Die Natur der Blei-Palladiumlegierungen.

Von

N. A. PUSCHIN und N. P. PASCHSKY.¹

Mit 1 Figur im Text.

Aus der Tatsache, daß das Analogon des Palladiums — das Platin mit Blei mindestens zwei bestimmte chemische Verbindungen: das Bleiplatinid PbPt und das Halbplatinid Pb_2Pt bildet,² konnte man folgern, daß auch Palladium mit Blei chemische Verbindungen liefert. Der Versuch bestätigte vollkommen diese Annahme.

Die Literaturangaben über die Frage nach der Natur der Blei-Palladiumlegierungen sind leider ziemlich spärlich. Bis 1907 lag nur eine einzelne Angabe von BAUER³ vor über die Bildung einer krystallinischen, schwer schmelzbaren Verbindung Pd_3Pb mit dem spez. Gew. von 11.255; diese Verbindung vermag, im Gegensatz zum reinen Palladium, Wasserstoff nicht zu absorbieren. Im Jahre 1907, als wir die vorliegende Untersuchung begonnen haben, erschien eine ziemlich eingehende Abhandlung von RUER,⁴ der bei der Untersuchung des Schmelzdiagrammes der Blei-Palladiumlegierungen zum Schlusse gelangte, daß diese beiden Metalle eine Reihe von Verbindungen und zwar Pd_3Pb (Maximum auf der Schmelzkurve) bereits früher von BAUER angegeben, und außerdem die Verbindungen Pd_2Pb , PdPb und PdPb_2 (das zweite Maximum auf der Schmelzkurve) miteinander bilden. Die Existenz dieser letzteren Verbindung des Halbpalladides des Bleies Pb_2Pd wurde auch durch

¹ Aus den Berichten des St. Petersburger Polytechnischen Institutes IX ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin.

² N. PUSCHIN u. P. LESCHZENKO, *Journ. russ. chem. Ges.* **1909**, 23; *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 34.

³ BAUER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **4** (1871), 451; *Jahresber.* **1871**, 317.

⁴ RUER, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 345.

die Untersuchung der elektrischen Potentiale der Blei-Palladiumlegierungen bestätigt.

Zur Herstellung solcher Legierungen wurde eine gewogene Menge beider Metalle unter einer Schicht von $\text{LiCl} + \text{KCl}$ oder BaCl_2 geschmolzen, und die geschmolzene Masse in Stäbchenformen gegossen.

Das Stäbchen samt reinem Blei wurde in ein H-förmiges mit $\frac{1}{1}$ -norm. Bleinitratlösung gefülltes Gefäß eingetaucht, so daß das Potential sämtlicher Legierungen gegenüber demjenigen des reinen Bleis gemessen werden konnte. In jedem einzelnen Falle wurden die Messungen während einiger Stunden fortgeführt, solange bis man mit Sicherheit feststellen konnte, daß die Potentialdifferenz, die sich gewöhnlich mit der Zeit änderte, denjenigen konstanten Wert, dem sie sich asymptotisch näherte, erreicht hatte. Das Meßverfahren selbst, wie auch verschiedene andere Einzelheiten vom methodischen Charakter blieben dieselben, wie bei N. A. PUSCHIN in seiner Abhandlung: „Das Potential und die Natur der Metallegierungen“.¹ Die beistehende Tabelle und das Diagramm charakterisieren die Untersuchungsergebnisse:

Nr.	Gewicht der angewandten Metalle in g	Gewicht des Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Stdn.	Gehalt an Pd in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	27.11	27.10	25	12	2
2	17.71	17.70	20	18	2
3	13.95	13.94	22	23	2
4	11.73	11.73	8	28	5
5	10.95	10.94	17	31	10
6	9.52	9.48	20	35	605
7	9.48	9.47	23	45	640
8	6.50	6.49	20	60	605
9	—	—	22	100	600

Aus der Tabelle und dem Diagramm ist ersichtlich, daß sämtliche Blei-Palladiumlegierungen sich ihrem Potentialwerte nach in zwei Kategorien einteilen lassen. Legierungen, die weniger als 33 Atomprozent Palladium enthalten, haben ein Potential, das demjenigen des reinen Bleis sehr nahe kommt.

Dagegen weisen Legierungen, die mehr als 33 Atomprozent Pd enthalten, mit reinem Blei eine sehr erhebliche Potentialdifferenz — über 600 Millivolt — auf, so daß auf der Potentialkurve eine scharfe

¹ Journ. russ. chem. Ges. 1907, 32—39.

Diskontinuität sich beobachten läßt, welche die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung¹ von Palladium mit Blei, und zwar das Halbpalladid des Bleis Pb_2Pd charakterisiert. Bezüglich der Änderung der Potentialwerte der Legierungen mit der Zeit ist

hervorzuheben, daß Legierungen mit einem Gehalt von mehr als 33 Atomprozent Pd sofort nach der Herstellung des Elementes eine Potentialdifferenz mit reinem Blei von 350—400 Millivolt aufwiesen. Letztere begann sofort anzuwachsen, zuerst rasch, nachher langsamer, wobei sie sich asymptotisch dem Werte von 605—640 Millivolt näherte, den sie nach 8—10 Stunden erreichte.

Legierungen mit 12, 18 und 23 Atomprozent Pd gaben selbst nach 24 Stunden eine Potentialdifferenz, die 2 Millivolt nicht überstieg. Etwas merklicher waren die Änderungen bei den Legierungen mit 28 und 31 Atomprozent Pd. Die erstere gab mit reinem Blei nach 8 Stunden eine Potentialdifferenz von 5 Millivolt, die letztere zeigte nach 17 Stunden eine Potentialdifferenz von 10 Millivolt — ein Wert, der sehr gering ist im Vergleich mit den 600 Milli-

¹ Journ. russ. chem. Ges. 1907, 25.

volt, die eine Legierung, welche bloß 4 Atomprozent Pd mehr enthielt, nach 10 Stunden aufwies.

Das Potential des reinen Palladiums änderte sich auch mit der Zeit. Sofort nach der Herstellung des Elementes $\text{Pb} \mid \frac{1}{1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pd}$ wurde eine elektromotorische Kraft von 760 Millivolt erhalten. Während 2 Stunden nahm sie allmählich bis zu 880 Millivolt zu, und diesen Wert behielt sie gegen 3 Stunden, daraufhin nahm sie langsam ab, indem sie sich dem Werte von 600 Millivolt näherte, welcher Wert sowohl für das Halbpalladid Pb_2Pd , wie auch für die übrigen palladiumreicheren Legierungen charakteristisch ist.

Aus dem Vorgehenden folgt unzweifelhaft, daß die Untersuchung des elektrischen Potentials der Blei-Palladiumlegierungen auf die Existenz einer Verbindung zwischen Blei und Palladium — nämlich des Halbpalladides des Blei Pb_2Pd — deutlich hinweist.

St. Petersburg, Elektrotechnisches Institut. Laboratorium für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1909.