

# Beiträge zur Kenntnis der galvanischen Spannungen und der Konstitution von Goldamalgamen

Von

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

ROBERT BAUM

Unter Verwendung einiger Versuche von Herrn LUDWIG LÄMMERMAYR JUN.

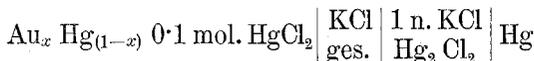
Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie  
der Universität in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

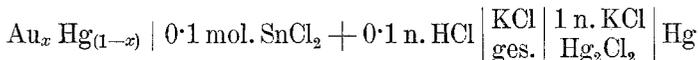
(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

Unseres Wissens sind systematische Untersuchungen über die galvanischen Spannungen von Goldamalgamen über das gesamte Konzentrationsgebiet nicht angestellt worden.

Wir haben daher Messungen zunächst mit der Kette:



und sodann, um unter vergleichbaren Bedingungen bei dem für die nächste Zeit beabsichtigten Studium der galvanischen Spannungen des ternären Systems Gold—Zinn—Quecksilber die Spannungskurve des begrenzenden binären Systems Gold—Quecksilber zur Verfügung zu haben, mit einer Kette mit  $\text{SnCl}_2 + 0.1 \text{ mol. HCl}$  als Elektrolyt:



angestellt, wobei die Goldgehalte zwischen 13.2% bis 82.5% variierten.

Die Goldlegierungen verschiedener Zusammensetzung wurden aus einem Hg-reichen Amalgam mit 13.2% Gold hergestellt, das als quecksilberreichstes verwendet wurde. Die goldreicheren Amalgame wurden durch schrittweises Abdestillieren von Quecksilber im Wasserstoffstrom erhalten. Der Goldgehalt wurde nachträglich nach durchgeführter Messung mit den Amalgamen durch

vollständiges Abdampfen des Quecksilbers im Wasserstoffstrom und Glühen des rückbleibenden Goldes bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Es kamen so Amalgame mit 13·2, 15·6, 24·6, 30·1, 35·1, 35·6, 42·1, 43·4, 64·7, 68·9, 75 und 82·5% als Elektroden zur Verwendung.

### 1. Diskussion der Konstitution der Goldamalgame und Auspreßversuche mit Hg-reichereren Amalgamen.

Die Konsistenz der Amalgame mit 13·2 und 15·6% Au war flüssig, d. h. es bestand das Amalgam aus einer flüssigen Phase, die praktisch reines Quecksilber war, da nach HENRY (1855), KASANNEFF (1878) und GOUY (1895)<sup>1</sup> die Löslichkeit von Gold in flüssigem Hg bei Zimmertemperatur im Mittel 0·14% beträgt. Diese enthalten Amalgame, also eine feste, in der genannten flüssigen Phase verteilte Phase<sup>1</sup>.

Was die im System Hg-Au auftretenden *festen* Phasen anlangt, so ist vornehmlich das Gebiet der goldreichen Systeme am besten geklärt, vor allem durch die neueren Arbeiten von W. BILZ und F. MEYER<sup>2</sup> und die vor allem röntgenographischen Versuche von A. PABST<sup>3</sup>.

Nach den Versuchen der genannten Autoren löst Gold bis zu 18 bzw. 16% Hg im festen Zustande. Das Vorhandensein einer solchen  $\alpha$ -Mischkristallreihe, der gleich dem Gold ein kubisch-flächenzentriertes Gitter entspricht, folgt ferner auch aus den Versuchen von S. J. BRALAY und R. F. SCHNEIDER<sup>4</sup> bzw. von I. PLAKSINE<sup>5</sup>, nach denen der gesättigte Mischkristall 15 bzw. 16% Hg enthält. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Mischkristalle scheint gegenüber den übrigen Hg-reichen, festen Phasen besonders groß zu sein, indem HENRY (1855) durch Auspressen einen Rückstand mit 86 Gewichtsprozent Gold erhielt<sup>1</sup>, sich hier

<sup>1</sup> GUERTLER, Metallographie I./1, 522 ff. Bornträgers Verlag 1912. Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit natürlich wesentlich höher und beträgt nach ARTHUR A. SUNIER und CHESTER, M. WHITE, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 1931, S. 1714—21, bzw. 52, 1930, S. 1842—50: 3 Atom-% Au bei 200°.

<sup>2</sup> Z. anorg. u. allgem. Chem. 176, 1928, S. 27—32.

<sup>3</sup> A. PABST, Z. physikal. Chem. 3, 1929, S. 443—455.

<sup>4</sup> S. J. BRALAY und R. F. SCHNEIDER, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 740—746.

<sup>5</sup> J. PLAKSINE, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61, S. 521—534.

also die Hg-reicheren Phasen noch nicht gebildet haben konnten. Einzelne Autoren geben geringere Goldgehalte für die gesättigten Mischkristalle an, z. B. B. N. PARRAVANO und P. JOVANOVIČ<sup>6</sup> einen solchen von 10% Hg. Solche ungesättigte Mischkristalle mit rund 10% Hg wurden übrigens auch aus Natriumamalgamen von WILM (1893) und C. H. HENRY (1855) erhalten<sup>1</sup>.

