Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in Metallegierungen

XIV. Mitteilung

Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Antimon, Zink und Silber

Von

Robert Kremann und Jakob Dellacher

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Im Anschluß an die Arbeiten von R. Kremann und R. Gruber-Rehenburg[1] über die Elektrolyse von geschmolzenen Kupfer-

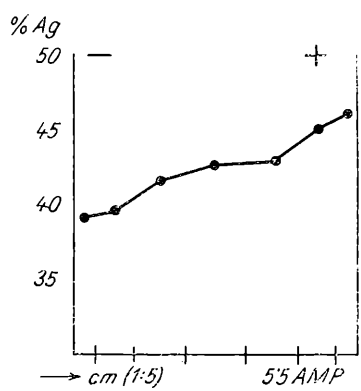

Fig. 1.

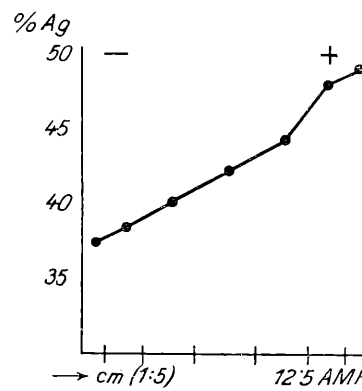

Fig. 2

Aluminiumlegierungen, in welchen festgestellt wurde, daß das edlere Kupfer mit der höheren Leitungskapazität gegen die Kathode, das unedlere Aluminium mit der geringeren Leitungskapazität gegen die Anode zu sich anreichert, haben wir die Elektrolyse anderer Aluminiumlegierungen untersucht. Im Hinblick auf den relativ hohen Schmelzpunkt der in Betracht kommenden Legierungen mußte mit den in der VI. Mitteilung dieser Folge beschriebenen Schamottekapillaren und Kurzschlußelektroofen gearbeitet werden. Es ergab sich, daß von den in das Bereich der Versuche gezogenen Aluminiumlegierungen einzelne unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen infolge sekundärer experimenteller Ursachen zur Durchführung der Elektrolysenversuche sich nicht eigneten. So ergab sich,

[1] Monatshefte für Chemie *45*, 311, 1924.

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

daß bei den

Al-Mg-Legierungen

eine volle Füllung der Kapillaren niemals zu erzielen war, da infolge der starken Oxydation des Magnesiums bei der angewandten hohen Temperatur die eingeschmolzene Legierung sich zum Kapillarguß nicht mehr eignete.

Desgleichen war eine 50 Atomprozentige

Al-Sb-Legierung,

die einem Gehalt von 83 Gewichtsprozenten Sb und einem Schmelzpunkt von 1050° entsprach, unbrauchbar. Es wurden eine große Anzahl von Güssen versucht. Trotzdem die beiden Eingußstellen möglichst gegen Luftzutritt geschützt wurden, trat infolge Ver-

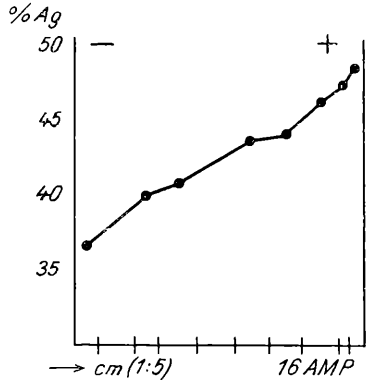

Fig. 3.

minderung der Füllung durch Oxydation nach längstens 15 Minuten Stromdurchgang in der Kapillare ein Lichtbogen auf.

Ganz ähnlich lagen die Verhältnisse bei

Al-Zn-Legierungen.

Der Abbrand war bei der vorgegebenen Temperatur ungemein groß und bewirkte so die oben geschilderten Störungen. Überhaupt scheinen sich die porösen Schamottekapillaren bei der Verwendung leicht oxydierbarer Legierungen weniger zu eignen.

