

Die galvanischen Spannungen der ternären Gold-, Zinn-Quecksilberlegierungen

Von

FRANZ GRIENGL und ROBERT BAUM

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

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

Die Untersuchung der galvanischen Spannungen der im Titel genannten ternären Legierungen erfolgte in der Weise, daß die Spannungskurven einer Reihe pseudobinärer Systeme gemessen wurden, in denen das Verhältnis Au-Sn jeweils konstant war und der Reihe nach 89 : 11, 60 : 40, 52·4 : 47·6, 40 : 60, 17 : 83 betrug und das Verhältnis dieser konstant zusammengesetzten Au-Sn-Mischungen einerseits, Quecksilber andererseits wechselte.

Die Grenzfälle dieser pseudobinären Systeme stellen einerseits die Spannungskurve der Au-Hg-, andererseits die der Sn-Hg-Legierungen dar, die an zwei Seiten die Begrenzung des ternären Raummodells bilden, in dem als Horizontal-Flächen-Abszissen die Mischungsverhältnisse des ternären Systems im GIBBS'SCHEN Konzentrationsdreieck und als senkrechte Ordinaten darauf die auf eine Kalomelnormalelektrode bezogenen Spannungen aufgetragen erscheinen.

Die vorbesprochenen pseudobinären Spannungskurven entsprechen in entsprechender Maßstabverkleinerung senkrechten Schnitten, die im ternären Raummodell vom Quecksilberpunkt gegen die Punkte des binären Systems Gold—Zinn, in denen das Verhältnis Au-Sn 89 : 11, 60 : 40, 52·4 : 47·6, 40 : 60 und 17 : 83 beträgt, verlaufen.

Die Endpunkte dieser Systeme, in denen der Quecksilbergehalt jeweils Null war, und die wir der Reihe nach mit *A*, *B*, *C*, *D* und *F* bezeichnen, entsprechen bei ihrer Vereinigung dem dritten begrenzenden Teilsystem, der Spannungskurve der Au-Sn-Legierungen.

In solchen pseudobinären, ternären Legierungen ließ sich

die Konstanz des Verhältnisses Au-Sn verhältnismäßig leicht erzielen. Sie wurden so hergestellt, daß erschmolzene Au-Sn-Legierungen der oben angegebenen Gehalte grob unterteilt und im Wasserstoffstrom mit wechselnden Mengen Hg legiert wurden.

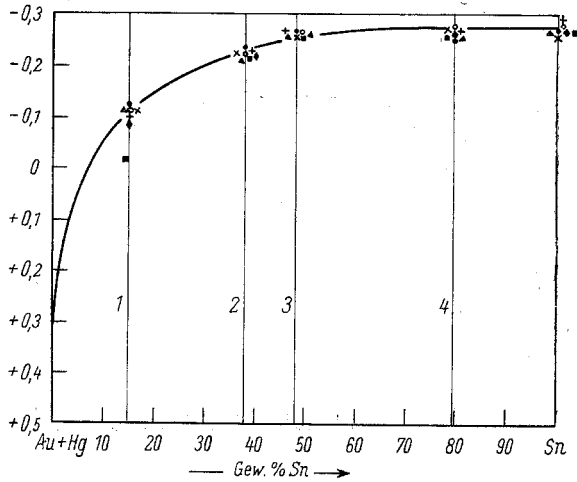


Fig. 1.

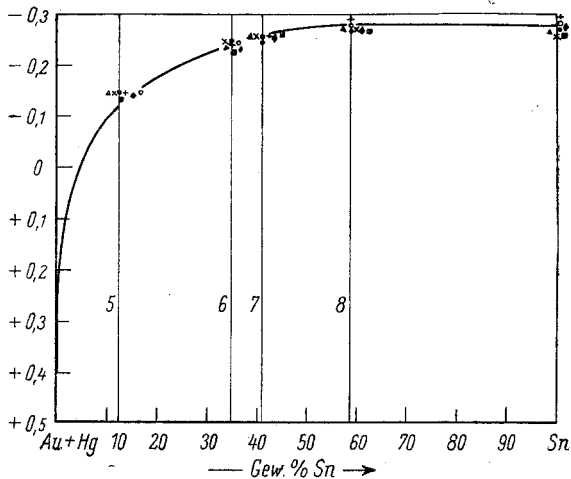


Fig. 2.