Im Gebiet von rund 17% Au — wenn wir dem  $\alpha$ -Grenzmischkristall *im Mittel* diesen Goldgehalt zubilligen — bis 21% liegt eine zweite Phase vor, jedenfalls der Grenzmischkristall einer  $\beta$ -Mischkristallreihe, die im Gebiet von 21—25% Hg als einzige Phase vorliegt.

Der gesättigte Grenzmischkristall mit 21% Hg fällt nahe mit der Zusammensetzung der Verbindung  $Au_4Hg$  mit 20·4% Hg zusammen. Interessant ist hier, daß nach FAY und NORTH<sup>1</sup> der beim Zentrifugieren des Goldamalgams erhaltene Rückstand nicht ganz 80% Gold enthalten, also der Zusammensetzung  $Au_4Hg$  entsprechen soll. Dies ist natürlich nur möglich, wenn sich die scheinbar langsamer bildenden Hg-reichen Verbindungen noch nicht gebildet haben. Im Gebiet von 21—25% Hg liegt nur *eine* Kristallart, die  $\beta$ -Reihe, vor, mit einem gesättigten Grenzmischkristall mit 25% Hg, dessen Zusammensetzung nahe mit den Verbindungen  $Au_3Hg$  mit 25·3% Hg zusammenfällt. Auf die Existenz einer solchen Verbindung hat N. PARRAVANO<sup>7</sup> auf Grund von Tensionsmessungen geschlossen. In Amalgamen mit über 25% Hg sollen nach W. BILZ und F. MEYER<sup>2</sup> nur zweiphasige Systeme vorliegen. Als zweite Phase kämen als nächst goldreichere Verbindung  $Au_2Hg$  mit 33·6% Hg oder irgendwelche Mischkristalle dieser Verbindung in Frage. Eine Verbindung  $Au_2Hg$  ist sowohl von BRALAY und SCHNEIDER<sup>4</sup> als von PLAKSINE<sup>5</sup> angenommen worden.

Nach N. PARRAVANO<sup>7</sup> soll die oben erwähnte Verbindung  $Au_3Hg$  in Berührung mit der flüssigen Phase in die Verbindung  $Au_2Hg_3$  mit 60·5% Hg, die nur unter 100° stabil sein soll, sich umwandeln. Während als nächstquecksilberreichere Verbindung PLAKSINE<sup>5</sup> die Verbindung  $Hg_2Au$  mit 66·4% Hg annimmt, soll nach BRALAY und SCHNEIDER<sup>4</sup> statt dieser die Verbindung  $Au_2Hg_5$  mit 71·6% Hg als nächstquecksilberreichere folgen.

G. T. BRITTON und I. H. BAIN<sup>8</sup> haben sogar eine Verbindung

<sup>6</sup> N. PARRAVANO u. P. JOVANOVIČ, Gazz. chim. 49, 1919, S. 1.

<sup>7</sup> N. PARRAVANO, Gazz. chim. 48, II, 1918, S. 123.

<sup>8</sup> G. T. BRITTON und J. W. BAIN, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 593—599.

der Zusammensetzung  $Hg_9Au$  mit maximalem Schmelzpunkt von  $342^\circ$  nachweisen können.

Aus den röntgenographischen Versuchen von A. PABST<sup>3</sup> geht hervor, daß nach Überschreiten der Zusammensetzung des gesättigten Grenzmischkristalls der  $\alpha$ -Reihe neben Linien der kubischen, flächenzentrierten  $\alpha$ -Phase auch noch Linien einer hexagonalen Phase auftreten, die rein bei einer Legierung mit 25% Hg mit einem sehr engen Homogenitätsbereich erscheinen. Denn bei 30% Hg treten schon wieder Linien einer neuen Phase auf, gegen welche mit weiter steigendem Hg-Gehalt die Linien der hexagonalen Phase hinter den Linien der neuen Phase zurücktreten und bei 60% Hg weder nach Lage noch Intensität einwandfrei mehr nachweisbar sind.

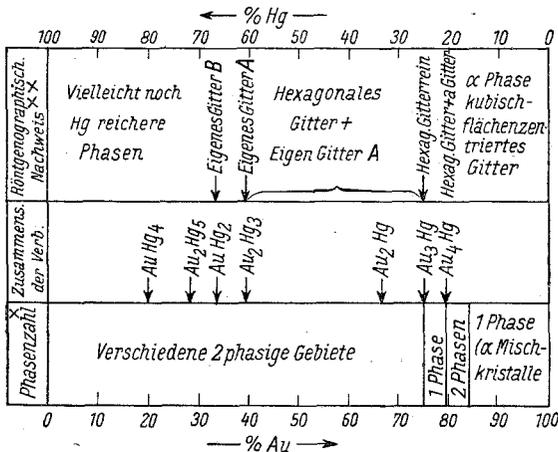


Fig. 1.

