

Die galvanischen Spannungen von Blei-Goldlegierungen

Von

FRANZ GRIENGL und ROBERT BAUM

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1930)

Nach dem von R. VOGEL¹ aufgenommenen Zustandsdiagramm bilden Gold und Blei die beiden Verbindungen Au_2Pb und $AuPb$. Es kommt nun häufig vor, daß sich solche Verbindungen auch durch Diskontinuitäten in den Kurven der Abhängigkeit der galvanischen Spannungen von der Zusammensetzung der Legierungen der bezüglichen Komponenten kennzeichnen.

Die thermodynamisch für jede Verbindung zu erwartende Diskontinuität und die den Verbindungen entsprechenden wahren Potentiale kommen natürlich nur bei Temperaturen zum Ausdruck, bei denen genügend Platzwechsel der Atome im Raumgitter vorliegt, also in der Regel höchstens 200—300° unter dem Schmelzpunkt.

Bei Messung der Spannungskurven bei gewöhnlicher Temperatur ist dies nur bei relativ niedrig schmelzenden Metallpaaren realisiert, und wir unterscheiden nach G. TAMMANN² resistente Verbindungen, die nahezu das Potential der edleren Komponente aufweisen, wie z. B. nach N. A. PUSCHIN und N. P. LASCHTSCHENKO³ in der Legierungsreihe Blei-Palladium die Verbindungen $PdPb_2$, $PdPb$, Pd_4Pb_3 und Pd_2Pb , die praktisch das Palladiumpotential zeigen, und nicht resistente Verbindungen, die nahezu das Potential der unedleren Komponente aufweisen, wie beispielsweise in der Legierungsreihe Kadmium-Antimon nach R. KREMANN⁴ die Verbindung Cd_3Sb_2 , die praktisch das Kadmiumpotential zeigt.

¹ R. VOGEL, Z. anorg. Chem. 45, 1905, S. 17.

² G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, S. 357 ff. Voß, Leipzig 1921.

³ Z. anorg. Chem. 62, 1909, S. 34.

⁴ R. KREMANN, Zeitschr. f. Metallkunde 2, 1920, S. 24.

Es ist ferner nicht sicher, ob immer die in einer Legierungsreihe bei Zimmertemperatur gemessenen, zwischen den Werten der reinen Komponenten gelegenen Potentiale wirklich den Potentialen von Verbindungen entsprechen. Da ja solche Legierungselektroden zur Ausbildung von Lokalketten reichlich Veranlassung geben und während der Messung sich hiedurch wie auch durch Reaktion mit dem Elektrolyten die potentialbestimmenden Oberflächen in ihrer Zusammensetzung erheblich verändern können, etwa durch Oxydschichtenbildung oder Wasserstoffbeladungen, können solche die gemessenen Zwischenstufenpotentiale bestimmen, wie es z. B. in der Legierungsreihe Cd-Sb für die Verbindung CdSb der Fall zu sein scheint, deren Potential mit dem Wasserstoffpotential zusammenfällt.

Was nun die Potentiale der Gold-Blei-Legierungen anlangt, so hat P. A. LAURIE⁵ die Spannungen der Kette $\text{Au}|\text{NaCl}|\text{Au}_x\text{Pb}_{1-x}$ gemessen und die folgenden Werte gefunden:

Gew.-% Pb	Gew.-% Au	ϵ in Millivolt
100	0	523
10	90	517
7	93	468
5	95	353
0		0

Aus diesen Zahlen ergibt sich, das man bis zu Legierungen mit gegen 90 Atomprozent Au praktisch das Bleipotential mißt, das erst bei weiter steigendem Goldgehalt allmählich absinkt. Es sind also die beiden obgenannten Verbindungen Au_2Pb und AuPb zu den nicht resistenten Verbindungen zu zählen, falls bei LAURIES Versuch die Elektroden nicht allzu inhomogen waren und sich die inneren Gleichgewichte nicht allzu mangelhaft eingestellt haben.

Wir haben daher auf Anregung Prof. KREMANNs neuerdings die Spannungen von Blei-Gold-Legierungen, u. zw. durch Messung der Kette:

Kalomelnormalelektrode $1n|\text{KCl ges.}|\text{0}\cdot\text{10 }n\text{-HCl ges. mit PbCl}_2|\text{Au}_x(\text{Pb}_{1-x})$ bestimmt.

