

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin.

Nach Versuchen von E. JURISCH und A. METZ†

VON A. SIEVERTS.

Mit 13 Figuren im Text.

Vorbemerkung.

Die Versuche über das Absorptionsvermögen der Gold-Palladiumlegierungen für Wasserstoff hat Herr E. JURISCH im Winterhalbjahr 1911/12 ausgeführt und in seiner Dissertation veröffentlicht.¹ Die Untersuchung der Silber- und Platinlegierungen des Palladiums hatte Herr ALFRED METZ im Sommer 1913 übernommen und im Frühjahr 1914 abgeschlossen.² Er war mit einer Studie über das Verhalten des metallischen Molybdäns gegen Gase beschäftigt, als der Krieg ausbrach. Am 21. August 1914 ist Herr METZ in einem Nachtgefecht bei Dinant für das Vaterland gefallen. Die von ihm für seine Dissertation bestimmten Aufzeichnungen liegen dem 2. und 3. Teil dieser Abhandlung zugrunde. Sie waren so übersichtlich geordnet, daß sie ohne Mühe benutzt werden konnten, nur die Berechnung der Messungen mußte nachgeprüft und ergänzt werden.

Einleitung.

Die bisherigen Untersuchungen über die Löslichkeit von Gasen in Legierungen beziehen sich fast ausschließlich auf den flüssigen Zustand der Legierungen.³ Soviel uns bekannt ist, liegt über das

¹ Studien über die Löslichkeit von Gasen in festen Metallen und Legierungen. Leipzig 1912.

² Einen kurzen Bericht über die Versuche von JURISCH und METZ habe ich 1914 auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn gegeben. Vgl. das Referat in der *Chem. Ztg.* **38** (1914), 749.

³ Vgl. SIEVERTS und KRUMBHAR, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **43** (1910), 898. Die in jener vorläufigen Mitteilung veröffentlichten Ergebnisse sind mittlerweile vervollständigt worden und sollen bald ausführlicher mitgeteilt werden. Vgl. auch SIEVERTS und BERGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **82** (1913), 257.

Gasabsorptionsvermögen einer festen Legierung nur eine vereinzelte Beobachtung von GRAHAM vor. GRAHAM¹ erhitze ein Blech, das zu 55,55 % aus Palladium und zu 44,45 % aus Silber bestand, eine Stunde lang in Wasserstoff auf Rotglut und ließ es dann in der Wasserstoffatmosphäre erkalten. Durch Erhitzen im Vakuum wurden dem 74.3 g schweren Blech 127.74 ccm Wasserstoff von 18,2° und 756 mm entzogen. 100 g Palladium in der Legierung würden also unter den von GRAHAM geschilderten Versuchsbedingungen 26.0 mg Wasserstoff absorbiert haben. Diese Zahl hat nicht die Bedeutung eines Gleichgewichtswertes (so wenig wie die meisten von GRAHAM mitgeteilten Okklusionszahlen),² weil die Absorptionstemperatur unbestimmt war; denn während des Erkalten gelangte die Legierung jedenfalls in ein Gebiet, in dem die Absorptionsgeschwindigkeit sehr gering oder auch praktisch null war. Immerhin läßt der GRAHAMsche Versuch erkennen, daß das Absorptionsvermögens des Palladiums durch einen Zusatz von 4 Teilen Silber zu 5 Teilen Palladium zwar wahrscheinlich herabgesetzt, aber sicher nicht aufgehoben wird. GRAHAM bemerkt noch, daß die Legierung beim Erhitzen kristallinisch wurde und zugleich von ihrem Absorptionsvermögen einzubüßen schien. In einer späteren Arbeit über das „Hydrogenium“ hat GRAHAM³ verschiedene binäre Palladiumlegierungen als Kathoden in verdünnter Schwefelsäure den elektrolytisch entladenen Wasserstoff aufnehmen lassen. Legierungen, die 50 % Wismut, 14.3 % oder mehr Kupfer enthielten, absorbierten keinen Wasserstoff. Die mit den platin-, gold-, silber- und nickelhaltigen Legierungen erhaltenen Ergebnisse sind in der Kurventafel Fig. 1 zusammengestellt; als Abszissen sind die Gewichtsprozent des Zusatzmetalles eingetragen, als Ordinaten die von 100 g Palladium in der Legierung absorbierte Wasserstoffmenge (mg). Ein Gehalt von 25 % Platin verringerte nach zwei übereinstimmenden Messungen das Absorptionsvermögen des Palladiums nicht merklich, 50 % Nickel drückten es auf etwa ein Sechstel herab. Sehr auffallend war das Verhalten der Silber- und Goldlegierungen:

¹ *Liebigs Annalen* V. Suppl. (1867). S. 58f.

² GRAHAM selbst wollte sie nicht dafür angesehen wissen, in der Literatur aber sind sie wiederholt als Gleichgewichtswerte benutzt worden. Man vgl. z. B. die Angabe von G. N. St. SCHMIDT über ein von GRAHAM gefundenes Maximum der Absorption zwischen 97 und 245° (*Annalen d. Phys.* IV, 13 (1914) 753.

³ *Liebigs Annalen* 152 (1869), 168.

das Absorptionsvermögen des Palladiums fiel zunächst und wuchs dann mit steigender Konzentration des Zusatzmetalles. Da Legierungen mit 70, 75 und 80% Ag keinen Wasserstoff mehr aufnahmen, so muß die Silberkurve jenseits 50% Ag steil abfallen. Die Palladium-Goldlegierungen sind kürzlich durch BERRY¹ von neuem untersucht worden. Anfangs wurden, namentlich bei den goldreicheren Legierungen, etwas schwankende Ergebnisse erhalten, doch wurden die Absorptionszahlen übereinstimmend, wenn die Legierungen vor der Wasserstoffbehandlung 2 Stunden lang auf 650° erhitzt waren. Die von BERRY bestimmte Absorptionskurve ist ebenfalls in Fig. 1 eingezeichnet [Au (B)], sie weicht von der

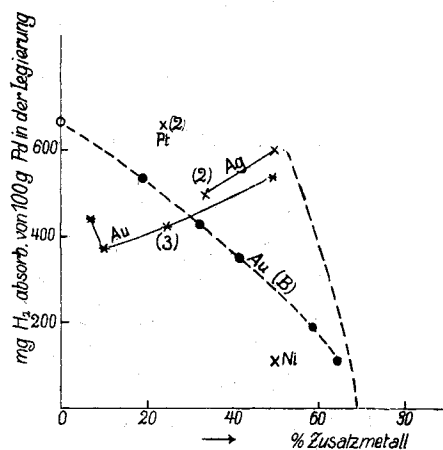


Fig. 1.

GRAHAMschen stark ab und zeigt eine ganz regelmäßige Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigender Goldkonzentration. Bei etwa 75% Au würde die Absorption Null werden, und in der Tat fand BERRY, daß eine Legierung mit 80% Au keinen Wasserstoff mehr aufnahm. Die Kurve von BERRY „scheint die allgemeine Gestalt zu haben, die für die Verminderung der Löslichkeit einer Substanz erwartet werden muß, wenn dem Lösungsmittel wachsende Mengen eines inerten Verdünnungsmittels zugesetzt werden.“ Eben dadurch wird wahrscheinlich, daß die von BERRY erhaltenen Werte vor den GRAHAMschen Zahlen den Vorzug verdienen; es ist

¹ Journ. chem. Soc. London 99 (1911), I, 463. BERRY teilt seine Ergebnisse nur in graphischer Darstellung mit. Die gemessenen Zahlen fehlen, ebenso Angaben über die Anzahl der mit jeder Legierung angestellten Versuche.

bemerkenswert, daß die von GRAHAM für die Legierung mit 25% Gold in drei Versuchen übereinstimmend gefundene Zahl annähernd auf die Kurve von BERRY fällt. Die abweichenden Zahlen für 7, 10 und 50% Gold scheint GRAHAM nur je einmal bestimmt zu haben. Auf der Silberkurve ist wahrscheinlich der von GRAHAM zweimal gemessene Wert für 34% Ag richtig, ebenso die Angabe, daß Legierungen mit 70% und mehr Ag keinen Wasserstoff aufnehmen; die Absorptionszahl für 50% Ag dagegen ist vermutlich zu hoch. BERRY hat weitere Untersuchungen über das kathodische Verhalten von Palladiumlegierungen in Aussicht gestellt.

In der folgenden Untersuchung geschah die Gasaufnahme stets durch Erwärmen der Palladiumlegierung auf konstante Versuchstemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre von bestimmtem Druck. Die Ergebnisse der Untersuchungen von GRAHAM und BERRY über die kathodische Wasserstoffbeladung werden wir später noch einmal zum Vergleich heranziehen.

Die Versuche.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie früher die Messungen der Wasserstoffabsorption des reinen Palladiums.¹ Um ein Übertreten des Quecksilbers aus der Meßbürette in das Absorptionsgefäß ein für allemal auszuschließen, wurde oberhalb der Kubikzentimeterteilung ein kleines Glasventil eingeschaltet, das sich selbsttätig schloß, sobald es von dem steigenden Quecksilber gehoben wurde. Der Gasraum des Ventils betrug nur etwa $\frac{3}{4}$ ccm. Die Einrichtung hat bei monatelangem Gebrauch niemals versagt; wenn einmal etwas Quecksilber in die benachbarte Kapillare trat, so ließ es sich durch Senken des Niveaugefäßes leicht zurücksaugen.

Seit langem ist bekannt, daß das Palladium sein Absorptionsvermögen zuweilen ohne erkennbare Ursache einbüßt. Eine der möglichen Ursachen ist eine Verunreinigung des Wasserstoffs. Damit stets Wasserstoff von höchster Reinheit zur Verfügung stände, wurde² vor der Bürette ein kleiner Glaskolben mit 5 g Palladiummohr an die Wasserstoffleitung angeschmolzen. Die Leitung konnte auf beiden Seiten des Kölbchens durch schiefgebohrte Glashähne ab-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 103 u. 451.

² Die im Text beschriebene Einrichtung und das Sicherheitsventil wurden von Herrn METZ erst während der Untersuchung der Silber- und Platinlegierungen angebracht.

geschlossen werden. Zwischen das Kölbchen und die Bürette war mittels Schlifffen eine „Ente“ mit Phosphorpentoxyd geschaltet. Die ganze Vorrichtung wurde mitsamt dem Hauptapparat luftleer gepumpt, das Kölbchen gegen die Bürette hin abgeschlossen, und nun das Palladium mit elektrolytisch entwickeltem, gut gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff gesättigt. Sollte Wasserstoff entnommen werden, so blieb der Hahn zum Entwickler geschlossen, das mit einem Drahtnetz umgebene Pd-Kölbchen wurde mit freier Flamme vorsichtig erhitzt, und das austretende Gas gelangte durch das Trockengefäß¹ in die vorher evakuierte Bürette. Die ersten Gas-mengen dienten zum Ausspülen der Bürette und wurden verloren gegeben. Wenn auch durch die beschriebene Anordnung Inaktivitäts-erscheinungen nicht vermieden wurden, so haben wir sie doch beibehalten, weil sie einen jederzeit verfügbaren und handlichen Vorrat an chemisch reinem Wasserstoff bot. Man hat nur von Zeit zu Zeit das Palladium frisch mit Wasserstoff zu sättigen. — Endlich sei noch erwähnt, daß das Leitungswasser nicht mehr wie früher² den Mantel der Bürette durchströmte; statt dessen war die untere Zuleitung des Mantels mit Schlauch und Hubgefäß versehen. Während der Beobachtungen wurde das Wasser häufig in das Hubgefäß abgelassen, durchgeschüttelt und dann zurückgedrückt. Auf diese Weise wurden Temperaturungleichheiten in dem langen Wassermantel möglichst ausgeglichen. Die geringen und allmählichen Änderungen der Wasserwärme waren minder störend als die groben Schwankungen in der Temperatur des verfügbaren Leitungswassers.

