Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metall-legierungen

XVI. Mitteilung. Die Elektrolyse von Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi und Pb

Von

Robert Kremann und Kurt Bayer

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 17 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie bei allen übrigen höher schmelzenden Legierungen angewandt und zuerst in der VI. Mitteilung beschrieben wurde. Die zuerst homogen in einem Elektroofen eingeschmolzenen Legierungen wurden in die in einem horizontalen Elektroofen genügend hoch erhitzten Schamottekapillaren lunkerfrei eingegossen, nach Einführung der Stromzuleitungen aus Eisen in die Kapillarenköpfe jeweils zirka sechs Stunden mit verschiedenen Stromdichten elektrolysiert und sodann unter Stromdurchgang langsam erkalten gelassen. Der erkaltete Legierungsfaden wurde nun stückweise durch Bestimmung des Silbergehaltes nach der bekannten Methode von Volhard (Journ. f. prakt. Chemie 1874, 217; Treadwell, Bd. II, 610) analysiert. Es wurde ungefähr je 1 *g* der Legierung in HNO_3 gelöst, aufgekocht und nach Versetzen mit einer Lösung von Eisenammoniumalaun mit einer 1/10 normalen Rhodammoniumlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert.

Wir lassen nun in bekannter Weise die gelungenen Versuchsergebnisse in tabellarischer Form und ihre graphische Wiedergabe, die die schrittweise Änderung der Zusammensetzung der geschmolzenen Legierung von dem einen gegen das andere Elektrodenende zum Ausdruck bringt, folgen.

Es sei bemerkt, daß die Versuche mit den Legierungen des

Silbers mit Zn und Cd

sich als technisch undurchführbar erwiesen, da das Einschmelzen derselben unter einer Schutzdecke untunlich wäre und sonst eine störende Oxydation unvermeidlich war.

Die durchgeführten Versuche mit einer etwa 25 Atomprozent Ag enthaltenden

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

Silber-Zinnlegierung

sind in den Tabellen I bis III wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 3 graphisch dargestellt.

Man sieht im besondern aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Stromdichte in Fig. 4,

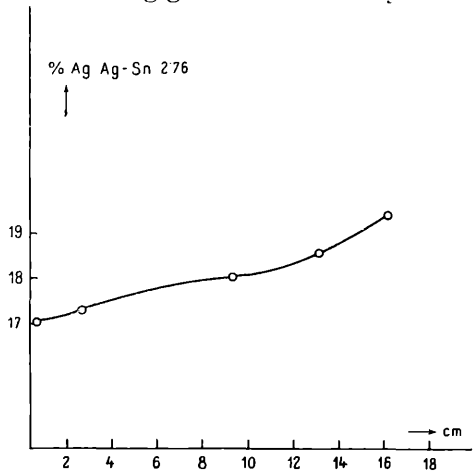

Fig. 1.[1]

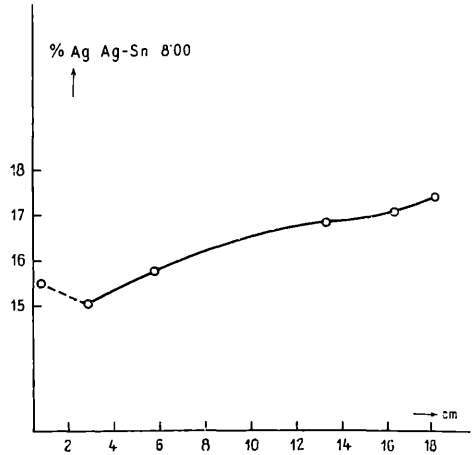

Fig. 2.