Dagegen gelang die Elektrolyse bei den Legierungen von

Aluminium und Silber

ebenso wie die seinerzeit beschriebene Elektrolyse von Aluminium-Zinnlegierungen.[1]

Wie bereits oben erwähnt, dienten als Elektrolysiergefäße unsere Schamottekapillaren von 20 *cm* Länge und einem Durchmesser von 1·5 *mm*, in deren Köpfe Stromzuführungsdrähte aus Eisen tauchen, die umkleidet mit einer Schicht der erstarrten angewandten

[1] Siehe VIII. Mitt., Monatshefte für Chemie *45*, 385, 1914.

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

Legierung als Elektroden wirken. Es wurden zunächst Versuche mit einer Legierung mit 42·5 Gewichtsprozenten, d. i. mit 15·7 Atomprozenten Ag, mit verschiedenen Stromdichten bei einer Versuchstemperatur von 900° angestellt.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis III wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 3 die Änderung der Zusammensetzung des elektrolysierten Fadens unter dem Einfluß der Elektrolyse bei den verschiedenen angewandten Stromdichten von 2·7, 7·1 und 9 Amp./mm^2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle I.

Stromdichte 2·71 Amp./mm^2, Effekt 6·9%.

Nr.	1	2	3	4	5
	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage....	0·0728	0·1402	0·1965	0·2320	0·1876
% Ag	39·12	39·60	41·33	42·51	42·87

Nr.	6	7
	2·5	1·5
Einwage.....	0·1608	0·0922
% Ag	45·18	46·10

Tabelle II.

Stromdichte 7·07 Amp./mm^2, Effekt 11·5%.

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage.....	0·1281	0·1742	0·2133	0·3074	0·2416
% Ag	37·50	38·29	40·07	42·13	44·25

Nr.	6	7
	2·5	1·5
Einwage.....	0·1975	0·1004
% Ag	48·18	49·0

Tabelle III.

Stromdichte 9 Amp./mm^2, Effekt 12·14%.

Nr.	1	2	3	4	
cm	1·6	2·5	1·5	2·4	
Einwage..	0·0561	—	0·0603	0·1004	—
% Ag	36·42	—	40·19	40·70	—

Nr.	6	7	8	9	10
cm	2·3	2·4	2·3	0·8	0·8
Einwage.....	0·1005	0·1748	0·1772	0·0622	0·0411
% Ag	43·50	44·04	46·13	47·37	48·56

Es verschiebt sich also hier das Silber zur Anode, das Aluminium zur Kathode. Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit von Stromdichte und Elektrolyseneffekt in Fig. 4 sieht man, daß letzterer

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

mit steigender Stromdichte ansteigt, um sich schließlich einem Grenzwert zu nähern, der bei einer Stromdichte von 10 Amp./mm^2 erreicht sein und etwa 12·2% Ag entsprechen dürfte. Man sieht, daß die Elektrolyseneffekte hier im Vergleich zu anderen hochschmelzenden Legierungen relativ hoch sind.

Nun beträgt die Leitungskapazität des Silbers 1·45, die des Aluminiums 0·43. Man hätte also erwarten dürfen, daß hier Silber zur Kathode und Aluminium zur Anode sich verschieben. Denn nach den bisherigen Versuchen hatte sich fast ausnahmslos ergeben, daß das Metall mit der höheren Ionisierungsspannung sich nach der Kathode verschiebt. Nach C. Benedicks (I. Jahrb. f. Rad. u. Elektronik *13*, 351 ff., 1916) gilt die folgende Reihe der Leitungskapazitäten:

$$\mathrm{Bi} < \mathrm{Sb} < \mathrm{Li} < \mathrm{Hg} < \mathrm{Al} < \mathrm{Sn} < \mathrm{Pb} < \mathrm{In} < \mathrm{Cd} < \mathrm{Cu} < \mathrm{Ca} < \\ < \mathrm{Ag} < \mathrm{Na} < \mathrm{K}.$$

