**Metallographische Mitteilungen aus dem
Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen. Nr. C.**

**Über das chemische und elektrochemische Verhalten
einiger Legierungsreihen.**

VON WILHELM JENGE.

Mit 5 Figuren im Text.

Von G. TAMMANN ist darauf hingewiesen worden, daß zwischen dem chemischen Verhalten metallischer Mischkristallreihen und dem von Reihen metallischer Verbindungen bei Temperaturen, bei denen ein Platzwechsel im Raumgitter nicht eintritt, ein wesentlicher Unterschied in folgender Beziehung nicht existieren kann: Sowohl in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen als auch in einer Reihe singularer Kristallarten (Verbindungen) verhält sich chemisch ein Teil derselben wie die eine Komponente, und ein anderer Teil wie die andere Komponente. Denn in Mischkristallreihen, die aus dem Schmelzfluß entstanden und nachher vollständig homogen gemacht sind, ist die Verteilung zweier Atomarten die normale, und dasselbe gilt für die singulären Kristallarten. Und da die Schutzwirkung der Atome des edleren Metalles eine Folge der normalen Verteilung ist, so muß, wenn in einer Mischkristallreihe eine scharfe chemische Einwirkungsgrenze auftritt, eine solche auch in einer Reihe singularer Kristallarten bestehen.

Wenn ein Teil einer Mischkristallreihe oder ein Teil singularer Kristallarten sich wie die eine Komponente verhält und der andere Teil wie die andere Komponente, so folgt hieraus, daß die Potentiale der Verbindungen von denen der betreffenden Komponenten nur wenig, und zwar einige Millivolt unterschieden sein können. Diese Sätze näher zu prüfen, war die Aufgabe der folgenden Untersuchungen.

Die Silicide des Co, Ni und Mn.

Als Material zu den folgenden Versuchen dienten Legierungen, die früher im hiesigen Institute hergestellt waren gelegentlich der Ausarbeitung der Zustandsdiagramme der betreffenden binären

Systeme. Über Herstellungsart und Reinheitsgrad der Legierungen vgl. die zitierten Arbeiten.¹⁾ Es wurde untersucht, wie die Legierungen sich verhielten, wenn man sie in den Lösungen verschiedener Elektrolyte zur Anode machte. Sie wurden zu diesem Zwecke eingeklemmt in einen Schraubenquetschhahn, an den der Zuleitungsdraht angelötet war. Der Regulus wurde so eingetaucht, daß die vom Elektrolyten benetzte Fläche etwa 0,5 qcm groß war. Als Kathode diente ein Kupferblech.

Da es nicht darauf abgesehen war, die absolute Menge des in Lösung gegangenen Metalles zu ermitteln, vielmehr nur festgestellt werden sollte, von welchem Si-Gehalt ab die Legierungen schwer oder gar nicht angreifbar waren, wurde darauf verzichtet, das gelöste Metall aus der Flüssigkeit zu isolieren. Die gemischte Kathoden- und Anodenflüssigkeit wurde in einem Reagierrohr nach Zusatz von etwas Natronlauge aufgeköcht. Die Höhe der sich absetzenden Hydroxydschicht gab ein Maß für die aus der Anode herausgelöste Menge Metall. Schwankungen bis zu 20% kamen vor, waren jedoch bei der Art der anzustellenden Untersuchungen belanglos. Durchschnittlich betrug die gelöste Menge 0,01 g.

Für jeden Lösungsversuch wurde eine frische Schlifffläche hergestellt. Die Klemmspannung betrug 1,7—1,1 Volt, je nach dem angewandten Elektrolyten. Die Stromstärke war 0,1 Ampere, die Stromdichte also 0,2 Ampere pro qcm.

Bei der Untersuchung der Co-Si-Legierungen wurde festgestellt, daß die Entladung von Cl', Br' und J' aus NaCl-, NaBr- und NaJ-Lösung in gleicher Weise wirkte. Ebenso war zwischen der Einwirkung von SO₄' und NO₃' aus Na₂SO₄- und NaNO₃-Lösung kein wesentlicher Unterschied. Die späteren Versuchsreihen wurden deshalb gewöhnlich nur mit Cl' und einem der beiden sauerstoffhaltigen Anionen ausgeführt. F aus NH₄F griff sämtliche Legierungen an.

Die Co-Si-Legierungen wurden bis zu einem Si-Gehalt von 32% sowohl von den Halogen- als auch von sauerstoffhaltigen Anionen leicht angegriffen; von 33,4% Si ab war die Einwirkung der Halogenionen nur sehr gering, durch die sauerstoffhaltigen Anionen wurde von diesem Prozentgehalt ab überhaupt nichts mehr gelöst. Vielmehr hörte nach etwa einer Minute der Stromdurchgang fast völlig auf. Offenbar bildete sich auf dem Regulus eine schwerleitende

¹⁾ Si-Co, LEWKONJA, *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 331; Ni-Si, GÜRTLER u. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 49, 98; Mn-Si, DÖRINKEL, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 123.

Schicht von Kieselsäure, denn nach dem Behandeln der vom Elektrolyten benetzten Fläche mit verdünnter Natronlauge wurde der Strom wieder kurze Zeit durchgelassen.

Diese plötzliche Änderung im chemischen Verhalten der Legierungen tritt auf zwischen 32 und 33,4% Si, d. h. sobald kein Strukturelement mehr vorhanden ist, das weniger Si enthält, als die Verbindung CoSi mit 32,5% Si.

Es erscheint merkwürdig, daß aus der Legierung mit 32% Si, die nur sehr wenig von der angreifbaren Verbindung Co_3Si_2 enthält, trotzdem nicht viel weniger Co herausgelöst wird, als aus den Si-ärmeren Stücken. Wahrscheinlich überzieht sich die Verbindung CoSi, die den hauptsächlichsten Gefügebestandteil ausmacht, sofort mit einer Kieselsäureschicht. Dadurch konzentriert sich der Strom nun auf die angreifbaren Stellen der Legierung, so daß er seine lösende Wirkung jetzt zwar auf einer kleineren Fläche, aber mit höherer Stromdichte ausübt.