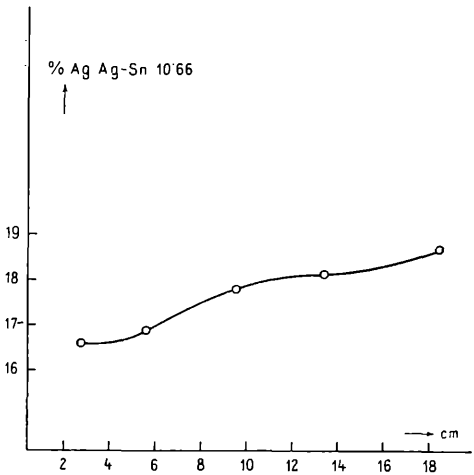

Fig. 3.

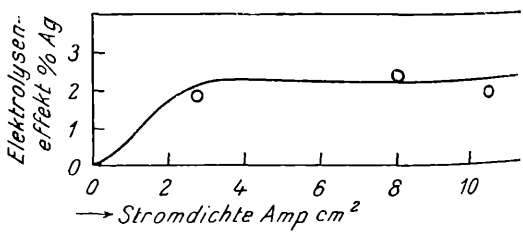

Fig. 4.

daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nur ganz geringe Elektrolyseneffekte eintreten, und zwar in dem Sinne, daß Ag zur Kathode, Sn zur Anode sich verschiebt und zwar werden diese Effekte scheinbar schon bei Stromdichten von zirka 3 Amp./*qmm* bereits erreicht und steigen bei Stromdichten bis über 10 Amp./*qmm* nicht weiter an.

[1] Die Zahlen neben den Symbolen der verwendeten Legierung bedeuten hier, im folgenden, die Stromdichte.

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

Ag-Sn. 25 Atomprozent Ag.

Tabelle I.

Stromstärke 4·15 Amp., Stromdichte 2·76 Amp./*qmm*.

Teilstück.	1		3	4		6	7
cm . .	1·5	2·5	3·5	3·8	3·5	2·5	1·5
E[1]	0·2935	0·5795	0·7182	0·7013	0·6511	0·3853	0·2506
*cm*³							
NH_4CNS		10·56	12·57	13·3	12·7	7·87	4·84
F[2].			0·88094				
Ag-Prozent	17·09	17·30	16·63	18·02	18·54	19·39	18·36

Effekt 2·09%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle II.

Stromstärke 12 Amp., Stromdichte 8 Amp./*qmm*.

Teilstück . . .	1		3	4		6	
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5	2·5	1·5
E	0·1660	0·3520	0·5544	0·4348	0·4777	0·3420	0·2334
*cm*³							
NH_4CNS	2·71	5·59	9·2	8·13	8·45	6·11	4·29
F			0·88094				
Ag-Prozent	15·51	15·09	15·77	17·77	16·81	17·07	17·46

Effekt 2·37%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle III.

Stromstärke 16 Amp., Stromdichte 10·66 Amp./*qmm*.

Teilstück . . .	1		3	4		6	
cm . .	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5	2·5	1·5
E.	0·1718	0·6611	0·9330	0·7143	0·5678	0·3181	0·2095
*cm*³							
NH_4CNS . .	3·9	11·55	16·52	13·38	10·81	5·89	4·09
F			0·88094				
Ag-Prozent . . .	. . (21·67)	16·60	16·83	17·80	18·09	17·60	18·55

Effekt 1·95%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

---

[1] E bedeutet hier, wie im folgenden Einwage in Gramm.

F bedeutet hier, wie im folgenden den Faktor der Rhodanammonlösung.

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

Ganz ein ähnliches Bild zeigen die Versuche mit den

Wismut-Silberlegierungen.