Man müßte daraus also schließen, daß der oben erwähnte Grenzmischkristall mit 25% Hg einer hexagonalen Verbindung entspricht, die als feste Phase bis gegen Hg-Gehalte von 60% existiert, so daß also die auf Grund anderer Versuche wahrscheinliche Verbindung  $Au_2Hg$  nicht existieren würde, außer wenn auch sie ein hexagonales Gitter ähnlicher Dimensionen hätte.

Aus der Tatsache, daß das Röntgendiagramm des Gemisches mit 60% Hg sehr linienreich ist, während Gemische mit 65.8 und 68% Hg wieder linienärmere Diagramme haben, indem viele von den Linien bei 60% verschwinden und dafür einige neue hinzutreten, läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Existenz der auch mittels anderer Methoden erschlossenen Verbindungen

$\text{Au}_2\text{Hg}_3$  und  $\text{AuHg}_2$  mit 60·5 bzw. 66·4% Hg schließen, deren Homogenitätsbereich durch Mischkristallbildung etwas verbreitert sein dürfte.

Aus dem Diagramm in Fig. 1 lassen sich die bisherigen Diskussionen über die Existenz der verschiedenen festen Phasen graphisch leicht übersehen.

Es erhebt sich nun die Frage, welche feste Phase bei 25°, also der Temperatur, bei der wir unsere elektromotorische Messung durchführen wollten, mit der flüssigen Lösung von Au in Hg im Gleichgewicht ist. Man sollte meinen, daß hier die Analyse der von der Mutterlauge abgepreßten Kristalle zu einem, wenn auch nur annähernden<sup>9</sup>, aber doch zu einem deutlichen Resultat führen sollte.

Wir haben beim Auspressen eines 15·5 und 24·6%igen Amalgams mit einer Stahlpresse einen Rückstand mit einem Gehalt von 43·54% Au, beim Auspressen eines 35·6%igen Amalgams einen solchen mit 43·50% Au erhalten.

Der Goldgehalt wurde hier in der Weise bestimmt, daß das Hg im Wasserstoffstrom bei hoher Temperatur abgedampft wurde und das rückbleibende Gold bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde. Diese Abpreßversuche wurden von Herrn LÄMMERMAYR JUN. unter starkem Druck zunächst mit Amalgamen mit 11·6%, 20·6% und 38·5% in der Weise wiederholt, daß das in Rehlleder gehüllte Amalgam in einem Stahlmantel zwischen zwei zylindrischen Birkenholzpfropfen mittels eines Stahlstempels in einer Presse einem Drucke von etwa  $700 \text{ kg/cm}^2$  ausgesetzt wurde, wobei die ausgepreßte flüssige Phase vom Holz aufgesaugt und so ein gutes Auspressen ermöglicht wurde.

Die Rückstände enthielten der Reihe nach: 46·6%, 46·4% bzw. 43·6% Au. Die analytische Bestimmung des Goldes erfolgte nicht durch Ausglühen, sondern durch Ausfällung mit  $\text{SO}_2$  nach Lösung in Königswasser von bestimmter Konzentration nach der von L. LÄMMERMAYR beschriebenen Methode<sup>10</sup>.

Die Rückstände mit 43% Hg zeigten noch adhärierendes bzw. leicht verdampfendes Hg, was bei den 46% enthaltenden Rückständen nicht mehr der Fall zu sein schien. Denn wie auf den Schliffen des Preßstückes dieser Rückstände zeigen die erste-

<sup>9</sup> Annähernd, wegen der anhaftenden Mutterlauge.

<sup>10</sup> L. LÄMMERMAYR JUN. und R. KREMANN, *Monatsh. Chem.* 61, 1932, S. 345, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 141, 1932, S. 723.

ren bei sofortiger Betrachtung wohl ein glattes, homogenes silberartiges Gesichtsfeld, in dem jedoch nach einigen Tagen Quecksilbertröpfchen auftraten, was bei letzteren aber nicht mehr der Fall war. Während also Amalgame bis zu etwa 20% Au eine stärker flüssige Konsistenz aufwiesen, so daß sie sich nicht zu Pastillen pressen und sich von ihnen Schliche nicht herstellen ließen, gelang dies vom 24·6%igen Amalgam an.

Aber auch dieses Amalgam enthält bei Zimmertemperatur eine erhebliche Menge flüssiger Phase, und im Schliiff sieht man hauptsächlich Quecksilbertröpfchen, deren Menge mit steigendem Goldgehalt der Amalgame abnimmt.

So erhält man bei metallographischer Untersuchung von einem 35·6% Au enthaltenden Amalgam ein unebenes, durch wechselnde silberige Höhungen und Krater gekennzeichnetes Bild. Auch das einem 43·4%igen Goldgehalt entsprechende Amalgam, das in der Zusammensetzung mit den oben angeführten Preßrückständen mit 43% übereinstimmte, zeigte deutlich im Schliiff eine silbergraue Kristallphase mit einem Geäder von Quecksilbertröpfchen zwischen der festen Phase in äußerst feiner Verteilung.