Im Diagramm Fig. 1 sind die Mischkristallreihen und die singulären Kristallarten bezeichnet, die Co und Si miteinander bilden. Durch die liegenden Kreuze sind in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten Si, die durch Cl' , Br' und J gelösten Co-Mengen aufgetragen, durch die stehenden Kreuze die durch die sauerstoffhaltigen Ionen NO_3' und SO_4'' gelösten Co-Mengen, soweit sie von den durch Halogenionen gelösten abweichen. Die vollausgezogene Linie gibt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung die Widerstände an, die sich nach einer halben Minute Elektrolyse an den Legierungen ausbilden.

Außerdem wurden die Co-Si-Legierungen noch auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure und Natronlauge geprüft. Bekanntlich lösen die Säuren Co und die Basen das Si. Es war also zu erwarten, daß Natronlauge auf die Si-reichen Legierungen wirken würde und die Säuren auf die Co-reichen Legierungen. Festzustellen war, bis zu welchem Si-Gehalt diese Einwirkungen vor sich gehen.

Bei gewöhnlicher Temperatur besteht eine scharfe Einwirkungsgrenze der Co-Si-Legierungen gegenüber verdünnten Säuren. Bei

Fig. 1.

den Verbindungen Co_2Si und Co_3Si_2 war die Angreifbarkeit zwar geschwächt, aber doch deutlich vorhanden. Unangreifbar war erst die Verbindung CoSi und alle Si-reicheren. Bei Siedehitze dagegen wurden auch diese Legierungen etwas angegriffen. Auch gegenüber 10% NaOH war die Einwirkungsgrenze nur in der Kälte scharf, und zwar wurde hier die Verbindung CoSi_2 und alle metallreicheren nicht mehr angegriffen. Das nicht passive Co ist aber unedler als Wasserstoff und zersetzt daher schon Wasser. Daher tritt nach Verlust der Passivität des Co in kochender Natronlauge eine schwache Gasentwicklung ein, die zum Teil durch das Co, zum Teil durch das freigelegte Si hervorgerufen wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur werden die Verbindungen Co_2Si , Co_3Si_2 von Säuren und von an ihnen entwickelten Anionen angegriffen, während die Verbindungen CoSi , CoSi_2 , CoSi_3 und erst recht die Si-reiche Mischkristallreihe von diesen Agenzien nicht merklich angegriffen werden. Umgekehrt ist das Verhalten gegen kalte Natronlauge. Hier werden die Si-reichen Mischkristalle und die Verbindung CoSi_3 angegriffen, während die Si-ärmeren Verbindungen wie die Co-reiche Mischkristallreihe der Einwirkung widerstehen. Während die Einwirkungsgrenze von Natronlauge bei $\frac{1}{3}$ Mol Co liegt, liegt die der Säuren und Anionen bei 0,5 Mol Si.

Auf dieselbe Art wurden auch die Legierungen von Ni und Mn mit Si untersucht. Die Ni-Si-Legierungen zeigen gegen den Angriff des seine Ladung verlierenden Cl' überhaupt keine deutliche Grenze. Es scheint als ob die Verbindung NiSi von Cl noch angegriffen wird. Da nun die Bildung der Verbindung Ni_2Si_3 , die wahrscheinlich resistent ist, nur unvollständig verläuft, so enthalten auch die Legierungen, die eigentlich nur aus Si und Ni_2Si_3 bestehen sollten, noch NiSi in abnehmender Menge. In der Tat wurde beobachtet, daß die Menge des gelösten Metalls sich von 0,5 Mol Si ab allmählich verminderte. Beim Angriff durch SO_4'' und NO_3' zeigte sich schon von 0,25 Mol Si ab eine starke Verminderung der Angriffsfähigkeit. Doch kam es vor, daß Reguli zwischen 0,30 und 0,45 Mol Si, die sich zuerst fast gar nicht gelöst hatten, bei der Wiederholung des Versuches an frischer Schlifffläche merkliche Mengen Ni abgaben. Jedenfalls aber wurde die Verbindung NiSi überhaupt nicht mehr angegriffen. Im Diagramm Fig. 2 sind durch die stehenden Kreuze die von Cl' , durch die liegenden Kreuze die durch NO_3' und SO_4'' gelösten Mengen Nickel in Abhängigkeit von Proz. Si angegeben.

Gegen verdünnte Säuren zeigten sich NiSi und die Si-reicheren

Legierungen in der Kälte resistent. Von verdünnter Natronlauge wurde NiSi und alle Si-ärmeren Verbindungen in der Kälte nicht mehr angegriffen. Auch bei den Ni-Si-Legierungen besteht wie beim Co bei Siedetemperatur keine völlige Unangreifbarkeit. Da beim Co die Verbindung CoSi_2 mit 0,66 Mol Si dem Angriff der Natronlauge widersteht, so wäre zu erwarten, daß schon die Verbindung Ni_2Si_3 mit 0,60 Mol Si, die Si-ärmer ist als CoSi_2 , von Natronlauge nicht gelöst wird. Experimentell läßt sich das jedoch nicht entscheiden, da, wie schon erwähnt, die Bildung von Ni_2Si_3 nicht vollständig verläuft, und infolgedessen in den Legierungen, die nur aus Ni_2Si_3 und NiSi bestehen sollten, immer auch etwas Si vorhanden ist, das dann mit Natronlauge reagiert.

Bei den Legierungen des Mn mit Si zeigten sich schon die Reguli mit 22,5 und 25% Si, die also die Verbindungen Mn_2Si und

Fig. 2.

Fig. 3.