Die einschlägigen Versuche mit einer zirka Fünfzig Atomprozent Ag enthaltenen Silber-Wismutlegierung sind in den

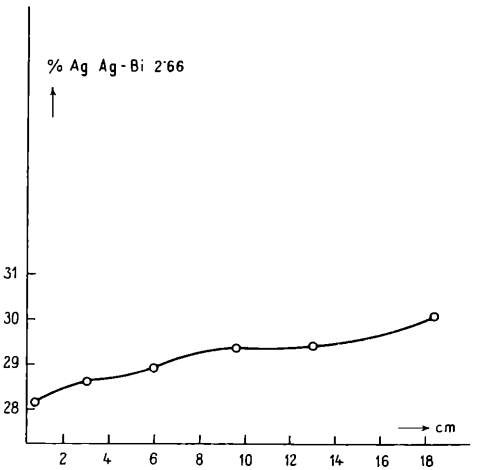

Fig.

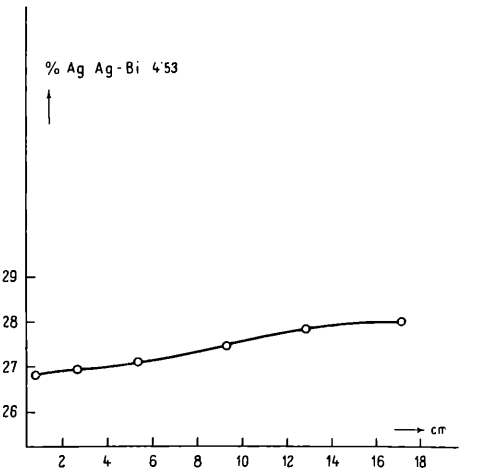

Fig. 6.

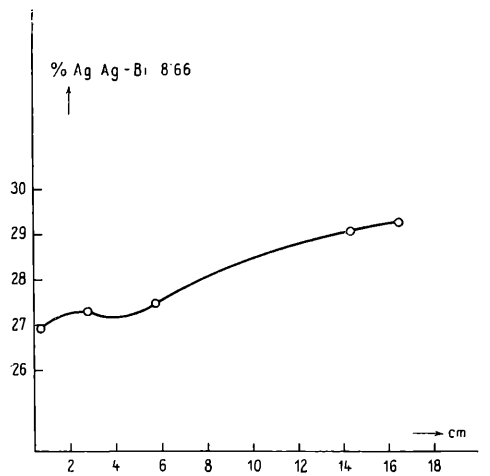

Fig.

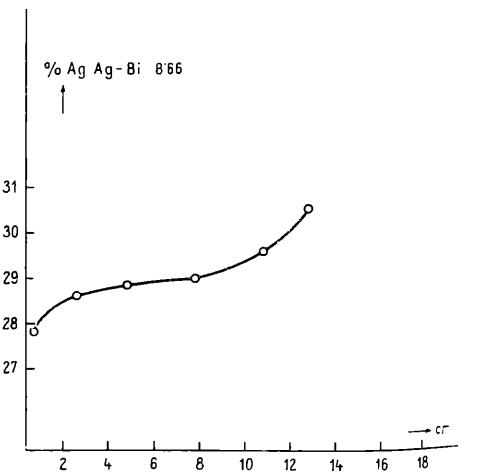

Fig. 8.

Tabellen IV bis VII wiedergegeben und in den Fig. 5 bis 8 graphisch dargestellt. Auch hier sind die Elektrolyseneffekte — in dem Sinne, daß Ag zur Kathode, Bi zur Anode sich verschiebt — nur sehr klein, von der Größenordnung der Fehlergrenze. Sie bewegen sich wie Fig. 9, die die Abhängigkeit der

Elektrolyseneffekte von der Stromdichte darstellt, innerhalb von 2·2 bis 2·7%, und zwar scheint bei einer Stromdichte von

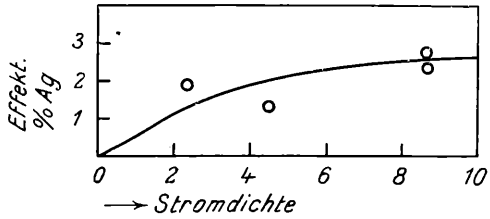

Fig. 9.

8·7 Amp. der maximale Elektrolyseneffekt unter den gegebenen Versuchsbedingungen bereits erreicht zu sein.

