

Chang Fung

n. Rosner

533 e

Über Dampfspannungen binärer Metallegierungen mit einer flüchtigen Komponente bei höheren Temperaturen

Von der
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gustav-Adolf Rosner

Referent: Prof. Dr. K. Jellinek
Korreferent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg

Tag der Promotion: 2. Juli 1929

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1931

Diese Arbeit erschien in „Zeitschrift für physikalische Chemie“,
Abteilung A, Band 152, Seite 67–94

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. K. Jellinek spreche ich für die weitgehende Förderung und zahlreiche Anregungen sowie Herrn Prof. Dr. H. v. Wartenberg für das bereitwillige Entgegenkommen noch an dieser Stelle meinen Dank aus.

II 38671



B-ka GPG

D/G-863/57

Einleitung.

Während die Dampfspannungen niedrigsiedender Gemische oft Gegenstand eingehender Untersuchungen waren, liessen sich in der Literatur beinahe keinerlei Angaben über die Dampfdrucke höhersiedender Gemische¹⁾ und Legierungen ausfindig machen. Von den Legierungen waren bisher auch nur die Amalgame Gegenstand eingehender systematischer Untersuchungen²⁾, wobei der Dampfdruck der Amalgame verschiedener Konzentration bei einer Temperatur (meistens gegen 300° C) bestimmt wurde. Ferner wurden von EGERTON und RALEIGH³⁾ die Dampfdrucke von Zink und Cadmium in einigen Zink-Cadmiumlegierungen bei tiefer Temperatur im Hochvakuum bestimmt. Der Gegenstand vorliegender Arbeit soll nun der sein, die experimentelle Versuchsbasis für Metallegierungen nach höheren Temperaturen hin auszubauen. Als flüchtiger Bestandteil wurde zu den

¹⁾ Über die Dampfspannungen geschmolzener Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ bei höheren Temperaturen ist in jüngster Zeit eine mit der vorliegenden Arbeit eng zusammenhängende von K. JELLINEK und A. GOLUBOWSKI (Z. physikal. Ch. (A) **147**, 461. 1930) erschienen. ²⁾ Betreffs Literatur sei verwiesen auf N. W. TAYLOR, J. Am. chem. Soc. **45**, 2865. 1923, Anm. 2, sowie auf J. H. HILDEBRAND, Solubility. Chemical Catalog Co., New York 1924. Von neueren Arbeiten seien nur erwähnt TH. W. RICHARDS, J. Am. chem. Soc. **41**, 1732. 1919. **44**, 60. 1922. HILDEBRAND und EASTMAN, J. Am. chem. Soc. **36**, 2020. 1914. **37**, 2452. 1915. HILDEBRAND, FOSTER und BEEBE, J. Am. chem. Soc. **42**, 545. 1920. BENT und HILDEBRAND, J. Am. chem. Soc. **49**, 3131. 1927. R. W. MILLAR, J. Am. chem. Soc. **49**, 3003. 1927. ³⁾ EGERTON und RALEIGH, J. chem. Soc. London **123**, 3024. 1923.

Untersuchungen Cadmium bzw. Zink gewählt, während die andere Metallkomponente aus den Reihen der schwerflüchtigen Metalle genommen wurde.

Methodik.

Die meistens zu den Untersuchungen angewandte statische Methode erschien für die vorliegenden Untersuchungen nicht geeignet, da sie bei der hohen Temperatur zu grosse Anforderungen an die apparative Ausgestaltung stellte; auch die von BRAUNE¹⁾ zu den Bestimmungen der Dampfdrucke von Zink und Cadmium nach der Strömungsmethode benutzte Apparatur konnte nicht übernommen werden, da sie Öfen mit völlig konstanter Temperatur und umfangreiche Quarzapparaturen voraussetzt.

Es war nötig aus dem Versuchsofen auf möglichst einfache Weise ein festes Kondensat zu entfernen, wozu BRAUNE (loc. cit.) einen in die heisse Zone des Ofens verlegten Quarzschliff benutzte. Da hoch erhitzte Schliffe jedoch zum Springen neigen, wurde diese Anordnung nicht verwendet. Es wurde vielmehr eine Apparatur ausgearbeitet, die eine modifizierte Mitführungsmethode benutzt und über die bereits berichtet wurde²⁾.

Da zu befürchten war, dass die abgeführten Metaldämpfe eine Veränderung in der Konzentration der angewandten Legierung herbeiführen würden, bestand die Beschickung des Ofens aus mehreren Schiffchen, so dass der Wasserstoff sich stufenweise mit Metaldampf aufsättigte und das mittlere Schiffchen unverändert blieb. Die Beschickung des Ofens bestand aus etwa 100 bis 150 g Legierung. Es hat sich erwiesen, dass bei den Cadmiumlegierungen eine Temperatur von etwa 700° C nicht überschritten werden konnte, da die Verdampfung in die kalten Ofenteile bei dieser Temperatur zu gross wurde und so die Zusammensetzung der Legierungen in den Schiffchen nicht konstant gehalten werden konnte. Analysen der Beschickung des mittleren Schiffchens vor und nach den Versuchen erwiesen, dass die Veränderung der Konzentration sich bei den durchgeführten Versuchsreihen in mässigen Grenzen bewegte, so dass sie vernachlässigt werden konnte. Im ungünstigsten Falle, bei der geringsten Konzentration an Cadmium der Blei-Cadmiumlegierung, fiel der Cadmium-

¹⁾ H. BRAUNE, Z. anorg. Ch. 111, 109. 1920. ²⁾ Siehe K. JELLINEK und G. A. ROSNER, Z. physikal. Ch. 143, 51. 1929. Sowie K. JELLINEK und A. RUDAT, Z. physikal. Ch. 143, 55. 1929.

gehalt von 8.0 auf 6.0 Gewichtsproz. Dampfspannungsmessungen, die bei derselben Legierung zur Kontrolle wiederholt wurden, erwiesen, dass die Änderung in der Dampfspannung sich innerhalb der Versuchsfehlergrenze befand: statt 11.7 wurden 11.1 mm Dampfdruck bei 537° C gemessen.

Das zu Temperaturmessungen dienende Platin-Platinrhodiumthermoelement befand sich ausserhalb des Porzellanrohres im Heizrohr; die Zwischenräume zwischen dem Heiz- und Porzellanrohr wurden von beiden Seiten mit Asbestwolle verstopft. Diese Art der Einführung des Thermoelements hat sich gut bewährt, da hierbei, wie die Kontrollmessungen ergaben, zwischen den durch das Thermoelement angezeigten und im Innern des Rohres herrschenden Temperaturen höchstens ein Unterschied von etwa 2° C bestand und ein Verderben des kostbaren Thermoelements durch Berührung mit den Metalldämpfen bei Bruch der Hülle nicht zu befürchten war. Von einer Korrektur der Temperaturangaben wurde abgesehen; die in dieser Abhandlung wiedergegebenen Temperaturangaben beziehen sich auf die direkten Angaben des Thermoelements.

Das Thermoelement selbst wurde zu Beginn und zu Ende der Versuchsreihen mit einem geeichten Thermoelement verglichen und ausserdem der Kochsalzschmelzpunkt (803° C) mit ihm zu Beginn und zu Ende der Versuchsreihen aufgenommen. Beide Male zeigte das Thermoelement dieselbe Spannung an, so dass es zwischen den Versuchen unverändert blieb und die einmal aufgenommenen Eichkurven beibehalten wurden. Zur Messung der Spannung des Thermoelements wurde ein Zeigerpräzisionsmillivoltmeter von Siemens & Halske mit einem inneren Widerstand von 178 Ohm benutzt.

Als Auffanggefäss für das indifferente Gas diente ein mit Wasser gefüllter Messkolben von 250 bzw. 100 cm³ Inhalt, der beinahe bis zur Marke in Wasser getaucht war, so dass der durch die Wassersäule bedingte Druckunterschied vernachlässigt werden konnte.

Als indifferentes Gas wurde Wasserstoff benutzt, der in einem KIPPSchen Apparat aus Zink und Salzsäure hergestellt wurde, worauf er mit Wasser, dann mit alkalischer Permanganatlösung gewaschen und durch Leitern über erhitzten Platinasbest von Sauerstoff befreit wurde. Darauf wurde der Wasserstoff durch ein Kapometer geleitet, das die Strömungsgeschwindigkeit zu messen gestattete, indem es den Druckunterschied längs einer Kapillare anzeigte und gleichzeitig eine gleichmässige Bewegung des Wasserstoffstromes gewährleistete. Der

Wasserstoff wurde hierauf durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Überleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet und dem Ofen zugeführt. Die angewandten Legierungen sahen stets nach dem Herausnehmen aus dem Ofen blank aus, so dass eine Oxydation und damit eine Verkleinerung der Oberfläche durch eine Oxydschicht nicht eintreten konnte.

Im allgemeinen ist es bei der Strömungsmethode nötig, zu berücksichtigen, dass der Wasserstoff nicht vollkommen mit Dampf gesättigt ist, so dass es notwendig ist, auf die Strömungsgeschwindigkeit „Null“ zu extrapolieren; bei den Metallegierungen war dies jedoch nicht nötig, da einerseits die Metaldämpfe eine grosse Diffusionsgeschwindigkeit besitzen und so eine gute Sättigung recht schnell erreicht wird, andererseits aber der Wasserstoff durch Überleiten über eine grosse Metalloberfläche gut gesättigt war, so dass die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen lag und vernachlässigt werden konnte.

Nachdem der Ofen mit der Legierung beschickt war und sämtliche Stopfen mit Picein abgedichtet waren, wurde der Ofen in der Kälte mit Wasserstoff ausgespült und dann erst die Heizung angestellt. Der Ofen blieb während des Anheizens verschlossen, wodurch eine Veränderung der Konzentration der Legierung vermieden wurde. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde der Ofen erst ungefähr 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen, worauf mit den Versuchen begonnen wurde.