Nach der Messung der Spannungen wurde im Wasserstoffstrom das Quecksilber bei leichter Rotglut zur Gewichtskonstanz abgedampft und der Au-Sn-Rückstand bestimmt, von dem angenommen wurde, daß in ihm das Verhältnis Au-Sn sich nicht

geändert hat, was daraus hervorgeht, daß die ursprünglich eingewogene Menge binärer Legierung nach dem Abdampfen von Quecksilber wieder mit analytischer Genauigkeit rückgewonnen wurde.

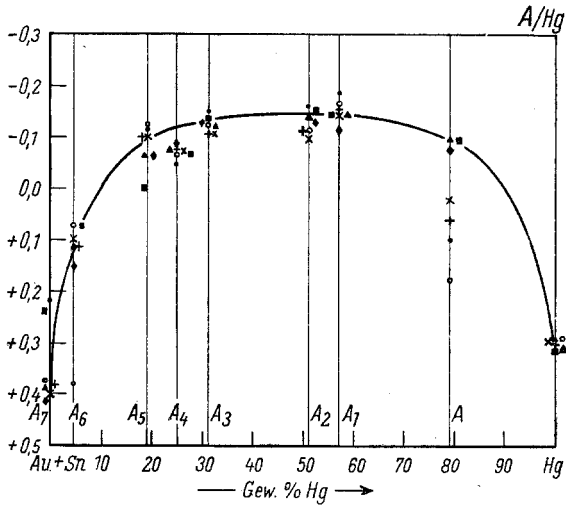


Fig. 3.

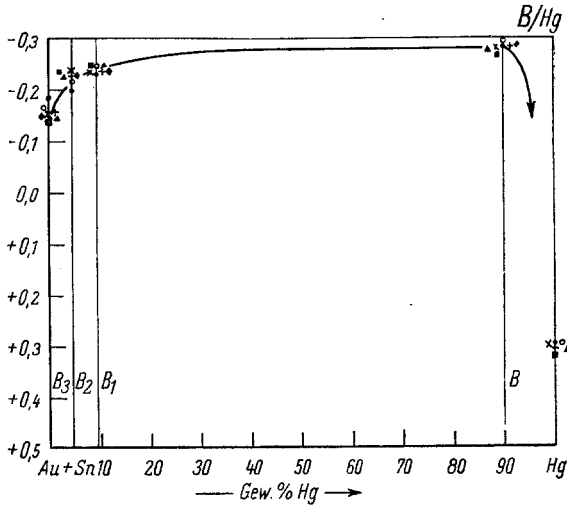


Fig. 4.

Schwerer lassen sich infolge des hohen Dampfdruckes von Quecksilber pseudobinäre Systeme mit konstantem Verhältnis von Au : Hg und wechselndem Verhältnis dieser binären Mischung

mit Zinn, wie es von vornherein bei der Art des behandelten Systems methodisch sehr zweckmäßig gewesen wäre, herstellen. Denn beim Legieren der binären Systeme Au-Hg mit stei-

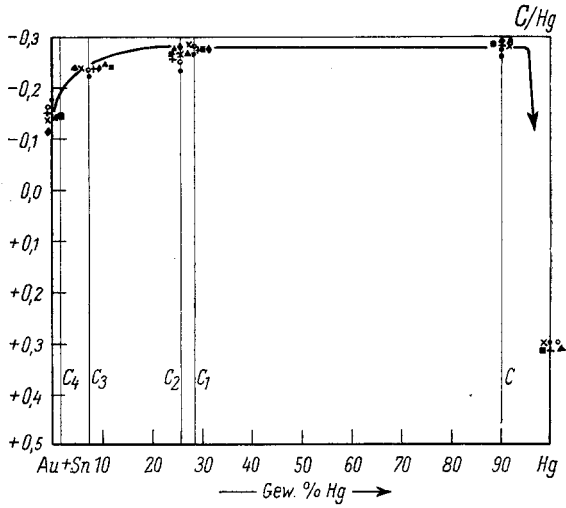


Fig. 5.