Ag-Bi. 50 Atomprozent Ag.

Tabelle IV.

Stromstärke 4 Amp., Stromdichte 2·66 Amp./*qmm.*

Teilstück.	1		3	4		6	
cm	1·5	3·0	3·0	4·0	3·0	3·0	1·5
E	0·8260	0·4112	0·5207	0·9433	0·6415	0·7126	0·3363
cm³							
NH_4CNS	..23·94	12·12	15·49	28·65	19·41	21·87	10·4
F			0·9004				
Ag-Prozent	....28·15	28·63	28·90	29·4	29·4	29·8	30·04

Effekt 1·89%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle V

Stromstärke 6·8 Amp., Stromdichte 4·53 Amp./*qmm.*

Teilstück.	1	2	3	4		6	
cm	1·5	2·0	3·5	4·5	2·7	2·1	1·7
E	0·2973	0·4203	0·5543	0·7884	0·4880	0·2707	0·2318
cm³							
NH_4CNS	8·21	11·77	15·46	22·3	13·99	7·71	6·68
F			0·9004				
Ag-Prozent	..26·82	26·98	27·09	27·46	27·84	36·5	28·00

Effekt 1·18%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

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

Tabelle VI.

Stromstärke 13 Amp., Stromdichte 8·66 Amp./*qmm*.

Teilstück...	1		3	4	5	6	
cm	1·5	2·5	3·5	2·0	3·5	2·5	1·5
E	0·1912	0·4176	0·7647	0·3122	0·5390	0·5080	0·3553
*cm*³							
NH_4CNS	5·3	11·75	21·63	11·94	16·5	15·2	10·7
F			0·9004				
Ag-Prozent	..26·95	27·28	27·41	(37·15)	29·74	29·06	29·25

Effekt 2·30%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle VII.

Stromstärke 13 Amp., Stromdichte 8·66 Amp./*qmm*.

Teilstück	1		3	4		6
cm	1·5	2·0	2·5	3·5	2·5	1
E	0·2618	0·4212	0·4428	0·5915	0·5249	0·2463
*cm*³						
NH_4CNS		12·41	13·13	17·6	16·0	7·74
F			0·9004			
Ag-Prozent	..27·83	28·63	28·81	29·0	29·6	30·52

Effekt 2·69%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Versuche mit höheren Stromdichten, so z. B. über 10 Amp./*qmm* mißlangen, indem die bei den übrigen Versuchen eingehaltene Elektrolysierdauer nicht zu erreichen war.

Ebenso gaben die

Silber-Antimonlegierungen,

von denen eine 50 Atomprozent enthaltende Legierung bei verschiedenen Stromdichten der Elektrolyse unterworfen wurde, wie die in den Tabellen VIII bis X niedergelegten und in den Fig. 10 bis 12 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse, im besonderen die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Effekte von der Stromdichte in Fig. 13 es zeigen, nur Effekte, die wohl mit der Stromdichte ansteigen, aber 2% kaum übersteigen, also der Größenordnung der Fehlergrenze sind. Immerhin geht aus den Versuchen hervor, daß Ag zur Kathode, Sb zur Anode sich verschiebt.

Mehrere Versuche mit höheren Stromstärken mißlangen.

Gerade im Hinblick auf die Tatsache, daß Bi und Sb als eine Komponente bei allen übrigen auf die Elektrolyseneffekte untersuchten Legierungen besonders hohe Effekte geben, war es auf-

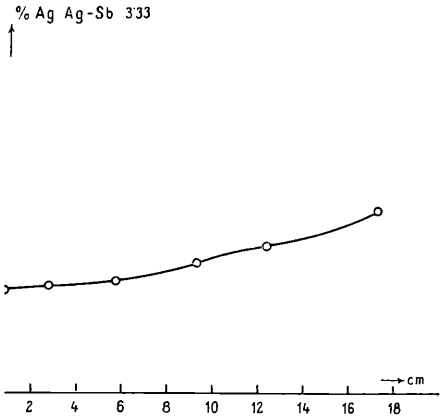

Fig. 10.