Die Legierungen wurden zur Vermeidung größerer Bleiverluste in der Weise hergestellt, daß eine entsprechende Menge Gold unter einer Zyankaliumschmelze bis zur Rotglut erhitzt und die zur Erzielung einer bestimmt zusammengesetzten Legierung nötige Bleimenge rasch unter die Schmelzdecke gebracht wurde.

⁵ P. A. LAURIE, Journ. Chem. Soc. London 65, 1894, S. 1031.

Nach einigem Erhitzen unter Verrühren wurde die Schmelze langsam abkühlen gelassen. Die Zusammensetzung der Legierung wurde nach F. P. TREADWELL⁶ durch Verglättung des Bleis in der Kupelle und Wägung des rückbleibenden Goldkornes kontrolliert.

Folgende Übersicht (Tabelle 1) zeigt, daß nur die Legierungen mittlerer Zusammensetzung (Nr. 5 und 6) einen größeren Bleiverlust aufweisen. Der in der Tabelle 1 gegebenen Nummerbezeichnung der Legierungen — Nr. 1 entspricht reinem Blei und Nr. 11 reinem Gold — werden wir uns, um Wiederholungen zu vermeiden, auch bei den übrigen Tabellen bedienen.

Tabelle 1.

Nr.	nach Einwage	nach Analyse
2	10·00% Au	10·06% Au
3	20·06% „	20·05% „
4	30·00% „	30·16% „
5	39·99% „	41·72% „
6	50·16% „	52·10% „
7	60·04% „	60·41% „
8	70·00% „	70·07% „
9	80·00% „	80·46% „
10	90·00% „	90·13% „

Die Messung der oben angegebenen Kette mit den Legierungselektroden, u. zw. bei 25°, erfolgte in der bekannten Weise nach der POGGENDORFSCHEN Kompensationsmethode unter Verwendung eines OSTWALDSCHEN Kapillarelektrometers.

Die erschmolzenen, langsam gekühlten Legierungen einschließlich der reinen Komponenten wurden bei der ersten Versuchsreihe zum größten Teil paraffiniert, so daß nur eine kleine polierte Stelle als Elektrode wirksam war, bei der zweiten Versuchsreihe dagegen zum größten Teil blank poliert und nur die mit der Luft in Berührung befindlichen, nicht in den Elektrolyten tauchenden Anteile mit Paraffin überzogen.

Wie wir noch im folgenden sehen werden, sind die Versuchsergebnisse in beiden Fällen grundsätzlich die gleichen, ein Zeichen der Homogenität der Legierungen, da sie sowohl in kleiner als in großer Elektrodenoberfläche praktisch die gleichen Potentiale zeigen.

Die Ketten wurden jeweils sofort nach dem Eintauchen der Legierungselektroden nach 1, 2, 3, 12 und 24 Stunden gemessen.

Die Versuchsergebnisse mit der kleinen bzw. größeren Elek-

⁶ TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Auflage, S. 214.

trodenoberfläche sind in den beiden Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. In diesen Tabellen wie in den folgenden bedeutet ε die Gesamtspannung der Kette, das Minuszeichen, daß die Legierungselektrode negativ war, ε_h bedeutet die auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Einzelspannungen der Legierungselektroden. In den Figuren 1 bzw. 2 ist für diese beiden Versuchsreihen die Abhängigkeit der Spannungen ε_h , von der Zusammensetzung der Legierungen für den Moment des Eintauchens als ausgezogene und nach 24stündigem Verweilen im Elektrolyten als gestrichelte Kurve aufgetragen.

Wie man sieht, ist der Verlauf der Spannungskurven in beiden Versuchsreihen praktisch der gleiche, sowohl ob man die Werte zu Anfang oder nach 24 Stunden der Konstruktion zugrunde legt. Der Zeiteinfluß macht sich nur in dem Sinne bemerkbar, daß das Goldpotential mit der Zeit etwas edler wird, die goldreicheren Bleilegierungen etwas unedler werden, während sich die Spannungen der goldärmeren Legierungen praktisch nicht ändern.

Tabelle 2.