Durch das Hineinbringen des kalten Kondensationsrohres in den heissen Ofen sank die Temperatur des Ofens (durch das Thermoelement angezeigt) um etwa 3°C . Es konnte nun nicht bis zum völligen Temperatúrausgleich gewartet werden, da der über dem mittleren Schiffchen austretende Wasserstoff zu grosse Veränderungen in der Konzentration des wichtigsten, mittleren Schiffchens bedingen würde, vielmehr wurde zwischen den Versuchen nur etwa 5 Minuten gewartet, wobei die auftretenden Temperaturunterschiede durch verstärkte Heizung ausgeglichen wurden.

Versuchsergebnisse.

a) Cadmiumlegierungen.

Zu den Legierungen wurden chemisch reinste Metalle verwendet. In einem Vorversuch zur Prüfung der Eignung der Apparatur wurde die Dampfspannung von reinem Cadmium gemessen, wobei die Dampf-

spannung des Cadmiums bei 567° C zu 48.2 mm *Hg* in guter Übereinstimmung mit BRAUNE (loc. cit., 47.6 mm *Hg*) gefunden wurde.

Die Bestimmung des Cadmiumkondensats wurde folgendermassen durchgeführt: Nach dem Erkalten des Kondensationsrohres wurde es von aussen von den abgeschiedenen Metalltröpfchen durch Abkratzen gesäubert, worauf das im Innern kondensierte Destillat mit Salpetersäure herausgelöst, die Lösung verdampft, geglüht und als Cadmiumoxyd gewogen wurde.

Die Berechnung der Resultate erfolgte unter Annahme der Gültigkeit des AVOGADROSCHEN Gesetzes für den Metaldampf bei gegebener Temperatur. Es errechnet sich dann die Dampfspannung des Metalls aus der übergeführten Cadmiummenge nach der Formel

$$p_{\text{mm Hg}} = \frac{760 \cdot Cd}{H_2 + Cd},$$

wo *Cd* die Anzahl übergeführter Mole Cadmium und *H₂* die Anzahl Mole darüber geleiteten Wasserstoffs bedeutet.

Blei-Cadmium.

Das Schmelzdiagramm der Legierungen Blei-Cadmium nach A. STOFFEL¹⁾ zeigt eine unbegrenzte Mischbarkeit in der flüssigen Phase. Oberhalb 320° C sind die Mischungen aller Molprocente homogene Flüssigkeiten. Das Schmelzdiagramm zeigt keine Verbindung von *Pb* und *Cd* an.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Bestandteile unter einer Paraffindecke und Mischen mit einem Glasstab hergestellt, worauf sie in Glasröhrchen hochgesaugt und so zu Stangen geformt wurden, die nach Entfernung des Paraffins und der Glassplitter bequem in die Schiffchen gefüllt werden konnten.

Die Analyse der Legierungen erfolgte durch Auflösen der Legierungen in Salpetersäure und elektrolytische Abscheidung des Bleies als Bleisuperoxyd. Von einer Bestimmung des Cadmiums wurde abgesehen, da Kontrollbestimmungen die Zuverlässigkeit dieser Bestimmung sicherten.

Die Versuche sind in der wiedergegebenen Reihenfolge erfolgt. Die letzten drei Versuche wurden zwecks Feststellung des Einflusses, den eine Veränderung in der Konzentration der Legierung während der Versuchszeit auf die Dampfspannung haben könnte, gemacht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

¹⁾ A. STOFFEL, Z. anorg. Ch. 53, 141. 1907.

Tabelle 1. Versuchstabelle Blei-Cadmium.

Temp. ° C	Dauer Min.	Volum cm ³ H ₂ Norm. B.	mg CdO	Volum- prozent Cd-Dampf	p mm Hg Cd	Eingetr. Wert	Zusammensetzung der Legierung
574	53	229.0	61.8	4.5	34.2	34.0	38.9 Molproz. Cd
574	60	229.0	61.7	4.5	34.2		61.1 Molproz. Pb
618	66	228.9	139.5	9.63	73.1	71.4	oder
618	45	228.9	136.4	9.39	71.4		25.7 Gewichtsproz. Cd
618	34	228.9	134.0	9.25	70.3		74.3 Gewichtsproz. Pb
618	29	228.9	134.0	9.20	69.8		
685	36	91.5	157.8	23.1	175.5		
685	33	91.5	161.4	23.5	178.5	176.0	
540	60	231.7	(49.0)	(3.55)	(27.0)	25.0	62.0 Molproz. Cd
540	42	231.7	46.7	3.395	25.8		38.0 Molproz. Pb
540	39	230.6	47.0	3.43	26.05		oder
608	78	230.6	165.8	11.14	84.7	85.0	47.1 Gewichtsproz. Cd
608	56	235.0	173.0	11.25	85.5		52.9 Gewichtsproz. Pb
608	46	230.6	(161.0)	(10.82)	(82.3)		
682	37	91.7	235.2	30.9	234.7		
682	18	91.7	(249.2)	(32.4)	(246.0)		235.0
682	20	91.7	235.3	30.9	234.7		
537	82	225.0	20.0	1.53	11.6	11.7	Zu Beginn
537	55	225.0	(19.2)	(1.465)	(11.1)		der Versuchsreihe
537	40	225.0	20.2	1.54	11.7		13.9 Molproz. Cd
609	33	89.2	28.5	5.26	40.0	40.0	8.07 Gewichtsproz.
609	19	89.7	(25.6)	(4.74)	(36.4)		86.1 Molproz. Pb
609	29	89.7	28.4	5.23	39.8		91.9 Gewichtsproz.
682	15	90.1	(62.3)	(10.75)	(81.7)		und zu Ende
682	20	90.1	57.3	9.99	75.9	76.0	der Versuchsreihe
682	28	90.1	57.4	9.98	75.9		11.0 Molproz. Cd
							89.0 Molproz. Pb
537	79	226.0	(17.9)	(1.36)	(10.4)	11.1	oder
537	53	226.0	19.2	1.46	11.1		6.02 Gewichtsproz. Cd
537	48	226.0	20.4	1.55	11.7		93.98 Gewichtsproz. Pb

Sämtliche Legierungen befanden sich bei der Versuchstemperatur in geschmolzenem Zustand. Trägt man die dekadischen Logarithmen der Dampfspannungen in Abhängigkeit von $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ nach den erhaltenen Ergebnissen in eine Zeichnung ein, so erhält man gerade, nahezu parallele Linien.

Tabelle 2. Versuchstabelle Zinn-Cadmium.

Temp. ° C	Dauer Min.	Volumen cm ³ H ₂ Norm. B.	mg CdO	Volum- prozent Cd-Dampf	p mm Hg Cd	Eingetr. Wert	Zusammensetzung der Legierung
538	62	226.0	44.0	3.28	24.85	24.0	57.5 Gewichtsproz. Cd
538	35	225.0	40.3	3.03	23.0		42.5 Gewichtsproz. Sn
538	37	225.0	40.1	3.01	22.85		oder
613	33	89.8	62.9	10.92	83.0	84.0	58.7 Molproz. Cd 41.3 Molproz. Sn
613	22	89.8	65.5	11.3	85.9		
613	16	89.8	61.3	10.69	81.2		
682	28	89.3	205.2	28.6	217.2	220.0	
682	22	89.3	211.0	29.1	221.5		
682	17	89.3	(185.2)	(26.5)	(201.0)		
539	60	223.0	31.2	2.38	18.05	18.5	38.6 Gewichtsproz. Cd
539	41	223.0	32.4	2.47	18.75		61.4 Gewichtsproz. Sn
539	34	223.0	(30.0)	(2.29)	(17.4)		oder
611	33	90.1	(46.5)	(8.25)	(62.6)	58.0	39.4 Molproz. Cd 60.6 Molproz. Sn
611	22	90.1	43.5	7.76	58.8		
611	22	92.3	43.3	7.56	57.5		
683	23	89.3	(120.8)	(19.1)	(144.7)	150.0	
683	28	88.8	123.6	19.51	148.2		
683	28	88.8	126.6	19.9	151.2		
506	63	227.0	16.4	1.24	9.45	9.5	
506	52	223.0	15.7	1.22	9.25		
506	54	223.0	15.6	1.205	9.16		
536	62	223.0	26.3	2.10	15.35	16.5	
536	40	223.0	28.4	2.18	16.52		
536	49	223.0	26.8	2.05	15.6		
557	48	224.0	(38.0)	(2.87)	(21.8)	—	
557	33	224.0	(37.6)	(2.84)	(21.4)		
680	32	89.0	(49.7)	(8.87)	(67.4)	64.0	10.3 Gewichtsproz. Cd
680	40	89.0	46.8	8.39	63.7		89.7 Gewichtsproz. Sn
680	38	89.0	46.8	8.39	63.7		oder
534	44	223.5	13.5	1.04	7.92	7.7	10.8 Molproz. Cd 89.2 Molproz. Sn
534	46	223.5	13.0	1.005	7.64		
611	51	226.0	39.0	2.94	22.5	22.5	
611	45	226.0	39.8	2.98	22.6		
611	53	226.0	(37.2)	(2.78)	(21.2)		

Zinn-Cadmium.

Das Schmelzdiagramm des Metallpaares Zinn-Cadmium ist nach A. STOFFEL (loc. cit.) dem des Blei-Cadmiums analog. Oberhalb 320° C bilden die beiden Metalle in allen Molverhältnissen homogene flüssige Mischungen. Das Schmelzdiagramm zeigt keine Verbindung von Sn und Cd an.

Die Legierungen wurden in derselben Weise wie bei Blei-Cadmium hergestellt.

