

Beiträge zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens ternärer Legierungen

(Das ternäre System: Zink-Silber-Blei)

von

R. Kremann und F. Hofmeier [†].

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Taucht ein Metall etwa in die einmolare Lösung eines Elektrolyten mit dem Kation dieses Metalles, werden wir je nach der Stellung des Metalles in der elektrochemischen Spannungsreihe einen ganz bestimmten positiven oder negativen Potentialsprung beobachten.

Ein besonderer Fall tritt ein, wenn wir als Elektrode nicht ein Metall, sondern zwei oder mehrere verwenden. Wir haben hier drei Fälle zu unterscheiden:

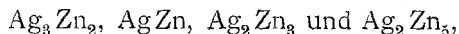
1. Bilden die Metalle in festem Zustande ein mechanisches Gemenge, wie z. B. der Fall ist bei Zink-Blei- und Silber-Bleilegierungen, und tauchen wir solche Elektroden z. B. in eine einnormale Zinksulfatlösung, erhalten wir stets das Potential des unedleren Metalles, also das Potential des Zinks gegen einnormale Zinksulfatlösung, beziehungsweise das des Bleis gegen einnormale Zinksulfatlösung.

2. Bilden die Metalle feste Lösungen, so liegt das Potential zwischen derjenigen der beiden Komponenten, und zwar um so niedriger als das des unedlen, je größer der Verlust an freier Energie bei der Bildung der festen Lösungen gewesen war.

3. Haben wir es mit einer chemischen Verbindung zu tun, so kommt dieser ein besonderer Potentialsprung zu, der meist,

aber nicht unbedingt zwischen den der beiden Komponenten zu liegen kommt.

Beide Fälle, 2 und 3, kommen kombiniert bei Ag Zn-Legierungen vor. Denn nach den Untersuchungen von Petrenko¹ liefern die beiden Metalle 4 Verbindungen



die untereinander teils in allen Verhältnissen, teils mit Mischungslücken feste Lösungen liefern.

Messen wir eine Kette aus Zink in einnormaler Zinksulfatlösung einerseits, Zink in einnormaler Zinksulfatlösung andererseits, so hat dieselbe selbstverständlich eine elektromotorische Kraft gleich Null. Verwenden wir statt einer der beiden Zinkelektroden eine Elektrode einer Zinksilberlegierung, so wird eine solche Kette eine elektromotorische Kraft solchen Wertes aufweisen, als dem Unterschied des Potentials der betreffenden Zinksilberlegierung und des Potentials von reinem Zink (beide in einer einnormalen Zinksulfatlösung) entspricht. Diese Potentialunterschiede, beziehungsweise die elektromotorische Kraft solcher Ketten werden um so größer sein, je größer der Silbergehalt ist, weil steigender Silbergehalt Zink veredelt. Von Herschkowitz² liegen, im Ostwald'schen Institut ausgeführte Messungen vor über die elektromotorische Kraft von Ketten aus Zink in einnormaler Zinksulfatlösung einerseits, verschieden zusammengesetzter Zinksilberlegierungen in einnormaler Zinksulfatlösung andererseits.

Es soll an dieser Stelle bemerkt werden, daß die Daten von Herschkowitz für die einzelnen Ketten oft stark bis 30 und 40% variieren (siehe nachstehende Tabelle).

Elektromotorische Kraft der Ketten Zn | 1 norm. ZnSO₄-Lösung | Ag Zn-Legierung nach Herschkowitz:

83	% Zn	12·8—30·4	Millivolt	570% Zn	700	i. M.	Millivolt
80	»	14—28	»	51 »	800	»	»
88	»	14—28	»	45 »	850	»	»
74	»	152—144—234	»	30 »	880	»	»
72·5	»	240 i. M.	»	0 »	950—100	»	»
67	»	726—624	»				

¹ Zeitschr. anorg. Ch., 48, 347 (1906).

² Zeitschr. phys. Ch., 27, 123 (1898).

Der Grund des Variierens der elektromotorischen Kraft bei ein und derselben Ag Zn-Mischung liegt jedenfalls in der dem Metall anhaftenden Oxydschicht. Das Mittel, das bei reinen, unedlen Metallen anwendbar ist: Amalgamierung, hat Herschkowitz mit Recht vermieden, da bei höherem Silbergehalt es möglich wäre, daß das Quecksilberpotential nach dem Amalgamieren statt des Potentials der Zinksilberlegierung gemessen werden könnte. Wir haben vergleichsweise die Potentiale einiger Zinksilberlegierungen in der von Herschkowitz angegebenen Weise gemessen. Beifolgende Tabelle gibt die Resultate.