Vor einigen Jahren hatte die Firma W. C. Heräus in Hanau Palladiumlegierungen hergestellt, über deren elektrische und mechanische Eigenschaften W. GEIBEL³ berichtet hat. Ihre Wärmeleitfähigkeit hat kurz darauf F. A. SCHULZE⁴ bestimmt. Unsere Bitte um Überlassung einiger dieser Legierungen wurde in entgegenkommender Weise erfüllt. Wir möchten auch hier unseren besten Dank dafür aussprechen. Die Zusammensetzung der uns gelieferten 0.3 mm starken Drähte gab die Firma mit einer wahrscheinlichen

¹ Die Einschaltung eines Trockengefäßes ist notwendig, weil kleine Sauerstoffmengen, die im Wasserstoff oder im Palladiummohr vorhanden sind, Wasserdampf bilden. Aus demselben Grunde ist es zweckmäßig, das Trockengefäß so anzubringen, daß es leicht ausgewechselt werden kann.

² Vgl. *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 116.

³ *Z. anorg. Chem.* 69 (1910), 38 und 70 (1911), 240.

⁴ *Physikal. Z.* 12 (1911), 1028.

Genauigkeit von $\pm 0.5\%$ an.¹ Für die Absorptionsversuche wurden die Drähte in etwa 5 mm lange Stücke geschnitten, mit leicht siedendem Petroläther gewaschen und zunächst in dem aus Quarzglas gefertigten luftleeren Absorptionskolben auf 600—800° erhitzt. Die abgegebenen Gasmengen (umgerechnet auf Kubikzentimeter von 0° und 760 mm und 100 g Legierung) waren folgende:

Tabelle 1.

‰ Zusatzmetall:	0	10	20	30	40	50	80	100
Au	18	—	6		6	5	5	2
Ag	18	0.5			42			4.9
Pt	18	27		7		6		1.7

Auffallend ist die sehr hohe Gasmenge in der Legierung mit 40% Silber. Mit der entgasten Legierung wurde sodann bei 600 oder 800° ein Wasserstoffvorversuch ausgeführt. Er stimmte fast immer mit den späteren Versuchen überein, nur selten deuteten geringe Abweichungen auf Spuren von Sauerstoff in der Legierung. Die Messungen wurden meist bei 800° begonnen, und die Versuchstemperatur dann stufenweise erniedrigt. Bis 300° abwärts diente als Heizquelle ein kleiner Platindrahtwiderstandsofen, für tiefere Temperaturen Siedemäntel und zwar mit

Xylol für	138°,
Anilin für	183°,
Naphtalin für	218°,
Salicylsäuremethylester für . . .	221°.

Oberhalb 300° erfolgten mit einer später zu erwähnenden Ausnahme die Einstellungen stets rasch und sicher; bei tieferen Temperaturen traten häufig ähnliche Verzögerungen ein, wie sie auch das reine Palladium zeigt. Das zur „Kontrolle“ vorgenommene Abpumpen des gelösten Wasserstoffs geschah meist bei Rotglut oder höherer Temperatur, doch wurden 800° nicht überschritten, um ein Zusammenbacken der Drahtstücke im Absorptionskolben zu vermeiden. Das „freie“ Volumen wurde mit Stickstoff bestimmt.

Alle mit einer Legierung ausgeführten Versuche sind jedesmal in einer Tabelle zusammengestellt. Innerhalb der Tabellen sind die Messungen in der Reihenfolge wiedergegeben, in der sie ausgeführt wurden. In den Tabellen bedeutet

¹ Z. anorg. Chem. 69 (1910), 40.

Zeit: die seit Beginn des Versuches verfllossene Anzahl Minuten;
A.-V.: das zu Anfang in den Apparat eingenommene Gasvolumen (reduziert auf 0° und 760 mm);
B.-V.: das nach der Absorption in der Bürette vorhandene Gasvolumen (reduziert);
„frei“: das außerhalb der Nullmarke der Bürette befindliche, nicht absorbierte Gasvolumen (reduziert);
m (absorb.): die von der angewandten Menge Legierung absorbierten Kubikzentimeter H₂ von 0° und 760 mm ($m + \text{frei} + \text{B.-V.} = \text{A.-V.}$);
Kontrolle: das zum Schluß abgepumpte Gasvolumen (reduziert) plus dem noch vorhandenen B.-V. vermindert um A.-V. Die Kontrolle gibt also an, wieviel Kubikzentimeter Gas der Apparat während des Versuchs aufgenommen (+) oder verloren (–) hat.
Die auf 100 g Legierung berechneten Absorptionszahlen stellen den Zusammenhang mit den Tabellen 10 und 11 her.

I. Palladium-Goldlegierungen und Wasserstoff.

Die Tabellen 2–8 sind nach steigendem Goldgehalt geordnet.

Tabelle 2.

4.937 g Legierung aus 90% Pd und 10% Au.

Nr.	Zeit	Temp. ° C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle	mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
1	15	827	760	16.77	8.75	4.08	3.94	– 0.05	
2	14	827	760	13.90	5.94	4.08	3.88	– 0.05	7.07
	59	620	760	13.90	4.84	4.57	4.49		8.18
	124	416	760	13.90	2.46	5.37	6.07		11.06
	187	313	760	18.52	4.25	5.96	8.31		15.14
4	38	827	379.3	6.60	1.81	2.04	2.75	– 0.01	
	53	827	276.7	6.60	2.74	1.49	2.37		
	63	827	188.5	6.60	3.61	1.01	1.98		
	83	827	152.5	6.60	4.01	0.82	1.77		
5	25	416	755	16.67	5.31	5.33	6.03	– 0.03	
	37	416	381.7	16.67	9.75	2.70	4.22		
	50	416	333.3	16.67	10.37	2.36	3.94		
	60	416	287.5	16.67	10.96	2.03	3.68		
6	50	221	308	18.92	8.95	2.65	7.32	– 0.21	
8	80	221	757	24.43	5.93	6.50	12.00	– 0.40	21.91
	130	221	483.5	24.43	11.05	4.15	9.23		

Tabelle 3.

5.256 g Legierung aus 80% Pd und 20% Au.

2	12	827	748	16.86	9.36	3.67	3.83	– 0.02	
3	15	827	748	20.64	13.16	3.67	3.81	– 0.11	6.57
	60	620	748	20.64	11.89	4.20	4.55		7.85
	123	416	748	20.64	9.12	5.00	6.52		11.25
	168	313	748	20.64	5.76	5.49	9.39		16.20
4	30	221	745	29.38	8.78	6.12	14.48	– 0.08	25.03
	71	221	372.3	29.38	16.65	3.06	9.67		

Tabelle 4.

5.678 g Legierung aus 60% Pd und 40% Au.

Nr.	Zeit	Temp. ° C	Druck <i>p</i>	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. <i>m</i>	Kontrolle	mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
2	15	827	753	20.81	14.00	3.74	3.07	- 0.04	
3	13	827	753	23.16	14.71	3.74	3.00		4.78
	20	827	405.2	23.16	17.25	2.01	2.19	- 0.02	
	68	620	753	23.16	13.41	4.25	3.79		6.03
	118	416	753	23.16	10.38	5.10	5.97		9.50
	163	313	753	23.16	6.41	5.72	9.32		14.83
5	23	221	759	42.82	19.53	6.25	17.04	+ 0.66	27.01
	37	221	473	42.82	25.64	3.89	13.29		

Tabelle 5.

5.806 g Legierung aus 50% Pd und 50% Au.

10	10	827	757	17.78	11.39	3.99	2.40	+ 0.01	3.73
	40	620	757	17.78	10.22	4.51	3.05		4.74
	90	416	757	17.78	7.42	5.33	5.04		7.82
	135	313	757	17.78	3.74	5.93	8.11		12.59
11	12	827	757	9.39	3.03	3.99	2.37	+ 0.01	
	25	827	373	9.39	5.76	1.97	1.66		
	50	827	294.5	9.39	6.37	1.55	1.47		
	65	827	224.5	9.39	6.90	1.18	1.31		
	85	827	502.5	9.39	4.80	2.65	1.94	- 0.78	
12	21	313	757	16.98	2.94	5.93	8.11		12.59
14	55	221	757	27.79	7.96	6.44	13.41		20.82
	80	221	417.5	27.79	14.04	3.55	10.20		
	115	221	361.3	27.79	15.25	3.07	9.47		

Tabelle 6.

9.199 g Legierung aus 40% Pd und 60% Au.

2	10	827	766	23.98	17.67	3.81	2.50	- 0.04	
3	9	827	766	22.43	16.15	3.81	2.47	+ 0.03	2.41
	35	620	766	22.43	15.05	4.31	3.07		2.99
	77	416	766	22.43	12.30	5.12	5.01		4.88
	125	313	766	22.43	8.58	5.74	8.11		7.90
4	30	221	763	41.81	21.98	6.22	13.61	- 0.32	13.28
	65	221	486.7	41.81	26.55	3.97	11.29		
6	323	183	760	37.02	11.52	6.73	18.77	+ 0.38	18.36

Tabelle 7.

10.554 g Legierung aus 20% Pd und 80% Au.

2	10	827	753	29.46	25.39	3.71	0.36	0.00 - 0.11 0.28
3	15	827	753	19.14	15.10	3.71	0.33	
	60	620	753	19.14	14.65	4.18	0.31	
	111	416	753	19.14	13.91	4.96	0.27	
	152	313	753	19.14	13.27	5.57	0.30	
	177	221	753	19.14	12.61	6.1	0.4	

Tabelle 8.
12.196 g Gold.

Nr.	Zeit	Temp. ° C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle
2	15	827	743	18.66	14.97	3.59	0.10	- 0.03
3	10	827	743	14.97	11.31	3.59	0.07	
	30	620	743	14.97	10.82	4.08	0.07	- 0.02
	70	416	743	14.97	10.02	4.85	0.10	
	115	313	743	14.97	9.44	5.42	0.11	
	160	221	743	14.97	8.83	6.0	0.1	

Die Absorptionswerte der Tabelle 8 (80% Au) sind einander für alle Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die an reinem Gold gemessenen Wasserstoffmengen waren so gering, daß die Löslichkeit nicht völlig sicher steht. Die Frage nach dem Lösungsvermögen des Goldes würde sich nur mit einer größeren Metallmenge oder mittelbar durch die Prüfung entscheiden lassen, ob Wasserstoff bei höheren Temperaturen durch Gold diffundiert. Es sei hier an das Verhalten des Platins gegen Wasserstoff erinnert.¹

Um die Werte auf einen bestimmten Wasserstoffdruck zu beziehen, war es notwendig, die Abhängigkeit der Absorption vom Druck zu kennen. Die mit den Legierungen ausgeführten Druckversuche sind in Tabelle 9 in der Weise wiedergegeben, daß für jede Temperatur die Versuchsdrucke p und darunter die mit 10 multiplizierten Quotienten $m: \sqrt{p}$ angeführt sind. Die Werte von m und p sind den Tabellen 2—8 entnommen.

Tabelle 9.