Die Analyse der Legierungen erfolgte durch Lösen in konzentrierter Salpetersäure und Wägen des abgeschiedenen Zinndioxyds. Das geglühte Zinndioxyd sah nur schwach gelb aus, und da gute Übereinstimmung zwischen der Einwaage und Analyse bestand, wurde das Zinndioxyd nicht weiter gereinigt. Ein Abbrand des Cadmiums während des Schmelzens war infolge der geringen Schmelztemperatur der Legierungen nicht zu befürchten, um so mehr, als das Schmelzen unter Paraffindecke erfolgte.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei der Versuchstemperatur befanden sich sämtliche Legierungen im geschmolzenen Zustand. Die Abhängigkeit der Logarithmen der Dampfspannungen von $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ ergibt sich wieder als eine geradlinige.

Kupfer-Cadmium.

Das Schmelzdiagramm des Metallpaares Kupfer-Cadmium (Fig. 1) nach R. SAHMEN¹⁾ zeigt eine bei 564° C schmelzende Verbindung Cu_2Cd_3 , sowie eine bis 552° C beständige Verbindung Cu_2Cd .

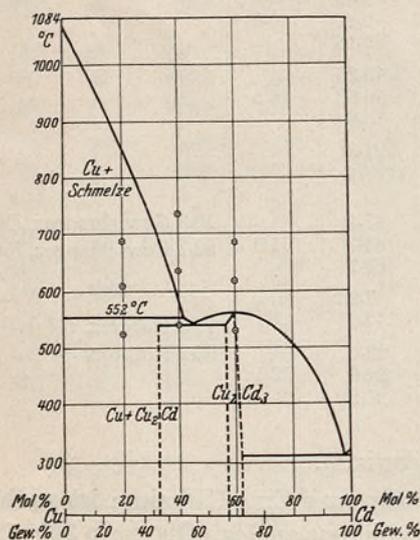


Fig. 1. Schmelzdiagramm Cu-Cd nach R. SAHMEN. Z. anorg. Ch. 49, 305. 1906.

Oberhalb 552° C und bei etwa 42 Molproz. Cadmium und weniger besteht eine Schmelze von Kupfer + Cadmium neben nicht geschmolzenem Kupfer. Die Aufnahmefähigkeit des Cadmiums an Kupfer ist daher nur eine beschränkte, und es existiert eine ausgedehnte Mischungslücke. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase ist dann bei bestimmtem t durch die Begrenzungslinie (Fig. 1) gegeben. Den Zustand der kondensierten Phase in den in Tabelle 3 mitgeteilten Versuchen ersieht man aus dem Schmelzdiagramm (Fig. 1), wo die in Tabelle 3 verzeichneten Versuchspunkte als Kreise eingezeichnet sind.

¹⁾ R. SAHMEN, Z. anorg. Ch. 49, 305. 1906.

Tabelle 3. Versuchstabelle Kupfer-Cadmium.

Temp. °C	Dauer Min.	Volumen cm ³ H ₂ Norm. B.	mg CdO	Volum- prozent Cd-Dampf	p mm Hg Cd	Eingetr. Wert	Zusammensetzung der Legierung
543	49	230.0	31.9	2.36	17.95		40.4 Molproz. Cd
543	53	230.0	33.9	2.50	19.0	18.0	59.6 Molproz. Cu
543	55	230.0	30.0	2.23	16.9		
637	28	92.0	61.3	10.4	79.0		oder
637	22	92.0	60.6	10.3	78.5	79.0	53.8 Gewichtsproz. Cd
637	24	92.0	(56.5)	(9.56)	(73.5)		46.2 Gewichtsproz. Cu
730	33	92.0	282.5	34.8	265.0		
730	24	92.0	263.1	33.0	250.0	250.0	
730	20	92.0	(246.0)	(31.8)	242.0		
634	22	90.4	55.1	9.6	73.0		39.3 Molproz. Cd
634	22	90.4	55.0	9.6	72.9	73.0	60.7 Molproz. Cu
634	25	90.4	54.8	9.57	72.7		
728	27	90.9	(259.5)	(33.2)	(252.5)		oder
728	19	65.8	(191.6)	(33.6)	(255.0)	24.00	52.8 Gewichtsproz. Cd
728	29	90.4	229.5	30.6	233.0		47.2 Gewichtsproz. Cu
728	27	90.4	239.0	31.6	240.0		
532	57	222.5	39.8	3.03	23.0		58.5 Molproz. Cd
532	60	221.5	41.1	3.13	23.8	23.8	41.5 Molproz. Cu
532	62	221.5	44.0	3.35	25.4		
618	27	89.0	74.1	12.7	96.5		oder
618	19	89.0	74.6	12.72	96.7	96.5	70.9 Gewichtsproz. Cd
618	24	89.0	74.0	12.65	96.3		29.1 Gewichtsproz. Cu
679	20	89.5	200.7	28.1	212.5		
679	33	89.5	200.8	28.1	212.5	212.0	
679	30	89.0	205.2	28.7	218.0		
534	54	220.5	30.8	2.37	18.0		21.75 Molproz. Cd
534	61	220.5	30.5	2.36	17.9	17.5	78.25 Molproz. Cu
534	46	220.5	29.5	2.29	17.3		
608	18	88.7	40.3	7.35	55.8		oder
608	23	88.7	(42.6)	(7.72)	(58.6)	55.8	32.6 Gewichtsproz. Cd
608	20	88.7	39.6	7.25	55.0		67.4 Gewichtsproz. Cu
680	22	88.7	100.4	16.47	125.0		
680	26	88.7	101.7	16.65	126.0	126.0	
680	24	88.7	103.0	16.85	127.8		

Die Herstellung der Legierungen erfolgte durch Zusammenschmelzen der Metalle unter einer Decke von Natrium- und Kaliumchlorid im Wärmeschutzofen derart, dass zuerst das Kochsalz geschmolzen wurde, worauf dann nach und nach abwechselnd Kupfer und Cadmiumstücke eingetragen wurden. Nachdem dann die Schmelze gut mit einem berussten Eisenstab durchgerührt wurde, wurde sie noch einige Zeit im Schmelzfluss belassen, erkalten gelassen und im

Mörser gepulvert. Lediglich die kupferreichste Legierung musste auf der Drehbank zerkleinert werden, worauf auch sie im Mörser zerrieben werden konnte.

Die Analyse der Legierungen erfolgte durch Auflösen einer abgewogenen Menge in Salpetersäure und elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus einer schwach sauren Lösung. Nach jeder Bestimmung wurde das Elektrat mit Ammoniak auf etwaiges nicht abgeschiedenes Kupfer geprüft und auch das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer nach Lösen in Salpetersäure durch Versetzen mit Ammoniak, Cyankali und Ammoniumsulfid auf etwa abgeschiedenes Cadmium geprüft. Es ist in keinem Falle vorgekommen, dass das Kupfer cadmiumhaltig war.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

b) Zinklegierungen.

Zink-Kupfer.

Das Schmelzdiagramm des Metallpaares Kupfer-Zink (siehe Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN) zeigt eine grosse Reichhaltigkeit.

Trotz seiner grossen technischen Wichtigkeit ist das Metallpaar Zink-Kupfer nur wenig in bezug auf seine Flüchtigkeit untersucht worden.

L. GUILLET und M. BALLAY¹⁾ untersuchten die Verflüchtigung des Messings in einer oxydierenden, reduzierenden und indifferenten Gasatmosphäre, indem sie gleiche Volumina Gas mit der gleichen Geschwindigkeit über gleich geformte Stückchen Messing bei gleicher Temperatur streichen liessen und die Gewichtsabnahme feststellten. Leider finden sich in der Arbeit keinerlei Angaben über die Volumina und Zeiten, so dass es schwer fällt, aus diesen Daten etwas über den Dampfdruck zu ermitteln. Die Verfasser kommen zu dem Schluss, dass die Dampfspannung bei 800° C rasch zunimmt, wenn der Zinkgehalt von 38 auf 43 % ansteigt. Diese Angaben stehen in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten, indem eine starke Zunahme der Dampfspannung in der angegebenen Konzentration gemessen werden konnte, trotzdem festgestellt wurde, dass die Zunahme sich nicht nur auf die angegebene Konzentration beschränkt, sondern bis zu etwa 60 % Zink anhält.

C. A. HANSEN²⁾ erwähnt in seiner Arbeit „Electric melting of copper and brass“ seine unveröffentlichten Arbeiten, den Dampfdruck

¹⁾ L. GUILLET und M. BALLAY, C. r. 175, 1075. 1922.

²⁾ C. A. HANSEN,

Trans. Am. Inst. Metals 6, 111. 1913.

von Messing betreffend, ohne genauere Angaben über die Messmethoden zu geben.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen im Wärmeschutzofen unter einer Decke von Natrium- und Kaliumchlorid und Röhren mit einem Porzellan- bzw. berussten Eisenstab hergestellt, worauf dann die erhaltenen Reguli auf der Drehbank abgedreht wurden. Um eine möglichst grosse Menge der Legierung anwenden zu können, wurden die groben Drehspäne direkt ohne Benutzung von Schiffchen in das Porzellanrohr gefüllt. Ein an einem Ende freigelassener Kanal über den Spänen gestattete die Einführung des Kondensationsrohres. Die zinkreichste Legierung konnte im Mörser zerkleinert werden, worauf sie wie üblich in den Ofen gebracht wurde.

Die Analyse der Legierungen erfolgte durch Auflösen in Salpetersäure und elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus schwach saurer Lösung.