MnSi enthielten, völlig unangreifbar bei anodischer Polarisation. Jedoch waren Stücke mit 27,5 und 30% Si wieder etwas löslich und zeigten dabei eine außerordentliche Neigung zum Zerbröckeln, für die kein Grund, etwa in einer Anomalität der Struktur, gefunden wurde. Die Verbindung MnSi wurde in der Kälte nicht angegriffen. Dem Angriff kalter verdünnter Natronlauge widerstand schon die Verbindung mit etwa 0,6 Mol Si. Genau wie beim Co und Ni bestand jedoch auch bei den Mn-Si-Legierungen in der Siedehitze keine völlige Unangreifbarkeit mehr. Die Ergebnisse dieser Versuche sind, genau wie beim Co, in Fig. 3 wiedergegeben.

Es wurde untersucht, ob die Änderung der Potentiale der untersuchten Si-Legierungen mit den obigen Ergebnissen im Einklang steht. Zu diesem Zweck wurden die Spannungen aller untersuchten Legierungen gemessen in einer normalen Lösung des betreffenden

Metallchlorides gegen eine Silberelektrode, die sich in gesättigter Silbersulfatlösung befand. Als Brücke zwischen den beiden Elektrolyten diente eine Natriumsulfatlösung; die Messungen wurden ausgeführt am Quadrantelektrometer. Es zeigte sich, daß die an frischer Schlifffläche kurz nach dem Eintauchen gemessenen Spannungen nicht reproduzierbar waren, sie zeigten jedoch mit der Zeit die Tendenz, sich der Wasserstoffspannung zu nähern. Die Legierungen mit 0,25 Mol Si und darüber erreichten diese Spannung nach dreiwöchigem Aufbewahren an feuchter Luft, und hatten sie auch nach weiterem achtwöchigen Liegen nicht geändert.

Die folgenden Tabellen geben eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate. Die Verbindungen, auf die die in der Tabelle angeführten Agenzien bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirken, sind als resistent, die übrigen als nicht resistent bezeichnet. Verbindungen, deren Formel in Klammern gesetzt ist, zeigten eine geringere Angriffsgeschwindigkeit als das betreffende reine Metall.

Tabelle 1.

Angreifendes Reagens	Nicht resistent	Resistent
Cl'; Br'; J'	Co ₃ Si Co ₃ Si ₂	CoSi; CoSi ₂ ; CoSi ₃
NO ₃ '; SO ₄ ''	Co ₃ Si Co ₃ Si ₂	CoSi; CoSi ₂ ; CoSi ₃
HCl 2 n	(Co ₃ Si)	CoSi; CoSi ₂
H ₂ SO ₄ 2 n	(Co ₃ Si ₂)	CoSi ₃
NaOH 10%	CoSi ₃	CoSi ₂ ; CoSi Co ₃ Si ₂ ; Co ₃ Si

Tabelle 2.

Angreifendes Reagens	Nicht resistent	Resistent
Cl'	Ni ₃ Si; Ni ₃ Si Ni ₃ Si ₂ ; NiSi	Ni ₂ Si ₃ ?
NO ₃ '; SO ₄ ''	(Ni ₃ Si; Ni ₃ Si) (Ni ₃ Si ₂)	NiSi; Ni ₃ Si ₂
HCl 2 n	Ni ₃ Si; Ni ₂ Si Ni ₃ Si ₂	NiSi; Ni ₃ Si ₂
NaOH 10%	—	Ni ₂ Si ₃ ? NiSi Ni ₃ Si ₂ ; Ni ₂ Si; Ni ₃ Si

Tabelle 3.

Angreifendes Reagens	Nicht resistent	Resistent
Cl'	Mn ₂ Si	MnSi Mn ₂ Si ₂
SO ₄ "	Mn ₂ Si	MnSi Mn ₂ Si ₂
HCl 2 n	Mn ₂ Si	MnSi Mn ₂ Si ₂
NaOH 10%	—	Mn ₂ Si ₂ MnSi; Mn ₂ Si

Die Verbindungen des Sb mit Cd und Zn.

Cd und Sb bilden zwei Verbindungen, eine instabile Cd₃Sb₂ und eine stabile CdSb.¹⁾

An den von TRETSCHKE²⁾ früher im hiesigen Institute hergestellten Cd-Sb-Legierungen wurden Spannungsmessungen angestellt. Die Stücke wurden gemessen in 0,1-n. Kadmiumsulfatlösung gegen die 0,1-n. Kalomelektrode nach der Kompensationsmethode. Die Legierungen, die neben Sb die Verbindung Sb₂Cd₃ enthielten, waren 0,02 Volt edler als Cd. Legierungen, die aus Sb und der Verbindung SbCd bestanden, waren schwierig herzustellen, da die Umwandlung der instabilen Verbindung in die stabile auch beim Impfen nur langsam vor sich geht und deshalb leicht unvollständig bleibt. Am wirksamsten war es, die wieder geschmolzene Legierung abzuschrecken, obwohl sie auch dabei nicht immer frei von Sb₂Cd₃ erhalten wurden was daran zu erkennen war, daß die Spannung der Legierungen sich längere Zeit auf einem der Cd-Spannung naheliegenden Wert konstant erhielt. Es gelang, Reguli mit 52, 55, 65 und 80% Sb herzustellen, die nur aus Sb und SbCd bestanden (die Verbindung SbCd enthält 51,6% Sb), und die sich nun ganz anders verhielten als die bisher gemessenen. Gleich nach dem Eintauchen zeigten sie sich etwa 0,05 Volt edler als Cd; diese Spannungsdifferenz wuchs in der ersten Minute sehr rasch auf etwa 0,14 Volt und vergrößerte sich dann langsam weiter. Nach einer halben Stunde betrug das Potential gegen die 0,1-n. Kalomelektrode noch 0,38 bis 0,42 Volt, d. h. es war noch um 0,0—0,04 Volt unedler als Wasserstoffspannung. Messungen am Quadrantelektrometer gaben

¹⁾ KURNAKOW u. KONSTANTINOW, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 16.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 217.