Zeit Nr.	0 Stunden		1 Stunde	
	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.492	-0.206	-0.490	-0.204
2	-0.479	-0.193	-0.489	-0.203
3	-0.470	-0.184	-0.488	-0.202
4	-0.452	-0.166	-0.741	-0.185
5	-0.461	-0.186	-0.486	-0.200
6	-0.417	-0.131	-0.458	-0.172
7	-0.419	-0.133	-0.418	-0.132
8	-0.401	-0.115	-0.402	-0.126
9	-0.329	-0.043	-0.382	-0.096
10	-0.202	-0.084	-0.385	-0.099
11	-0.036	-0.250	-0.033	+0.253

Zeit Nr.	2 Stunden		3 Stunden	
	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.491	-0.205	-0.494	-0.208
2	-0.489	-0.203	-0.489	-0.203
3	-0.487	-0.201	-0.487	-0.201
4	-0.482	-0.196	-0.481	-0.195
5	-0.486	-0.200	-0.485	-0.199
6	-0.452	-0.166	-0.451	-0.165
7	-0.425	-0.139	-0.424	-0.138
8	-0.417	-0.131	-0.414	-0.128
9	-0.390	-0.104	-0.402	-0.116
10	-0.385	-0.099	-0.388	-0.102
11	-0.010	+0.276	-0.088	+0.198

(Zu Tabelle 2.)

Zeit	12 Stunden		24 Stunden	
Nr.	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.525	-0.239	-0.503	-0.217
2	-0.488	-0.202	-0.488	-0.202
3	-0.487	-0.201	-0.487	-0.201
4	-0.454	-0.168	-0.454	-0.168
5	-0.480	-0.194	-0.459	-0.173
6	-0.441	-0.155	-0.447	-0.161
7	-0.428	-0.142	-0.432	-0.146
8	-0.426	-0.140	-0.431	-0.145
9	-0.409	-0.123	-0.408	-0.122
10	-0.383	-0.097	-0.341	-0.055
11	-0.141	+0.145	-0.014	+0.272

Tabelle 3.

Zeit	0 Stunden		1 Stunde	
Nr.	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.480	-0.194	-0.491	-0.205
2	-0.479	-0.192	-0.491	-0.205
3	-0.480	-0.194	-0.491	-0.205
4	-0.476	-0.190	-0.490	-0.204
5	-0.476	-0.190	-0.485	-0.199
6	-0.463	-0.177	-0.476	-0.190
7	-0.376	-0.090	-0.415	-0.129
8	-0.325	-0.039	-0.415	-0.129
9	-0.284	+0.002	-0.384	-0.098
10	-0.314	-0.028	-0.393	-0.107
11	-0.262	+0.024	+0.090	+0.376

Zeit	4 Stunden		12 Stunden	
Nr.	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.492	-0.206	-0.489	-0.203
2	-0.490	-0.204	-0.491	-0.205
3	-0.492	-0.206	-0.491	-0.205
4	-0.487	-0.201	-0.486	-0.200
5	-0.485	-0.199	-0.485	-0.199
6	-0.478	-0.192	-0.480	-0.194
7	-0.432	-0.146	-0.437	-0.151
8	-0.431	-0.145	-0.437	-0.151
9	-0.408	-0.122	-0.402	-0.116
10	-0.416	-0.130	-0.412	-0.126
11	+0.089	+0.375	+0.122	+0.408

(Zu Tabelle 3.)

Zeit Nr.	24 Stunden	
	ϵ	ϵ_k
1	-0·490	-0·204
2	-0·491	-0·205
3	-0·491	-0·205
4	-0·487	-0·201
5	-0·485	-0·199
6	-0·476	-0·190
7	-0·425	-0·139
8	-0·441	-0·155
9	-0·402	-0·116
10	-0·411	-0·125
11	+0·138	+0·424

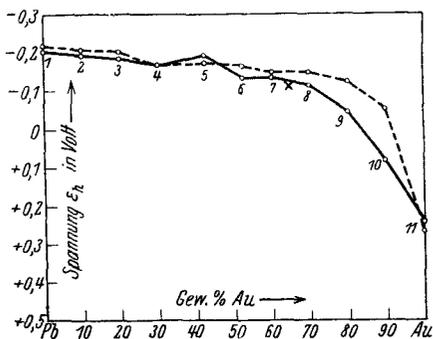


Fig. 1.