Elektromotorische Kraft der Ketten $Zn | 1 \text{ normale } ZnSO_4\text{-Lösung} | Ag \text{ Zn-Legierung}$ nach Kremann und Hofmeier:

98 Zn	13·5 Millivolt
75 »	100·3 »
58 »	684 »
42 »	824 »
15 »	895 »

Die Übereinstimmung mit den Mittelwerten von Herschkowitz ist eine befriedigende, wie deutlich aus dem Diagramm Fig. 1 zu ersehen ist.

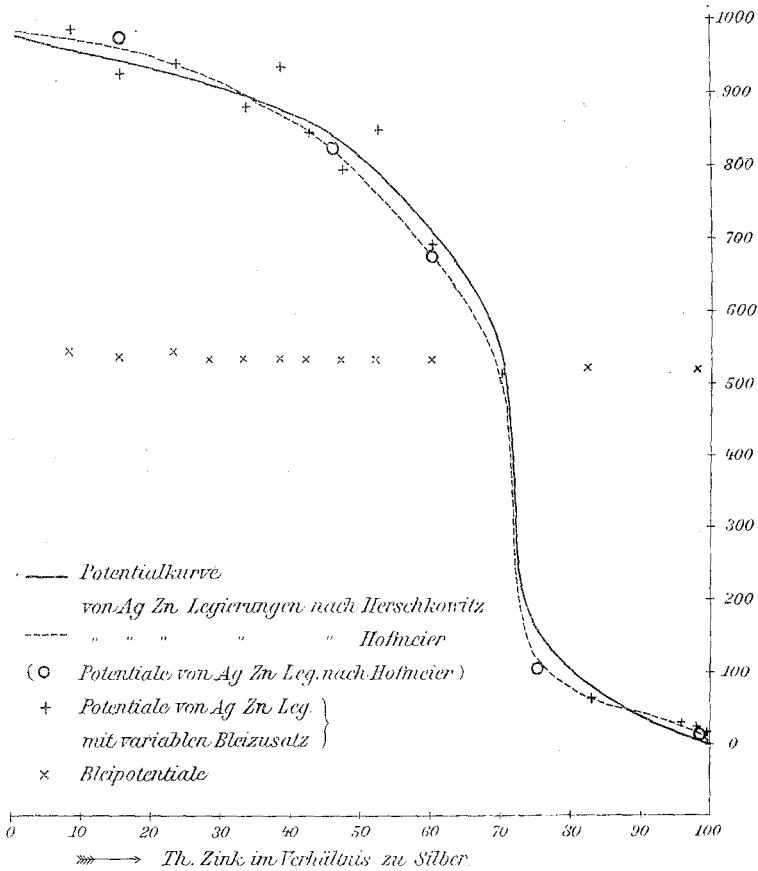
Die ausgezogene Linie zeigt die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Zusammensetzung der Zink-Silberelektrode als Mittelwerte nach Herschkowitz, während unsere Versuche mit \circ eingetragen sind und ihre Zusammengehörigkeit durch die gestrichelte Linie angedeutet ist.

Die Messung der elektromotorischen Kraft der Ketten: $Zn | 1 \text{ normale } ZnSO_4\text{-Lösung} | Zn - Ag\text{-Legierung}$, beziehungsweise $Zn | 1 \text{ normale } ZnSO_4\text{-Lösung} | Zn - Ag - Pb\text{-Legierung}$ erfolgte in bekannter Weise nach dem Poggendorf'schen Kompensationsverfahren unter Benützung eines Lippmann-Ostwald'schen Kapillarelektrometers als Nullinstrument. In den Fällen, wo die elektromotorische Kraft der Ketten klein war, wurde eine Kombination der zu untersuchenden Kette mit einem Westonelement, die Kette einmal mit und einmal gegen das letztere, gegen den Vergleichsakkumulator geschaltet.

Dort hingegen, wo die elektromotorische Kraft der Kette vermutlich groß war (wie bei silberreichen Legierungen) wurde

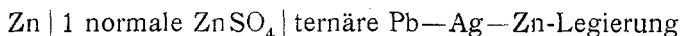
das Westonelement weggelassen und die zu untersuchende Kette allein gegen den Akkumulator geschaltet.