Werte, die mit den nach der Kompensationsmethode gefundenen übereinstimmen. Dieser Wert der Spannung stellt sich besonders rasch ein, wenn man die Legierung kathodisch polarisiert, also Wasserstoff an ihr entwickelt. Die Wasserstoffspannung bleibt auch bestehen, wenn man dem Element Strom entzieht, also an SbCd SO_4 heranführt. Es entspricht das ganz dem Verhalten von PbS und ZnS .¹⁾

Um die Frage, wie genau die Verbindung SbCd die Wasserstoffspannung annimmt, zu entscheiden, wurden die Legierungen mit 52, 55, 65 und 80% Sb , die aus CdSb und Sb bestanden, gemessen in 0,1-n. Kadmiumsulfatlösung gegen eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung. Beide Elektroden befanden sich in verschiedenen Bechergläsern, die mit der 0,1-n. Kadmiumsulfatlösung verbunden waren. Dabei wurden Spannungen beobachtet von 0,001—0,004 Volt. Die Wasserstoffspannung wird also nicht ganz erreicht, indem CdSb um wenige Millivolt unedler bleibt als die Wasserstoffelektrode. Diese Differenz konnte bei meinen Versuchen bedingt sein durch eine Verschiedenheit der H^+ -Konzentration an der Anode und Kathode, die sich in getrennten Gefäßen befanden. Bei den Versuchen von G. TAMMANN befanden sich die Wasserstoffelektrode mit PbS und ZnS in demselben Gefäß, und die beobachteten Spannungsdifferenzen waren von der von mir beobachteten Größenordnung.

KREMANN hat die Spannungskonzentrationslinie der Cd-Sb -Legierungen bestimmt.²⁾ Die von ihm für die Verbindung Sb_2Cd_3 angegebene Spannungsdifferenz gegen Cd stimmt mit der von mir gefundenen überein. Für das Potential der Verbindung SbCd gegen Cd gibt er dagegen einen Wert an (0,14 Volt), der von mir nur als ein nach kurzer Zeit sich einstellendes Zwischenpotential gefunden wurde.

Chemisch verhalten die Legierungen sich so, wie es nach den Spannungsmessungen zu erwarten war. Sie fallen alle Sb aus Antimontrichlorid, das in einer gesättigten Kochsalzlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgelöst war. Dabei entwickeln Cd und die instabile Verbindung Sb_2Cd_3 lebhaft Wasserstoff; Stücke, die eins von beiden enthalten, sind nach einiger Zeit völlig zerfallen. Stücke, die nur aus CdSb und Sb bestehen, bedecken sich in zwei Minuten mit einer dünnen schwarzen Sb -Schicht, ohne sich merklich aufzu-

¹⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 113 (1920), 151 u. 155.

²⁾ KREMANN u. GMACHL-PAMMER, *Z. f. Metallkunde* 12 (1920), 243.

lösen. Auch Pb aus Bleichloridlösung wird von allen Legierungen gefällt. Durch Cd und Cd_3Sb_2 wird es in Kristallen abgeschieden, die in die Lösung hineinwachsen. CdSb ohne Wasserstoffbeladung verändert sein Aussehen in der PbCl_2 -Lösung nicht, zeigt aber am Elektrometer die Pb-Spannung. Nach einiger Zeit werden die mit Pb beladenen Legierungen etwa 0,05 Volt edler als Pb, offenbar weil auch das Pb in der Oberfläche allmählich durch Wasserstoff ersetzt wird. Salzsäure löst Cd und Cd_3Sb_2 schon bei Zimmertemperatur, CdSb wird erst beim Sieden langsam angegriffen. Da Sb sich langsam in kochender, nicht luftfreier, Salzsäure löst, so ist eine absolute Resistenz der Verbindung CdSb gegen Salzsäure nicht zu erwarten.

Die Legierungsreihe Sb-Zn weist zwei Verbindungen auf, die ganz denen des Sb mit Cd entsprechen, nur sind sie beide stabil, wenn auch die eine, Zn_3Sb_2 , zum Auftreten in einem Zustandsfelde neigt, in dem sie instabil ist.¹⁾

Es wurden drei Legierungen im Kohlerohr unter Wasserstoff hergestellt, und zwar mit 0,45, 0,55 und 0,60 Mol Zn. An ihnen wurde geprüft, ob sich die Verbindungen des Sb mit Zn ähnlich verhielten wie die mit Cd. Gemessen wurden sie in 1-n. Zinksulfat gegen Zn nach der Kompensationsmethode, und auch elektrometrisch. Dabei zeigte sich die Verbindung Zn_3Sb_2 0,04 Volt edler als Zn, die Verbindung ZnSb war kurz nach dem Eintauchen in die Lösung 0,60 Volt edler als Zn. Die Spannungsdifferenz stieg nach kurzer Zeit auf 0,67 Volt. Auch hier also zeigt die Spannung die Neigung, sich der Wasserstoffspannung zu nähern. Bei Messungen gegen die Wasserstoffelektrode in derselben Lösung war die Verbindung ZnSb 0,03—0,002 Volt unedler als Wasserstoff.

Gegenüber chemischen Agenzien zeigten die Zn-Sb-Legierungen ein Verhalten, das ganz dem der Cd-Sb-Legierungen entsprach. Es wäre möglich gewesen, daß Zn_3Sb_2 nicht nur Pb, sondern auch noch Cd fällt. Die Legierungen ließen aber in Kadmiumsulfatlösung keine Metallfällung erkennen, dagegen entwickelten sie lebhaft Wasserstoff. Auf CdSb wirkte Kadmiumsulfatlösung nicht ein.

Nach den Erfahrungen von G. TAMMANN zeigen Mischkristallreihen oder Kristallarten singulärer Zusammensetzung, deren eine Komponente edler ist als Wasserstoff, entweder fast die Spannung der einen Komponente, oder fast die der anderen Komponente.

¹⁾ ZEMOZUZYNY, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 384.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 118.