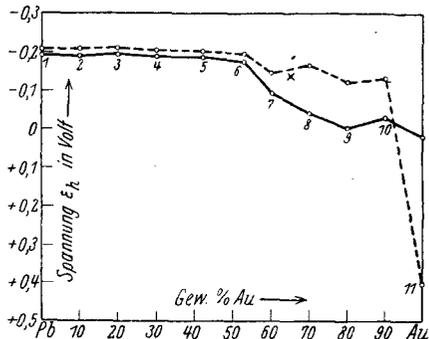


Fig. 2.

Der allgemeine Verlauf dieser Spannungskurven ist vollkommen mit den Messungen von LAURIE übereinstimmend. Mit steigendem Goldgehalt bleibt zunächst praktisch das Bleipotential erhalten. Bei den Versuchen mit kleiner Oberfläche fällt es bei ca. 30% Au, bei den mit größerer Oberfläche bei 60% Au um etwa 0·05 Volt und dann weiter unregelmäßig um weitere 0·05 Volt, um von 85% Au (erste Versuchsreihe) bzw. 90% (zweite Versuchsreihe) an rasch auf das Goldpotential zu fallen.

Da es nun möglich gewesen wäre, daß die Erhaltung des Bleipotentials bis zu so hohen Goldgehalten auf mangelnde Einstellung der inneren Gleichgewichte zurückzuführen wäre, haben wir die früher untersuchten Legierungen 6—12 Stunden, je nach dem Schmelzpunkt, je ca. 200—300° unter demselben im Trockenschrank bzw. einem elektrischen Ofen in Luft getempert.

Es fiel hierbei auf, daß sich die goldarmen Legierungen nur wenig an der Oberfläche oxydierten, dagegen überzogen sich die Legierungen des Intervalls 50—80% Au mit einer ziemlich dicken rötlich-braunen Schicht, anscheinend einem Gemisch von verschiedenen Bleioxyden.

Die Legierungen wurden nun wieder blank poliert, um neuerdings ihre Spannungen zu verschiedenen Zeiten zu messen. Nach der Durchführung der ersten Messungsreihe wurden die Legierungen des mittleren Konzentrationsgebietes neuerdings poliert und abermals gemessen. Die Ergebnisse dieser wieder bei 25° durchgeführten beiden Meßreihen sind in den beiden folgenden Tabellen 4 und 5 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Zeit Nr.	0 Stunden		1 Stunde	
	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.493	-0.207	-0.494	-0.208
2	-0.494	-0.208	-0.494	-0.208
3	-0.476	-0.190	-0.490	-0.204
4	-0.424	-0.138	-0.450	-0.164
5	-0.383	-0.097	-0.422	-0.136
6	+0.620	+0.906	+0.578	+0.864
7	+0.803	+1.089	+0.779	+1.065
8	+0.672	+0.958	+0.572	+0.858
9	+0.765	+1.014	+0.713	+0.999
10	+0.502	+0.788	+0.110	+0.396
11	+0.096	+0.382	+0.084	+0.370

Zeit Nr.	2 Stunden		3 Stunden	
	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.491	-0.205	-0.490	-0.204
2	-0.492	-0.206	-0.490	-0.204
3	-0.488	-0.202	-0.487	-0.201
4	-0.457	-0.171	-0.464	-0.178
5	-0.444	-0.158	-0.456	-0.170
6	+0.562	+0.848	+0.424	+0.710
7	+0.777	+1.063	+0.760	+1.046
8	+0.459	+0.745	+0.401	+0.687
9	+0.588	+0.874	+0.418	+0.704
10	+0.232	+0.518	+0.216	+0.502
11	+0.081	+0.367	+0.069	+0.355

(Zu Tabelle 4.)

Zeit Nr.	4 Stunden		14 Stunden	
	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.490	-0.204	-0.491	-0.205
2	-0.490	-0.204	-0.492	-0.206
3	-0.487	-0.201	-0.491	-0.205
4	-0.461	-0.175	-0.468	-0.182
5	-0.460	-0.174	-0.467	-0.181
6	+0.311	+0.597	+0.048	+0.334
7	+0.757	+1.043	+0.731	+1.017
8	+0.359	+0.645	+0.142	+0.428
9	+0.330	+0.616	+0.130	+0.416
10	+0.362	+0.647	+0.117	+0.403
11	+0.067	+0.353	+0.060	+0.346