Das Kondensat wurde zur Analyse in einem angewärmten Gemisch von Salz- und Salpetersäure gelöst und darauf nach genauer Neutralisation nach JELLINEK und KREBS¹⁾ mit Natriumsulfid und Methylrot als Indicator in der Siedehitze titriert. Die Natriumsulfidlösung wurde hergestellt durch Sättigen einer etwa 8 norm. Natriumhydroxydlösung mit Schwefelwasserstoff, Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoff und Versetzen mit der genau äquivalenten Menge Natronlauge. Darauf wurde die Lösung auf etwa $\frac{1}{10}$ norm. verdünnt und unter Wasserstoff aufbewahrt. Die Einstellung der Lösung erfolgte durch Titration einer bekannten Zinklösung. Der Faktor der Lösung wurde öfters nachgeprüft. Bis zur Beendigung der Versuchsreihe konnte keine Veränderung des Faktors der Lösung festgestellt werden.

1 cm³ Natriumsulfidlösung = 0.00383 g Zn.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Legierungen waren sämtlich im festen Zustand.

Die Abhängigkeit der Logarithmen der Dampfspannungen von $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ ergibt sich wieder als eine gradlinige.

Nach Mitteilung der Experimentaldaten sei jetzt noch eine kurze Betrachtung den Fehlermöglichkeiten gewidmet. Die Fehler, die eine nennenswerte Rolle spielen könnten, sind die folgenden: Ungenauig-

¹⁾ JELLINEK und KREBS, Z. anorg. Ch. 130, 263. 1923.

Tabelle 4.
Versuchstabelle Zink-Kupfer.

Temp. ° C	Dauer Min.	Volumen cm ³ H ₂ Norm. B.	cm ³ Na ₂ S	Volum- prozent Zn-Dampf	p mm Hg Zn	Eingetr. Wert	Zusammensetzung der Legierung
632	55	220.0	1.00	0.59	4.48	4.2	45.3 Molproz. Zn
632	46	220.0	1.00	0.59	4.48		54.7 Molproz. Cu
632	46	220.0	0.9	0.53	4.04		oder
725	20	87.5	1.8	2.62	19.9	19.7	46.0 Gewichtsproz. Zn
725	20	87.5	1.8	2.62	19.9		54.0 Gewichtsproz. Cu
725	20	87.5	1.78	2.58	19.6		oder
816	17	88.0	(7.07)	(9.46)	(71.8)	66.0	
816	21	88.0	6.15	8.35	63.4		
816	22	88.0	6.30	8.53	64.8		
634	48	224.0	0.23	0.134	1.15	1.15	20.7 Molproz. Zn
634	49	224.0	0.23	0.134	1.15		79.3 Molproz. Cu
727	52	224.0	0.97	0.56	4.26	4.2	oder
727	48	224.0	0.95	0.552	4.17		
818	20	89.5	1.62	2.3	17.5	17.5	21.1 Gewichtsproz. Zn
818	17	89.5	1.55	2.2	16.7		78.9 Gewichtsproz. Cu
612	48	223.0	1.78	1.04	7.90	7.6	60.4 Molproz. Zn
612	51	223.0	1.70	9.9	7.52		39.6 Molproz. Cu
709	23	90.0	4.1	5.62	42.6	42.0	oder
709	25	90.0	4.0	5.51	41.9		
780	25	90.0	15.0	17.95	136.2	136.0	61.2 Gewichtsproz. Zn
780	25	90.0	14.9	17.85	135.8		38.8 Gewichtsproz. Cu
606	50	224.0	1.60	0.93	7.06	7.1	
636	48	226.0	2.9	1.66	12.6	12.6	
636	44	226.0	2.87	1.66	12.6		
636	44	222.0	2.8	1.64	12.4		
817	26	89.2	25.4	27.2	206.0	203.0	
817	17	89.2	24.9	26.7	202.5		

keit in der absoluten Bestimmung der Temperatur, Temperaturschwankungen während der Versuche, Ungenauigkeit in der analytischen Bestimmung des Kondensats und der Zusammensetzung der Legierung, Ungenauigkeit in der gasvolumetrischen Bestimmung, endlich nicht vollständige Sättigung des Wasserstoffs mit Metaldampf. Bei weitem die grösste Fehlerquelle ist die Schwankung der Temperatur während eines Versuchs ($\pm 3^\circ \text{C}$). Dies bedeutet in der Gegend von 550°C im Dampfdruck z. B. des *Cd* eine Schwankung von $\pm 5\%$, daneben kommen die anderen oben angeführten Fehlerquellen nicht mehr in Betracht.

Die Aktivitäten der flüchtigen Metallkomponente.

Um das in dem vorhergehenden Abschnitt mitgeteilte Versuchsmaterial theoretisch besser zu durchschauen, ist es zweckmässig, die Isothermen der Aktivitäten der flüchtigen Metallkomponente zu berechnen bzw. zu zeichnen. Die Aktivität, die so ausserordentlich praktische und wichtige, von G. N. LEWIS in die Wissenschaft eingeführte thermodynamische Funktion, ist für die flüchtige Metallkomponente durch den Quotienten $\frac{p}{p_0}$ gegeben, wo p ihr Dampfdruck über der Legierung und p_0 ihr Dampfdruck im reinen Zustand bei derselben Temperatur ist. Dies gilt so lange, als der Metaldampf als ideales Gas angesehen werden kann.

Zwecks Berechnung der Aktivitäten wurden aus den Kurven $\log p, \frac{1}{T}$ für eine herausgegriffene Temperatur t die Dampfdrucke bei verschiedenen Konzentrationen der Metallegierung abgelesen und die p -Werte durch den zu t gehörigen Dampfdruck p_0 des reinen Cd oder Zn nach BRAUNE (loc. cit.) dividiert. Dies wurde für eine Reihe von Temperaturen getan. Die Zahldaten sind in den Tabellen 5 und 6 verzeichnet.

Tabelle 5.

Aktivitätskoeffizienten des Cd.

N_1		<i>Pb-Cd</i>							
		$t = 544^\circ \text{C}$		$t = 572^\circ \text{C}$		$t = 617^\circ \text{C}$		$t = 687^\circ \text{C}$	
		$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a
0.62	0.907-1	0.806	0.905-1	0.804	0.897-1	0.788	0.890-1	0.766	
0.389	0.807-1	0.641	0.802-1	0.634	0.795-1	0.624	0.782-1	0.606	
0.125	0.575-1	0.376	0.55-1	0.354	0.505-1	0.318	0.452-1	0.283	

N_1		<i>Sn-Cd</i>							
		$t = 544^\circ \text{C}$		$t = 585^\circ \text{C}$		$t = 617^\circ \text{C}$		$t = 687^\circ \text{C}$	
		$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a	$\log a$	a
0.587	0.927-1	0.850	0.920-1	0.832	0.915-1	0.822	0.905-1	0.809	
0.386	0.777-1	0.598	0.772-1	0.593	0.770-1	0.588	0.760-1	0.575	
0.108	0.442-1	0.277	0.410-1	0.257	0.390-1	0.245	0.352-1	0.225	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

N_1	Cu-Cd					
	$t = 585^\circ \text{C}$		$t = 617^\circ \text{C}$		$t = 687^\circ \text{C}$	
	log a	a	log a	a	log a	a
0.585	0.930-1	0.851	0.925-1	0.842	0.920-1	0.832
0.404	0.742-1	0.552	0.727-1	0.533	0.705-1	0.507

Tabelle 6. Aktivitätskoeffizient des Zinks.

N_1	Cu-Zn							
	$t = 604^\circ \text{C}$		$t = 653^\circ \text{C}$		$t = 727^\circ \text{C}$		$t = 802^\circ \text{C}$	
	log a	a	log a	a	log a	a	log a	a
0.604	0.886-1	0.768	0.885-1	0.766	0.884-1	0.765	0.882	0.762
0.453	0.435-1	0.272	0.420-1	0.263	0.400-1	0.252	0.390	0.245
0.207	0.666-2	0.0164	0.695-2	0.0495	0.740-2	0.055	0.770-2	0.059

Die Zahldaten sind in den Fig. 2 bis 8 graphisch dargestellt. Als Abszissen sind die Molenbrüche N_1 der flüchtigen Metallkomponente in der Legierung, als Ordinaten ihre Aktivitäten aufgetragen. In jeder Figur ist auch eine vom Koordinatenursprung zum Punkt $x=1, y=1$ aufsteigende Gerade gezeichnet. Sie würde die Isotherme der Aktivität darstellen, wenn die Legierung das RAOULTSche Gesetz befolgte, d. h. eine ideale Lösung darstellte. Das RAOULTSche Gesetz besagt ja nichts anderes, als dass der Dampfdruck p_0 der reinen flüchtigen Metallkomponente durch Auflösen von kleinen Mengen des zweiten Metalls in den kleineren Dampfdruck p verwandelt wird, wobei gilt:

$$p = p_0 \cdot N_1,$$

wo N_1 der Molenbruch des flüchtigen Metalls ist¹⁾. Das RAOULTSche Gesetz folgt mit thermodynamischer Notwendigkeit aus der VAN 'T HOFFSchen Gleichung eines verdünnt gelösten Stoffes²⁾. Da man letztere aus kinetischen Gründen für alle verdünnten Lösungen als richtig ansehen muss, gilt auch das RAOULTSche Gesetz für alle verdünnten Lösungen. Es gilt also für diesen Bereich:

$$\frac{p}{p_0} = a_1 = N_1.$$

1) Siehe K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 781. 2) Siehe K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 714.