Cd_3Sb_2 zeigt in der Tat bis 0,02 Volt die Spannung von Cd, Zn_3Sb_2 bis 0,04 Volt die Spannung von Zn, während CdSb und ZnSb entweder die Spannung von Cd oder Zn oder die Spannung von Sb zeigen sollten, falls nicht eine Belegung dieser Körper eintritt durch ein Ion, das edler ist als die unedle Komponente. Die Verbindungen CdSb und ZnSb würden sich wahrscheinlich wie Sb verhalten, wenn nicht das Cd bzw. Zn ihrer Oberfläche dauernd durch Wasserstoffionen ersetzt würden. Es fällt also auch das Verhalten der Cd-Sb- und Zn-Sb-Verbindungen unter die von G. TAMMANN gegebene allgemeine Formulierung der Erfahrung.

Die Verbindung Tl_3Bi_5 .

Bi und Tl bilden eine Mischkristallreihe von 0,61—0,65 Mol Bi.¹⁾ Ein Glied dieser Reihe, dessen Zusammensetzung der Formel Bi_5Tl_3 entspricht, ist ausgezeichnet durch einen maximalen Schmelzpunkt. Infolgedessen ist es leicht, homogene Legierungen herzustellen, deren Zusammensetzung sehr angenähert die von dieser Formel geforderte ist.

Es wurde eine Legierung mit 0,64 Mol Bi in Wasserstoffatmosphäre im Glasrohr erschmolzen, in enge Glasröhren aufgesogen, und die erhaltenen Stäbchen 24 Stunden im Wasserstoffstrom bei 175° getempert. Da die Legierung an den kalten Wänden des Glasrohres sehr rasch erstarrt, so werden im allgemeinen bei dieser Art des Verfahrens sehr inhomogene Stäbchen entstehen. In diesem Fall schien es jedoch zulässig, in dieser Weise zu verfahren, weil nachträglich längere Zeit getempert wurde bei einer Temperatur, die sehr nahe dem Schmelzpunkt von Bi_5Tl_3 liegt.

Die Potentiale der Stäbchen wurden gemessen in gesättigter Thalliumsulfatlösung gegen die 0,1-n. Kalomelektrode nach der Kompensationsmethode. Als Zwischenelektrolyt diente 0,1-n. KCl-Lösung. Einige Kontrollmessungen wurden, statt gegen die Kalomelektrode, ausgeführt gegen Ag in gesättigter Silbersulfatlösung; dabei diente als Zwischenelektrolyt 1-n. Natriumsulfat. Die so erhaltenen Resultate waren nicht verschieden von den früheren.

Die Legierung war in frischem Zustande 0,625 Volt unedler als die 0,1-n. Kalomelektrode. Die Spannung sank langsam; nach 24 Stunden Verweilens im Elektrolyten betrug sie noch 0,419 Volt. Das entspricht etwa der Wasserstoffspannung. Gegenüber der

¹⁾ CHIKASHIGE, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 328.

Wasserstoffelektrode in gesättigter Thalliumsulfatlösung waren die Stäbchen um 0,01 Volt edler.

Ein Bi-Stäbchen, dessen Oberfläche mit Salzsäure abgeätzt war, war 0,333 Volt unedler als die Kalomelektrode.¹⁾

In verdünnter Salzsäure blieb die Legierung mit 0,64 Mol Bi lange Zeit blank, ein Angriff war nicht zu beobachten. Es scheint, als ob die Säure zwar aus den obersten Atomschichten das Tl herauslöst, dann aber durch die stehenbleibenden Bi-Atome an einer weiteren Einwirkung gehindert wird. Damit steht auch im Einklang das elektromotorische Verhalten der geätzten Legierung. Sie zeigte gegen die Kalomelektrode das Bi-Potential von 0,333 Volt. Erst nach längerem Stehen in der gesättigten Thalliumsulfatlösung (8 Stunden und darüber) nahm sie allmählich wieder das Wasserstoffpotential von 0,419 Volt an.

Ob eine Legierung mit frischer Oberfläche Pb aus Bleichloridlösung fällte, war mit bloßem Auge nicht zu erkennen, doch zeigte sie in dieser Lösung gegen die Kalomelektrode dieselbe Spannung wie Pb, nämlich 0,480 Volt. Nach mehreren Stunden ging dieser Wert auf das Wasserstoffpotential herunter, es wurde also auch das Blei in der Oberfläche allmählich durch Wasserstoff ersetzt.

Die Kristallart von der Zusammensetzung Bi_3Tl_3 verhält sich also ganz wie die untersuchten Sb-Verbindungen. Die Beladung mit Wasserstoff tritt hier sogar noch deutlicher hervor, als bei jenen, weil das Bi in der Spannungsreihe weiter vom Wasserstoff entfernt steht als das Sb.

Das elektromotorische Verhalten der Tl-Pb-Legierungen.

Tl und Pb bilden zwei Mischkristallreihen, die eine von 0 bis 0,05 Mol Pb, die andere von 0,22 bis 1 Mol Pb. Das Glied mit 0,33 Mol Pb besitzt einen maximalen Schmelzpunkt.²⁾

Das elektromotorische Verhalten dieser Legierungen sollte geprüft werden. Vorversuche ergaben, daß es unvorteilhaft war, sie durch Zusammenschmelzen im Glasrohr herzustellen. Denn eine geringe Oxydbildung trat, auch im Wasserstoffstrom, immer ein, und dadurch bildete sich leichtschmelzbares Pb- bzw. Tl-Glas, das sehr fest an der Oberfläche der Legierungen haftete, und, wenn es vom

¹⁾ War das Bi an der Oberfläche durch unedlere Metalle verunreinigt, so zeigte es ebenfalls Wasserstoffspannung, 0,419 Volt gegen die Kalomelektrode.

²⁾ LEWKONJA, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 453.