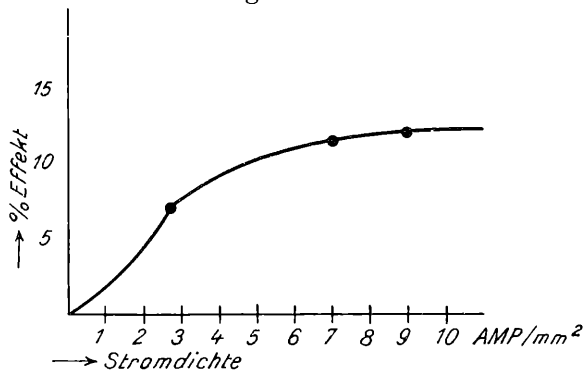

Fig. 4.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß der Wanderungssinn im Zusammenhange steht mit der Reihe der Ionisierungsspannungen, beziehungsweise Ionisierungsarbeiten. Denn Skaupy[1] hat festgestelt, daß bei der Elektrolyse von Edelgasgemischen, beziehungsweise Gemischen von diesen und andern Dämpfen, z. B. Hg, jeweils der Bestandteil mit der geringeren Ionisierungsspannung zur Kathode sich verschiebt. Es gilt folgende symbathe Reihe der Ionisierungsspannung:

$$\mathrm{He} > \mathrm{Ne} > \mathrm{Ar} > \mathrm{Hg} \text{ und andere Metalle}$$

Anode ← → zur Kathode

und dem Wanderungssinn der Elektrolyse.

Vergleichen wir nun die Reihe der Ionisierungsarbeiten bezüglich des ersten, am leichtesten ablösbaren Elektrons folgender Reihe:

$$\mathrm{He} > \mathrm{Ne} > \mathrm{Ar} > \mathrm{Hg} > \mathrm{Zn} > \mathrm{Cd} > \mathrm{Pb} > \mathrm{Sn} > \mathrm{Cu} > \mathrm{Mg} > \mathrm{Ag} > \\ \mathrm{Mn} > \mathrm{Ca} > \mathrm{Al} > \mathrm{Sr} > \mathrm{Li} > \mathrm{Ba} > \mathrm{Na} > \mathrm{K} > \mathrm{Rb} > \mathrm{Cs}$$

---

[1] Verh. d. deutsch. phys. Ges., *18*, 230.

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

mit einer Art Spannungsreihe der Elemente, von denen jeweils das rechtsstehende zur Kathode, das linksstehende zur Anode sich verschiebt, wie es sich auf Grund der Arbeiten dieser Folge, beziehungsweise der Versuche von Skaupy mit Edelgasgemischen ergibt:

$$He \rightarrow Ne \rightarrow Ar \rightarrow Bi - Sb \rightarrow Hg \rightarrow Pb \rightarrow Sn \rightarrow Zn \rightarrow Cd \rightarrow Cu \rightarrow$$
$$\rightarrow Ag \rightarrow Al \rightarrow Na \rightarrow K,$$
$$\rightarrow \text{zur Kathode}$$

so sieht man sofort, daß diese Reihe in den meisten Fällen mit der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen zusammenfällt, insbesondere im untersuchten Fall Ag—Al.

Wir kommen also auf Grund dieser Versuche zum Schluß, daß in erster Linie nicht die Leitungskapazitäten, sondern vielmehr die

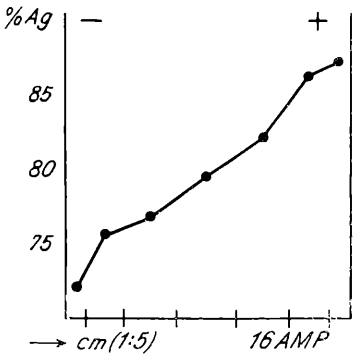

Fig. 5.

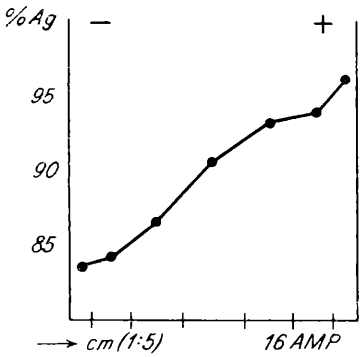

Fig. 6.

Reihe der Ionisierungsarbeiten die Wanderungsrichtung bei der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen bestimmen muß, und zwar in dem Sinne, daß das Metall mit der geringeren Ablösearbeit zur Kathode wandert. Doch sehen wir sofort, daß die Übereinstimmung unserer »Spannungsreihe« und der Reihe der abnehmenden Ionisierungsarbeiten nicht in allen Fällen symbath gehen.