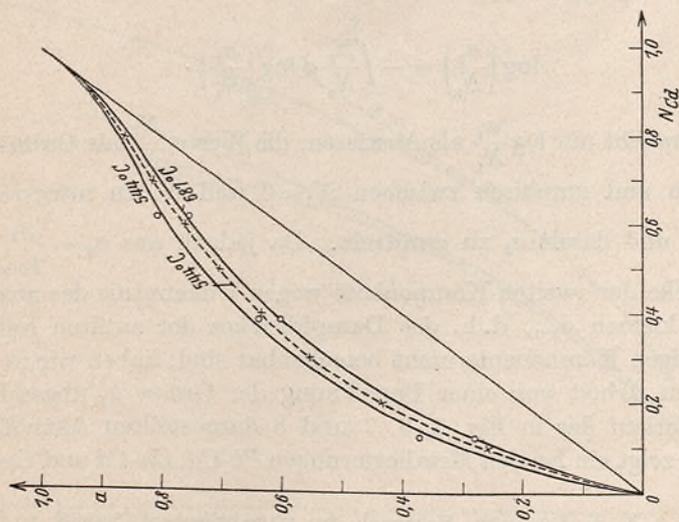


Fig. 2. Aktivitätskoeffizient des Cd in Pb-Cd-Legierungen.
× Werte von N. W. TAYLOR bei 544° C.

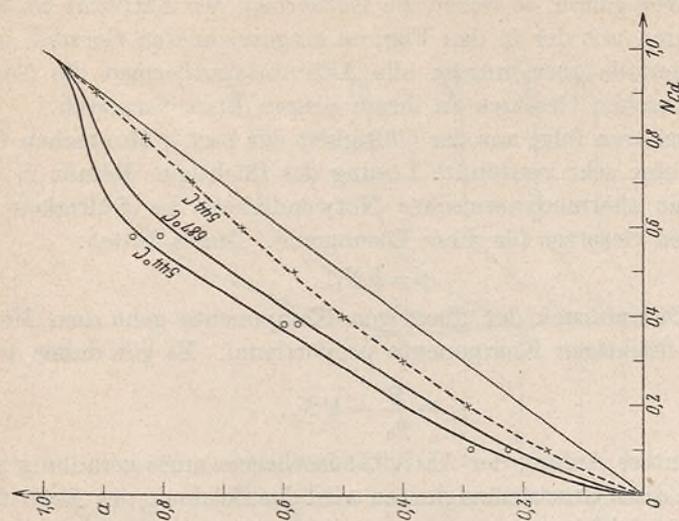


Fig. 3. Aktivitätskoeffizient des Cd in Sn-Cd-Legierungen.
× Werte von N. W. TAYLOR bei 544° C.

Würde das RAOULTSche Gesetz für alle Konzentrationen und Temperaturen gelten, so wären die Isothermen der Aktivität bei allen Temperaturen mit der in den Figuren eingezeichneten Geraden identisch. Jedenfalls aber müssen alle Aktivitätsisothermen die Gerade des RAOULTSchen Gesetzes an ihrem oberen Ende tangieren.

Des weiteren folgt aus der Gültigkeit der VAN 'T HOFFSchen Gleichung für eine sehr verdünnte Lösung des flüchtigen Metalls in dem zweiten mit thermodynamischer Notwendigkeit die Gültigkeit des HENRYSchen Gesetzes für diese Lösungen¹⁾. Dieses lautet:

$$p = k N_1,$$

d. h. der Dampfdruck der flüchtigen Komponente geht dem Molenbruch der flüchtigen Komponente proportional. Es gilt daher auch:

$$a_1 = \frac{p}{p_0} = k' N_1,$$

d. h. der untere Anfang der Aktivitätsisotherme muss geradlinig sein.

Durch diese Gesetzmässigkeiten wird das Zeichnen der Aktivitätsisothermen erleichtert.

Aus der Aktivitätsisotherme der flüchtigen Komponente wäre auch leicht die Aktivitätsisotherme der nichtflüchtigen Komponente zu berechnen. Es gilt ja einfach für die mit dem Index 2 versehene zweite nichtflüchtige Komponente²⁾:

$$\log \left(\frac{a_2}{N_2} \right) = - \int_0^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \log \left(\frac{a_1}{N_1} \right).$$

Man braucht nur $\log \frac{a_1}{N_1}$ als Abszissen, die Werte $\frac{N_1}{N_2}$ als Ordinaten aufzutragen und graphisch zwischen $N_1=0$ und N_1 zu integrieren, um $\log \frac{a_2}{N_2}$ und damit a_2 zu ermitteln. Da jedoch aus $a_2 = \frac{p_2}{p_{2.0}}$ die Dampfdrucke der zweiten Komponente wegen Unkenntnis des ausserordentlich kleinen $p_{2.0}$, d. h. des Dampfdruckes der zweiten reinen, nichtflüchtigen Komponente nicht berechenbar sind, haben wir in der vorliegenden Arbeit von einer Berechnung der Grösse a_2 abgesehen.

Der Verlauf der in Fig. 2, 3, 7 und 8 dargestellten Aktivitätsisothermen zeigt ein bei den Metallegierungen *Pb-Cd*, *Zn-Cd* und *Cu-Cd*

¹⁾ Siehe z. B. K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 765. ²⁾ Siehe LEWIS und RANDALL, Thermodynamik, S. 229; auch K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 549.

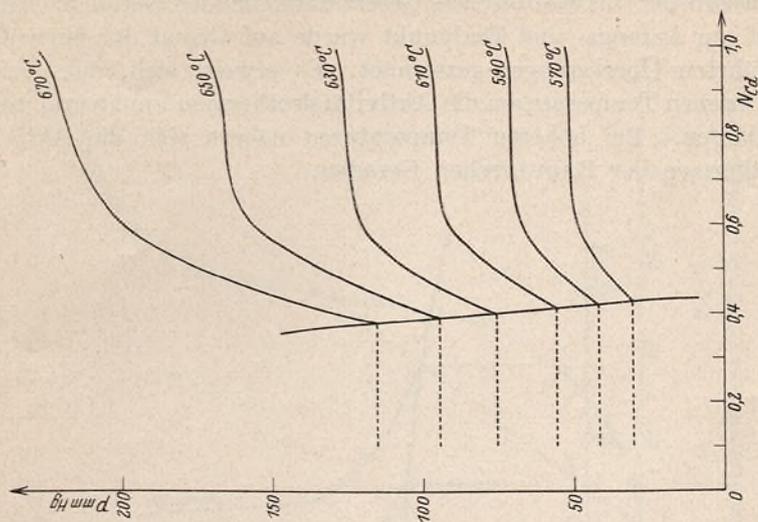


Fig. 5. Kuper-Cadmium. Isothermen.

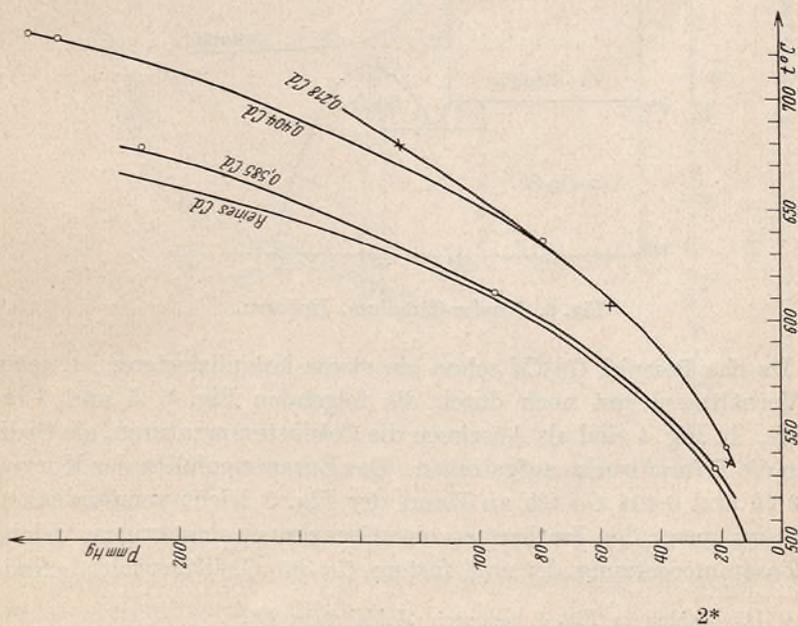


Fig. 4. Kuper-Cadmium.

ähnliches Bild. Bei diesen Beispielen liegen die Aktivitätsisothermen oberhalb der das RAOULTSche Gesetz darstellenden Geraden. Ihr Verlauf am Anfangs- und Endpunkt wurde auf Grund der oben durchgeführten Überlegungen gezeichnet. Es erweist sich, dass bei verschiedenen Temperaturen die Aktivitätsisothermen annähernd parallel verlaufen. Bei höheren Temperaturen nähern sich die Aktivitätsisothermen der RAOULTSchen Geraden.

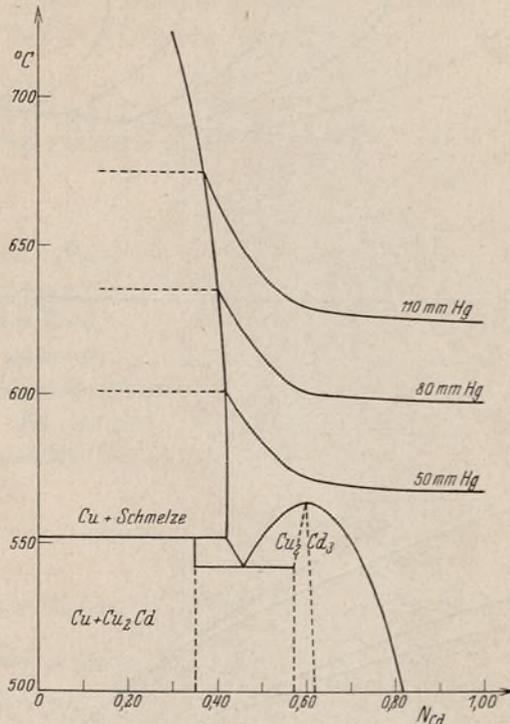


Fig. 6. Kupfer-Cadmium. Isobaren.