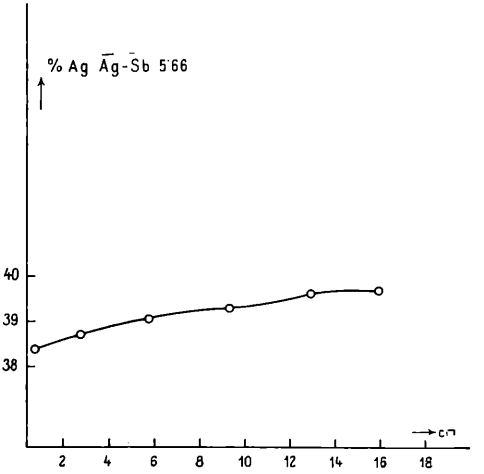

Fig. 11.

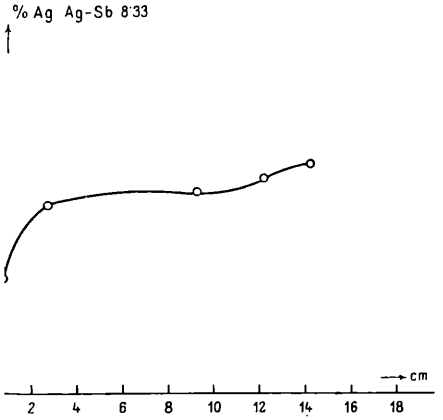

Fig. 12.

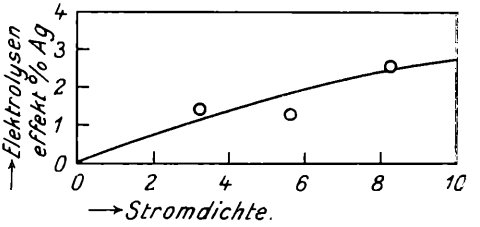

Fig. 13.

fällig, daß in der Legierung mit Ag auch bei Bi und Sb die Effekte gleichfalls so niedrig waren wie z. B. bei Zinn. Wenn auch unter allen Vorsichtsmaßregeln sorgfältig und gleichartig mit den früheren Bearbeitern gearbeitet wurde, kam uns der Gedanke, daß vielleicht unsere Versuchsmethodik an den geringen Effekten schuld sein könnte.

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

Ag-Sb. 50 Atomprozent Ag.

Tabelle VIII.

Stromstärke 5 Amp., Stromdichte 3·33 Amp./*qmm.*

Teilstück.	1	2	3	4		6
cm	1·5	2·5	3·5	3·5	2·8	1
E	0·2851	0·3455	0·5238	0·5572	0·5460	0·1885
cm³						
NH_4CNS	..11·31	13·74	20·89	22·48	22·18	7·81
F			0·9004			
Ag-Prozent	..38·53	38·63	38·74	39·1	39·46	40·24

Effekt 1·41%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle IX.

Stromstärke 8·5 Amp., Stromdichte 5·66 Amp./*qmm.*

Teilstück.	1		3	4		6	
cm	1·5	2·5	3·5	3·7	3·5	1	
E	0·4459	0·6714	0·7075	0·6994	0·6405	0·4576	0·2564
cm³							
NH_4CNS	17·6	26·72	28·45	28·25	26·4	18·66	10·4
F			0·9004				
Ag-Prozent	..38·34	38·66	39·06	39·24	39·58	39·61	39·4

Effekt 1·27%

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle X.