% Au	Temp.							
10	827	p	760	760	379	277	188.5	152.5
		$10 m: \sqrt{p}$	1.43	1.41	1.41	1.43	1.44	1.43
	416	p	760	755	381.7	333.3	287.5	
		$10 m: \sqrt{p}$	2.20	2.19	2.16	2.16	2.17	
	221	p	757	483	308			
		$10 m: \sqrt{p}$	4.35	4.20	4.17			
20	221	p	745	372				
		$10 m: \sqrt{p}$	5.29	5.00				
40	827	p	753	753	405.3			
		$10 m: \sqrt{p}$	1.12	1.09	1.09			
	221	p	759	473				
		$10 m: \sqrt{p}$	6.21	6.10				
50	827	p	757	757	502.5	373	294.5	224.5
		$10 m: \sqrt{p}$	0.87	0.86	0.87	0.86	0.86	0.87
	221	p	757	417.5	361.3			
		$10 m: \sqrt{p}$	4.88	5.00	5.00			
60	221	p	763	487				
		$10 m: \sqrt{p}$	4.93	5.13				

¹ Vgl. SIEVERTS und JURISCH, *Ber.* 45 (1912), 221

Die Übereinstimmung der Quotienten $10m : \sqrt{p}$ in jeder Horizontalreihe beweist, daß für die Palladiumgoldlegierungen die gleiche Regelmäßigkeit gilt wie für das Palladium und andere Metalle: die gelöste Wasserstoffmenge ist in dem untersuchten Druckintervall der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck annähernd proportional.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, sind nun in der Tabelle 10 die bei dem Luftdruck p gemessenen Absorptionswerte auf 100 g Legierung und durch Multiplikation mit $\sqrt{760/p}$ auf den Druck von 760 mm umgerechnet. Für das reine Palladium sind Zahlen eingesetzt, die von JURISCH mit demselben Apparat gemessen waren, und die wir kürzlich an anderer Stelle veröffentlicht haben.¹

Tabelle 10.

% Au	183°	221°	313°	416°	620°	827°	} mg H ₂ absorbiert von 100 g Legierung
0	25.6	19.0	13.8	10.7	8.15	7.38	
10		21.9	15.1	11.1	8.18	7.07	
20		25.0	16.2	11.2	7.85	6.57	
40		27.0	14.8	9.50	6.03	4.77	
50		20.8	12.6	7.82	4.73	3.73	
60	18.4	13.3	7.90	4.88	2.99	2.41	
80		0.28					
100		nicht meßbar					

In gleicher Weise sind die Zahlen für 100 g Palladium in der Legierung berechnet:

Tabelle 11.

% Au	183°	221°	313°	416°	620°	827°	mg H ₂ absorbiert von 100 g Palladium in d. Legierung
0	25.6	19.0	13.8	10.7	8.15	7.38	
10		24.3	16.8	12.3	9.09	7.86	
20		31.3	20.3	14.1	9.81	8.22	
40		45.0	24.7	15.8	10.1	7.96	
50		41.6	25.2	15.6	9.48	7.44	
60	45.9	33.2	19.7	12.2	7.48	6.02	
80		1.4					
100		nicht meßbar					

Die Zahlen der Tabelle 10 sind in den Figuren 2 u. 3 als Ordinaten wiedergegeben. In Fig. 2 sind die Temperaturen als Abszissen eingezeichnet. Die Kurven zeigen also für jede Legierung

¹ Vgl. JURISCH, Dissertation: S. 48 und *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 109; Tabelle 5 u. 6.

die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur bei einem Wasserstoffdruck von 760 mm. Alle Kurven haben ähnliche Gestalt. Sie fallen gegen die Temperaturachse zunächst steil, dann langsamer. Es folgt daraus, daß der allgemeine Verlauf der Absorptionskurve des reinen Palladiums durch einen Zusatz bis 60% Gold nicht geändert wird. Die nicht eingezeichnete Kurve¹ der Legierung mit 80% Au würde annähernd parallel zur Temperaturachse liegen.

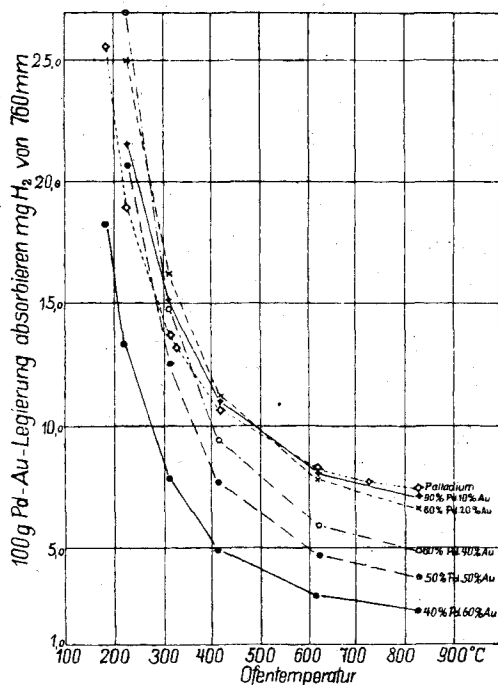


Fig. 2.

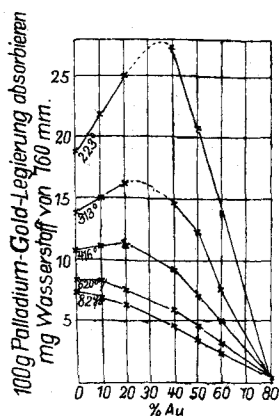


Fig. 3.

In Fig. 2 schneiden die Kurven einander mehrfach. Die Ursachen dafür lassen sich deutlich aus Fig. 3 ablesen. Hier sind die Absorptionszahlen für gleiche Temperaturen, aber für Legierungen von verschiedenem Goldgehalt zu Kurven vereinigt (senkrechte Spalten der Tabelle 10). Die in Gewichtsprozenten ausgedrückten Goldkonzentrationen sind Abszissen. Mit wachsendem Goldgehalt steigt die Löslichkeit zunächst an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab, bei 80% Au vereinigen sich alle Kurven in der Nähe der Nulllinie. Die Lage des Maximums ist von der Temperatur

¹ Bei Fig. 2 würde sie außerhalb der Zeichnung fallen, da die unterste Linie der Figur der Ordinate 1.0 entspricht.

abhängig; bei 221° findet es sich bei einem Goldgehalt von 40% , bei 313° etwa bei 30% Au, zwischen 416 und 620° verschiebt es sich noch weiter nach links und bei 827° könnte es nur zwischen 0 und 10% Gold liegen. Wahrscheinlich aber fehlt bei dieser Temperatur der Anstieg der Kurve ganz (vgl. S. 341). Ein der Fig. 2 ähnliches Bild erhält man, wenn man die für 100 g Palladium berechneten Löslichkeiten der Tabelle 11 als Ordinaten benutzt. Nur verlaufen die Kurven steiler, die Kurve für 827° steigt bis etwa 30% Gold an, und die Maxima erscheinen mehr nach rechts verschoben.

Als Maß für die Beeinflussung des Lösungsvermögens pflegt man die relative Löslichkeitsänderung zu benutzen. Nennt man die Löslichkeit des Wasserstoffs in reinem Palladium L , die Löslichkeit unter gleichen äußeren Bedingungen in der Palladiumgoldlegierung L_1 , so bezeichnet $(L_1 - L)/L$ die relative Löslichkeitsänderung, wobei Löslichkeitszunahmen positiv gezählt werden. Durch Multiplikation mit 100 erhält man die prozentische Löslichkeitsänderung. Sie ist, bezogen auf 100 g Legierung (a) und auf 100 g Palladium (b), für alle Legierungen in Tabelle 12 berechnet.

Tabelle 12.

Prozentische Löslichkeitsänderung des Wasserstoffs durch Goldzusatz.

a : berechnet für 100 g Legierung,

b : „ „ „ 100 g Palladium.

$^{\circ}\text{C}$	10% Au		20% Au		40% Au		50% Au		60% Au		80% Au	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
183°									-28.4	78.9		
221°							9.6	119	-30.1	74.7	-98.5	-92.6
313°	15.3	28.1	31.7	64.6	42.2	137	-9.0	81.9	-42.9	42.6		
416°	9.4	21.5	17.0	46.3	7.2	78.6	-26.6	46.9	-54.2	14.5	-97.3	-86.4
620°	3.8	15.3	5.6	32.0	-10.8	48.7	-41.9	16.3	-63.3	8.3		
827°	0.4	11.5	-3.7	20.4	-26.0	23.3	-49.5	0.83	-67.3	-18.5	-96.2	-80.9

Fig. 4 zeigt den Einfluß der Temperatur auf die relative Löslichkeitsänderung für die einzelnen Legierungen. (Benutzt sind die a -Werte der Tabelle 12.) Man erkennt, wie bei den Legierungen mit 10 – 50% Gold die anfängliche Löslichkeitserhöhung mit steigender Temperatur abnimmt, gleich Null wird und endlich in eine wachsende Löslichkeitserniedrigung übergeht. Der Schnittpunkt mit der Abszissenachse liegt bei um so tieferer Temperatur, je höher der Goldgehalt der Legierung ist. Die Kurven für 60 und 80% Gold (letztere ist fortgelassen) verlaufen ganz im Gebiet der

Löslichkeitsabnahme. Fig. 5 gibt ein Bild von der Beziehung zwischen Goldkonzentration und relativer Löslichkeitsänderung bei konstanter Temperatur. Es sei bemerkt, daß der Verlauf der 827°-Kurve ein Maximum zwischen 0 und 10% Au fast sicher ausschließt; bei 827° bedingt also jeder Goldzusatz eine Löslichkeitserniedrigung (vgl. S. 340). — Auch wenn man die auf 100 g Palladium berechneten Zahlen (*b*-Werte der Tabelle 12) in der gleichen Weise graphisch darstellt, erhält man sehr regelmäßig angeordnete und verlaufende

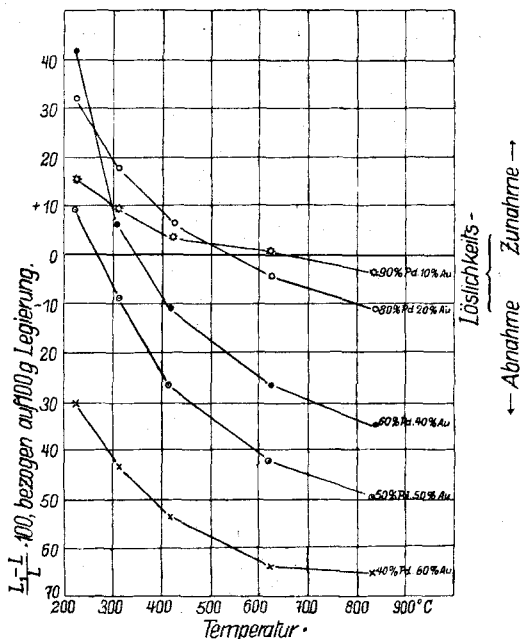


Fig. 4.

Kurven. Ihr ansteigender Ast ist bis 20% Gold, bei 313° und 221° sogar bis 40% Au nahezu eine gerade Linie. In diesem Konzentrationsbereich ist also die relative Löslichkeitserhöhung, berechnet auf 100 g Palladium, dem Goldgehalt der Legierungen annähernd proportional.