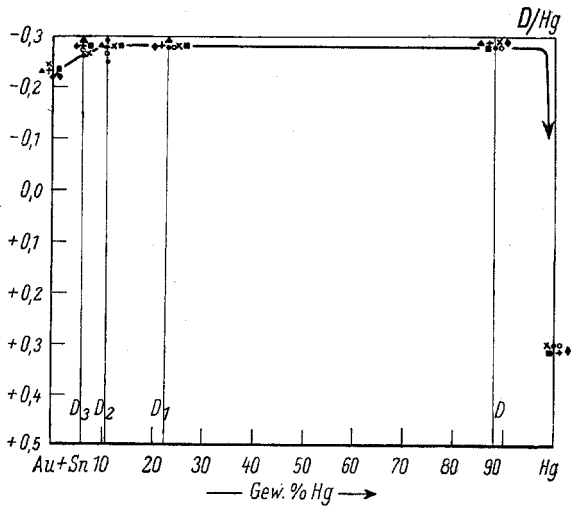


Fig. 6.

gender Menge von Zinn muß man auch bei vorsichtigem Arbeiten mit Quecksilberverlusten rechnen.

Immerhin haben wir aus einer weitaus größeren Zahl einige Legierungen herstellen können, in denen die Konstanz des Ver-

hältnisses von Au-Hg genügend erreicht war und konstant 86 : 14 bzw. 78 : 22 betrug. Die Mehrzahl der aus binären Au-Hg-Legierungen durch steigenden Sn-Zusatz hergestellten ternären Legierungen mußte allerdings verworfen werden.

Diese zur Kontrolle dienenden Messungen mit Legierungen dieser Schnitte 1 Sn und 2 Sn sind in der Tabelle I wiedergegeben und in den Fig. 1 und 2 zur graphischen Darstellung gebracht, während die Daten mit den vorbesprochenen Schnitten: A/Hg, B/Hg, C/Hg, D/Hg und F/Hg in der Tabelle II wiedergegeben und

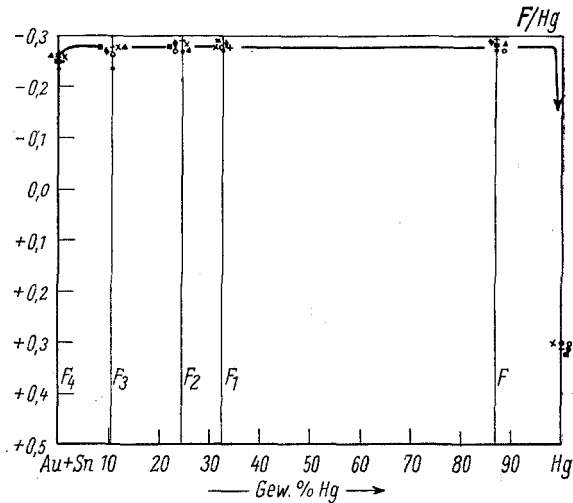


Fig. 7.

in den Fig. 3—7 zur graphischen Darstellung gebracht sind. Alle Messungen beziehen sich auf 25°. In der ersten Spalte der Tabellen ist die Charakteristik des Schnittes, in der zweiten die Versuchsnummer, in der dritten der Sn- bzw. Hg-Gehalt und in der letzten Spalte der Reihe nach die auf die Wasserstoffelektrode = 0 bezogenen, aus obigen Ketten abgeleiteten Einzelpotentiale ϵ_h der Reihe nach für Messungen sofort bzw. nach 1, 2, 3, 6, 12 und 24 Stunden nach dem Eintauchen in den Elektrolyten wiedergegeben.

Die Messung geschah nach der POGGENDORFSCHEN Kompensationsmethode in der Weise, daß als Legierungselektroden die festeren Legierungen mit einem eingepaßten, durch Paraffinierung nach außen isolierten Zuleitungsdraht versehen, die dazu zu weichen, Hg-reicheren Legierungen in das letzthin von R. KREMANN

und R. BAUM¹ beschriebene Gefäß eingefüllt, als eine Elektrode Verwendung fanden.

