

Thermodynamische Eigenschaften des Systems Gold—Platin—Palladium*

(Kurze Mitteilung)

Thermodynamic Properties of the System Au—Pt—Pd

Von

O. Kubaschewski und J. F. Counsell

Division of Chemical Standards, National Physical Laboratory,
Teddington, Middx.

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1971)

Eine Hauptaufgabe, die sich die Metallurgical Thermodynamics Section am National Physical Laboratory gestellt hat, ist die Erforschung der Phasenverhältnisse in metallischen Vielstoff-Systemen mit Hilfe der thermodynamischen Daten, vorwiegend in solchen Systemen, die ausgedehnte Homogenitätsbereiche bilden. Da es aussichtslos ist, alle technisch wichtigen Systeme durchzumessen, ist die erste Aufgabe zu erkunden, mit welcher Genauigkeit sich die thermodynamischen Eigenschaften von Vielstoffsystemen aus denen der binären Randsysteme voraussagen lassen. Die Metallurgical Thermodynamics Section wählt deshalb repräsentative ternäre Systeme aus, mißt die Bildungsenthalpien und/oder die freien Enthalpien und vergleicht die Resultate mit Werten, die mit Hilfe bekannter empirischer Beziehungen aus den thermodynamischen Daten der binären Randsysteme berechnet werden. Untersuchungen an quaternären Systemen sind geplant. Der Bindungsmechanismus metallischer Lösungen ist durch die Überlagerung covalenter, metallischer und polarer Bindungen so verwickelt, daß man sich zur Zeit auf die Anwendung empirischer Beziehungen, wie diejenigen von Kohler¹, Bonnier², Alcock³ und Margules⁴, beschränken muß.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

¹ F. Kohler, Mh. Chem. **91**, 738 (1960).

² E. Bonnier und R. Caboz, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **250**, 527 (1960).

³ C. B. Alcock, Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes, S. 39 (G. R. Fitterer, ed.). New York: Gordon & Breach, 1967.

⁴ M. Margules, S. B. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss., Kl. II, **104**, 1243 (1895).

Am Beispiel der kubisch-flächenzentrierten Eisen—Cobalt—Nickel-Legierungen, einem besonders günstigen Fall, haben *Spencer, Hayes und Elford*⁵ gezeigt, daß nahezu alle die erwähnten, vorgeschlagenen Gleichungen die Bildungswärmen im ternären Bereich bei Verwendung lediglich der Daten für die binären Systeme überraschend genau, d. h. innerhalb ± 70 cal/gAtom, wiedergeben. Es muß jedoch gleich bemerkt werden, daß die Positionen der Phasengrenzen sehr empfindlich gegen selbst so kleine Fehler in den thermodynamischen Werten sind. Weil thermodynamische Daten immer kleine Meßfehler enthalten, kann die thermodynamische Rechnung die genaue Festlegung von Phasengrenzen mit Hilfe konventioneller Methoden vorläufig nicht voll ersetzen; sie kann nur die Zahl der notwendigen Messungen beschränken.

Weitere Systeme, die von uns vor kurzem gemessen und durchgerechnet wurden, sind Eisen—Chrom—Nickel und Eisen—Kupfer—Nickel⁶. In der vorliegenden Arbeit soll über Auswertungen in dem technisch interessierenden System Gold—Platin—Palladium berichtet werden. Die drei Metalle bilden bei höheren Temperaturen eine lückenlose Reihe kubisch flächenzentrierter Mischkristalle. Unterhalb 1252° C existiert eine Mischungslücke⁷, die von der Au—Pt-Seite ausgeht.

Die Bildungsenthalpien dieses Systems sind kürzlich von *Hayes*⁸ gemessen worden. Da das zur Verfügung stehende Calorimeter von *Dench*⁹ für die Einzelmessung relativ große Mengen Metall erfordert (etwa 0,7 gAtom), mußte, im Hinblick auf die relative Knappheit der Edelmetalle*, die Zahl der Vorversuche und Messungen sehr beschränkt sein. Im ganzen wurden die Bildungsenthalpien von sieben ternären und sieben binären Zusammensetzungen gemessen. Außerdem liegen Resultate an Gold—Palladium von *Darby*¹⁰ vor, die aus den Lösungswärmen in flüssigem Zinn erhalten wurden und mit den Ergebnissen von *Hayes* innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen; immerhin beträgt die maximale Differenz 400 cal/gAtom. *Jones, Stafford* und *Whitmore*¹¹ haben Dampfdrucke über festen Gold—Platin-Legierungen gemessen

* Die Edelmetall-Pulver waren freundlicherweise von der Firma Degussa, Hanau, zur Verfügung gestellt worden.