Von einem Gehalt von 46% Au an ist, wie erwähnt, eine flüssige Phase nicht mehr festzustellen und das Gefüge des 64% und 68·9%igen Amalgams ist gleichmäßig silbergrau wie das vom 46%igen Amalgam ohne goldfarbige Einschlüsse. Dagegen ist das Gefüge des 75% Au enthaltenden Amalgams goldfarbig, mit wenig silberweißen Einschlüssen. Vielleicht entsprechen die grauen Gefüge der erwähnten Verbindung  $Au_2Hg$  und erst von der Zusammensetzung der durch ein hexagonales Gitter ausgezeichneten Verbindung  $Au_3Hg$ , bzw. dem entsprechenden Mischkristall treten die goldfarbigen Gefüge allein auf.

In grundsätzlicher Übereinstimmung mit unseren bzw. Herrn LÄMMERMAYER<sup>8</sup> Auspreßversuchen mit Hg-reicheren Amalgamen hat auch PABST<sup>3</sup> angegeben, daß aus Hg-reicheren Amalgamen das Quecksilber bis zu Gehalten von 40% Au abgepreßt werden soll. Alle diese Abpreßversuche deuten darauf hin, daß die oben erwähnte Verbindung  $Au_2Hg_3$  mit 39·5% Au und 60·5% Hg zurückbleibt oder vielmehr etwas goldreichere Mischkristalle derselben. Denn eine Mischkristallbildung ließe sich auch mit den röntgenographischen Versuchen, die ein eigenes Gitter für eine der Verbindung  $Au_2Hg_3$  entsprechende Zusammensetzung ergaben, immer noch in Einklang bringen, und die Tensionsunterschiede zwischen solchen Mischkristallen und einer Verbindung sind sicher

zu klein, als daß sie bei den Versuchen von W. BILZ und F. MEYER<sup>2</sup> zum Ausdruck kämen.

Aus den geschilderten Auspreßversuchen könnte man also schließen, daß die Hg-reicheren Verbindungen, wie  $\text{Hg}_3\text{Au}$ ,  $\text{Hg}_4\text{Au}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Au}$ , entweder nicht existieren oder aber, was wahrscheinlicher ist, wie PABST annahm, aus diesen unter geringer Abnahme der freien Energie sich bildenden Verbindungen das Hg bis zu dem oben angegebenen Gehalt aus dem Gitter schon durch den Druck eines kleinen Schraubstockes herausgepreßt wird.

Denn für die Existenz solcher quecksilberreicherer Verbindungen, z. B.  $\text{Hg}_2\text{Au}$ , sprechen auch die eigenen Linien im Röntgenogramm bei der Zusammensetzung 67% Hg, entsprechend der Verbindung  $\text{Hg}_2\text{Au}$ , in Fig. 1 als eigenes Gitter *B* gekennzeichnet. Es wäre aber auch denkbar, daß diese Hg-reichen Verbindungen instabil sind und nicht immer alle gleichzeitig, sondern einmal die eine, einmal die andere zur Abscheidung kommt. Hiefür spricht die Verschiedenheit der Angaben ihrer Zusammensetzung einerseits, die Bestätigung einzelner bestimmter Zusammensetzungen durch verschiedene Autoren andererseits.

Es ist hiebei anzunehmen, daß aus Hg-reichen Amalgame sich jeweils die Hg-reicheren Verbindungen abscheiden. Tatsächlich hat Herr LÄMMERMAYR bei praktisch gleichem Preßdruck aus einem 9% enthaltenden Amalgam Kristalle abpressen können, die auf Grund analytischer Bestimmung des Goldes durch Fällung mit  $\text{SO}_2$  nach Auflösung des Preßrückstandes einen Goldgehalt von 35.01% aufwiesen. Zu einem ähnlichen Resultat ist übrigens auch CROOCKWIT<sup>1</sup> gekommen, der mittels Auspressen durch Rehleder einen Rückstand mit 32.75% Au gebunden hatte.

Da Herr LÄMMERMAYR bei seinem Preßversuch sowohl beim 9.1%igen Amalgam einerseits, den 11.6% Au und 20.6 und 38.5%igen Amalgame andererseits die gleichen Preßdrucke angewendet hat, müßte in allen vier Fällen praktisch der gleiche Rückstand resultieren, falls sich die gleiche Verbindung abgeschieden hätte.

Da im erstgenannten Amalgam aber ein erheblich goldärmerer Goldrückstand erhalten wurde, ist es sehr wahrscheinlich, daß sich aus diesem 9%igen Amalgam ein anderer Bodenkörper bei Zimmertemperatur abgeschieden hatte als aus den oben genannten höherprozentigen Amalgame.