Elektrolyten bei der Messung benetzt wurde, die Tl-Spannung verursachte. Indessen gaben elektrometrische Messungen an auf diese Art hergestellten Legierungen, in gesättigter TlCl-Lösung gegen Tl das vorläufige Ergebnis, daß die Spannungskonzentrationslinie zwischen 0,45 und 0,5 Mol Pb einen Sprung aufwies. Die Legierungen mit 0,45 Mol Pb und darunter zeigten bis auf 0,01 Volt die Tl-Spannung, die mit 0,5 Mol Pb und darüber die Pb-Spannung.

Zu genauerer Untersuchung wurden die Legierungen hergestellt durch Zusammenschmelzen im Kohlerohr unter Wasserstoff und 24 Stunden im Wasserstoffstrom bei 275° getempert. Die Stücke von 0,4–0,6 Mol Pb, auf deren Homogenität es besonders ankam, wurden 48 Stunden getempert. Trotzdem war nicht zu erwarten, daß die Legierungen völlig homogen werden würden. LEWKONJA

Fig. 4.

der das Zustandsdiagramm der Pb-Tl-Legierungen ausgearbeitet hat, gibt an, daß seine Legierungen niemals homogen waren. KURNAKOW, der ebenfalls über die Legierungsreihe Pb-Tl gearbeitet hat¹⁾, behauptet zwar, homogene Stücke in Händen gehabt zu haben, die von ihm gegebenen Gefügebilder sprechen aber für das Gegenteil.

Die Messungen wurden ausgeführt in gesättigter Thalliumnitratlösung gegen Tl nach der Kompensationsmethode. Es wurde beobachtet das Potential der Legierung kurz nach dem Eintauchen und seine Änderung, wenn man die Legierung anodisch polarisierte. Im Diagramm Fig. 4 sind die gefundenen Potentiale dargestellt in Abhängigkeit vom Pb-Gehalt der Legierungen, und zwar sind durch die stehenden Kreuze die kurz nach dem Eintauchen gemessenen Werte angegeben, durch die liegenden die nach längerem Polarisieren sich einstellenden, soweit sie sich von jenen unterscheiden. Außerdem sind noch die Grenzen der beiden Mischkristallreihen bezeichnet. Man sieht, daß die Legierungen von 0,49 bis 1 Mol Pb gleich anfangs dieselbe Spannung gegen Tl haben wie Pb, nämlich 0,153 ($\pm 0,005$) Volt, und diese Spannung behalten sie auch beim Polarisieren. Aus ihrer Oberfläche wird durch die heran-

¹⁾ KURNAKOW u. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 435.

geführten NO_3^- das Tl viel rascher herausgelöst als das Pb, so daß stets bei der Spannungsmessung eine schützende Bleischicht mit dem Elektrolyten in Berührung ist. Polarisiert wurde auf die Art, daß durch Verschieben des Kontaktes auf der Meßbrücke eine um 0,03 Volt höhere als die zu kompensierende Spannung an das Element Tl-ges. TlNO_3 -Lösung — TlPb_x angelegt wurde. Diese Überspannung wurde durch Nachstellen immer aufrecht erhalten, wenn die Legierung ihr Potential beim Polarisieren änderte.

Die bleiärmeren Legierungen von 0,475 Mol Pb ab sind anfangs 0,01 ($\pm 0,001$) Volt edler als Tl. Bei der Polarisation mit 0,03 Volt Überspannung steigt ihr Potential gegen Tl langsam an und erreicht schließlich die in Fig. 4 durch liegende Kreuze eingetragenen Grenzwerte. Die Zeit, in der diese Höchstpotentiale erreicht werden, ist abhängig von dem Bleigehalt der Legierungen. Sie beträgt bei der Legierung mit 0,475 Mol Pb eine Minute, bei der mit 0,15 Mol Pb 6 Stunden. Nur bei den Legierungen, die 0,1 Mol Pb und weniger enthalten, tritt auch bei 6ständiger Polarisation diese Zunahme der Spannung gegen Tl nicht ein. Ihre Oberfläche ist so Tl-reich, daß sie nicht so leicht daran verarmt, während auf den Legierungen mit 0,475—0,15 Mol Pb sich allmählich eine Bleidecke bildet. Diese Decke ist aber lückenhaft und läßt auch die darunter liegenden Tl-reicheren Schichten mit dem Elektrolyten in Berührung. Daher kommt es, daß man auch durch langes Polarisieren dieser Legierungen niemals die Pb-Spannung, sondern immer nur ein Mischpotential erhält.

Die in das Diagramm punktiert eingezeichnete Linie gibt Messungen von KREMANN und LOBINGER¹⁾ wieder, die Pb—Tl-Legierungen in gesättigter Thalliumchloridlösung gegen Tl nach der Kompensationsmethode messen. Die von ihnen angegebenen Potentiale sind kurz nach dem Eintauchen gemessen. Zu erklären ist der allmähliche Abfall, den sie von 0,6—0,2 Mol Pb fanden, entweder dadurch, daß ihre Legierungen nicht so homogen waren wie die hier untersuchten, oder dadurch, daß sie anfangs, beim Aufsuchen der kompensierenden Spannung, ihre Legierungen ein wenig zu stark polarisierten.

Unsere Messungen ergeben mit größter Deutlichkeit, daß sich die Legierungen von 0,49—1,0 Mol Pb elektromotorisch wie Pb, die Legierungen von 0,0—0,475 Mol Pb wie Tl verhalten. Zu erwarten

¹⁾ Z. f. Metallkunde 12 (1920), 248.

wäre, daß der Potentialsprung nicht zwischen 0,475 und 0,49 Mol Pb liegt, sondern genau bei 0,5. Diese Abweichung erklärt sich wohl dadurch, daß beim Zusammenschmelzen von Pb und Tl das Tl sich besonders schnell oxydiert und daß dadurch der wahre Bleigehalt der Legierungen etwas höher liegt, als der aus der Einwage berechnete.

Die Legierungen des Mg mit Cu, Pb, Cd und Zn.