⁵ *P. J. Spencer, F. H. Hayes* und *L. Elford*, Applications in Ferrous Metallurgy, Internat. Sympos. Metallurg. Chem., Sheffield, Juli 1971.

⁶ *J. F. Counsell, E. B. Lees* und *P. J. Spencer*, Fundamentals und Applications, Internat. Sympos. Metallurg. Chem., Brunel Univ. und N. P. L., Juli 1971.

⁷ *E. Raub* und *G. Wörwag*, Z. Metallkde. **46**, 513 (1955).

⁸ *F. H. Hayes* und *O. Kubaschewski*, Met. Sci. J. **5**, 37 (1971).

⁹ *W. A. Dench*, Trans. Farad. Soc. **59**, 1279 (1963).

¹⁰ *J. B. Darby*, Acta Met. **14**, 265 (1966).

¹¹ *R. W. Jones, F. E. Stafford* und *D. H. Whitmore*, Met. Trans. **1**, 403 (1970).

und aus den Temperaturkoeffizienten auch Mischungsenthalpien berechnet. Die Auswertung aller dieser Meßresultate nach der Methode von *Margules*⁴ führt zu der Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta H_f/\text{cal (gAtom)}^{-1} = & N_{\text{Au}}N_{\text{Pd}}(-11\,141 N_{\text{Au}} - 3065 N_{\text{Pd}}) + \\ & + N_{\text{Pd}}N_{\text{Pt}}(-5234 N_{\text{Pd}} - 3021 N_{\text{Pt}}) + \\ & + N_{\text{Pt}}N_{\text{Au}}(5691 N_{\text{Pt}} - 634 N_{\text{Au}}) + 3036 N_{\text{Au}}N_{\text{Pd}}N_{\text{Pt}} \quad (1) \end{aligned}$$

Die mittlere Abweichung der Meßwerte von den nach dieser Gleichung berechneten (110 cal/gAtom) stammt hauptsächlich von der Diskrepanz zwischen den Resultaten von *Hayes* und *Darby* auf der goldreichen Seite des Systems Au—Pd; sie könnte zum Teil auf die unterschiedlichen Meßtemperaturen zurückzuführen sein.

Zur Berechnung der Mischungsentropien wurden die folgenden Informationen in Verbindung mit den Mischungswärmen herangezogen. Aus den Temperaturkoeffizienten der Dampfdruckmessungen von *Jones* u. a.¹¹ erhielt man neben den Mischungswärmen der binären Au—Pt-Legierungen natürlich auch deren Mischungsentropien (1233 K). *Alcock* und *Kubik*¹² haben Dampfdrucke von Pd in dem System Pt—Pd (20—80 At%) gemessen und bei 1800 K einen Aktivitätskoeffizienten von annähernd Eins gefunden. Daraus ließen sich mit Hilfe der als temperatur-unabhängig angenommenen Mischungsenthalpien Entropiewerte für das betreffende binäre System auswerten⁸. Ferner wurden die Angaben von *Raub* und *Wörwag*⁷ über die Grenzen der ternären Mischungslücke bei zwei ausgewählten Temperaturen (1073 und 1423 K) zur Berechnung einfacher Entropieglieder herangezogen, und zwar so, daß sich optimale Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Phasengrenzen ergab (Abb. 1).

Die Berechnung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen erfolgte nach der von *Counsell*, *Lees* und *Spencer*¹³ entwickelten „Bergsteiger“-Methode (hill climbing method), ein Verfahren, bei dem mit Hilfe des Elektronenrechners die freie Enthalpie einer spezifischen Zusammensetzung minimalisiert wird. Es erwies sich dabei als notwendig, wie in Gl. (1) ein positives, ternäres Entropieglied sowie einen Exzeß-Entropiebeitrag des binären Au—Pd-Systems einzuführen. Die ausgewertete Überschüßentropie der ternären, festen Lösungen läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\begin{aligned} \Delta S^E/\text{cal (Grad} \cdot \text{gAtom)}^{-1} = & -3 N_{\text{Au}}N_{\text{Pd}} - 2,9 N_{\text{Pd}}^2N_{\text{Pt}} - \\ & - 1,7 N_{\text{Pd}}N_{\text{Pt}}^2 - 0,9 N_{\text{Pt}}^2N_{\text{Au}} - 3,5 N_{\text{Pt}}N_{\text{Au}}^2 + 9 N_{\text{Au}}N_{\text{Pd}}N_{\text{Pt}} \quad (2) \end{aligned}$$

Die Linien der Iso-Überschüßentropien sind in Abb. 2 eingezeichnet.