Tabelle I.

| Schnitt I/Sn | Nr. | % Sn | ϵ_h nach Stunden | | | |
|--|-----|------|---------------------------|----------|----------|----------|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Legierungen mit konstantem Verhältnis Au-Hg = 86:14 u. wechselndem Gehalt an Sn | 1 | 14·8 | - 0·1210 | - 0·1115 | - 0·1040 | - 0·1110 |
| | 2 | 38·0 | - 0·2330 | - 0·2210 | - 0·2160 | - 0·2165 |
| | 3 | 48·0 | - 0·2710 | - 0·2700 | - 0·2740 | - 0·2655 |
| | 4 | 79·8 | - 0·2500 | - 0·2770 | - 0·2750 | - 0·2730 |
| Schnitt I/Sn | Nr. | % Sn | ϵ_h nach Stunden | | | |
| | | | 6 | 12 | 24 | |
| Legierungen mit konstantem Verhältnis Au-Hg = 86:14 u. wechselndem Gehalt an Sn | 1 | 14·8 | - 0·1050 | - 0·0950 | - 0·0130 | |
| | 2 | 38·0 | - 0·2140 | - 0·2155 | - 0·2130 | |
| | 3 | 48·0 | - 0·2615 | - 0·2605 | - 0·2580 | |
| | 4 | 79·8 | - 0·2672 | - 0·2670 | - 0·2630 | |
| Schnitt II/Sn | Nr. | % Sn | ϵ_h nach Stunden | | | |
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Legierungen mit konstantem Verhältnis Au-Hg = 78:22 u. wechselndem Gehalt an Sn | 5 | 12·5 | - 0·1345 | - 0·1345 | - 0·1350 | - 0·1320 |
| | 6 | 35·1 | - 0·2420 | - 0·2374 | - 0·2390 | - 0·2385 |
| | 7 | 41·1 | - 0·2460 | - 0·2630 | - 0·2630 | - 0·2640 |
| | 8 | 58·7 | - 0·2655 | - 0·2705 | - 0·2765 | - 0·2700 |
| Schnitt II/Sn | Nr. | % Sn | ϵ_h nach Stunden | | | |
| | | | 6 | 12 | 24 | |
| Legierungen mit konstantem Verhältnis Au-Hg = 78:22 u. wechselndem Gehalt an Sn | 5 | 12·5 | - 0·1345 | - 0·1360 | - 0·1280 | |
| | 6 | 35·1 | - 0·2330 | - 0·2270 | - 0·2230 | |
| | 7 | 41·1 | - 0·2645 | - 0·2615 | - 0·2630 | |
| | 8 | 58·7 | - 0·2718 | - 0·2660 | - 0·2655 | |

Diese Legierungselektroden tauchten in eine 0·1mol. SnCl₂ + 0·1mol. HCl-Lösung, da Zinn in genügendem Potentialabstand von

¹ Siehe die vorangehende Arbeit von R. KREMANN und R. BAUM, Monstsh. Chem. 61, 1932, S. 315, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 693.

Tabelle II.

| Zus. d. Legierung und Schnittbezeichnung | Nr. | % Hg | sh nach Stunden | | | | | | |
|--|-----|----------|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 | 12 | 24 |
| 89: 11 und wechselndem Gehalt an Hg; Schnitt A/Hg | A | 79.00 | + 0.1198 | + 0.1893 | + 0.0630 | + 0.0180 | — 0.0835 | — 0.0960 | |
| | A 1 | 57.00 | — 0.1875 | — 0.1690 | — 0.1570 | — 0.1430 | — 0.1190 | — 0.1430 | |
| | A 2 | 51.00 | — 0.1570 | — 0.1130 | — 0.1130 | — 0.1045 | — 0.1370 | — 0.1430 | |
| | A 3 | 31.00 | — 0.1465 | — 0.1260 | — 0.1080 | — 0.1030 | — 0.1280 | — 0.1100 | |
| | A 4 | 25.12 | — 0.0410 | — 0.0650 | — 0.0720 | — 0.0730 | — 0.0860 | — 0.0740 | |
| | A 5 | 18.99 | — 0.1108 | — 0.1195 | — 0.1032 | — 0.1032 | — 0.0632 | — 0.0675 | |
| | A 6 | 4.60 | + 0.3897 | + 0.1420 | + 0.1179 | + 0.1040 | + 0.1100 | + 0.0695 | |
| A 7 | 0.0 | + 0.2216 | + 0.3817 | + 0.3827 | + 0.4017 | + 0.5163 | + 0.3992 | + 0.2651 | |
| 60: 40 und wechselndem Gehalt an Hg; Schnitt B/Hg | B | 90.0 | — 0.2835 | — 0.2870 | — 0.2800 | — 0.2890 | — 0.2860 | — 0.2870 | |
| | B 1 | 9.9 | — 0.2360 | — 0.2465 | — 0.2410 | — 0.2400 | — 0.2420 | — 0.2460 | |
| | B 2 | 4.6 | — 0.2090 | — 0.2185 | — 0.2385 | — 0.2400 | — 0.2375 | — 0.2320 | |
| B 3 | 0.0 | — 0.1875 | — 0.1675 | — 0.1675 | — 0.1570 | — 0.1565 | — 0.1535 | — 0.1490 | |