Man darf vermuten, daß es sich hier um einen goldhaltigen Mischkristall der Verbindung  $\text{AuHg}_2$  handelt; denn die abge-

preßten Kristalle erwiesen sich bei metallographischer Untersuchung im Schliff völlig homogen und besaßen auch im ungeschliffenen Zustande eine ausgezeichnete Kristallstruktur. Im Schliff zeigte sich auch nach längerer Zeit kein Austreten von Hg. Wird dieser „Mischkristall“ erwärmt (seine Schmelztemperatur dürfte um  $300^{\circ}$  liegen), so wandelt er sich unter Austritt von Hg rasch in den oben erwähnten Mischkristall mit zirka 46—43% Au um.

## 2. Die Versuchsergebnisse der Messung der galvanischen Spannungen der Goldamalgame.

Zur Herstellung der Legierungselektroden für die elektromotorischen Messungen wurden die beiden Hg-reichsten der verwendeten Amalgame mit 13·2 und 15·5% Gold in ein mit einem eingeschmolzenen Platinzuführungsdraht versehenen Schälchen (beistehender Form) eingefüllt. Die höher goldhaltigen Amalgame ließen sich in Pastillen pressen, in die der Stromzuführungsdraht eingepreßt werden konnte, welcher ebenso wie die Einpassungsstelle durch Paraffinüberzug isoliert war.

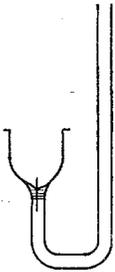


Fig. 2.

Die Legierungselektroden tauchten bei den beiden oben erwähnten Ketten in eine 0·1 mol.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung, bzw. in eine 0·1 mol.  $\text{SnCl}_2 + 0\cdot1$  n.  $\text{HCl}$ -Lösung, welche jeweils durch einen mit gesättigter  $\text{KCl}$ -Lösung angesaugten Agar-Agarheber mit einem Zwischengefäß mit gesättigter  $\text{KCl}$ -Lösung verbunden waren, in welches anderseits eine Kalomelnormalelektrode tauchte.

Die elektromotorische Kraft der so entstandenen, in einem Thermostaten von  $25^{\circ}$  C befindlichen Ketten I bzw. II wurde bei dieser Temperatur nach der POGGENDORFSCHEN Kompensationsmethode unter Verwendung eines Lippmannschen Kapillarelektrometers als Nullinstrument jeweils sowohl sofort nach dem Eintauchen der Legierungselektroden in den Elektrolyten, der gegen Luft abgeschlossen war, als auch nach verschiedenen Zeiten, u. zw. bei der Kette I nach 1, 2, 3, 6, 8, 10 und 24 Stunden, bei der Kette II nach 1, 2, 3, 6 und 24 Stunden gemessen.

Die bezüglichlichen Versuchsergebnisse mit reinem Quecksilber und den 12 Legierungen der oben genannten Zusammensetzung sowie reinem Gold sind in den folgenden Tabellen I und Ia wiedergegeben und in den Fig. 3 und 4 zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle I.

Nr.	Zusammen- setzung der Legierungen Gewichts-% Au	$\epsilon_h$ aus Kette I. Hg   KCl   Kalomel   KCl   0·1 mol. HgCl <sub>2</sub>   Au <sub>x</sub> Hg(1-x) bei 25° mol. ges.									
		+ 0·5196	0·4306	0·3994	0·3949	0·4169	0·4241	0·4145	0·7788		
1	0·0	+ 0·5196	0·4306	0·3994	0·3949	0·4169	0·4241	0·4145	0·7788		
2	13·19	+ 0·5463	0·4348	0·3973	0·4142	0·4303	0·4216	0·4341	0·4196		
3	15·55	+ 0·5463	0·4656	0·4489	0·4656	0·4653	0·4365	0·4577	0·4904		
4	24·55	+ 0·5113	0·4656	0·3726	0·3416	0·3353	0·3932	0·3672	0·3734		
5	30·10	+ 0·4644	0·4852	0·4488	0·4409	0·4354	0·4694	0·4331	0·5009		
6	35·10	+ 0·4496	3·4883	0·4483	0·4409	0·4602	0·4633	0·4580	0·4668		
7	35·60	+ 0·4870	0·4698	0·4591	0·4698	0·4416	0·4676	0·4732	0·4925		
8	42·05	+ 0·4459	0·4821	0·4365	0·4352	0·4561	0·4676	0·4948	0·5294		
9	43·35	+ 0·4344	0·4718	0·4612	0·4574	0·4540	0·4612	0·4586	0·4627		
10	64·74	+ 0·3977	0·3917	0·4387	0·4407	0·4312	0·4307	0·4277	0·4277		
11	68·90	+ 0·4777	0·4727	0·4756	0·4607	0·4417	0·4197	0·4312	0·4117		
12	75·00	+ 0·6322	0·6337	0·6374	0·6717	0·6867	0·6877	0·7017	0·7067		
13	82·49	+ 0·6342	0·6757	0·6394	0·7004	0·6838	0·6962	0·6996	0·7050		
14	100·00	+ 0·6804	0·7086	0·7002	0·7004	0·6981	0·6981	0·6996	0·7020		

Tabelle Ia.

