Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen

XV. Mitteilung

Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden, beziehungsweise Phosphiden

Von

Robert Kremann und Otto Baukovac

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um Sulfide oder Sulfidgemische in geschmolzenem Zustand in den in den früheren Mitteilungen beschriebenen Schamottekapillaren zu elektrolysieren, in Erwartung, daß im Hinblick auf den erheblichen Polaritätsunterschied der metalloiden Komponenten und des Metalls relativ große Elektrolyseneffekte eintreten würden, indem ja gerade die Legierungen mit Bi oder Sb als einer Komponente jeweils die größten Effekte aufwiesen. Diese Versuche schlugen durchwegs fehl.

Beim System

Fe-S

endeten die Versuche bereits beim Guß. Derselbe ist besonders bei höherer Temperatur (1500°) ziemlich dünnflüssig, eignet sich aber sehr schlecht zu Elektrolysierversuchen, da er immer blasig wird, woran auch ein Zusatz von Eisenphosphid nichts änderte. Die für dieses System zu engen Kapillaren füllten sich nicht mit der Legierung. Es müßten hier unbedingt Kapillaren mit bedeutend größerem Querschnitt verwendet werden. Ihre Anwendung unterblieb, da dann zur Elektrolyse notwendigerweise nicht zur Verfügung stehende Stromstärken hätten Anwendung finden müssen.

Sowohl Schmelzflüsse von

Cu_2S,

als auch binäre Gemische von

Cu_2S und PbS

lassen sich zwar sehr gut gießen, auch genügt hier vollkommen ein Kapillarendurchmesser von 1·5 *mm*; ein länger als einige Sekunden währender dauernder Stromdurchgang fand aber in keinem Falle statt. Der Grund der Stromunterbrechung dürfte vielleicht in der Abscheidung von Schwefel an der Anode liegen. Es zeigte sich nämlich, daß nach etwa 10 Minuten Unterbrechung die Elektrolyse wieder begann, um abermals nach einigen Sekunden wieder aufzuhören. Dies wiederholte sich mehrere Male. Es handelt sich hier also um ähnliche periodische Elektrolysenerscheinungen,

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

wie sie bei der Elektrolyse von wässerigen Sulfidlösungen beobachtet wurden.[1] Doch ist die Periodizität hier nur qualitativ angedeutet und es gelang nicht, dieselbe graphisch zu fassen.

Bei den Versuchen der Elektrolyse, einer schmelzflüssigen Legierung

Fe-P

war es im Hinblick auf den hohen Schmelzpunkt nötig, die bei den früheren Versuchen angewendeten Schamottekapillaren durch solche aus einem feuerfesteren Material zu ersetzen. Als solches kommt Magnesit oder Maquartmasse in Betracht. Für den vorliegenden Fall wurde Magnesit gewählt. Sonst blieb die Versuchsanordnung grundsätzlich die gleiche wie bei den früheren Versuchen.

Untersucht wurde eine Legierung von Fe und P mit etwa 11% P. Sie wurde nach der von Saklatvalla[2] angewendeten Methode, also durch direkte Einwirkung von P auf Fe dargestellt. Nur war das Fe nicht chemisch rein, sondern möglichst reiner Blumendraht.

Die Elektrolyse wurde durch etwa $2^1/_4$ Stunden bei etwa 1400° durchgeführt. Ein Effekt konnte bei der angewendeten Stromdichte

Fig. 1.

von 6·6 Amp./mm^2. nicht beobachtet werden, wie aus der Wiedergabe der Versuche in Tabelle 1 und der graphischen Darstellung, Fig. 1, zu ersehen ist.

Die Analysenresultate wurden, wie bisher, derart graphisch dargestellt, daß auf der Abszisse die Rohrstücke laufend mit ihrem Gewicht eingesetzt (2 mm = 0·1 g) und über der Mitte eines jeden als Ordinate die zugehörigen Prozente P im Maßstabe 2 mm = 1% aufgetragen wurden.