Es sollte gewissermaßen, um eine volle Übereinstimmung zu erzielen, in der Spannungsreihe das Paar Pb → Sn nach dem Paar Zn — Cd und Al anderseits vor dem Kupfer zu stehen kommen. Es darf uns diese mangelnde Übereinstimmung durchaus nicht wundernehmen, da der Vergleich mit der Reihe Ionisierungsarbeiten bezüglich des ersten Elektron eine gewisse Willkür in sich schließt. Denn es ist ganz gut denkbar, daß es bei der Elektrolyse einzelner Metallpaare zur Ablösung von mehr als zwei Elektronen kommt und dieser Vorgang für die Elektrolyse bestimmend ist. Das heißt, man muß zum Vergleich mit der Spannungsreihe die Reihe der Ionisierungsspannungen des im betreffenden Fall maßgebenden Elektrons, nicht aber immer des ersten Elektrons heranziehen.. Welches

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

das gerade ist, läßt sich a priori nicht voraussagen, sondern eben aus dem Elektrolysenversuch ableiten, falls die Ionisierungsspannungsreihe hier allein maßgebend sein sollte.

Aus unseren Reihen sehen wir auch, warum auf Grund der früheren Versuche scheinbar die Leitungskapazität für die Wanderungsrichtung bestimmend zu sein schien. Denn bei Auswahl der damals in den Bereich der Versuche gezogenen Metallpaare fallen die Reihen von zunehmender Leitungskapazität, abnehmender Ioni-

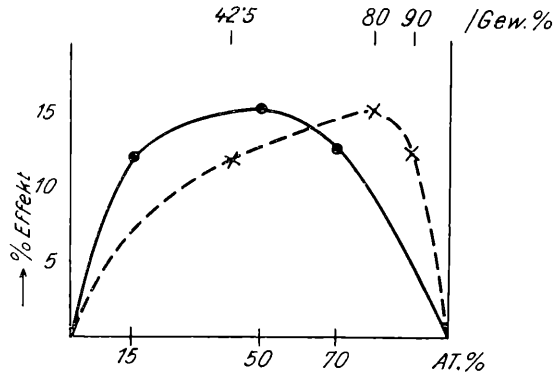

Fig. 7.

sierungsspannung und »Spannungsreihe« im oben definierten Sinne zusammen:

$$Hg < Zn < Cd < Cu < Ag < Na < K [< Rb < Cs].$$

Im weiteren wurde die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte bei konstanter Stromdichte, und zwar der bei diesem System höchst möglichst anwendbaren von der Zusammensetzung der Legierungen untersucht. Zu diesem Zwecke wurden noch Legierungen mit 50 und 70 Atomprozent Silber und mit 9 Amp./mm^2 Stromdichte wieder bei 900° elektrolysiert.

Vereinigt man die in den Tabellen IV und V wiedergegebenen und in den Fig. 5 und 6 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse mit dem korrespondierenden Versuch der Tabelle III zu einem Bild der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierung bei konstanter Stromdichte, so sieht man, daß in diesem Falle, wie in den meisten anderen, das Maximum der Effekte mit der 50%igen Legierung zusammenfällt.

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

Tabelle IV.

Zusammensetzung: 50 Atomprozent, 80 Gewichtsprozent Ag, Effekt 15·1%, Stromdichte 9 Amp./*mm*².

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage..	0·0769	0·1826	0·2337	0·3004	0·2616
% Ag	72·0	75·42	76·88	79·64	82·1

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage..	0·1951	0·1020
% Ag	86·3	87·1

Tabelle V.

Zusammensetzung: 70 Atomprozent, 90 Gewichtsprozent Ag, Effekt 12·50%, Stromdichte 9 Amp./*mm*².

Nr.	1	2	3	4	5
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5
Einwage..	0·0831	0·1989	0·2537	0·3365	0·2804
% Ag	83·66	84·21	86·43	90·62	93·34

Nr.	6	7
cm	2·5	1·5
Einwage.....	0·2872	0·1248
% Ag	93·78	96·16

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, Dellacher Jakob

Artikel/Article: Die elektrolytische Leitung in Metallegierungen. XIV. Mitteilung. Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Antimon, Zink und Silber. 547-553