4328	0·4614	0·4305
Gewichtsprozent	SnO_2....	0·0783	—	0·2661	0·2889	0·2707
	Sn.....47·51		—	48·43	49·32	49·53

Nr.		6	7
cm		2·5	1·5
Einwage.....		0·3136	0·2233
Gewichtsprozent	SnO_2....	0·2031	0·1454
»	Sn.....51·01		51·29

[1] VI. bis IX. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, *45*, 311, 339, 379, 385.

durch Behandeln der Legierung mit HNO_3, Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages von Metazinnsäure und Wägung desselben nach Glühen zur Gewichtskonstanz als SnO_2.

Tabelle III.

Stromdichte = 7 Amp/mm^2. — Effekt: 4·49%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·5	3·5
Einwage	0·1023	0·1982	0·2564	0·2877	0·2751
Gewichtsprozent SnO_2	0·0616	0·1209	0·1589	0·1812	0·1790
Sn	47·42	48·05	48·82	49·61	51·24

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage	0·2498	0·2003
Gewichtsprozent SnO_2	0·1639	0·1320
Sn	51·70	51·91

Tabelle IV.

Stromdichte = 9·9 Amp/mm^2. — Effekt: 5 68%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·8	3·5	4·0	3·5
Einwage	0·0778	0·1651	0·4139	0·3298	0·3222
Gewichtsprozent SnO_2	0·0497	0·1069	0·2731	0·2226	0·2203
Sn	50·38	51·00	51·97	53·18	53·85

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage	0·2053	0·0770
Gewichtsprozent SnO_2	0·1427	0·0548
Sn	54·76	56·06

Tabelle V.

Stromdichte = 5·1 Amp/mm^2 — Dauer 6 Stunden. — Effekt: 3·98%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage	0·1123	0·1847	0·3098		0·3351
Gewichtsprozent SnO_2	0·0679	0·1111	0·1905		0·2130
Sn	47·62	47·38	48·43		50·07

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage	0·2046	0·0983
Gewichtsprozent SnO_2	0·1312	0·0644
Sn	50·51	51·60

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Man sieht aus diesen Versuchen einmal, daß bei der Elektrolyse sich Zinn an der Anode, Cadmium an der Kathode anreichert.

Dies steht mit der bisherigen Beobachtung im besten Einklang, daß fast immer das Metall mit der höheren Leitungskapazität an der Kathode sich anreichert. Cadmium hat eine höhere Leitungskapazität als Zinn.

Die Elektrolyseneffekte sind im Vergleich zu anderen niedrig schmelzenden Legierungspaaren unter gleicher Bedingung nur relativ klein. Dies hängt jedenfalls damit zusammen, daß der Unterschied

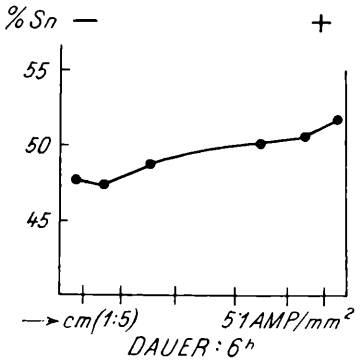

Fig. 5.

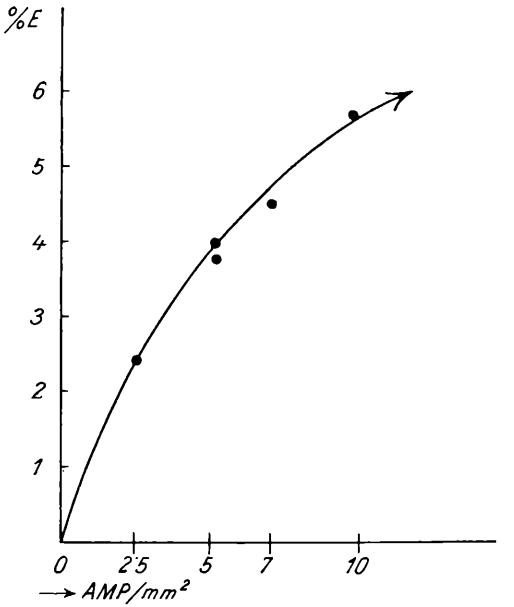

Fig. 6.

der Leitungskapazitäten von Cadmium und Zinn nur klein ist. Es beträgt nach Benedicks[1] die Leitungskapazität von Cadmium zirka 0·505, die von Zinn zirka 0·495.