Erhebliche Schwierigkeiten stellten sich der Anwendung höherer Stromdichten entgegen. Bei zahlreichen Versuchen in dieser Hinsicht ergab sich, daß bei Stromdichten über 6·6 Ampère pro Quadratmillimeter stets in ganz kurzer Zeit ein Durchbrennen des Fadens stattfindet. Die Ursache dieser Erscheinung muß in einer Reaktion liegen, die den Faden inhomogen macht, wahrscheinlich durch Entwicklung von Gasblasen, wodurch der Metallfaden stellenweise so verengt wird, daß er sich übermäßig erhitzt und schließlich durchbrennt.

Da zur Erreichung meßbarer Elektrolyseneffekte bei hochschmelzenden Legierungen immer größere maximale Stromdichten

[1] F. W. Küster, Zeitsch. f. anorg. Chemie, *46*, 113; Koelichen, Zeitschr. f. Elektrochemie, *7*, 629.

[2] Phosphoreisen und seine Konstitution. Von dipl. Ing. Bryamji Saklatvalla. Dissert. Berlin, Techn. Hochschule, 1908.

nötig sind, als bei niedriger schmelzenden Legierungen, — bei Legierungen, wie Pb-Ag, Cu-Al, war bei Temperaturen von 1000°, beziehungsweise 1050° C. mit den bei unserer Versuchsanordnung maximal zu erreichenden Stromdichten von 14 Amp./mm^2 die Grenzstromdichte noch nicht erreicht — ist es verständlich, daß mit der angewendeten Stromdichte von 6·6 Amp./mm^2 bei 1400° — also 400° — höher, ein Effekt nicht erreichbar war. Ein solcher würde erst bei bedeutend höheren Stromdichten eintreten. Diese können aber auf Grund unserer zahlreichen Versuche nur bei gleichzeitiger erheblicher Querschnittsvergrößerung der Kapillaren (in Verbindung mit einigen anderen Abänderungen) zur Elektrolyse dieser Legierung Verwendung finden, ein Weg, der uns leider aus technischen Gründen unzugänglich war.

Was die eingangs erwähnten Magnesitkapillaren anlangt, so wäre nur noch zu erwähnen, daß dieselben in einer eisernen Preßform aus gemahlenem, sintergebranntem Magnesit mit Zusatz von etwas Kaolin als Bindemittel gepreßt wurden. Sie hielten die erforderliche Temperatur anstandslos aus.

Als Stromzuführungen wurden Eisenstäbe, entsprechend der gelegentlich der Beschreibung der Ofenkonstruktion gemachten Ausführungen, angewendet.

Die Analyse wurde wie bisher stückweise durchgeführt, indem der P-Gehalt der in Fig. 1 mit • bezeichneten Rohrstücke durch Bestimmung als $(NH_4)_3PO_4 . 12 MoO_3$ in salpetersaurer Lösung ermittelt wurde.

* — Tabelle 1. +

Rohrstück		1		2		3
g-Einwage, Legierung.....	0·0625	0·423	0·0561	0·4758	0·0497	0·6446
g-Auswage $(NH_4)_3PO_4 . 12 M_0O_3$	0·4500		0·3986		0·3520	
% P.....	11·88		11·75		11·71	
Rohrstück		**4**				
g-Einwage, Legierung.....	0·0771	0·4966		0·0532	0·4593	0·0485
g-Auswage $(NH_4)_3PO_4 . 12 M_0O_2$	0·5520			0·3867		0·3490
% P..	11·84			12·02		11·90

Rohrlänge 20 *cm*, Temperatur 1400° C.

Strom-stärke 12 Amp. / dichte 6·6 Amp./mm^2, Rohrquerschnitt 1·815 mm^2.

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. XV. Mitteilung. Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden, beziehungsweise Phosphiden. 555-557