Wenn eine Extrapolation aus den Löslichkeitslinien der Fig. 2 bis 5 erlaubt wäre, so müßte die Kurve für Zimmertemperatur oberhalb der in Fig. 3 gezeichneten Kurven mit einem sehr ausgesprochenen Maximum der Löslichkeit verlaufen. Die Versuche von BERRY über die kathodische Wasserstoffbeladung der Gold-Palladiumlegierungen bei Zimmerwärme ergaben ein völlig abweichendes Bild (vgl. Fig. 1). Entweder ist daher die Extrapolation aus unseren

Kurven unzulässig, oder man muß einen grundsätzlichen Unterschied zwischen „kathodischem“ und „molekularem“ Wasserstoff

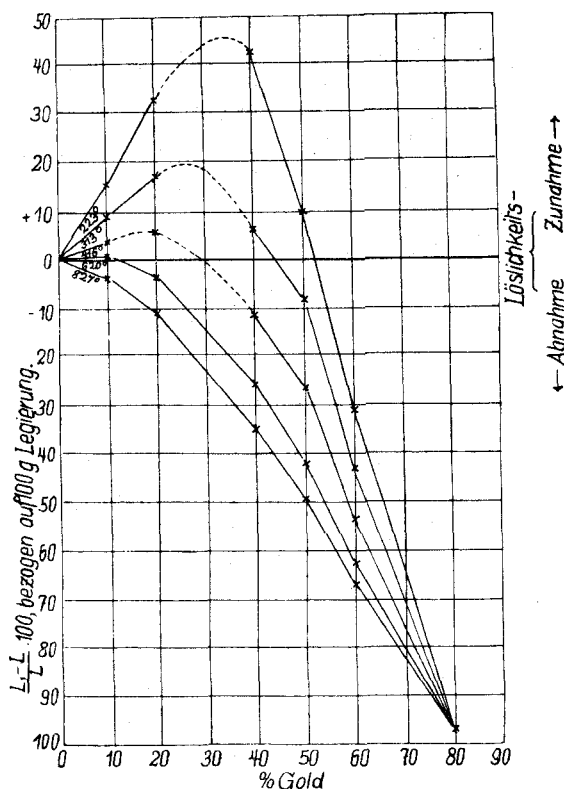


Fig. 5.

annehmen. Bei der Besprechung der Palladium-Silberlegierungen werden wir diese Frage noch einmal berühren.

II. Palladium-Silberlegierungen und Wasserstoff.

Die Tabellen 13—17 sind nach steigendem Silbergehalt geordnet.

Tabelle 13.

4.288 g Legierung aus 90% Pd und 10% Ag.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck <i>p</i>	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. <i>m</i>	Kontrolle	mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
38	5	822	754	44.96	36.36	4.23	4.37	— + 0.12	9.20
	30	621	754	44.96	34.94	4.66	5.36		11.28
39		822	754	44.70	36.18	4.23	4.29		9.03
	40	621	754	44.70	34.77	4.66	5.27		11.09
	80	418	754	44.70	31.57	5.35	7.78		16.37
	125	317	754	44.70	27.07	5.83	11.80	—	24.83
40	30	183	749	53.02	8.15	6.69	38.19		80.63

Tabelle 14.

3.843 g Legierung aus 60% Pd und 40% Ag.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck <i>p</i>	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. <i>m</i>	Kontrolle	mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
26	25	621	751	20.54	9.42	4.51	6.61	- 0.07	15.55
27	30	621	750	28.52	17.24	4.51	6.77	} + 0.26	15.93
	65	821	750	28.52	19.92	4.07	4.53		10.66
	345	418	750	28.52	8.76	5.23	14.53		34.22
	400	317	750	45.99	13.11	5.76	27.21		64.07
28	35	183	751	79.16	20.68	6.60	51.88	—	122.1
29	15	183	752	77.83	15.96	6.61	55.26	+ 1.16	130.0
30	660	138	749	83.13	9.13	6.94	67.06		157.9
31	305	221	752	45.92	6.60	6.24	33.08	—	78.63 ¹

Der Unterschied der Ergebnisse in den Versuchen 28 und 29 ist vielleicht durch einen Ablesefehler verursacht. Vor Versuch 31 mußte der Apparat infolge eines Bruches auseinander genommen werden, auch der Verlauf selbst erlitt eine Störung. Wahrscheinlich ist der gefundene Absorptionswert beträchtlich zu niedrig. Die Legierung mit 40% Silber verhielt sich auch sonst sehr unregelmäßig. Als sie später bei 822° zu Druckversuchen verwendet werden sollte, vollzog sich die Gasaufnahme bei Atmosphärendruck langsam, und die Endzahlen waren auch nach langer Versuchsdauer kleiner als in Versuch 27 (7.1—9.6 statt 10.7 mg). Da wir irgend eine Störung im Apparat vermuteten, wurden die Versuche abgebrochen und erst einige Monate später wiederholt. Jetzt waren die Ergebnisse für 822° und 621° normal (10.9 und 15.7 mg). Als aber, um Messungen bei tieferen Temperaturen auszuführen, ein Teil der Legierung aus dem Apparat entfernt war, traten wieder dieselben Störungen auf; die bei 822° (von 100 g Legierung) aufgenommenen Wasserstoffmengen betrugen in den zwei letzten Versuchen nur noch 2.4 und 2.5 mg Wasserstoff. Bei 138° blieb die Absorption ganz aus. Verzögerungen in der Gasaufnahme bei Temperaturen unter 300° sind beim reinen Palladium und seinen Legierungen sehr häufig und machen die Untersuchung in diesem Gebiet zu einer zeitraubenden und mühsamen Arbeit. Oberhalb 300° nehmen alle Wasserstoff absorbierenden Metalle und Legierungen das Gas mit sehr großer Geschwindigkeit auf. Nur das eben beschriebene Verhalten der Legierung aus 60% Palladium und 40% Silber bildet eine Ausnahme. Die Ursache dafür können wir nicht angeben.

¹ Die Menge der Legierung betrug in diesem Versuch nur 3.80 g.

Von den beiden folgenden Legierungen wurde zunächst die mit 50% Silber untersucht (Tabelle 16). Sie absorbierte schon bei 221° sehr langsam, und wahrscheinlich ist die in Versuch 37 angeführte Zahl 33.6 mg trotz der langen Versuchsdauer noch nicht der Gleichgewichtswert. Unterhalb 200° war die Legierung ganz inaktiv. Sie wurde deshalb auf unsere Bitte von der Firma Heräus umgeschmolzen und von neuem zu Draht ausgezogen. Der Draht enthielt nur noch 47.4% Ag¹; ein Teil des Silbers war beim Umschmelzen wohl durch Verdampfen verloren gegangen. Diese Legierung absorbierte auch bei 138 und 183° mit brauchbarer Geschwindigkeit.

Tabelle 15.

4.085 g Legierung aus 52.6% Pd und 47.4% Ag.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck <i>p</i>	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. <i>m</i>	Kontrolle	mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
57	155	138	753	50.07	41.46	6.82	34.64	+ 0.22	76.53
58	175	183	749	41.36	7.23	6.41	27.72	- 0.15	61.43
59	55	218	750	33.49	1.78	6.01	25.70	+ 0.02	56.90
60	10	822	751	14.19	6.52	4.18	3.49	} + 0.15	7.72
	30	822	304	14.19	10.12	1.69	2.38		
	50	822	241	10.12	6.98	1.34	1.80		
61	5	822	746	28.74	21.16	4.15	3.43		
62	5	621	745	29.99	20.45	4.52	5.02		11.15
	50	418	745	29.99	14.70	5.17	10.12		22.48
	105	317	745	29.99	7.96	5.60	16.43		36.50
63	120	822	745	29.99	22.38	4.15	3.46		7.69
		822	318	14.71	10.63	1.77	2.31		
		822	250	10.36	7.11	1.39	1.86		
		822	184	7.32	4.57	1.03	1.72		

Tabelle 16.

5.138 g Legierung aus 50% Pd und 50% Ag.

35	10	822	754	19.47	11.42	4.18	3.87	} + 0.11	6.79
36a	10	822	754	47.06	39.10	4.18	3.78		6.64
36b	40	621	754	47.06	37.04	4.61	5.41	} + 0.03	9.50
		418	753	47.06	31.01	5.29	(10.76)		18.91
	25	317	753	47.06	24.47	5.75	16.84		29.61
	45	418	753	47.06	31.18	5.29	10.59		18.61
	70	621	753	47.06	37.01	4.61	5.44		9.56
37	85	822	753	47.06	39.02	4.18	3.86	} + 0.03	6.78
	215	221	753	38.97	13.58	6.25	19.14		33.63

Tabelle 17.

9.422 g Legierung aus 30% Pd und 70% Ag.

48	10	822	755	18.36	13.18	4.24	0.94	} + 0.23	0.90
	15	621	755	18.36	12.67	4.73	0.96		0.92
	95	418	755	18.36	11.90	5.46	1.00		0.96
	130	317	755	18.36	11.15	5.99	1.22		1.17
49	30	138	755				inaktiv		
50	100	221	755	14.53	< 6.38	6.40	> 1.75		> 1.67

¹ Analyse: 0.1857 g Legierung gaben 0.1170 g AgCl.

Der letzte Versuch der Tabelle 17 wurde abgebrochen ehe die Absorption beendet war.

Über das Verhalten des reinen Silbers gegen Wasserstoff sind schon früher¹ Versuche angestellt worden. Sie haben ergeben, daß weder das feste noch das flüssige Silber meßbare Wasserstoffmengen aufnimmt. Auch diffundiert das Gas bis 650° nicht durch das Metall². Für höhere Temperaturen bis zum Schmelzpunkt liegen keine Versuche vor. Alle bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß der Wasserstoff in reinem Silber unlöslich ist.

Messungen bei wechselndem Wasserstoffdruck wurden nur bei der Legierung aus 52.6% Palladium und 47.4% Silber angestellt (Tabelle 15). Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, gilt auch hier die Quadratwurzelbeziehung.

Tabelle 18.

Druckversuche; (Legierung mit 47.4% Ag):

822°	p	751	746	745	318	304	250	241	184
10 m:	\sqrt{p}	1.27	1.26	1.27	1.30	1.36	1.18	1.16	1.27

In der Annahme, daß die gleiche Regel auch für die übrigen Palladium-Silberlegierungen gilt, sind in Tabelle 19 die Absorptionswerte für 100 g Legierung, in Tabelle 20 für 100 g Palladium in der Legierung und einen Wasserstoffdruck von 760 mm berechnet.

Tabelle 19.

% Ag	138°	183°	218°	221°	317°	418°	621°	822°	
0	39.6	25.1		19.0	13.2	10.4	8.1	7.45	} mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
10		80.6			24.8	16.4	11.2	9.11	
40	157.9	126 ³		78.6 (?) ⁴	64.1	34.2	15.7	10.8	
47.4	76.5	61.4	56.9		36.5	22.5	11.2	7.7	
50	—	—		33.6 (?) ⁵	29.6	18.6	9.5	6.8	
70	—	—		> 1.67	1.17	0.96	0.92	0.90	

¹ SIEVERTS und P. BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 181; SIEVERTS und HAGENACKER daselbst: **68** (1909), 115; W. KRUMBHAAER, Die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen, Leipziger Dissertation S. 43 u. 65.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 198. Über die Widerstandsänderungen von in Wasserstoff erhitzten Silberdrähten, vgl. *Intern. Zeitschr. f. Metallographie* **3** (1912), 44.

³ Mittelwert aus Versuch 38 und 39. Interpoliert: ⁴ 102; ⁵ 45;

Tabelle 20.

% Ag	138°	183°	218°	221°	317°	418°	621°	822°	
0	39.6	25.1		19.0	13.2	10.4	8.1	7.45	mg H ₂ abs. von 100 g Palladium in der Legierung
10		89.6			27.5	18.2	12.4	10.1	
40	263.2	210		130.1(?) ²	106.8	57.0	26.2	18.0	
47.4	147.3	117.4 ¹	108.8		69.8	43.0	21.4	14.7	
50				67.2(?) ³	59.2	37.2	19.0	13.6	
70				> 5.6	3.9	3.2	3.1	3.0	

Für reines Palladium sind in beiden Tabellen die kürzlich⁴ veröffentlichten Mittelwerte benutzt.