Stromstärke 12·5 Amp., Stromdichte 8·33 Amp./*qmm.*

Teilstück.	1		3	4		6
cm	1·5		3·5	3·5	2·5	1·5
E	0·4342	1 1420	1·1904	0·5415	0·3387	0·1880
cm³						
NH_4CNS	..16·45	45·1	48·9	21	13·59	7·6
F			0·9004			
Ag-Prozent	..36·80	38·36	39·91	38·61	38·98	39·27

Effekt 2·47%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

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

Ag-Pb. 50 Atomprozent Ag.

Tabelle XI.

Stromstärke 5·5 Amp., Stromdichte 3·66 Amp./*qmm*.

Teilstück.	1	2	3	4		6	
cm	1	2·5	3·5	5·0	3·5	2·5	1·5
E	0·3022	0·6191	0·6484	1·0111	0·7729	0·4724	0·2512
*cm*³							
NH_4CNS	9·22	19·39	20·74	33·16	25·86	15·91	8·60
F			0·9004				
Ag-Prozent	.29·63	30·42	31·07	31·86	32·50	32·72	33·25

Effekt 3·62%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle XII.

Stromstärke 6·8 Amp., Stromdichte 4·53 Amp./*qmm*.

Teilstück...	1		3	4		6	7
cm	1		3·5	5·5	3	2	1·5
E	0·2047	0·4213	0·7112	1·2835	0·8645	0·6045	0·3570
*cm*³							
NH_4CNS	6·26	12·89	21·96	41·21	28·51	19·48	12·72
F			0·9004				
Ag-Prozent	..29·70	29·72	29·49	31·19	32·04	31·30	34·61

Effekt 4·91%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle XIII.

Stromstärke 16·8 Amp., Stromdichte 11·20 Amp./*qmm*.

Teilstück...	1	2	3	4		6	
cm	1·5	2·5	3·5	1·5	3·5	2·5	1·5
E	0·3093	0·5155	0·7181	0·2650	0·7257	0·6115	0·1610
*cm*³							
NH_4CNS		13·17	20·13	7·98	21·26	18·22	4·88
F			0·9004				
Ag-Prozent	..24·18	24·82	27·23	29·25	28·46	28·94	29·44

Effekt 5·62%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

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

Zur Prüfung wurden daher Versuche mit einer Silber-Bleilegierung angestellt, welches Legierungspaar bereits von R. Kremann und O. Benda untersucht worden war.[1] Da die von uns gewonnenen Ergebnisse denn auch in der Tat in Übereinstimmung

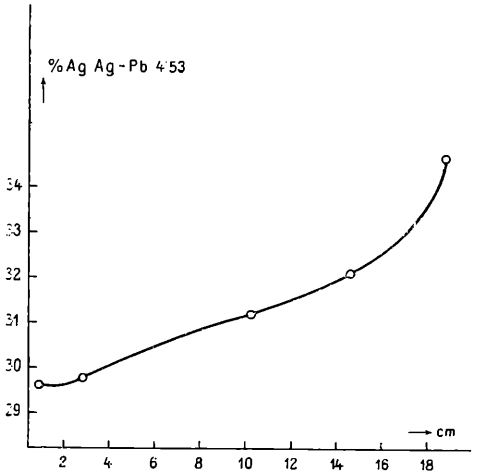

Fig. 14.

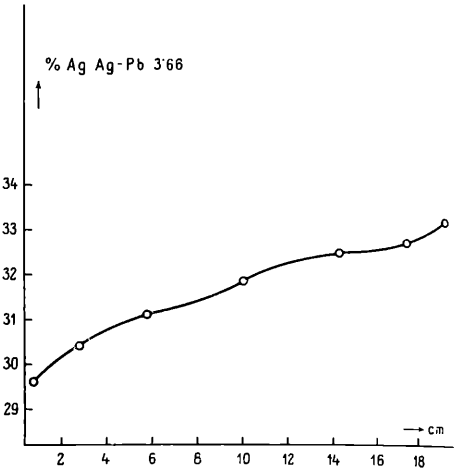

Fig. 15.