Zeit Nr.	24 Stunden		27 Stunden	
	ε	ε_h	ε	ε_h
1	-0.490	-0.204	-0.490	-0.204
2	-0.491	-0.205	-0.490	-0.204
3	-0.489	-0.203	-0.489	-0.203
4	-0.467	-0.181	-0.467	-0.181
5	-0.467	-0.181	-0.467	-0.181
6	-0.034	+0.252	-0.085	+0.202
7	+0.729	+1.015	+0.693	+0.979
8	+0.130	+0.416	+0.123	+0.409
9	+0.128	+0.414	+0.117	+0.403
10	+0.122	+0.408	+0.117	+0.403
11	+0.060	+0.346	+0.057	+0.343

Zeit Nr.	48 Stunden	
	ε	ε_h
1	-0.492	-0.206
2	-0.491	-0.205
3	-0.489	-0.203
4	-0.467	-0.181
5	-0.466	-0.180
6	-0.012	+0.274
7	+0.501	+0.787
8	+0.114	+0.399
9	+0.099	+0.385
10	+0.223	+0.509
11	+0.053	+0.339

Tabelle 5.

Zeit		0 Stunden		1 Stunde	
Nr.	ϵ	ϵ_h	ϵ	ϵ_h	
6	-0.229	+0.057	-0.228	+0.058	
7	+0.557	+0.843	+0.751	+1.037	
8	+0.189	+0.475	+0.172	+0.458	
9	+0.220	+0.506	+0.215	+0.501	
10	+0.255	+0.541	+0.135	+0.421	

Zeit		5 Stunden		6 Stunden	
Nr.	ϵ	ϵ_h	ϵ	ϵ_h	
6	-0.214	+0.072	-0.217	+0.070	
7	+0.734	+1.020	+0.725	+1.011	
8	+0.166	+0.452	+0.089	+0.375	
9	+0.250	+0.536	+0.259	+0.545	
10	+0.151	+0.437	+0.127	+0.413	

Zeit		7 Stunden		8 Stunden	
Nr.	ϵ	ϵ_h	ϵ	ϵ_h	
6	-0.223	+0.063	-0.222	+0.064	
7	+0.828	+1.114	+0.730	+1.015	
8	+0.133	+0.419	+0.084	+0.390	
9	+0.272	+0.558	+0.271	+0.557	
10	+0.130	+0.415	+0.130	+0.416	

Zeit		14 Stunden		16 Stunden	
Nr.	ϵ	ϵ_h	ϵ	ϵ_h	
6	-0.217	+0.069	-0.205	+0.081	
7	+0.726	+1.012	+0.728	+1.014	
8	+0.131	+0.417	+0.134	+0.420	
9	+0.149	+0.435	+0.173	+0.459	
10	+0.121	+0.407	+0.120	+0.406	

Aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse dieser beiden Meßreihen in den Figuren 3 und 4, in denen wieder die Potentiale zu Beginn des Eintauchens durch ausgezogene, die Potentiale nach etwa 16—24 Stunden durch gestrichelte Kurven verbunden sind, sieht man, daß entgegen den vorherbeschriebenen Kurven von einem Goldgehalt von 40% angefangen, das Potential rasch absinkt und bei seinem Weiterabfall bei der 60% Gold enthaltenden Legierung ein Minimum zwischen 0.8—1.0 Volt erreicht, um mit weiter steigendem Goldgehalt wieder nach unedleren Potentialen in mehr oder weniger regelmäßigem Zuge zu steigen und schließlich das Goldpotential zu erreichen.

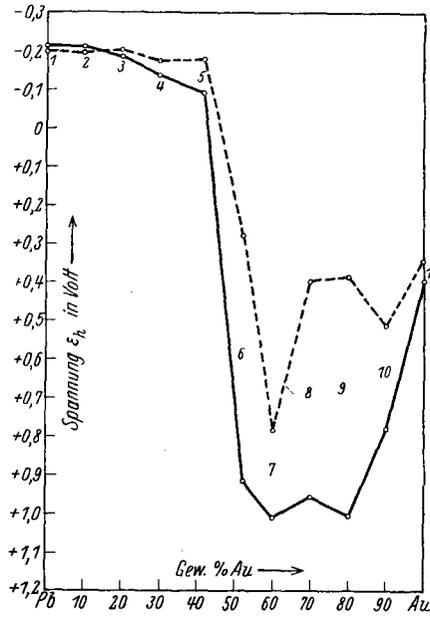


Fig. 3.