Das Cu bildet mit Mg zwei Verbindungen Cu_2Mg und CuMg_2 . Von SAHMEN¹⁾ hergestellte Cu-Mg-Legierungen wurden gemessen am Quadrantelektrometer in 1-n. Magnesiumsulfatlösung gegen Cu. Die dabei beobachteten Spannungen sind durch liegende Kreuze in das Diagramm Fig. 5 eingetragen. Es fällt auf, daß Legierungen, die

Fig. 5.

neben CuMg_2 noch Mg enthalten, die also die Mg-Spannung zeigen sollten, schon um 0,4 Volt edler sind als Mg. Ferner zeigen die Messungen beträchtliche Potentialunterschiede zwischen den einzelnen Kristallarten, nämlich 1,0 Volt zwischen Mg und CuMg_2 , 0,4 Volt zwischen CuMg_2 und Cu_2Mg , 0,3 Volt zwischen Cu_2Mg und Cu. Die gefundenen Potentiale sind abhängig von der Zeit,

die vom Eintauchen bis zum Messen verflossen ist, und das Elektrometer braucht verhältnismäßig lange, etwa 1 Minute, zu seiner Einstellung. Deshalb wurden die Messungen nach der Kompensationsmethode wiederholt, die ein rascheres Arbeiten gestattet. Die so gefundenen Spannungswerte, die etwa 5 Sekunden nach dem Eintauchen der Legierungen gemessen wurden, sind als stehende Kreuze in das Diagramm eingetragen. Sie liegen beträchtlich höher. Als die wahren Potentiale der Cu-Mg-Legierungen kann man aber auch sie noch nicht ansehen, diese müssen noch höher liegen. Das zeigte eine chemische Prüfung. Die Reguli, welche Mg oder die Verbindung Mg_2Cu enthalten, also von -16% Mg, fallen Zn, Cd, Tl und Pb aus den Lösungen ihrer Salze (die Potentiale dieser Metalle nebst dem des Wasserstoffs sind im Diagramm durch wagerechte

¹⁾ Z. anorg. Chem. 57 (1908), 31.

Linien bezeichnet). Die Reguli mit 10 und 13% Mg, die neben Cu noch die Verbindung Cu_2Mg enthalten, fallen zwar nicht mehr Zn, aus dessen Sulfat- und Chloridlösung sie dafür reichlich Wasserstoff entwickeln, wohl aber noch Cd, Tl und Pb, obwohl die an ihnen gemessene Spannung edler ist als die des Cd und Tl.

Nach den von TAMMANN gegebenen Regeln wäre zu erwarten, daß, wenn man die Spannungen der Cu-Mg-Legierungen mit frischer Oberfläche, die mit Wasserdampf noch nicht in Berührung gekommen sind, gegen Cu messen würde, man aller Wahrscheinlichkeit nach eine Spannung finden würde, die nur um wenige Millivolt von der des Mg verschieden wäre. Bei dem Mg-Gehalt der Verbindung CuMg_2 und dem der Verbindung Cu_2Mg würden kleine diskontinuierliche Änderungen der Potentiale eintreten. Nach der hier ausgeführten Untersuchung der Cu-Mg-Legierungen ist es durchaus möglich, daß diese Erwartungen eintreffen, wenn die Bedingungen unter denen sie zutreffen können, erfüllt sind. Da aber die Oberfläche der, stets mit frischer Oberfläche gemessenen, Legierungen außerordentlich schnell ihr Mg abgibt, so werden auch im günstigsten Falle, bei schnellem Arbeiten, erheblich zu edle Spannungen gemessen, und zwar fallen diese Spannungen ab mit abnehmendem Mg-Gehalt, wie zu erwarten ist.

Besonders lehrreich ist es, daß die Legierungen, die aus Cu und Cu_2Mg bestehen, eine kleinere Spannung als Cd und Tl zeigen, während sie doch Cd und Tl fallen. Man sieht hieraus, wie man sich nicht nur auf die Potentialmessungen zu verlassen hat. Am Elektrometer wurde für diese Legierungen die Wasserstoffspannung beobachtet, es scheint sich also die Verbindung Cu_2Mg , was sonst bei den Legierungen der Edelmetalle nicht vorkommt, mit einer Wasserstoffbeladung zu bedecken.

Nicht immer ist der durch das Edlerwerden der Oberfläche bedingte Messungsfehler so groß wie bei den Cu-Mg-Verbindungen, so z. B. bei der Verbindung des Mg mit Pb, Mg_3Pb . Die Spannung von Pb-Mg-Legierungen, die durch Zusammenschmelzen der Metalle im Glasrohr unter Wasserstoff hergestellt waren, wurde nach der Kompensationsmethode gemessen in 1-n. Magnesiumsulfatlösung gegen Ag in gesättigter Silbersulfatlösung. Als Zwischenelektrolyt diente 1-n. Natriumsulfatlösung. Dabei zeigten sich die Stücke, die aus PbMg_2 und Pb bestanden, nur 0,1 Volt edler als die Mg-haltigen. Freilich bleibt es auch hier noch wahrscheinlich, daß das wahre Potential der Verbindung PbMg_2 noch unedler ist als das gemessene.

Da wir kein Metall haben, dessen Spannung gegen Ag zwischen 2,3 und 2,2 Volt liegt, so können diese Messungen auch nicht durch Fällungen kontrolliert werden. Übrigens wäre es sehr schwer, auf den Pb-Mg-Legierungen eine Metallfällung zu beobachten, da sie sich schon in Wasser unter Erhitzung und starker Gasentwicklung mit einem grauen Pulver bedecken und nach kurzer Zeit völlig zerfallen.

Cd bildet mit Mg eine Verbindung CdMg. Legierungen mit 0,55 und 0,65 Mol Cd wurden ebenso wie die Pb-Mg-Legierungen hergestellt und ihre Spannung gemessen. Die Verbindung zeigte sich kurz nach dem Eintauchen 0,1 Volt edler als Mg. Die Spannung sank aber auch hier so rasch zu edleren Werten (innerhalb 1 Minute um 0,3 Volt), daß man annehmen muß, auch das im ersten Augenblick gemessene Potential sei bereits edler als die wahre Spannung.