¹² C. B. Alcock und A. Kubik, Acta Met. **17**, 437 (1969).

¹³ J. F. Counsell, E. B. Lees und P. J. Spencer, Nat. Physic. Labor., DCS Report 9, Dez. 1970.

Gl. (1) und (2) können bequem differenziert werden, so daß durch sie die thermodynamischen Eigenschaften der kfz. Au—Pd—Pt-Legierung

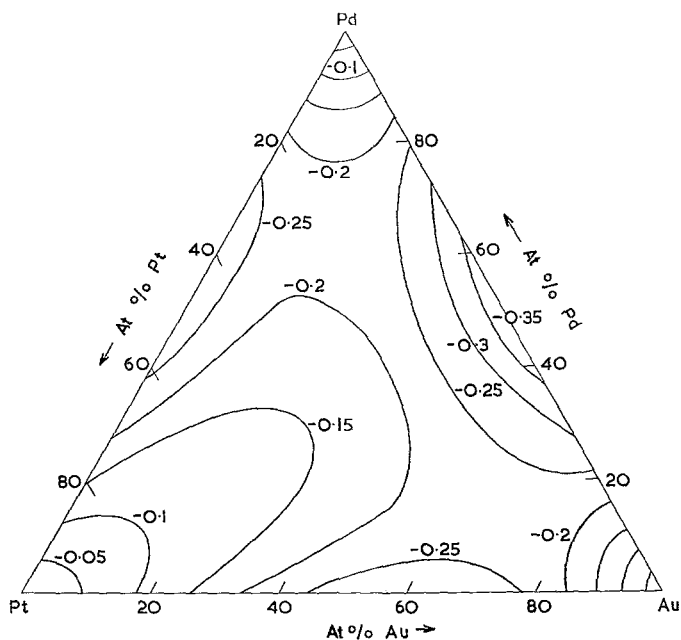


Abb. 1. Berechnete (gestrichelt) und gemessene Phasengrenzen der Mischungslücke im System Au—Pt—Pd bei zwei Temperaturen

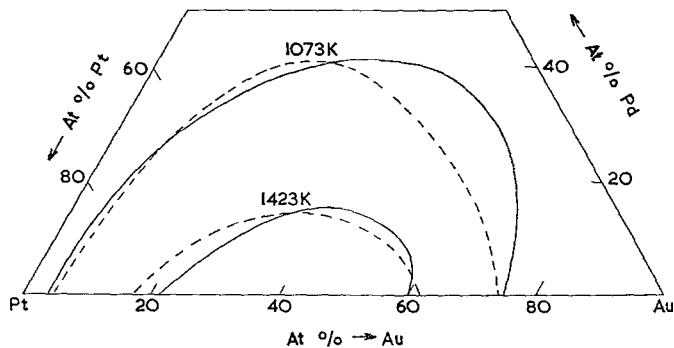


Abb. 2. Konturen der $(\Delta SE/R)$ -Werte im System Au—Pt—Pd

gen vollständig beschrieben sind. Die partiellen freien Enthalpien der Metallkomponenten dürften dort von Interesse sein, wo Edelmetall-Legierungen industriell eingesetzt werden und Metallverluste reduziert werden sollen.

Durch Einführung weiterer Glieder in Gl. (2) könnte selbstverständlich die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Phasengrenzen in Abb. 1 wesentlich verbessert werden. Jedoch wurde im Hinblick auf die relativ geringe Zahl der experimentellen Messungen und die unvermeidlichen Meßfehler von einer solchen Verfeinerung Abstand genommen. Die Empfindlichkeit der Lage der Phasengrenzen gegen kleine Fehler in den thermochemischen Daten ist ja bereits oben erwähnt worden.