Da das Beispiel *Cu-Cd* schon ein etwas komplizierteres ist, seien die Verhältnisse erst noch durch die folgenden Fig. 4, 5 und 6 erläutert. In Fig. 4 sind als Abszissen die Celsiustemperaturen, als Ordinaten die Dampfdrucke aufgetragen. Das Zusammenfallen der Kurven für 0.22 und 0.404 *Cd* ist an Hand der Fig. 5 leicht verständlich¹⁾. In ihr ist ausser den Isothermen eine Grenzkurve eingetragen, welche die Zusammensetzung der mit festem *Cu* im Gleichgewicht befind-

¹⁾ Die Zahlen in Fig. 4 bedeuten Molenbrüche *Cd*.

lichen *Cd*-Schmelze für jede Temperatur angibt. Da nach Erreichen der Grenzlinie die Zusammensetzung der *Cd*-Schmelze unverändert

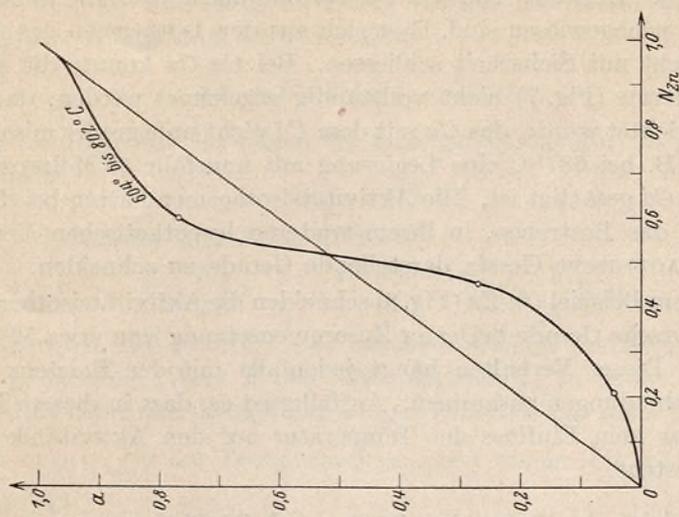


Fig. 8. Aktivitätskoeffizient des Zn in Cu-Zn-Legierungen.

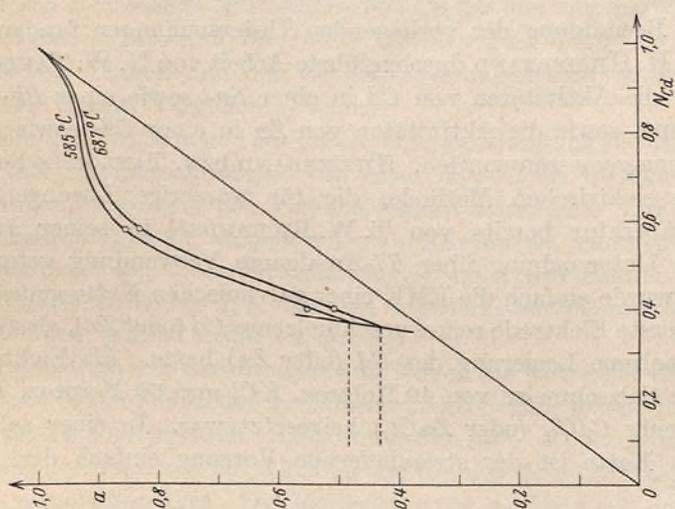


Fig. 7. Aktivitätskoeffizient des Cd in Cu-Cd-Legierungen.

bleibt, kann sich auch der Dampfdruck dieser Schmelze nicht ändern, selbst wenn die molprozentische Zusammensetzung des gesamten Systems verschieden gewählt wird.

In Fig. 6 sind noch die Isobaren gezeichnet, die ein analoges Bild wie die Isothermen darbieten.

Auf die Existenz von *Cu-Cd*-Verbindungen, die im Schmelzdiagramm nachgewiesen sind, lässt sich aus den Isothermen der Aktivitäten nicht mit Sicherheit schliessen. Bei *Cu-Cd* konnte die Aktivitätsisotherme (Fig. 7) nicht vollständig gezeichnet werden, da, wie bereits berichtet wurde, das *Cu* mit dem *Cd* nicht unbegrenzt mischbar ist und z. B. bei 687° C eine Legierung mit ungefähr 30 Molproz. *Cd* bereits an *Cd* gesättigt ist. Die Aktivitätsisothermen hätten bei dieser Legierung das Bestreben, in ihrem weiteren hypothetischen Verlauf die das RAOULTSche Gesetz darstellende Gerade zu schneiden.

Bei dem Beispiel *Cu-Zn* (Fig. 8) schneiden die Aktivitätsisothermen die RAOULTSche Gerade bei einer Zusammensetzung von etwa 52 Molproz. *Zn*. Dieses Verhalten hängt jedenfalls mit der Existenz von *Cu-Zn*-Verbindungen zusammen. Auffällig ist es, dass in diesem Falle beinahe gar kein Einfluss der Temperatur auf den Aktivitätskoeffizienten besteht.

Vergleich der Daten der *Cd-Sn*- und *Cd-Pb*-Legierungen mit den Daten von N. W. Taylor.

Nach Beendigung der vorliegenden Untersuchungen fanden wir eine bei J. H. HILDEBRAND durchgeführte Arbeit von N. W. TAYLOR¹⁾, in welcher die Aktivitäten von *Cd* in einer *Sn*- sowie einer *Pb*- und *Bi*-Legierung, sowie die Aktivitäten von *Zn* in einer *Cd*- sowie einer *Sn*-Legierung gemessen wurden. HILDEBRAND bzw. TAYLOR bedienen sich einer elektrischen Methode, die für wässrige Lösungen bei Zimmertemperatur bereits von T. W. RICHARDS²⁾ in seiner ausgezeichneten Untersuchung über *Tl*-Amalgame Verwendung gefunden hatte. Es wurde einfach die EMK einer galvanischen Kette gemessen, welche als erste Elektrode reines geschmolzenes *Cd* (oder *Zn*), als zweite die geschmolzene Legierung des *Cd* (oder *Zn*) hatte. Als Elektrolyt diente eine Salzschnmelze von 40 Molproz. *KCl* und 60 Molproz. *LiCl*, der ein wenig *CdCl₂* (oder *ZnCl₂*) beigeetzt war. In einer solchen reversiblen Kette ist der stromliefernde Vorgang einfach der, dass

¹⁾ N. W. TAYLOR, Die Aktivitäten von *Zn*, *Cd*, *Sn*, *Pb* und *Bi* in ihren binären flüssigen Mischungen (J. Am. chem. Soc. 45, 2865. 1923). Siehe auch J. H. HILDEBRAND und J. N. SHARMA, Die Aktivitäten geschmolzener Legierungen von *Tl* mit *Sn* und *Pb* (J. Am. chem. Soc. 51, 462. 1929). ²⁾ T. W. RICHARDS und DANIELS, J. Am. chem. Soc. 41, 1732. 1919.

reines *Cd* (oder *Zn*) von der einen Elektrode sich ablöst und in der Legierung sich auflöst [Konzentrationsketten bezüglich der Elektroden¹⁾]. Die Änderung der freien Energie für diesen Vorgang ist somit pro Grammatom *Cd* (oder *Zn*):

$$\Delta F_p = RT \ln \left(\frac{a_1}{1} \right) = RT \ln a_1,$$

da ja die Aktivität des reinen *Cd* (oder *Zn*) gleich Eins ist und somit gilt nach:

$$\Delta F_p = -2FE,$$

wo $F = 1$ Faraday und E die EMK ist:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_1} = \frac{0.00019844 T}{2} \log \frac{1}{a_1} \text{ Volt.}$$

Man hat also in dieser sehr genauen Methode ein Mittel, um aus dem gemessenen Wert E der EMK sogleich a_1 zu haben. Aus der Aktivität kann man Dampfspannungen natürlich nur dann berechnen, wenn in $a_1 = \frac{p_1}{p_{1.0}}$ der Dampfdruck $p_{1.0}$ von reinem *Cd* (oder *Zn*) bekannt ist²⁾.

In Tabelle 7 bzw. Fig. 2 und 3 sind nun die von TAYLOR elektromotorisch gemessenen Aktivitäten von *Cd* mit den von uns aus Dampfdruckdaten ermittelten für runde Molenbrüche verglichen. Bei den *Cd-Pb*-Legierungen und den *Cd-Sn*-Legierungen sind die Isothermen von 544° C zum Vergleich gewählt.

Bei den Legierungen *Pb-Cd* ist Übereinstimmung der Aktivitäten bzw. der Dampfspannungen von etwa N_{Cd} 0.2 bis 1.0 innerhalb 5% vorhanden, was etwa den Versuchsfehlern entspricht. Der Charakter der elektromotorisch aufgenommenen Kurven ist jedenfalls derselbe wie der aus den Dampfspannungsmessungen ermittelten. Nur bei dem kleinsten Wert, d. h. der am schwierigsten messbaren, ist die Abweichung, wie zu erwarten, grösser.

Bei den *Sn-Cd*-Legierungen sind jedoch die Unterschiede zwischen den nach beiden Methoden gemessenen Aktivitäten jedenfalls so gross, dass sie die Fehlergrenze ($\pm 5\%$) überschreiten. TAYLOR findet Aktivitäten, die um etwa 20% kleiner als die aus den Dampfspannungsdaten ermittelten sind. Die Ermittlung der a -Werte aus den Dampfspannungen ist aber bezüglich der etwa möglichen Fehler durch-

1) Siehe K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 699.

2) Natürlich ist die elektrische Methode nur anwendbar, wenn das zweite Metall beträchtlich edler als das erste ist.



Tabelle 7.