Fig. 6 gibt die auf 100 g Legierung berechneten Zahlen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch wieder.⁵ Um auch die

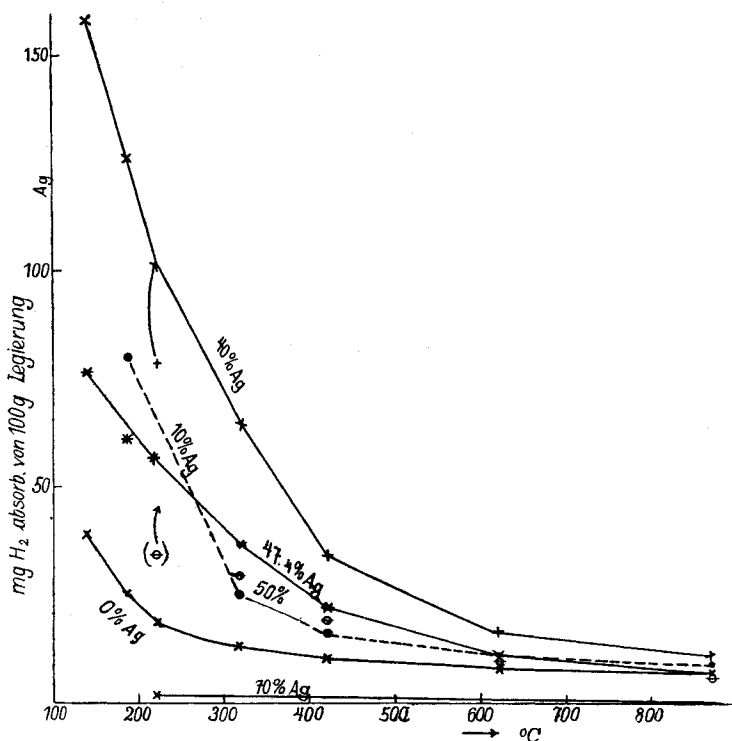


Fig. 6.

größten Löslichkeitswerte einzeichnen zu können, wurde auf der Ordinatenachse ein im Verhältnis zu den Abszissen fünfmal kleinerer Maßstab gewählt als bei den Gold-Palladiumlegierungen. Wie bei

¹ Mittelwert aus Versuch 38 und 39. Interpoliert: ² 170; ³ 90;

⁴ SIEVERTS, *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 114, Tabelle 11.

⁵ Die mit o bezeichneten Punkte gehören der Legierung mit 50% Ag an. Die Punkte für 822° liegen versehentlich 6 mm zu weit rechts.

diesen wird der allgemeine Charakter der Temperaturabsorptionskurve des Palladiums durch Silbergehalte bis zu 50% nur wenig geändert; der Abfall ist noch steiler; bei 820° laufen alle Kurven nahe zusammen. Die 70% Ag-Kurve liegt der Nulllinie sehr nahe.

Bei konstanter Temperatur (Fig. 7) wächst mit steigendem Silbergehalt das Wasserstoffabsorptionsvermögen der Palladium-

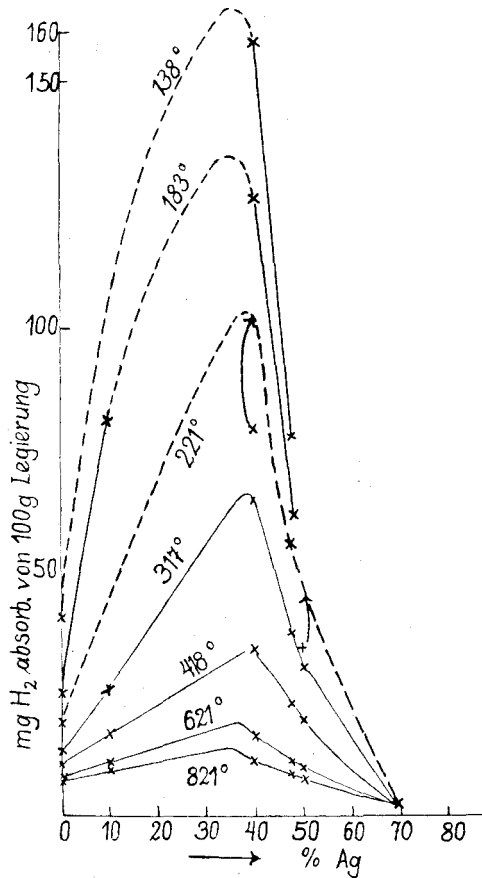


Fig. 7.

Silberlegierungen, fällt dann rasch ab und wird für alle Temperaturen bei etwas mehr als 70% Silber gleich Null. Die Kurven sind den entsprechenden der Palladium-Goldlegierungen ähnlich, doch erreichen die Maxima bei den Silberlegierungen viel höhere Werte. Die Zahl der den Messungen entsprechenden Punkte reicht nicht aus, um die Lage der Maxima sicher erkennen zu lassen, doch weicht sie zwischen 300° und 820° nicht weit von 40% Silber ab. Die ge-

strichelten Teile der Kurven für 221°, 183° und 138° sollen nur den wahrscheinlichen Verlauf dieser Abschnitte andeuten, auch bei ihnen kann das Maximum nicht weit von 40% Silber entfernt sein.

Die relativen (prozentischen) Löslichkeitsänderungen sind in Tabelle 21 für 100 g Legierung (a) und für 100 g Palladium (b) berechnet.

Tabelle 21.

Prozentische Löslichkeitsänderungen, berechnet: a) für 100 g Legierung.

b) „ 100 g Palladium.

° C	10% Ag		40% Ag		47.4% Ag		50% Ag		70% Ag	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
138	—	—	299	566	93.2	273	—	—	—	—
183	221	257	400	761	145	382	—	—	—	—
221	—	—	314(?) ¹	584(?) ²	199	473	76.8(?) ³	54(?) ⁴	< -70.5	
317	87.9	108.0	386	709	177	428	124	344	-91	-75.0
418	57.7	75.0	229	448	116	314	79	258	-90.8	-69.3
621	38.3	53.1	93.8	224	38.3	164	17.3	135	-88.6	-61.7
822	22.3	35.6	43.9	142	3.4	97.3	-8.7	82.5	-87.9	-59.7

Interpoliert: ¹ 437; ² 795; ³ 137; ⁴ 374.

Die Beziehungen zwischen Temperatur und relativen Löslichkeitsänderungen werden durch Fig. 8 veranschaulicht. In das Gebiet der Löslichkeitsverminderung fällt nur die Kurve für 70% Silber und der zwischen 750 und 820° liegende Abschnitt der Kurve für 50% Ag. Der Verlauf der Kurven für 10% Ag und oberhalb 300° auch für 40—50% Silber ähnelt denen der Goldlegierungen: je tiefer die Temperatur liegt, um so größer ist die durch einen gegebenen Silberzusatz bewirkte relative Löslichkeitszunahme. Bei den 40—50% Silber enthaltenden Legierungen aber erreicht diese zwischen 250 und 300° einen Höchstwert und nimmt dann bis 138° (soweit reichen die Versuche) mit sinkender Temperatur ab. Verlängert man die Kurven für 40, 47.4 und 50% Silber, so schneiden sie die Abszissenachse oberhalb 20°. Bei Zimmertemperatur würden also die genannten Silberzusätze eine Löslichkeitsabnahme bewirken. Die große Ähnlichkeit im Verhalten der Gold- und Silberlegierungen des Palladiums macht es wahrscheinlich, daß auch bei den Goldlegierungen eine ähnliche Abnahme der relativen Löslichkeitsänderungen bei tieferen Temperaturen stattfindet. Die einzige bei 183° ausgeführte Messung betrifft die Legierung aus 40% Pd und 60% Au (vgl. Tab. 10). Trägt man die aus der Messung berechnete prozentische Löslichkeitsänderung in die Fig. 4 ein, so liegt der Punkt nicht auf der wahrscheinlichen Verlängerung der entsprechenden Temperatur-

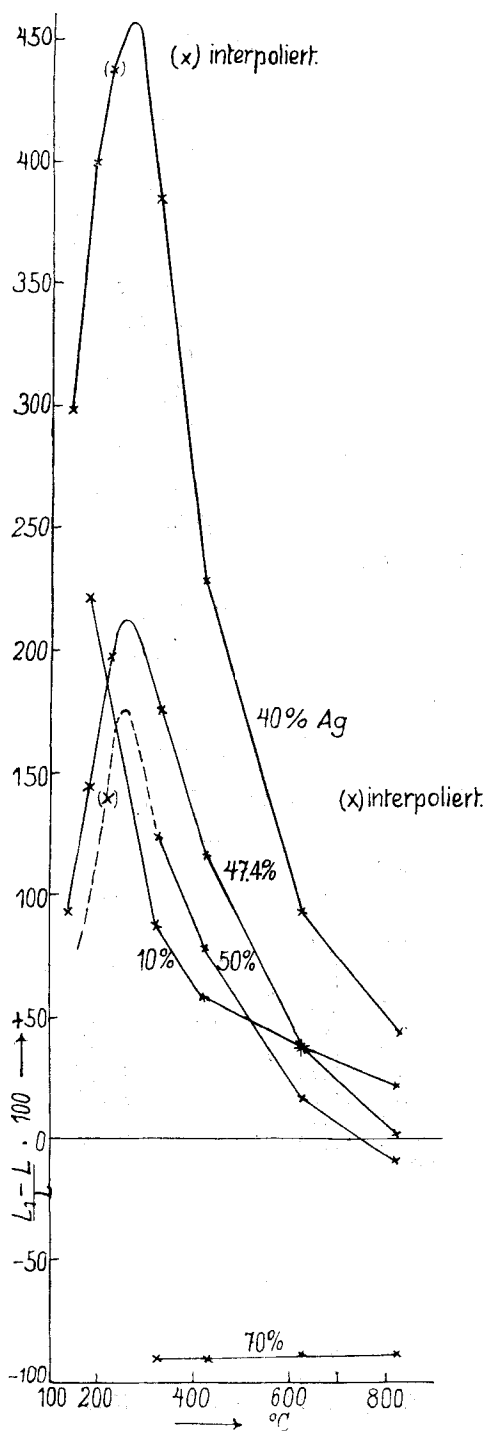


Fig. 8.

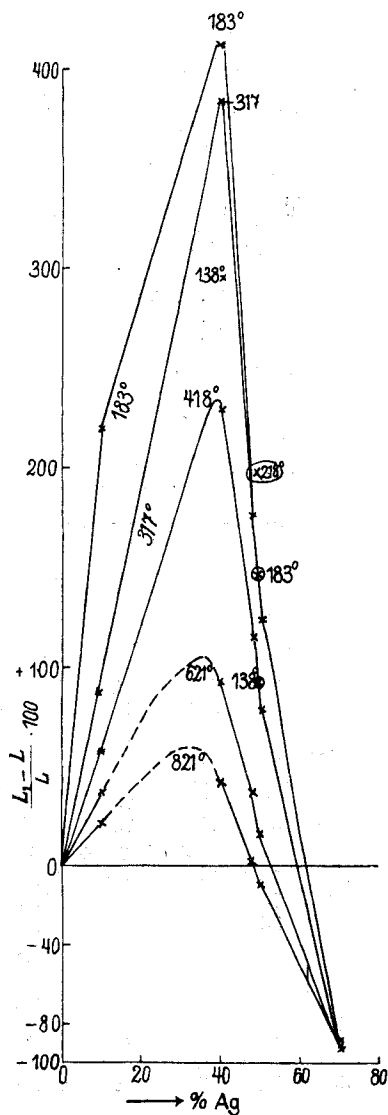


Fig. 8a.

kurve, sondern tiefer und deutet so auf einen zwischen 220 und 183° einsetzenden Abfall der Kurve und auf die Möglichkeit ihres Übergangs in das Gebiet der Löslichkeitsverminderung oberhalb Zimmertemperatur. Damit wäre eine Brücke zu den Ergebnissen von BERRY geschlagen, ohne daß es notwendig wäre, eine künstliche Unterscheidung zu machen zwischen der Absorption des kathodischen und des molekularen Wasserstoffs.