Als Elektroden aus binären Ag—Zn-, beziehungsweise ternären Ag—Zn—Pb-Legierungen dienten uns die kegelförmigen



Reguli, wie sie bei der thermischen Untersuchung dieser Legierungen (cf. voranstehende Mitteilung) erhalten wurden. An der spitzen Seite derselben (Bleiseite, wenn Schichtenbildung in flüssigem Zustande eingetreten war) wurde ein Loch gebohrt und in dasselbe ein geeigneter, unten konisch zugedrehter Leitungsdraht stark eingepreßt.

In bezug auf die elektromotorische Kraft der Ketten



ist folgendes zu bemerken:

Dort, wo wir es mit Schichtenbildung zu tun haben, werden, falls nur die obere ZnAg-Schicht mit dem Elektrolyten in Berührung ist, Werte zu beobachten sein, die den binären Metallegierungen Ag—Zn gleichen Verhältnisses dieser Metalle entsprechen. Dort, wo auch Pb in Berührung mit dem Elektrolyten kommt, kann zweierlei eintreten:

1. In Legierungen, in denen das Verhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}}$ zwischen $\frac{0}{100}$ bis $\frac{30}{70}$ vorliegt, sind die Potentiale der AgZn-Legierungen größer als das Potential von reinem Pb gegen Zn in einnormaler Lösung. Für das Potential von Pb in einnormaler Zinksulfatlösung gegen reines Zink beobachteten wir in vier verschiedenen Versuchen der Reihe nach:

532 Millivolt

528 >

526 >

526 >

Für diese Zinkgehalte sollten theoretisch bei den ternären Legierungen auf jeden Fall die Potentiale der binären Zinksilberlegierungen zum Ausdruck kommen. Im großen ganzen schließen sich unsere Versuchsergebnisse dieser theoretischen Forderung an. Auf gewisse Ausnahmefälle und ihre Erklärung kommen wir weiter unten zurück.

2. In ternären Legierungen, in denen das Verhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}}$ zwischen $\frac{30}{70}$ — $\frac{100}{0}$ liegt, Verhältnisse, bei denen die binären Zinksilberlegierungen das Bleipotential überschreiten, d. h. die edler sind als reines Blei, werden wir, insofern der Elektrolyt mit allen drei Metallen des ternären Systems Ag—Zn—Pb in Berührung kommt, das Bleipotential messen müssen. Nur in solchen Fällen, wo Blei bei den ternären Legierungen nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kommt, messen wir das Potential der Zinksilberlegierung.

Wir bemühten uns stets, den Fall zu realisieren, nur das Zink-Silberpotential zu messen, indem die ternären Schmelzen, nachdem sie mit einer scharfen Bürste behufs Befreiung von allfälliger Oxydschicht gereinigt wurden, mit der Oberfläche, die aus der Zink-Silberschicht bestand, in den Elektrolyten getaucht wurden, die Bleischicht aber nur mit den Leitungsdrähten der Versuchsanordnung verbunden war. Gleichwohl gelang dies nur in den seltensten Fällen, sobald der Zinkgehalt im Verhältnis zu Ag geringer als 70% war; auch wenn man in diesen Fällen nur die oberste AgZn-Schicht eintaucht, so mißt man entweder das Potential solcher kleiner Bleiteilchen, die in der AgZn-Schicht eingebettet sind; zum zweiten kriecht der Elektrolyt die porösen Wände des Regulus empor und kommt also so mit der Bleischicht in Berührung.

Demgemäß beobachteten wir meist das Bleipotential bei Legierungen, bei denen das Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}}$ kleiner als $\frac{70}{30}$ war.

Nur in vereinzelten Fällen ließ sich bei solchen das AgZn-Potential realisieren. Nachstehende Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 1.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{8}{92}$	Millivolt	
		Ag-Zn-Potential	Blei-potential
40	—	552·6
60	977·8	—
80	—	529·8

Tabelle 2.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{15}{85}$	Millivolt	
		Ag-Zn-Potential	Blei-potential
20	—	527·4
40	—	538·9
60	—	527·4
60	916·8	—
90	—	541·8

Tabelle 3.

‰ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{23}{77}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
20	—	537·0
40	—	518·7
80	962·5	—
95	—	556·1
98·75	925·9	—

Tabelle 4.

‰ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{28·1}{71·9}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
40	—	528·3
40	—	524·0
60	—	541·7
80	—	525·4
80	—	531·2
95	—	538·8

Tabelle 5.