N_{Cd}	<i>Pb-Cd</i>					N_{Cd}	<i>Sn-Cd</i>				
	Werte von N.W.TAYLOR bei 544° C		$t = 544^\circ \text{ C}$		$t = 687^\circ \text{ C}$		Werte von N.W.TAYLOR bei 544° C		$t = 544^\circ \text{ C}$		$t = 687^\circ \text{ C}$
	a	a	$\log \frac{a}{N}$	a	$\log \frac{a}{N}$		a	a	$\log \frac{a}{N}$	a	$\log \frac{a}{N}$
0.0	0.000	0.000	—	0.000	—	0.0	0.000	0.000	—	0.000	—
0.1	0.255	0.305	0.485	0.240	0.380	0.1	0.16	0.26	0.415	0.21	0.322
0.2	0.430	0.460	0.362	0.405	0.306	0.2	0.29	0.40	0.301	0.35	0.244
0.3	0.555	0.580	0.286	0.520	0.239	0.3	0.40	0.52	0.239	0.46	0.186
0.4	0.635	0.665	0.221	0.615	0.188	0.4	0.50	0.63	0.198	0.57	0.154
0.5	0.705	0.735	0.168	0.690	0.140	0.5	0.58	0.75	0.176	0.69	0.140
0.6	0.760	0.790	0.120	0.750	0.098	0.6	0.67	0.85	0.151	0.79	0.120
0.7	0.815	0.830	0.076	0.805	0.060	0.7	0.75	0.91	0.114	0.88	0.100
0.8	0.865	0.870	0.036	0.850	0.026	0.8	0.83	0.93	0.065	0.91	0.056
0.9	0.920	0.920	0.010	0.915	0.008	0.9	0.91	0.95	0.024	0.93	0.014
1.0	1.000	1.000	0.00	1.000	0.00	1.0	1.000	1.000	0.00	1.000	0.00

Tabelle 8.

N_{Cd}	<i>Cu-Cd</i>				N_{Zn}	<i>Cu-Zn</i>	
	$t = 585^\circ \text{ C}$		$t = 687^\circ \text{ C}$			$t = 604-802^\circ \text{ C}$	
	a	$\log \frac{a}{N}$	a	$\log \frac{a}{N}$		a	$\log \frac{a}{N}$
0.0	0.00	—	0.00	—	0.00	0.00	—
0.1	—	—	—	—	0.1	0.02	— 0.699
0.2	—	—	—	—	0.2	0.055	— 0.561
0.3	—	—	—	—	0.3	0.095	— 0.500
0.4	0.540	0.131	0.505	0.102	0.4	0.195	— 0.312
0.5	0.750	0.176	0.700	0.146	0.5	0.42	— 0.076
0.6	0.870	0.162	0.840	0.146	0.6	0.76	0.113
0.7	0.915	0.117	0.900	0.110	0.7	0.845	0.082
0.8	0.930	0.066	0.920	0.061	0.8	0.895	0.049
0.9	0.945	0.022	0.940	0.018	0.9	0.94	0.018
1.0	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	1.00	0.00

sichtiger als die elektrische Methode. Bei dieser letzteren ist die Richtigkeit in erster Linie dadurch bedingt, dass die Kette möglichst reversibel arbeitet. Jede Polarisation, d. h. jeder Konzentrationsunterschied der nur in geringer Konzentration vorhandenen Cd verfälscht den Wert der EMK; ausserdem wird die Sicherheit der Einstellung einer Legierungselektrode prinzipiell beeinträchtigt, wenn die beiden legierten Metalle einander in der Spannungsreihe ziemlich nahe stehen. Irgendwelche Versuche, welche die Reversibilität der von

N. W. TAYLOR benutzten Ketten beweisen, sind wohl nicht gemacht worden.

In Tabelle 7 und 8 sind noch die Aktivitäten von *Cd* und *Zn* für runde Molenbrüche des flüchtigen Metalls und alle untersuchten Metallegierungen verzeichnet.

Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz.

Die Abweichungen der Aktivitätsisothermen vom RAOULTSchen Gesetz kann man nach HILDEBRAND zweckmässig in der folgenden Weise veranschaulichen. Nach dem RAOULTSchen Gesetz sollte gelten:

$$\frac{p_1}{p_{1.0}} = a_1 = N_1, \text{ bzw. } \frac{a_1}{N_1} = 1$$

durch das ganze Konzentrationsbereich hindurch. Es sollte $\frac{a_1}{N_1}$ der Aktivitätskoeffizient γ , also auch $\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right)$ durch das ganze Gebiet Null sein. Trägt man also $\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right)$ als Ordinaten gegen N_1 als Abszissen

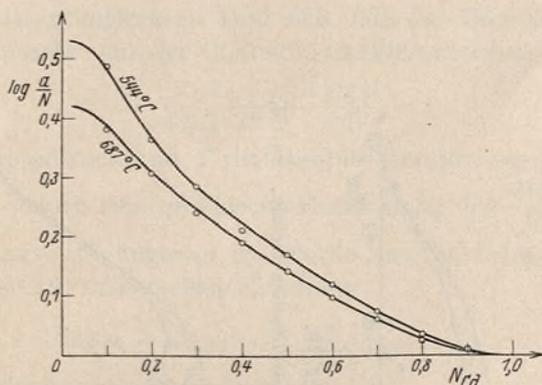


Fig. 9. Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz. *Pb-Cd*.

auf, so würde bei Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes die Kurve mit der Abszissenachse zusammenfallen. Da RAOULTS Gesetz aber nur für die verdünnten Lösungen des nichtflüchtigen Metalls in dem flüchtigen gilt, muss die Kurve $\log\left(\frac{a_1}{N_1}\right)$ an ihrem rechten Ende die Abszissenachse tangieren. Da ferner für verdünnte Lösungen des flüchtigen Metalls in dem nichtflüchtigen HENRY'S Gesetz gilt, also:

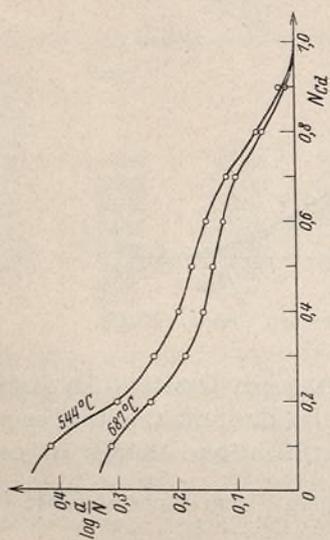


Fig. 10.

Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Sn-Cd.

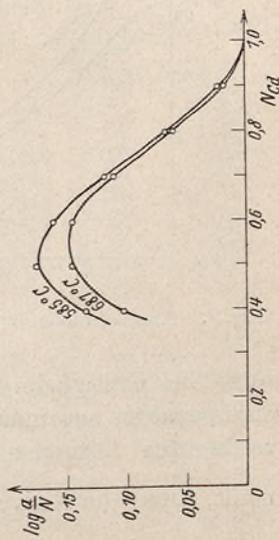


Fig. 11.

Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Cu-Cd.

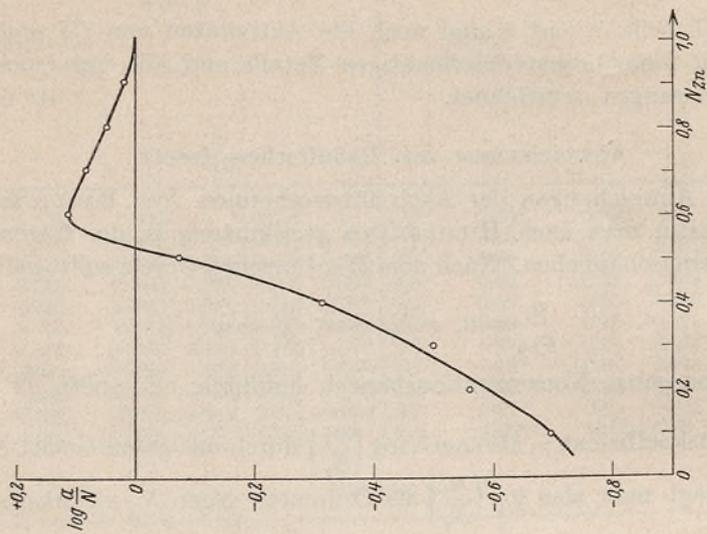


Fig. 12.

Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Cu-Zn.

$$p_1 = k N_1, \text{ bzw. } \frac{p_1}{p_{1.0}} = a_1 = \frac{k}{p_{1.0}} N_1 = k' N_1$$

und somit:

$$\log \left(\frac{a_1}{N_1} \right) = \log k' = \text{const.}$$

ist, muss das linke Ende der Kurve $\log \left(\frac{a_1}{N_1} \right)$, N_1 parallel zur Abszissenachse verlaufen.

In den Fig. 9 bis 12 sind die Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz in der geschilderten Weise veranschaulicht.

Nach HILDEBRAND kann man die Grösse $\log \left(\frac{a_1}{N_1} \right)$ durch eine empirische Gleichung

$$\log \left(\frac{a_1}{N_1} \right) = \log \gamma_1 = \beta N_2^2$$

ausdrücken, wo β bei gegebener Temperatur eine Konstante ist, die jedoch mit T variiert und N_2 der Molenbruch des zweiten Metalls ist.

Eine kinetische Behandlung der konzentrierten Mischungen kann zur Zeit noch nicht durchgeführt werden.

Die Verdampfungswärmen der flüchtigen Metallkomponente.

Die Verdampfungswärme lässt sich, falls der Dampf dem idealen Gasgesetz gehorcht, aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONSchen Formel

$$\frac{\lambda}{4.571 \cdot T^2} = \frac{d \log p}{dT},$$

wo p den Dampfdruck und T die absolute Temperatur bedeutet, berechnen. Da jedoch eine graphische Ermittlung des $\frac{d \log p}{dT}$ aus einer gegebenen Kurve zu ungenau ist, wurde aus der integrierten Form der CLAUSIUS-CLAPEYRONSchen Gleichung:

$$\log p_1 - \log p_2 = - \frac{\lambda}{4.571} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

die Verdampfungswärme berechnet.