Das Potential der Verbindung Zn_2Mg ließ sich durch Spannungsmessungen besonders schwer feststellen. Bereits Legierungen mit 50% Zn, die noch sehr viel freies Mg enthielten, zeigten sich bis zu 0,5 Volt edler als Mg. Legierungen, die nur aus Zn und Zn_2Mg bestanden, waren nur 0,04 Volt unedler als Zn. Hier scheint die Bildung von zusammenhängenden Oxydhäuten die Ursache dafür zu sein, daß man ein zu edles Potential mißt. Wirklich kann man an den noch Mg enthaltenden Legierungen ein nur um 0,2 Volt von dem des Mg unterschiedenes Potential messen, wenn man die Magnesiumsulfatlösung, worin die Legierung bei der Messung eintaucht, mit Schwefelsäure etwas ansäuert. Legierungen, die nur aus Zn und Zn_2Mg bestehen, zeigen aber auch in der sauren Lösung bis auf 0,04 Volt das Zn-Potential. Deshalb wurde untersucht, ob die Verbindung $MgZn_2$ vielleicht Mn fällt aus $MnCl_2$ -Lösung. Indessen war an den Legierungen in dieser Lösung weiter nichts zu beobachten, als eine lebhaft Wasserstoffentwicklung, die ja durch eine Mn-Fällung ausgelöst sein konnte. Es wäre aber auch möglich, daß in der Chloridlösung sich die Oxydhaut löste, und das freigelegte Zn und Mg dann Wasserstoff entwickelten. Um das zu prüfen, wurden Stücke der Legierungen in Kochsalzlösung gebracht; sie entwickelten auch hier Wasserstoff, aber weit schwächer als in der Mn-Lösung und für viel kürzere Zeit. Wahrscheinlich beruht also die Wasserstoffentwicklung in einer Mn-Chloridlösung zum größten Teil auf einer Mn-Fällung, dann ist die Verbindung Zn_2Mg unedler als Mn.

Messungen, die KREMANN mit verschiedenen Schülern an den

Pb-Mg, Cd-Mg und Zn-Mg-Legierungen ausgeführt hat¹⁾, stimmen mit den von mir gefundenen Anfangswerten überein. Doch spricht der anfängliche rasche Spannungsabfall dafür, daß die wahren Potentiale der Mg-Verbindungen noch merklich unedler sind als die faßbaren Anfangswerte.

Wenn Gleichgewicht bestünde zwischen der Legierung und dem Elektrolyten, d. h. wenn die Messung bei einer Temperatur vorgenommen würde, bei der Platzwechsel in der Legierung herrscht, so müßte ein Potentialsprung zwischen Mg und der Mg-Verbindung gemessen werden, der sich annähernd aus der Bildungswärme der Verbindung berechnen ließe. Bei Zimmertemperatur aber sind Elektrolyt und Legierung nicht im Gleichgewicht, deshalb ist zu erwarten, daß der berechnete Potentialsprung von dem wirklich gefundenen beträchtlich abweicht. Die Bildungswärme von MgZn_2 ist von Roos²⁾ bestimmt zu 24 900 cal/Mol, daraus berechnet sich die Spannung der Verbindung gegen Mg zu 0,54 Volt. Die Messungen ergeben, daß sie jedenfalls kleiner ist als 0,5 Volt. Die Bildungswärme von MgCd bestimmte Roos zu 17 700 cal/Mol, woraus sich eine Potentialdifferenz gegen Mg von 0,35 Volt berechnet. Gefunden wurde sie zu weniger als 0,1 Volt.

Die Versuche zeigen, daß allen hier an den Mg-Legierungen gemessenen Potentialen etwas Zufälliges anhaftet insofern, als sie außerordentlich abhängig sind von der Geschwindigkeit der Messung. Die zum Teil beträchtlichen Potentialdifferenzen der Mg-Verbindungen gegenüber Mg, die der Messung zugänglich sind, sind, wie hier gezeigt wurde, bedeutend größer als die wahren Differenzen, welche einer unveränderten Oberfläche entsprechen würden.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß in ihrem chemischen Verhalten ein Teil der Verbindungen des Si mit Co, Ni und Mn sich wie das Si verhält, also unangreifbar ist, während ein anderer Teil dieser Verbindungen sich wie die Metalle Co, Ni und Mn verhalten. An der Luft nehmen die Verbindungen dieser Silicide, die mehr als 0,25 Mol Si enthalten, im Laufe einiger Wochen die Wasserstoffspannung an.

¹⁾ Pb-Mg, KREMANN u. GMACHL-PAMMER, *Z. f. Metallkunde* 12 (1920) 259; Cd-Mg, KREMANN u. GMACHL-PAMMER, *Z. f. Metallkunde* 12 (1920), 362; Zn-Mg, KREMANN u. ROBERT MÜLLER, *Z. f. Metallkunde* 12 (1920), 412.

²⁾ Roos, Über die Schmelzwärme und Bildungswärme von Metallverbindungen, *Z. anorg. Chem.* 44 (1916), 329 f.

An den Verbindungen des Sb mit Cd und Zn und des Bi mit Tl wurde nachgewiesen, daß diese Verbindungen entweder fast die Spannung des unedleren Metalls haben oder daß sie sich mit Wasserstoff beladen.

Es wurde festgestellt, daß die Pb-Tl-Legierungen sich von 0—0,475 Mol Pb verhalten wie Tl, von 0,49—1 Mol Pb wie Pb.

Für die Verbindungen des Mg mit Cu, Pb, Cd und Zn wurde gezeigt, daß im ersten Moment ihrer Berührung mit einem Elektrolyten ihre Spannung sich der des Mg nähert, dann aber schnell edler wird.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1921.