Daß eine Elektrolysendauer von 4 Stunden ausreichend zu sein scheint, den der betreffenden Stromdichte entsprechenden Elektrolyseneffekt zu erreichen, zeigt im besonderen der in Tabelle V wiedergegebene und in der Fig. 5 graphisch dargestellte Versuch, der bei 6 Stunden Versuchsdauer praktisch keinen anderen Wert für den Elektrolyseneffekt bei sonst gleichen Bedingungen gab, wie der korrespondierende Versuch (siehe Tabelle II und Fig. 2) bei 4 Stunden Versuchsdauer.

Die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Stromdichte gibt Fig. 6 wieder. Man sieht, daß in allen untersuchten Fällen die Effekte mit steigender Stromdichte ansteigen, ohne daß bei der von

[1] Jahrbuch f. Radioakt. u. Elektronik, XIII., 351, 1916.

uns erreichten höchsten Stromdichte von rund 10 Amp/mm^2 bereits der Grenzwert der Stromdichte, oberhalb der die Elektrolyseneffekte praktisch konstant bleiben, erreicht worden wäre. Wie sich extrapolatorisch schätzen läßt, dürfte dieser Grenzwert gegen 25 Amp/mm^2 und über 7% liegen.

Schließlich wurden noch bei Stromdichten von 5·1 Amp/mm^2 die Elektrolyseneffekte für eine 25-, beziehungsweise 75atomprozentige Legierung untersucht, um den Einfluß der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierung zu studieren.

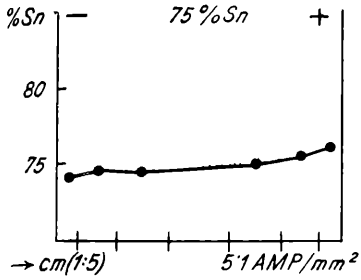

Fig. 7.

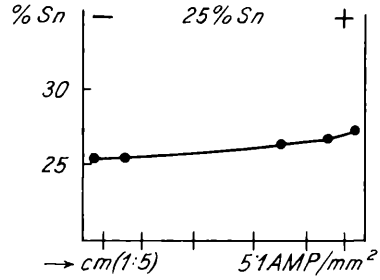

Fig. 8.

Tabelle VI.

5·1 Amp/mm^2. — 25% Sn. — Effekt: 1·82%.

Nr.		1	2	3	4	5
cm		1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage.		0·2582	0·4102	0·5083	0·6255	0·5601
Gewichtsprozent	SnO_2....	0·0832	0·1341	0·1622	0·2053	0·1878
	Sn .....25·38		25·71	25·13	25·85	26·41

Nr.		6	7
cm		2·5	1·5
Einwage.		0·2869	0·2306
Gewichtsprozent	SnO_2..	0·0977	0·0790
	Sn ..26·82		27·20

Tabelle VII.

5·1 Amp/mm^2. — 75% Sn. — Effekt: 2·08%.

Nr.		1	2	3	4	5
cm		1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage.....		0·1884	0·2375	0·4443	0·3749	0·3923
Gewichtsprozent	SnO_2....	0·1771	0·2247	0·4179	—	0·3732
	Sn .....74·04		74·52	74·08	—	74·93

Nr.		6	7
cm		2·5	1·5
Einwage.....		0·2834	0·1608
Gewichtsprozent	SnO_2....	0·2720	0·1554
	Sn .....75·60		76·12

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen VI und VII wiedergegeben und in den Figuren 7 und 8 zur graphischen Darstellung gebracht.

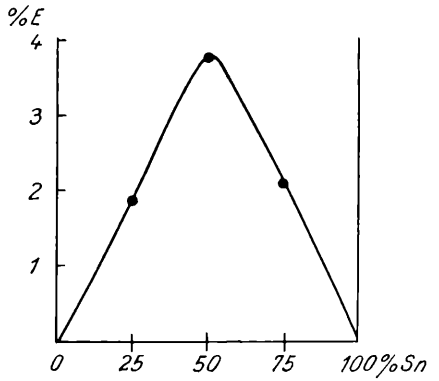

Fig. 9.

Unter Einbeziehung des Versuches mit der 50atomprozentigen Legierung unter gleichen Versuchsbedingungen, wie er der Tabelle II, beziehungsweise Fig. 2 entspricht, läßt sich die Kurve der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung zeichnen. Wie man aus Fig. 9 ersieht, sind die Effekte bei einer gleichatomigen Legierung am größten und nehmen sowohl mit steigendem Zinn- als auch steigendem Cadmiumgehalt stetig und auch symmetrisch ab, wie es für die einfachsten Fälle im allgemeinen erwartet werden kann und auch beobachtet wurde.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Kremann Robert, Baukovac Otto

Artikel/Article: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XIII. Mitteilung. Die Elektrolyse von Zmn-Cadmium-Legierungen. 541-546