‰ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{33}{67}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
20	—	538·9
40	873·4	—
50	—	525·4
70	—	527·4
80	—	542·6
95	—	544·6
98·75	—	536·9

Tabelle 6.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{37.7}{62.3}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-Potential
20	—	546.6
40	954.8	—
80	—	531.2
90	—	519.7
95	929.9	—
97.5	—	525.4

Tabelle 7.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{42}{58}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-Potential
20	847.5	—
60	—	538.9
80	—	538.7
95	—	526.4

Tabelle 8.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{47.6}{52.4}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-Potential
20	—	531.9
40	793.8	—
60	—	528.5
80	—	524.5
80	—	524.4
95*	780.3	529.1

Tabelle 9.

o/0 Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} =$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
2	845·6	—
5	—	546
20	—	533
99·25	—	520

Tabelle 10.

o/0 Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{60}{40}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	682·7	—
1	672·0	—
5	—	545·0
20	705	—
95	—	528·4
97·5	—	554·2

Tabelle 11.

o/0 Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{70}{30}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
2	—	512
5	496	—
80	—	519
80	—	512
99·25	—	527

Tabelle 12.

‰ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{82}{18}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	69·0	—
2	48·1	—
20	61·5	—
50	57·6	—
50	57·0	—
† 97·5	—	518·7

Tabelle 13.

‰ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{90}{10}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	38·5	—
2	28·9	—
5	38·5	—
80	46·1	—
98·5	40·8	—

Tabelle 14.

‰ Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{96}{4}$	Millivolt	
		Ag—Zn-Potential	Blei-potential
1	32·7	—
2	28·9	—
5	27·1	—
20	36·5	—
95	28·8	—
95	25·0	—
97·5	34·6	—
97·5	26·9	—

Tabelle 15.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{98}{2}$	Millivolt	
		Ag-Zn-Potential	Blei-potential
1	19.3	—
2	19.3	—
5	17.3	—
5	13.5	—
20	15.4	—
80	13.5	—
† 98.5	—	519.7

Tabelle 16.

% Pb	Verhältnis $\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{99}{1}$	Millivolt	
		Ag-Zn-Potential	Blei-potential
1	13.5	—
1	11.6	—
2	15.4	—
5	13.5	—
20	17.4	—
50	19.3	—
95	19.3	—
97	26.9	—

In den Tabellen bedeuten die Zahlen der vorletzten Vertikalspalte die Potentiale, die Silber-Zinklegierungen entsprechen, die der letzten Spalte, welche dem Blei entsprechen. In einem besonderen Falle (Tab. 8 mit Sternchen [*] bezeichneter Versuch) ließ sich aber zeigen, daß man, je nach der Art des Eintauchens, 2 verschiedene Potentiale erhält: bei tiefem Eintauchen das Pb-Potential, bei niederem Eintauchen das AgZn-Potential. Bei Legierungen, in denen das

Zn—Ag-Verhältnis zwischen 100 und 70⁰/₀ liegt, mißt man fast stets das Potential der Ag Zn-Legierungen, da diese weniger edel sind als das Pb.¹ Nur wenn die relative Menge des Silbers und Zinks in der ternären Legierung sehr klein ist, kann praktisch der Fall eintreten, daß die Mischkrystalle Zn—Ag von Pb so umhüllt sind, daß sie mit dem Elektrolyten nicht in Berührung kommen. Man mißt dann in den Ausnahmefällen das Pb-Potential (vgl. die mit Kreuzchen [†] versehenen Versuche der voranstehenden Tabellen).

Als allgemeines Resultat wäre nun nur mehr noch hervorzuheben, daß die ternären Legierungen ZnAgPb dort, wo es gelang, das AgZn-Potential zu messen, diese Potentiale trotz verschiedenem Bleizusatz den binären AgZn-Legierungen gleichen AgZn-Verhältnisses entsprechen, ein Resultat, das mit den Ergebnissen unseres Studiums des ternären Systems AgZn—Pb vom Standpunkt der thermischen Analyse in bestem Einklang steht. Keinesfalls aber bildet das Blei in ternären Systemen mit Silber und Zink ternäre Mischkrystalle.

¹ Auch bei gleich zusammengesetzten Legierungen der Tab. 2 mit 60⁰/₀ Pb wurde bei der einen das Bleipotential, bei einer anderen das der ZnAg-Legierung gemessen.