Nr.	Zusammen- setzung der Legierungen Gewichts-% Au	$\varepsilon_h$ aus Kette II. Hg   KCl   Kalomel   KCl   HCl   + 0.1 mol. SnCl <sub>2</sub>   Au <sub>x</sub> Hg(1-x) bei 25° mol. ges. 0.1 n.										
		+ 0.2863	0.3038	0.3107	0.3257	0.3147	0.3257	0.3197	0.3157	0.3162	0.3197	0.3077
1	0.0		0.3038	0.3107	0.3257	0.3147	0.3257	0.3197	0.3157	0.3162	0.3197	0.3077
2	13.19	+ 0.2883	0.3073	0.3177	0.3197	0.3147	0.3197	0.3177	0.3157	0.3162	0.3197	0.3277
3	15.55	+ 0.2883	0.3063	0.3167	0.3167	0.3172	0.3167	0.3167	0.3157	0.3162	0.2937	0.3157
4	24.55	+ 0.2883	0.3048	0.3197	0.3167	0.3172	0.3167	0.3167	0.3167	0.3162	0.3162	0.3227
5	30.10	+ 0.3187	0.3063	0.3207	0.3167	0.3172	0.3167	0.3167	0.3167	0.3197	0.3197	0.3207
6	35.10	+ 0.2953	0.3041	0.3142	0.3147	0.3147	0.3147	0.3147	0.3147	0.3127	0.3127	0.3077
7	35.60	+ 0.2893	0.3143	0.3197	0.3172	0.3172	0.3172	0.3172	0.3172	0.3199	0.3199	0.3167
8	42.05	+ 0.3777	0.3138	0.3177	0.3172	0.3172	0.3172	0.3172	0.3172	0.3162	0.3162	0.3087
9	43.35	+ 0.3053	0.3133	0.3177	0.3192	0.3192	0.3192	0.3192	0.3192	0.2997	0.2997	0.3097
10	64.74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	68.90	+ 0.3187	0.3048	0.3167	0.3187	0.3187	0.3187	0.3187	0.3187	0.3172	0.3172	0.2992
12	75.00	+ 0.1363	0.4217	0.4190	0.4217	0.4217	0.4217	0.4217	0.4217	0.4370	0.4370	0.4555
13	82.49	+ 0.1312	0.1467	0.4422	0.4217	0.4217	0.4217	0.4217	0.4217	0.4297	0.4297	0.4535
14	100.00	+ 0.1827	0.1447	0.4372	0.4537	0.4537	0.4537	0.4537	0.4537	0.4297	0.4297	0.5117

In der ersten Spalte dieser Tabellen ist die Versuchsnummer, in der zweiten und in der dritten sowie in den folgenden Spalten die aus der Gesamtkette sich ableitenden, auf die Kalomelnormalelektrode  $\epsilon_0 = 0,283$  Volt bezogenen Einzelpotentiale  $\epsilon_n$  der ver-

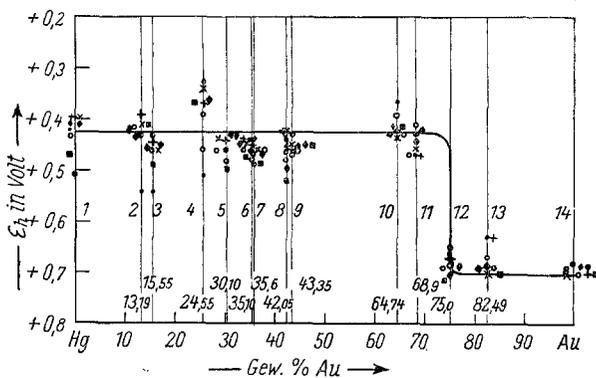


Fig. 3.

wendeten 14 Elektroden, abgeleitet aus den Messungen sofort nach dem Eintauchen und nach den oben angegebenen Zeiten der Reihe nach angegeben. Die jeweils gleichen Zeiten entsprechenden  $\epsilon_n$ -Werte sind in den folgenden Fig. 3 und 4 durch gleiche, für

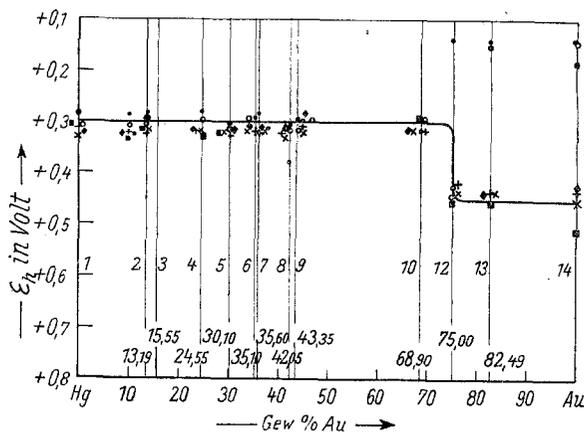


Fig. 4.

jede Zeit verschieden markierte Punkte eingezeichnet. Die Hg-ärmeren Amalgame der meisten Metalle weisen infolge der Stellung des Quecksilbers in der Spannungsreihe, abgesehen von Fällen des Auftretens von Mischkristallen, praktisch die Spannung des unedlen Metalls auf, die oft auch über die Hg-reichsten Amal-

game bis nahe an reines Hg erhalten bleibt, solange eben noch dieses als zweite Phase vorliegt, außer wenn beim Vorliegen einer Verbindung des Metalls mit Quecksilber bei der Zusammensetzung dieser ein diskontinuierlicher Potentialabfall stattfindet.