In Fig. 8a sind endlich die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderung gezeichnet (Tabelle 21, α -Werte). Sie schneiden die Nulllinie in derselben Reihenfolge, aber viel weiter rechts als die entsprechenden Kurven der Goldlegierungen (vgl. Fig. 5). Man erkennt, daß bei 820° 45% Silber, unterhalb 400° sogar 60% Silber noch eine Löslichkeitszunahme bewirken. Einige dieser Kurven und der hier nicht wiedergegebenen Isothermen für die b -Werte der Tabelle 21 sind bis 40% Ag annähernd gerade Linien, doch ist eine allgemeine Regelmäßigkeit nicht erkennbar.

III. Palladium-Platinlegierungen und Wasserstoff.

In der Reihenfolge der Tabellen 22—24 steigt der Platingehalt von 10—50%.

Tabelle 22.

6.228 g Legierung aus 90% Pd und 10% Pt.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle	mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
41	20	822	759	23.68	16.19	3.89	3.60		5.20
42	20	822	759	20.72	13.35	3.89	3.48		5.02
	45	621	759	20.72	12.67	4.34	3.71		5.36
	90	418	759	20.72	11.25	5.02	4.45		6.43
	120	317	759	20.72	9.77	5.53	5.42	—	7.83
43	10	822	754	16.73	9.25	3.86	3.62	} + 0.12	5.24
	35	621	754	16.73	8.59	4.31	3.83		5.55
	80	418	754	16.73	7.28	4.98	4.47		6.47
	120	317	754	16.73	5.83	5.49	5.41		7.84
44a	35	221	756	25.77	12.47	6.02	7.28	—	10.53
b	110	138	756	25.77	8.27	6.74	10.76		15.57
c	60	183	756	25.77	10.61	6.41	8.75		12.66
d	30	183	752	25.77	10.69	6.38	8.70	—	12.68

6.213 g Legierung aus 90% Pd und 10% Pt.

51	10	822	758	12.39	4.64	4.08	3.67		5.31
52	15	822	757	11.13	3.42	4.08	3.63		5.26
	30	822	260	7.65	4.12	1.40	2.13	} + 0.02	
			204	7.65	4.81	1.09	1.75		
			85	2.96	1.42	0.46	1.08		
53	15	822	754	15.16	7.53	4.06	3.57		5.18
54	30	822	742	12.46	4.80	4.00	3.66		5.36
55	10	218	743	20.42	6.75	6.27	7.40		10.83
		218	360	20.42	12.33	3.04	5.05		
56	84	138	746	23.08	3.63	6.97	12.48?	- 0.82	(18.22?)

In Versuch 44b stellte sich das Bürettenvolumen in etwa 50 Minuten ein und blieb dann eine ganze Stunde unverändert. Der ebenfalls bei 138° ausgeführte Versuch 56 ist wahrscheinlich fehlerhaft (die Kontrolle deutet darauf hin) und wird deshalb nicht weiter verwendet werden.

Tabelle 23.
7.165 g Legierung aus 70% Pd und 30% Pt.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck <i>p</i>	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. <i>m</i>	Kontrolle	mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
46	10	822	767	21.56	15.26	4.45	1.85	+ 0.11	2.31
	40	621	767	21.56	14.91	4.94	1.71		2.13
	90	418	767	21.56	14.15	5.69	1.72		2.15
	115	317	767	21.56	13.38	6.25	1.93		2.41
47a	75	138	767	21.65	10.86	7.80	2.99	+ 0.13	3.73
b	40	183	767	21.65	12.01	7.16	2.48		3.10
c	45	221	767	21.65	12.67	6.67	2.31		2.88

Tabelle 24.
8.103 g Legierung aus 50% Pd und 50% Pt.

32	10	822	750	47.11	42.14	4.13	0.84	- 0.07	0.94
	45	621	750	47.11	41.79	4.56	0.76		0.85
33a	10	822	750	41.80	36.86	4.13	0.81	—	0.90
	b 15	621	754	41.80	36.52	4.58	0.70		0.78
	65	418	754	41.80	36.01	5.24	0.55		0.61
	95	317	754	41.80	35.55	5.72	0.53	—	0.59

7.970 g Legierung aus 50% Pd und 50% Pt.

34		183	752	11.55	4.38	6.58	0.59	+ 0.27	0.67
----	--	-----	-----	-------	------	------	------	--------	------

Vor Versuch 34 war die Legierung durch einen Unfall mit Quecksilber verunreinigt worden; sie wurde vor der Messung aus dem Apparat herausgenommen und im Wasserstoffstrom ausgeglüht.

Tabelle 25 zeigt, daß die von den Palladium-Platinlegierungen gelöste Wasserstoffmenge bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck annähernd proportional ist.

Tabelle 25.
Legierung aus 90% Pd und 10% Pt.

822°.								
<i>p</i>	758	757	754	742	260	204	85	
10 <i>m</i> : \sqrt{p}	1.33	1.32	1.30	1.34	1.32	1.23	1.17	
218°.								
<i>p</i>	743	360						
10 <i>m</i> : \sqrt{p}	2.66	2.72						

Die von 100 g Legierung und von 100 g Palladium bei einem Wasserstoffdruck von 760 mm absorbierten Wasserstoffmengen in Milligramm sind in den Tabellen 26 und 27 zusammengestellt.

Tabelle 26.

% Pt	138°	183°	218°	221°	317°	418°	621°	822°	
0	39.6	25.1		19.0	13.2	10.4	8.1	7.45	} mg H ₂ abs. von 100 g Legierung
10	15.6	12.7	10.8	10.5	7.84	6.45	5.45	5.22	
30	3.73	3.10		2.88	2.41	2.15	2.13	2.31	
50		0.67				0.61	0.81	0.92	
100						0.006		0.009	

Tabelle 27.

0	39.6	25.1		19.0	13.2	10.4	8.1	7.45	} mg H ₂ abs. von 100 g Palladium i. d. Legierung
10	17.3	14.1	12.0	11.7	8.7	7.2	6.0	5.8	
30	5.3	4.6		4.1	3.4	3.1	3.0	3.3	
50		1.3				1.2	1.6	1.8	

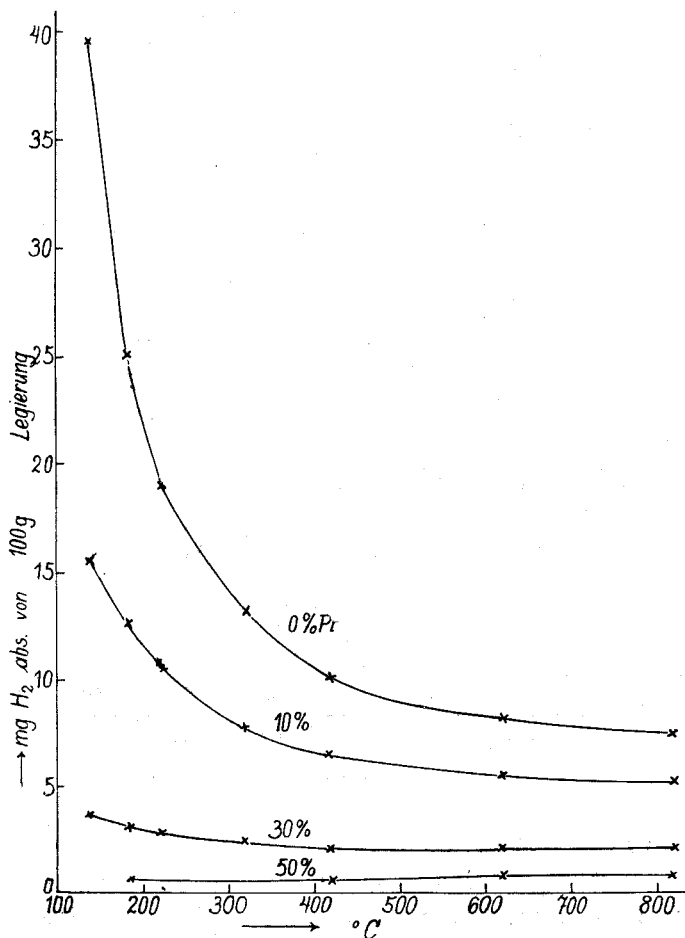


Fig. 9.

Für 100% Platin sind bei 418° und 822° die früher¹ bestimmten Löslichkeiten eingesetzt. Nach den Zahlen der Tabelle 26 sind die Fig. 9 und 10 gezeichnet. Wieder nimmt mit steigender Temperatur das Absorptionsvermögen der Legierungen ab. Aber sämtliche Legierungskurven verlaufen unterhalb der des reinen Palladiums. Das schwache Ansteigen der Absorption zwischen 184° und 820° bei der 50%igen Legierung ist wahrscheinlich nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, denn die gemessenen Unterschiede sind größer als die durchschnittlichen Versuchsfehler (vgl. in Tabelle 24 die Werte für *m*).

Die Isothermen der Absorption (Fig. 10) weichen völlig von denen der gold- und silberhaltigen Palladiumlegierungen ab. Das Maximum fehlt, für alle Temperaturen fällt die Löslichkeit des Wasserstoffs, je mehr der Platingehalt zunimmt. Zwischen 25 und 50% Platin schneiden sich die Isothermen mehrfach. — Endlich sind wieder die prozentischen Löslichkeitsänderungen für 100 g Legierung und 100 g Palladium berechnet:

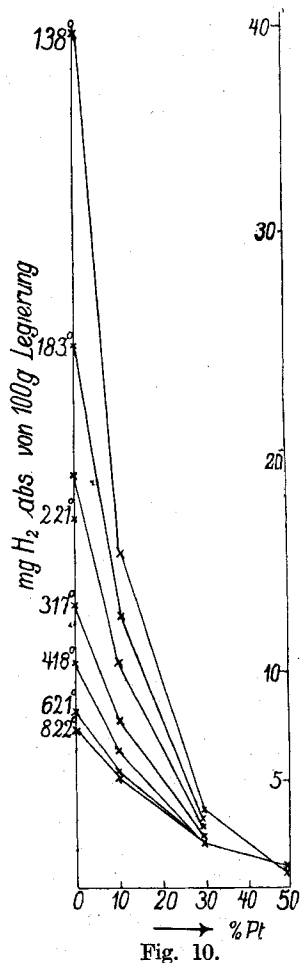


Tabelle 28.

Prozentische Löslichkeitsänderungen, berechnet: a) für 100 g Legierung.
b) für 100 g Palladium.