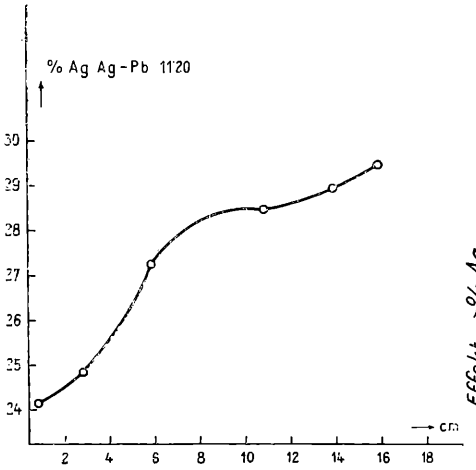

Fig. 16.

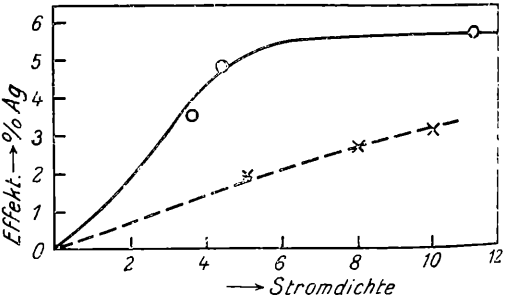

Fig. 17.

mit den Ergebnissen von R. Kremann und O. Benda wieder normal zu höheren Effekten führten, ist unsere obige Vermutung hinfällig, und darf mit großer Sicherheit dahin geschlossen werden, daß die abnorm niedrigen Elektrolyseneffekte, die schon bei relativ

[1] Monatsh. f. Chem. *45*, 339 (1924), VII. Mitteilung.

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

geringen Stromdichten ihren Grenzwert zu erreichen scheinen, tatsächlich charakteristisch sind für die Legierungen von Ag mit Sn und Sb und Bi und in der Individualität dieser Legierungspaare ihre Ursache haben.

Unsere Versuche mit einer 50 Atomprozent Ag enthaltenden Blei-Silberlegierung sind in den Tabellen XI bis XIII wiedergegeben und in den Fig. 14 bis 16 graphisch dargestellt. Es reichert sich auch hier das Ag an der Kathode an, Blei an der Anode.

Man sieht aus der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Stromdichte in Fig. 17 das Ansteigen der Effekte bis zu einem maximalen Grenzwerte. Der Größe nach sind die Effekte erheblich höher als bei den Legierungen des Silbers mit Zinn, Wismut und Antimon und stimmen jeweils die höchsten erreichten Effekte dieser Versuchsreihe und der von R. Kremann und O. Benda mit einer 50 Gewichtsprozent (rund 66 Atomprozent) Ag enthaltenden Legierung gewonnenen Versuchsreihe überein.

Der einzige Unterschied zwischen beiden Versuchsreihen ist der, daß bei unseren Versuchen mit der 50 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung im Gebiet von 6 bis 12 Amp./*qmm* Stromdichte sich die Stromdichteeffektkurve bereits einem Grenzwert zu nähern scheint, während bei den Versuchen Benda's mit der 66 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung im gleichen Stromdichteintervall die Stromdichteeffektkurve noch steigende Tendenz aufweist, wie Fig. 17 es zeigt, in der die Versuche von R. Kremann und O. Benda mit × eingezeichnet und durch einen gestrichelten Kurvenzug verbunden sind. Bei gleichen Stromdichten sind jedoch jeweils die mit der 66 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung beobachteten Effekte geringer als bei der von uns untersuchten 50 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung.

Dies steht mit der in den meisten Fällen erwiesenen Tatsache im besten Einklang, daß bei gleicher Stromdichte die Elektrolyseneffekte bei der gleichatomigen Legierung ein Maximum sind.

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, Bayer Kurt

Artikel/Article: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen. XVI. Mitteilung. Die Elektrolyse von Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi und Pb. 649-659