Erst nach dem Verschwinden der zweiten festen Phase wird im Gebiet der ungesättigten, also einphasigen Lösungen des betreffenden Metalls, bzw. der Verbindung auf der Seite reinen Quecksilbers ein stetiger Abfall des Potentials auf das Potential des reinen Quecksilbers unter den gegebenen Bedingungen erfolgen. Bei den Goldamalgamen ist ein grundsätzlich anderes Verhalten zu erwarten, das wir natürlich auch finden werden, z. B. bei den Amalgamen der Platinmetalle. Hier ist *Quecksilber* das unedlere Metall, bestimmt also in den an ihm reicheren Mi-

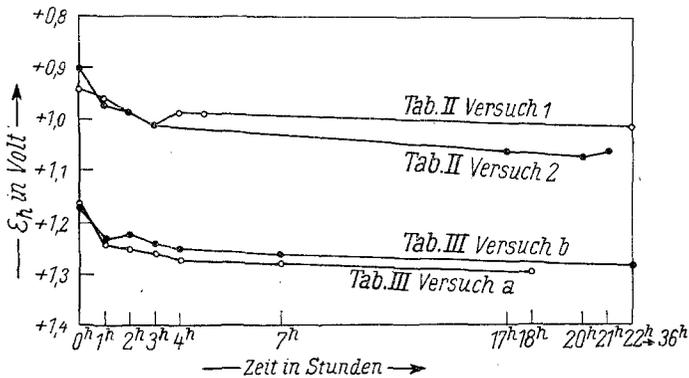


Fig. 5.

schungen das Potential und nicht wie bei den übrigen Amalgamen das zweite Metall. Bringt man z. B. in eine schwachsaure Goldchloridlösung, die in bezug auf Gold einmolar ist, die äquivalente Menge Quecksilber (in einem in Fig. 2 gegebenen Gefäß), so beginnt sofort Gold auszufallen, das sich in dichtem Mulm auf der Quecksilberfläche ablagert, und man mißt sofort ein dem Goldpotential sich näherndes Potential, das in zeitlicher Folge immer edleren Werten entspricht, wie es für zwei Versuchsreihen mit einer Goldchloridlösung, die in bezug auf Au 1molar bzw. 0,1molar war, die Daten der folgenden Tabelle bzw. ihre graphische Darstellung als Kurven 1 und 2 der Fig. 5 zeigen.

Da eine ganz verdünnte Au-Ionenlösung zurückbleibt, ist das erreichte Endpotential naturgemäß etwas unedler als das Goldpotential, z. B. in einer  $\text{AuCl}_3$ -Lösung, die in bezug auf Au

1molar bzw. 0·1molar ist, das nach unseren Versuchen, wie Tabelle III und die graphische Darstellung in Fig. 5 es zeigt, Werten von 1·176 bzw. 1·163 entspricht, die bis zu Endwerten von 1·298 bzw. 1·295 anstiegen, in ungefährer Übereinstimmung mit den Angaben von FAWSITT<sup>11</sup>, der für das Potential Au 0·01 n. AuCl<sub>3</sub> 1·17 Volt fand.

Tabelle II.

Versuch 1.		Versuch 2.	
Spannungen einer Hg-Elektrode, die in eine bezüglich Au mol. AuCl <sub>3</sub> -Lösung tauchte (mol. Verhältnis Hg : Au = 1 : 1)		Spannungen einer Hg-Elektrode, die in eine bezüglich Au 0·1 mol. AuCl <sub>3</sub> -Lösung tauchte (mol. Verhältnis Hg : Au = 1 : 0·1)	
Zeit in Stunden	$\epsilon_h$	Zeit in Stunden	$\epsilon_h$
0	+ 0·9012	0	+ 0·9432
1	+ 0·9709	1	+ 0·9678
2	+ 0·9946	3	+ 1·0165
3	+ 1·0148	4	+ 0·9915
17	+ 1·0630	5	+ 0·9902
20	+ 1·0705	22	+ 1·0113
21	+ 1·0643		

Tabelle III.