Da die Kurven $\log p, \frac{1}{T}$ alle angenähert parallel laufen, dürfen die Verdampfungswärmen von Zn und Cd im reinen Zustand und in der Legierung nur wenig verschieden sein.

Mischungswärmen.

Wenn die Verdampfungswärmen des reinen Cd (oder Zn) bei jeder Temperatur genau gleich ihrer Verdampfungswärme in der Legierung wäre, so würde die Mischungswärme bei Zusatz von 1 Mol Cd (oder Zn)

Tabelle 9. Tabellen zur Verdampfungswärme des *Cd* und *Zn*

$$\lambda = -4.571 \cdot \frac{\log p_1 - \log p_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \text{ cal.}$$

Legierung	$\log p_1$	$\log p_2$	$\frac{1}{T_1}$	$\frac{1}{T_2}$	λ cal	Mischungswärme cal
<i>Pb-Cd</i> 1.00	2.200	1.200	0.001092	0.001289	23.200	—
<i>Pb-Cd</i> 0.62	2.200	1.200	0.001071	0.001272	22.740	+ 460
<i>Pb-Cd</i> 0.389	2.200	1.200	0.001051	0.001253	22.620	+ 580
<i>Pb-Cd</i> 0.125	2.200	1.000	0.001020	0.001249	19.960	+ 3240
<i>Sn-Cd</i> 1.00	2.200	1.200	0.001092	0.001289	23.200	—
<i>Sn-Cd</i> 0.587	2.200	1.200	0.001075	0.001275	22.330	+ 870
<i>Sn-Cd</i> 0.386	2.200	1.200	0.001049	0.001244	(23.450)	(- 250)
<i>Sn-Cd</i> 0.108	1.900	0.900	0.001022	0.001239	21.060	+ 2140
<i>Cu-Cd</i> 1.00	2.200	1.200	0.001092	0.001289	23.200	—
<i>Cu-Cd</i> 0.585	2.300	1.300	0.001058	0.001258	22.330	+ 1870
<i>Cu-Cd</i> 0.404	2.300	1.300	0.001003	0.001222	20.870	+ 2330
<i>Cu-Zn</i> 1.00	2.400	0.400	0.000923	0.001248	28.120	—
<i>Cu-Zn</i> 0.604	2.200	0.300	0.000926	0.001244	27.300	+ 820
<i>Cu-Zn</i> 0.453	1.800	0.000	0.000921	0.001224	27.150	+ 970
<i>Cu-Zn</i> 0.207	1.200	-0.200	0.000919	0.001130	30.330	- 2210

zu sehr viel einer Legierung gleich Null sein. Denn die gesamte Änderung des Wärmegehalts ΔW beim Vermischen könnte folgendermassen berechnet werden. Beim Verdampfen von 1 Mol *Cd* würde λ von der Umgebung absorbiert werden, beim Expandieren des idealen Dampfes von $p_{1,0}$ auf p_1 über der Legierung würde keine Änderung des Wärmeinhalts auftreten, und bei der Kondensation des Dampfes zur Legierung würde wieder λ an die Umgebung abgegeben werden. Es würde somit $\Delta W = \lambda - \lambda = 0$ sein. Bei Verschiedenheit beider Verdampfungswärmen ist $\Delta W = \lambda_{1,0} - \lambda_1$, wo ΔW die Mischungswärme, $\lambda_{1,0}$ die Verdampfungswärme des reinen Metalls *Cd* (oder *Zn*) und λ_1 die aus der Legierung bedeutet.

Man kann aber auch die Mischungswärme ΔW aus der bekannten¹⁾ Gleichung

$$\Delta F_p = \Delta W + T \left(\frac{\partial \Delta F_p}{\partial T} \right)_{p, N_1}$$

berechnen, wenn man für den Mischungsvorgang die Änderung der

¹⁾ Siehe z. B. K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 738.

freien Energie bei konstantem Druck ΔF_p bzw. deren Temperaturkoeffizienten bei konstantem p und konstanter Zusammensetzung der Legierung weiss.

Für unseren Mischungsvorgang gilt:

$$\Delta F_p = RT \ln a_1, \text{ bzw. } \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{p, N_1} = R \ln a_1 + RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{p, N_1}$$

also:

$$\Delta W = RT \ln a_1 - RT \ln a_1 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{p, N_1} \text{ bzw. } \Delta W = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{p, N_1}$$

Da man den Differentialquotienten bei konstanter Zusammensetzung der Legierung zu nehmen hat, kann man natürlich auch schreiben:

$$\Delta W = -1.986 \cdot 2.303 T^2 \left[\frac{\partial \log \left(\frac{a_1}{N_1} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_1} \text{ cal.}$$

Hieraus ist unmittelbar ersichtlich, dass bei Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes $\log \left(\frac{a_1}{N_1} \right) = 0$ auch $\Delta W = 0$ ist. Die Berechnung von ΔW nach obiger Gleichung ist aus den Aktivitätsisothermen leicht durchführbar.

Hat man, wie dies bei den Untersuchungen von TAYLOR bzw. HILDEBRAND der Fall war, die EMK von Metallkonzentrationsketten gemessen, so kann man die Mischungswärme auch aus der Gleichung von GIBBS-HELMHOLTZ ausrechnen¹⁾.

Es gilt für 1 Mol *Cd* (oder *Zn*)

$$\Delta W = 2.23075 \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, N_1} - E \right] \text{ cal,}$$

wo der Temperaturkoeffizient von E bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung der Metallegierung zu nehmen ist.

TAYLOR berechnete nach beiden Methoden die Mischungswärmen, welche beim Vermischen von 1 Mol *Cd* zu sehr viel der *Cd-Sn*- bzw. *Cd-Pb*-Legierungen auftreten. Die Daten sind die folgenden (Tabelle 10).

Die durch uns für die *Pb-Cd*- und *Sn-Cd*-Legierungen errechneten Mischungswärmen (Tabelle 9) zeigen geringe Unterschiede gegen die von N. W. TAYLOR errechneten, stimmen aber in der Grössenordnung überein. Auch bei *Cu-Cd* und *Cu-Zn* sind die Mischungswärmen nicht

¹⁾ Siehe z. B. K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 739.

Tabelle 10.

Vergleichsdaten von N. W. TAYLOR (Mischungswärme in cal).

Legierung	Temperaturintervall	Molenbruch des Cd										
		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
<i>Pb-Cd</i>	432 bis 572	2150	1820	1510	1220	950	720	510	300	140	50	0.0
<i>Pb-Cd</i>	480 „ 544	2300	1960	1620	1280	1040	800	600	410	240	70	0.0
<i>Sn-Cd</i>	431 „ 585	1360	1170	1000	830	650	480	320	190	100	40	0.0
<i>Sn-Cd</i>	483 „ 544	1470	1280	1100	920	740	560	410	270	140	40	0.0

beträchtlich¹⁾. Die in Tabelle 9 und 10 verzeichneten Wärmemengen werden aus der Umgebung absorbiert, und nur bei einem Beispiel von *Cu-Zn* wird eine Wärmemenge frei.

Die Mischungswärme der zweiten nichtflüchtigen Komponente konnte TAYLOR bzw. HILDEBRAND vollkommen analog wie die erste berechnen. Es ist dann auch die Mischungswärme für das Zusammenmischen zweier reiner Metalle zu einer Legierung bekannt.

Zusammenfassung.

Nach einer modifizierten Mitführungsmethode wurden:

1. Die Legierungen *Pb-Cd*, *Sn-Cd* und *Cu-Cd* in einem Temperaturintervall von etwa 500° bis 700° C und einem Konzentrationsintervall von 10 bis 60 Molproz. *Cd*, und die Legierungen *Cu-Zn* in etwa demselben Konzentrationsintervall bei Temperaturen zwischen 600° und 800° C auf ihre Dampfspannung hin untersucht.

2. Die Aktivitätskoeffizienten des *Cd* und *Zn* wurden für die untersuchten Legierungen berechnet. Die Aktivitäten von *Cd* in *Sn* und *Pb*-Legierungen wurden mit den von TAYLOR elektromotorisch gemessenen verglichen.

3. Es wurden die Verdampfungs- und Mischungswärmen des *Cd* und *Zn* in den untersuchten Legierungen berechnet.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden Mittel der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, der auch an dieser Stelle gedankt sei, verwendet.

¹⁾ Betreffs der Mischungswärmen der geschmolzenen Metalle siehe noch A. MAGNUS und M. MANNHEIMER (Z. physikal. Ch. **121**, 267. 1926), wo direkt calorimetrisch beobachtete Mischungswärmen je zweier Metalle angegeben sind und wo die gleiche Größenordnung festgestellt wurde.

Danzig, Analyt. Abt. d. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.

Juli 1929.



Lebenslauf.

Am 3. Januar 1904 wurde ich, Gustav-Adolf Rosner, in Katarzynów (Polen) als Sohn des Apothekers Gustav-Adolf Rosner geboren. Die Schulen besuchte ich in Pabjanice, Warschau, Moskau, Lodz und Bromberg, wo ich am Państwowe Gimnazjum Humanistyczne (Staatliches Humanistisches Gymnasium) am 13. Juni 1923 die Reifeprüfung bestand.

Vom Herbst 1923 war ich an der Technischen Hochschule Danzig, Abteilung für Chemie, immatrikuliert und habe am 25. Juli 1927 die Diplom-Hauptprüfung bestanden. Nach einjähriger Tätigkeit in den Państwowe Zakłady Higjeny — Dział Chemji (Staatliches Hygiene-Institut — Abteilung für Chemie) zu Warschau kam ich als Assistent an das anorganische Laboratorium der Technischen Hochschule in Danzig. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 29. Juni 1929.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38671

Politechniki Gdańskiej