° C.	10% Pt		30% Pt		50% Pt	
	a	b	a	b	a	b
138	-60.6	-56.3	-90.7	-86.6		
183	-49.4	-43.8	-87.6	-81.7	-97.2	-94.8
221	-44.7	-38.4	-84.7	-78.4		
317	-40.6	-34.1	-81.8	-74.2		
418	-38.0	-30.8	-79.3	-70.2	-94.2	-88.5
621	-32.7	-25.9	-73.7	-63.0	-90.0	-80.2
822	-27.9	-22.9	-69.0	-55.7	-87.6	-75.8

¹ SIEVERTS und JURISCH, *Ber.* 45 (1912), 225, Tabelle 4.

Fig. 11, in der die α -Werte der Tabelle 28 wiedergegeben sind, läßt erkennen, daß die durch einen bestimmten Platinzusatz bedingte relative Löslichkeitserniedrigung um so geringer ist, je höher die Temperatur liegt.

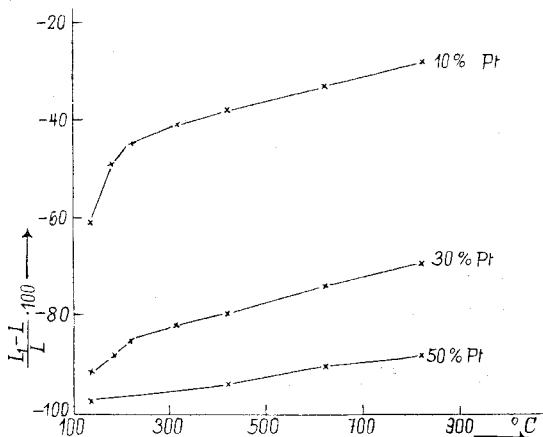


Fig. 11.

Es sei bemerkt, daß das Gleiche, wenn auch weniger ausgesprochen, für die Palladiumlegierungen mit 70% Silber und 80% Gold gilt (vgl. Tabelle 12 und 21).

Die Kurven für die Abhängigkeit der prozentischen Löslichkeitsverminderung von der Platinkonzentration bei konstanter Temperatur (Fig. 12) sind so regelmäßig angeordnet und gestaltet, daß darin wohl eine Gewähr für die Richtigkeit der einzelnen Messungen liegt. Die in Fig. 10 vorhandenen Schnittpunkte der Löslichkeitsisothermen fallen bei der Darstellung der relativen Löslichkeitsänderungen heraus.

In einer früheren Untersuchung war das Absorptionsvermögen eines technischen Palladiumdrahtes¹ gemessen worden. Als wesentliche Verunreinigungen des Drahtes bezeichnete die Firma W. C. Heräus Platin und Rhodium. Wenn hauptsächlich Platin in Frage kam, so mußte der technische Draht kleinere Absorptionswerte geben als der chemisch reine. Für Wasserstoff von Atmosphärendruck wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 29.

	183°	221°	317°	418°	620°	822°	
chemisch reines Pd	25.1	19.0	13.2	10.4	8.1	7.5	} mg H ₂ absorbiert von 100 g Pd
technisches Pd . .	20.6	16.1	11.4	9.1	7.4	6.9	

¹ Zeitschr. phys. Chem. 88 (1914) 110.

Qualitativ ist das Ergebnis also das erwartete. Aus Figur 10 aber läßt sich durch graphische Interpolation auch quantitativ der Platingehalt ermitteln, der bei jeder Temperatur die aus Tabelle 29

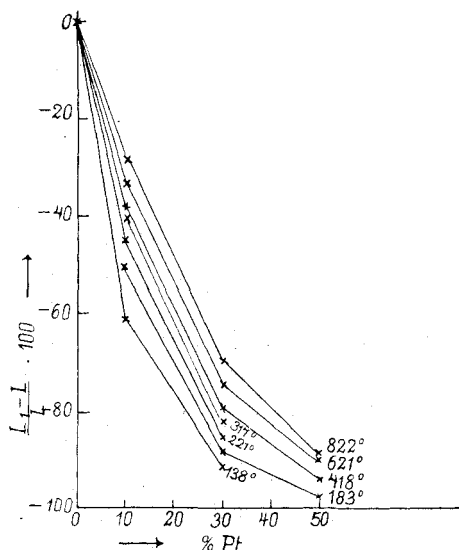


Fig. 12.

ersichtliche Löslichkeitsverminderung hervorbringen würde. Er beträgt 4% bei 183°, 3% bei allen höheren Temperaturen. Der technische Draht enthielt also wahrscheinlich etwa 3% Platin.

Die Natur der untersuchten Wasserstofflegierungen.

Für das kompakte Palladium und andere Metalle ist der Nachweis¹ geführt worden, daß sie den Wasserstoff homogen lösen, die Palladiumlegierungen unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Wasserstoff von dem des reinen Metalls nur durch den Grad ihres Lösungsvermögens. Auch die Formel der Absorptionsgeschwindigkeit² ist die gleiche wie beim Palladium. Druckmessungen wurden nur bei 220° und höheren Temperaturen ausgeführt. In diesem Gebiet ergaben beliebig ausgewählte Stichproben überall annähernde Proportionalität zwischen gelöster Menge und der Quadratwurzel aus dem Gasdruck, also die Gültigkeit der alle bisher untersuchten

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 111 u. 77 (1911), 611f.

² Vgl. *Chemiker-Zeitung* 38 (1914), 749; die Versuche werden in der dritten Abhandlung über Palladium und Wasserstoff veröffentlicht werden (Abhandlung I u. II s. *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 103 u. 451.

festen und flüssigen Metall-Gaslegierungen beherrschenden Regel. Ob die zuerst von HOLTSEMA¹ gezeichneten, für das reine Palladium bei tieferen Temperaturen charakteristischen Absorptionsisothermen sich auch bei den Legierungen wiederfinden, konnte nicht ermittelt werden, weil unterhalb 200° die Gleichgewichte sich zu langsam einstellten. Es wäre daher möglich, daß der sehr hohe, an den Silberlegierungen mit 40% Ag bei 138° beobachtete Absorptionswert in ein Gebiet gehört, in dem die Quadratwurzelbeziehung nicht mehr gilt. Doch spricht die Anordnung der Absorptionskurven in Fig. 6 und 7 nicht eben dafür. Die Beobachtungen lassen keinen Zweifel, daß die von uns untersuchten ternären Wasserstofflegierungen echte feste Lösungen sind, und daß man genau wie bei flüssigen Lösungen berechtigt ist, von Löslichkeit und von Löslichkeitsänderung zu sprechen. Die Kurven für die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des „Zusatzes“ gehören Typen an, die sich ganz ähnlich bei flüssigen Lösungsmitteln wiederfinden. So hat SKIRROW² an gewissen binären Flüssigkeitsgemischen Löslichkeitskurven des Kohlenoxyds gefunden, die bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gemisches durch ein Maximum gehen, ganz wie die Kurven der Fig. 3 und 7. Eine chemische Verbindung zwischen „Zusatz“ und gemischter Substanz, wie sie in anderen Fällen von Löslichkeitserhöhungen wahrscheinlich ist, kann in den von SKIRROW beschriebenen Beispielen ebenso wenig in Frage kommen wie bei den von uns untersuchten festen Lösungen. Hier wie dort handelt es sich um „Änderungen des Lösungsmittels“, im Sinne der von ROTHMUND³ gegebenen Einteilung der Löslichkeitsbeeinflussungen. ROTHMUND versteht darunter Fälle, in denen „ein chemischer Vorgang als Ursache der Löslichkeitsänderung nicht mit Sicherheit nachweisbar ist, in denen man aber, ohne nähere Voraussetzungen über die Natur der Änderung zu machen, doch die Hypothese nicht ausschließt, daß es sich um chemische Vorgänge handelt.“ Auch SKIRROW hat sich statt einer Erklärung mit dem Hinweis begnügt, daß außer dem Lösungsvermögen für Kohlenoxyd noch die Oberflächenspannung der von ihm untersuchten Gemische ungewöhnliches Verhalten zeigt.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 17 (1895), 1; vgl. auch daselbst: 88 (1914), 467.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 41 (1903), 139.

³ Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 140.

Physikalische Eigenschaften der Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin.

Silber und Gold stehen als „Homologe“ in der ersten Gruppe des periodischen Systems, während das Platin zur achten Gruppe gehört. Diese Beziehungen spiegeln sich wieder in dem Einfluß der drei Elemente auf das Wasserstoffabsorptionsvermögen des Palladiums: die Absorptionsisothermen der Silber- und Goldlegierungen sind einander ähnlich und weichen von denen der Platinlegierungen deutlich ab. Unter den drei Metallen ist nur für das Platin sicher nachgewiesen, daß es Wasserstoff löst und diffundieren läßt. Doch waren die in den untersuchten Legierungen vorhandenen Platinmengen so gering, daß die von ihnen allein gelösten Wasserstoffvolumina in keinem Falle meßbar gewesen wären. Das gleiche gilt vom Golde, bei dem es aber nicht feststeht, ob es Wasserstoff überhaupt aufzunehmen vermag, weil Diffusionsversuche fehlen. Die Undurchlässigkeit des Silbers für Wasserstoff auch bei hohen Temperaturen, berechtigt zu der Folgerung, daß in Silber das Gas unlöslich ist. Nach dem Verhalten der drei Metalle gegen Wasserstoff sollte man erwarten, daß das Gold und erst recht das Silber in den Palladiumlegierungen als „inerte Verdünnungsmittel“ (BERRY) das Lösungsvermögen des Palladiums herabsetzen würden, ein Platinzusatz dagegen sollte die Löslichkeit des Wasserstoffs unverändert lassen oder gar erhöhen. Die vorstehende Untersuchung ergibt gerade das Gegenteil: Löslichkeitszuwachs durch Gold und Silber, Löslichkeitsverminderung durch Platin. Es entsteht die Frage, ob sich zwischen dem Absorptionsvermögen der untersuchten Legierungen und ihren anderen Eigenschaften Beziehungen finden lassen. Wir sind über die Schmelzdiagramme durch die Arbeiten von RÜER¹, über die elektrische Leitfähigkeit und ihren Temperaturkoeffizienten, sowie über die Thermokraft und die Zugfestigkeit durch die Messungen von GEIBEL²

¹ Z. anorgan. Chem. 51 (1906), 315 u. 391. Das Schmelzdiagramm der Platin-Palladium-Legierungen ist noch nicht bestimmt; vgl. hierzu GÜRTLER, *Metallographie* I, 117 (Berlin 1912).

² Z. anorgan. Chem. 69 (1910), 38 und 70 (1911), 240. Die von GEIBEL mitgeteilten Temperaturkoeffizienten beziehen sich, wie der Verf. uns auf unsere Anfrage bestätigte, auf die Zunahme des Widerstandes: $w_t = w_0 (1 + \alpha t)$, nicht aber, wie man nach den Textangaben vermuten könnte, auf die Abnahme der Leitfähigkeit zwischen 0 und 160°.

unterrichtet. An denselben Legierungen hat dann F. A. SCHULZE¹ die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Sämtliche Beobachtungen führen zu dem Ergebnis, daß das Palladium mit Gold, Silber und Platin in allen Verhältnissen und bei allen Temperaturen Mischkristalle bildet. Die Konstitution der Legierungen ist also in allen drei Reihen von der gleichen Art.

Trägt man die elektrischen Leitfähigkeiten einer dieser Legierungsreihen als Ordinaten, die Konzentrationen des dem Palladium zugesetzten Metalles als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem, so erhält man Kurven, die durch ein Minimum gehen. Ähnliche Kurven geben die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und die Wärmeleitfähigkeiten, während die Kurven der Thermokraft (gegen Platin) und der Zugfestigkeit ein Maximum haben. In Tabelle 30 sind die Gold-, Silber- und Platinkonzentrationen angegeben, die dem Minimum oder Maximum dieser Kurven entsprechen. Die Konzentrationen sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt, die in Klammer hinzugefügten Zahlen bedeuten Atomprocente.