Zeitliche Spannungsänderung einer Goldelektrode gegen eine bezüglich Gold

a) 1mol. AuCl <sub>3</sub> -Lösung		b) 0·1 mol. AuCl <sub>3</sub> -Lösung	
Zeit in Stunden	$\epsilon_h$	Zeit in Stunden	$\epsilon_h$
0	+ 1·176	0	+ 1·163
1	+ 1·230	1	+ 1·243
2	+ 1·227	2	+ 1·253
3	+ 1·247	3	+ 1·261
4	+ 1·260	4	+ 1·277
7	+ 1·265	7	+ 1·283
36	+ 1·298	18	+ 1·295

Diese Versuche zeigen auch, weshalb als Elektrolyt nicht eine Goldsalzlösung, sondern die eines Hg-Salzes (HgCl<sub>2</sub>), bzw. eines Salzes eines anderen unedleren Metalls, z. B. eine 0·1 molare SnCl<sub>2</sub> + 0·1 n. HCl-Lösung gewählt werden mußte.

Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse über die galvanischen Spannungen der Goldalmagame in Fig. 3 sehen wir, daß

<sup>11</sup> CH. FR. FAWSITT, Journ. Indian. Chem. Soc. 25, 1906, S. 1133.

die Spannungswerte zu verschiedenen Zeiten ziemlich schwankende sind, ohne daß ein ausgesprochener einsinniger Zeiteinfluß zu erkennen ist. Wir sehen nur, daß im Gebiet der quecksilberreicheren Legierungen bis 30% Au die anfangs edleren Werte mit der Zeit unedler werden, im Gebiet der Legierungen bis zu 43·35% sich wenig mit der Zeit ändern, während die Legierungen der Gebiete 60—70% mit der Zeit edler werden. Sieht man von einigen Unregelmäßigkeiten ab, nähern sich aber alle Spannungen im Gebiet von 0—70% Au einem Mittelwert konstanter Spannung von  $0\cdot42 \pm 0\cdot02$  Volt.

Bei den aus Kette II abgeleiteten, in Fig. 4 dargestellten Werten, wo die zeitlichen Schwankungen in *diesem* Mischungsgebiet erheblich geringere sind, kommt das Einstellen der Spannung auf einen praktisch konstanten Mittelwert, hier von  $0\cdot30 \pm 0\cdot1$  Volt viel schärfer zum Ausdruck kommt.

Sehr deutlich und nur wenig abhängig von der Zeit der Messung kommt ein erheblicher Spannungsabfall bei Kette I bei zirka 75% Au auf eine Spannung von  $\epsilon_n = 0\cdot7$  Volt zum Ausdruck, die auch die goldreichen Legierungen, einschließlich reinen Goldes zeigen und die nach wenigen Stunden erreicht wird. In der Anfangszeit liegen die Werte dieses Zusammensetzungsgebietes bei einem nur unbedeutend unedleren Wert. Dieser Sprung kommt bei der gleichen Konzentrationslage auch bei der Messung der Kette II zum Ausdruck, und zwar auf eine Spannung von  $+0\cdot45$  Volt, und ebenso ein horizontales Potentialstück bei dieser Spannung von  $+0\cdot45$  Volt im Gebiet 70 bis 100 Au. Nur zeigen hier dann und wann die Anfangswerte oft ganz abnorm unedle Werte, Werte, die unedler sind, als dem Wert des konstanten Potentials der Hg-reicheren Amalgame bei 0·3 Volt entspricht, die aber schon nach zwei Stunden auf die normalen Werte fallen. Man darf diesen höheren Anfangswerten kaum wesentliche Bedeutung beimessen, da bei der Kette II am Anfang wenig definierte Werte vorliegen, da der Elektrolyt a priori frei von Gold- und Quecksilberionen ist. Das heißt, es ist den sich später einstellenden Werten, bzw. den Endwerten ein größeres Gewicht beizumessen.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß bis zu zirka 75% Gold die Goldamalgame die Quecksilberspannung zeigen, d. h. alle allfällig existierenden Hg-reicheren Verbindungen, als der Zusammensetzung  $\text{Au}_3\text{Hg}$  entspricht, bzw. deren Mischkristalle gehören im Sinne G. TAMANN'S zu den nicht resistenten Verbindungen und zeigen praktisch die Quecksilberspannung.

Ob wir nun das Amalgam mit 75% Au, bei dem die Spannung diskontinuierlich um 0·28 bzw. 0·15 Volt sinkt, als gesättigten Grenzmischkristall der Mischkristallart zwischen 21 und 25% Hg im Sinne von W. BILZ oder als singuläre Verbindung im Sinne der röntgenographischen Untersuchung von PABST, die überschüssiges Gold im festen Zustande löst, ansehen: jedenfalls liegt bei 75% Au eine Resistenzgrenze vor und die allfälligen Verbindungen  $Au_3Hg$ , bzw.  $Au_4Hg$  sowie die goldreichen  $\alpha$ -Mischkristalle gehören zu den resistenten Kristallarten, die ein dem reinen Gold naheliegendes Potential aufweisen.

Das aus der Kette I sich ergebende Goldpotential und noch mehr das aus Kette II sich ergebende Goldpotential entspricht natürlich wegen der geringen Goldionenkonzentration in den betreffenden Elektrolyten viel unedleren Werten, als wenn eine größere wohldefinierte Ionenkonzentration in der Lösung vorhanden ist, wie es z. B. bei unseren in der Tabelle III wiedergegebenen Versuchen der Fall ist.