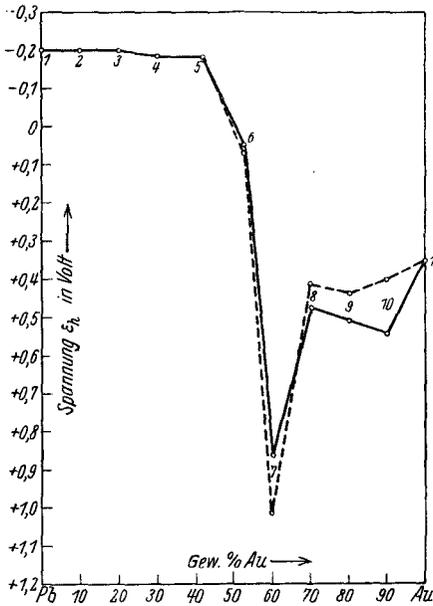


Fig. 4.

Nur bei den Anfangswerten der ersten Versuchsreihe fällt das Potential schon bei etwas geringeren Goldgehalten und das Minimum ist etwas verbreitert.

Es liegt also ein Kurventyp vor, wie er theoretisch eintreten sollte, wenn beispielsweise eine Verbindung unedler ist als beide Komponenten, und wie er von DUCELLIEZ⁷ bzw. N. PUSCHIN⁸ bzw. G. TAMMANN und A. KOCH⁹ bei den Legierungspaaren Co-Sn und Co-Sb beobachtet wurde, wo das Spannungsminimum bei der Zusammensetzung der äquimolaren Verbindungen liegt.

Die in diesen Systemen vorliegenden Verbindungen CoSn_2 und CoSb_2 kommen hierbei nicht zum Ausdruck.

Da aber das von uns beobachtete Minimum nicht mit der goldreicheren Verbindung Pb-Au_2 zusammenfällt, haben wir vermutet, daß Oxydschichten bzw. Sauerstoffbeladungen es sind, die das Potential bestimmen. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß die goldreiche Verbindung unedler ist als beide Komponenten. Denn es werden auch die Legierungen der Bereiche 50—80% Au am kräftigsten oxydiert.

Wenn auch die Oxydschicht wegpoliert wurde, so stellen sich die Elektroden durch Lokalkettenwirkung doch mit Sauerstoff ins Gleichgewicht, etwa von einem solchen Potential, wie es den in Frage kommenden Oxyden bzw. einer bestimmten Sauerstoffbeladung entspricht. In der Tat liegen ja auch die gemessenen Höchstpotentiale nahe dem Potential der Sauerstoffelektrode.

Daß diese Deutung sehr wahrscheinlich ist, zeigt der Umstand, daß eine neu hergestellte Legierung, die in ihrer Zusammensetzung sehr nahe der Verbindung Au_2Pb entsprach — das war eine Legierung mit 65% —, als sie bloß im N-Strom getempert wurde, eine Spannung von — 0.12 bis 0.15 Volt zeigte, sich also in die Versuchsreihe der ungetemperten Legierungen gut einfügte, wie in der Fig. 1 und 2 der bezügliche mit einem Kreuzchen (×) eingezeichnete Punkt es zeigt.

Wären in den erschmolzenen Legierungen die inneren Gleichgewichte nicht eingestellt gewesen, müßte das Potential der in Stickstoff getemperten Legierungen unedleren Werten entsprechen,

⁷ Bull. soc. chim. (4) 7, 1910, S. 606.

⁸ N. PUSCHIN, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 39, 1907, S. 869, 901.

⁹ G. TAMMANN und A. KOCH, Z. anorg. Chem. 133, 1924, S. 179.

u. zw. solchen, wie sie durch die Figuren 3 bzw. 4 gekennzeichnet sind falls letztere den wahren Legierungspotentialen und nicht Oxyd- bzw. Sauerstoffpotentialen entsprechen.

Da dies aber nicht der Fall ist, müssen wir schließen, daß in der Tat ganz im Sinne der Versuche von A. LAURIE die Potentiale der beiden Verbindungen Au-Pb_2 und Au_2Pb nahe den Bleisind, falls letztere den wahren Legierungspotentialen und nicht resistenten Verbindungen zählen.