Tabelle 30.

		% Au	% Ag	% Pt
Minimum	der elektr. Leitfähigkeit κ bei 0—160°	50 (35)	40 (40)	60 (45)
	der Wärmeleitfähigkeit λ bei 25°	50 (35)	40 (40)	60 (45)
	des Temperaturkoeffizienten α von $\frac{1}{\kappa}$ zwischen 0 und 160°	60 (45)	40 (40)	60 (45)
Maximum	der thermoelektr. Kraft E	100—1000° 60 (45)	100—900° 40 (40)	100—1100° 50 (35)
	der Zugfestigkeit	70 (52)	50 (50)	70 (56)
	der Absorption berechnet für	300° 800°	300° 800°	—
		100g Legierung	20 — (12)	40 40 (40) (40)
		100 g Pd	50 30 (35) (19)	40 40 (40) (40)

In den letzten Reihen sind die Konzentrationen des größten Absorptionsvermögens für 300 und 800° aus unseren Versuchen abgeleitet. Die angegebenen Zahlen gelten ebenso für den Höchstwert der prozentischen Löslichkeitsänderung. Das Fehlen eines Maximums ist durch einen Strich angedeutet. Tabelle 30 zeigt, daß der Gehalt von 40 Gewichts-% (= 40 Atom-%) Silber für alle gemessenen Eigenschaften der Palladium-Silberlegierungen

¹ *Physikal. Zeitschr.* 12 (1911), 1028.

eine besondere Bedeutung hat. Nur die Zugfestigkeit hat ihr Maximum bei 50 % Ag, doch sind die betreffenden Legierungen nicht gut zu Drähten ziehbar und die Messungen deshalb nicht sehr zuverlässig (GEIBEL). — Bei den Goldlegierungen fallen das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit bei 50 Gewichts- (35 Atom-) % Gold zusammen, während das Minimum des Temperaturkoeffizienten und das Maximum der thermoelektrischen Kraft bei 60 (45 %) Gold, die größte Zugfestigkeit bei 70 (52) % Gold liegt. Das Absorptionsvermögen für Wasserstoff und die prozentische Löslichkeitsänderung, beide berechnet auf 100 g Palladium, haben in dem Gebiete niedriger Temperaturen, dem auch die Leitfähigkeitsmessungen angehören, bei 50 (35) % Gold ihren größten Wert, bei demselben Goldgehalt also, der das Minimum der Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme bezeichnet. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Maximum der Löslichkeit¹ zu niedrigeren Goldgehalten (etwa 30 [19] % Au). Der Gehalt von 50 (30) % Au nimmt daher zwar nicht für alle, aber doch für einige Eigenschaften eine Sonderstellung ein. — Bei den Platin-Palladiumlegierungen treffen die tiefsten Werte von κ , λ und α bei 60 (45) % Platin zusammen. Die Kurve der Wasserstofflöslichkeit fällt, soweit die Messungen reichen, gleichmäßig ab. Es wäre möglich, daß zwischen 50 und 100 %, etwa bei 60 % Platin, die Löslichkeitskurve durch ein Minimum ginge. Versuche darüber würden nur bei Anwendung großer Mengen der sehr wertvollen Legierungen Aussicht auf Erfolg haben.

Ungewöhnlich ist das thermoelektrische Verhalten der Silber- und Goldlegierungen des Palladiums. Bis zu 80 % Gold und 70 % Silber sind sie, abweichend von der für Mischkristalle gültigen Regel, gegen reines Palladium negativ geladen. Ähnlich wie das Wasserstoffabsorptionsvermögen wird also auch die thermoelektrische Stellung des Palladiums durch die Auflösung von Gold und Silber gerade in der umgekehrten Richtung verschoben, wie man vermuten

¹ Berechnet man für 800° die elektrischen Leitfähigkeiten der Au-Pd-Legierungen unter der Voraussetzung, daß der Temperaturkoeffizient sich zwischen 0 und 800° nicht verändert, so erhält man eine Leitfähigkeitskonzentrationskurve, deren Minimum ebenfalls bei niedrigerem Goldgehalt liegt (etwa 20 % Gold). Man darf daraus aber nicht folgern, daß Leitfähigkeitsminimum und Löslichkeitsmaximum bei allen Temperaturen zusammenfallen. Denn nach der gleichen Berechnung für die Silberlegierungen hat bei 800° die Legierung mit 20 % Ag die kleinste Leitfähigkeit, während das größte Absorptionsvermögen für H₂ der Legierung mit 40 % Ag zukommt.

sollte. Die Platin-Palladiumlegierungen dagegen verhalten sich thermoelektrisch regelmäßig. — Es sei ferner darauf hingewiesen, daß das Silber den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Legierungen in ungewöhnlich hohem Maße herabsetzt. Während er in den Goldlegierungen auf nur 0.00096 sinkt, fällt er beim Silber auf 0.00003. Auch die für Mischkristalle charakteristischen Abweichungen vom WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz sind bei den Silberlegierungen größer als gewöhnlich. Bei den reinen Metallen liegt der mit 10^7 multiplizierte Quotient

$\frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{Elektrische Leitfähigkeit}}$ in den von JÄGER und DIESELHORST¹ gewählten Einheiten in der Nähe von 70, bei den Gold- und Platinlegierungen des Palladiums steigt er auf 98 (bei 50 Gewichts-% der Zusatzmetalle), bei einem Silbergehalt von 40 Gewichts-% Ag aber auf 127. Die Gold- und besonders die Silberlegierungen des Palladiums nehmen somit in bezug auf andere Eigenschaften eine ähnliche Sonderstellung ein, wie hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens für Wasserstoff. Wenn auch eine befriedigende Erklärung der hier obwaltenden Beziehungen noch nicht möglich ist, so ist doch sicher, daß es zwischen den elektrischen Eigenschaften der untersuchten Legierungen und ihrem Wasserstoffabsorptionsvermögen irgendeinen Zusammenhang geben muß. Elektronenvorgänge und Bindungsvermögen für Wasserstoff stehen in Verwandtschaft.

Zusammenfassung.

Untersucht wurde das Absorptionsvermögen von Legierungen des Goldes, Silbers und Platins mit Palladium für Wasserstoff zwischen 138 und 820° bei Wasserstoffdrucken von einer Atmosphäre und darunter. Die Gleichung für die Geschwindigkeit der Absorption und die Beziehung zwischen Gasdruck und absorbierter Menge bei konstanter Temperatur sind dieselben wie bei den reinen Wasserstoff absorbierenden Metallen. Alles spricht dafür, daß die untersuchten ternären Wasserstofflegierungen echte feste Lösungen sind. Betrachtet man das Palladium als das Lösungsmittel für Wasserstoff, so lassen sich die „Löslichkeitsänderungen“ durch die „Zusätze“ Gold, Silber und Platin in derselben Weise darstellen, wie es bei flüssigen Lösungen geschieht. Die reinen festen Zusatzmetalle verhalten sich gegen Wasserstoff verschieden: während das Gas in Silber und wahrscheinlich auch

¹ *Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 3 (1900), 269.

in Gold unlöslich ist, löst das Platin geringe Mengen Wasserstoff, doch kann sein Absorptionsvermögen gegen das des Palladiums vernachlässigt werden.

Für alle drei Legierungsreihen wurde übereinstimmend gefunden, daß die von der Gewichtseinheit einer Legierung gelösten Wasserstoffmengen bei gegebener Temperatur annähernd proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck sind, und bei konstantem Wasserstoffdruck (insbesondere von einer Atmosphäre) mit steigender Temperatur abnehmen.¹

Die unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur aber bei wechselnder Konzentration des Zusatzmetalles gemessenen Absorptionswerte ergeben für die Gold- und Silberlegierungen einander ähnliche Kurven, die von denen der Platinlegierungen völlig verschieden sind.

1. Pt-Pd-Legierungen: wachsende Zusätze von Platin vermindern das Absorptionsvermögen des Palladiums bei allen Temperaturen (Fig. 10). Aus dem Bereich von 50—100% Pt liegen keine Messungen vor; vielleicht gibt es hier ein Minimum der Löslichkeit. — Je höher die Temperatur liegt, um so geringer ist die durch einen bestimmten Platinzusatz bewirkte relative Löslichkeitserniedrigung (Fig. 11). Bei konstanter Temperatur nimmt diese nicht proportional dem Platingehalt zu, sondern langsamer (Fig. 12).

2. Ag-Pd-Legierungen. Silberzusätze erhöhen zunächst die Löslichkeit des Wasserstoffs in Palladium sehr beträchtlich. Bei etwa 40% Silber erreicht die Löslichkeit bei allen Temperaturen ein Maximum und fällt dann bei weiter steigendem Silbergehalt sehr rasch ab (Fig. 7). — Ganz ähnlich verlaufen die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderungen. Zwischen 50 und 70% Silber gehen sie bei allen Temperaturen in das Gebiet der Löslichkeitserniedrigung über (Fig. 8a). — Einen eigentümlichen Einfluß hat die Temperatur auf die durch einen Zusatz von 40—50% Silber bewirkte relative Löslichkeitserhöhung. Von 800° ausgehend, wächst diese mit fallender Temperatur bis etwa 270°, bei weiter sinkender Temperatur aber wird sie kleiner (Fig. 8). Durch Extrapolation ergibt sich, daß der gleiche Silbergehalt, der bei 270° die Löslichkeit des Wasserstoffs auf mehr als das vierfache erhöht, sie bei Zimmertemperatur herabsetzen müßte.

¹ Bei reinem Platin und der Legierung mit 50% Platin wächst die Löslichkeit mit steigender Temperatur.

3. Au-Pd-Legierungen. Auch Gold erhöht bis zu einem gewissen Gehalt die Löslichkeit des Wasserstoffs, jedoch in viel geringerem Maße als das Silber. Die Lage der Maxima ist abhängig von der Temperatur; die zugehörige Goldkonzentration ist um so niedriger, je höher die Temperatur liegt. Bei 827° erniedrigt jeder Goldzusatz die Löslichkeit (Fig. 3). — Die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderung haben bis 620° aufwärts ebenfalls ein Maximum. Sie schneiden die Nulllinie um so früher, je höher die Temperatur ist. Die Kurve für 827° verläuft völlig im Gebiet der Löslichkeitserniedrigung (Fig. 5). — Ein gegebener Goldzusatz erhöht zwischen 830 und 220° die Löslichkeit des Wasserstoffs relativ um so mehr (oder erniedrigt sie um so weniger), je tiefer die Temperatur liegt (Fig. 4). Unterhalb 220° aber sinkt vielleicht die relative Löslichkeitszunahme mit fallender Temperatur wie bei den Silberlegierungen. Damit würde die von BERRY gefundene Tatsache in Einklang stehen, daß aus Gold-Palladiumlegierungen hergestellte Kathoden bei Zimmertemperatur ein mit steigendem Goldgehalt regelmäßig abnehmendes Absorptionsvermögen für elektrolytisch entladenen Wasserstoff zeigen.

Die Kurven für die Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften der untersuchten Legierungen von der Konzentration des Zusatzmetalles sind den entsprechenden Kurven der Wasserstoffabsorption in vieler Hinsicht ähnlich. Die Gold- und noch mehr die Silberlegierungen des Palladiums sind nicht nur durch ihr unerwartet hohes Absorptionsvermögen für Wasserstoff sondern auch durch ungewöhnliches elektrisches Verhalten ausgezeichnet.

Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig, den 15. Mai 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1915.