Legierungen mit konstantem Verhältnis Au: Sn von:

| | | | | | | | | |
|-----|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C | 90.0 | — 0.2710 | — 0.2672 | — 0.2850 | — 0.2870 | — 0.2980 | — 0.2980 | — 0.2930 |
| C 1 | 28.2 | — 0.2705 | — 0.2790 | — 0.2818 | — 0.2870 | — 0.2730 | — 0.2740 | — 0.2800 |
| C 2 | 25.6 | — 0.2315 | — 0.2555 | — 0.2575 | — 0.2610 | — 0.2735 | — 0.2710 | — 0.2675 |
| C 3 | 7.1 | — 0.2275 | — 0.2415 | — 0.2415 | — 0.2420 | — 0.2475 | — 0.2465 | — 0.2405 |
| C 4 | 1.6 | — 0.2390 | — 0.2275 | — 0.2230 | — 0.2200 | — 0.2310 | — 0.2280 | — 0.2260 |
| C 5 | 0.0 | — 0.1875 | — 0.1690 | — 0.1570 | — 0.1430 | — 0.1190 | — 0.1430 | — 0.1460 |
| D | 88.0 | — 0.2855 | — 0.2890 | — 0.2900 | — 0.2940 | — 0.2860 | — 0.2930 | — 0.2890 |
| D 1 | 22.5 | — 0.2885 | — 0.2835 | — 0.2820 | — 0.2890 | — 0.2880 | — 0.2965 | — 0.2845 |
| D 2 | 10.3 | — 0.2505 | — 0.2660 | — 0.2870 | — 0.2830 | — 0.2950 | — 0.2805 | — 0.2805 |
| D 3 | 7.0 | — 0.2630 | — 0.2745 | — 0.2845 | — 0.2645 | — 0.2810 | — 0.2970 | — 0.2865 |
| D 4 | 0.0 | — 0.2245 | — 0.2065 | — 0.2350 | — 0.2390 | — 0.2250 | — 0.2290 | — 0.2310 |
| F | 87.0 | — 0.2730 | — 0.2850 | — 0.2940 | — 0.3000 | — 0.3000 | — 0.2960 | — 0.2820 |
| F 1 | 32.7 | — 0.2730 | — 0.2870 | — 0.2850 | — 0.2830 | — 0.2930 | — 0.3010 | — 0.3045 |
| F 2 | 24.3 | — 0.2720 | — 0.2740 | — 0.2960 | — 0.2920 | — 0.2930 | — 0.2880 | — 0.2830 |
| F 3 | 10.3 | — 0.2350 | — 0.2730 | — 0.2870 | — 0.2830 | — 0.2870 | — 0.2870 | — 0.2820 |
| F 4 | 0.0 | — 0.2570 | — 0.2370 | — 0.2615 | — 0.2610 | — 0.2740 | — 0.2620 | — 0.2590 |

Legierungen mit konstantem Verhältnis Au:Sn von:

52.4:47.6 und wech-
selndem Gehalt an Hg,
Schnitt C/Hg40:60 und wech-
selndem Gehalt an
Hg, Schnitt D/Hg17.83 und wech-
selndem Gehalt an
Hg, Schnitt F/Hg

den beiden anderen Komponenten den unedleren Legierungsteilnehmer darstellt. Diese luftabgeschlossenen Halbelektroden waren durch einen mit KCl gesättigten Agar-Agar-Heber mit einem Zwischengefäß mit gesättigter KCl-Lösung verbunden, in das andererseits eine Kalomelnormalelektrode tauchte. Die ganze Kette stand im Thermostaten bei 25°.

Die graphische Darstellung der oben gegebenen pseudo-binären Spannungslinien, entsprechend den dort gekennzeichneten Schnitten durch das ternäre Raummodell, ist vor allem für dessen Konstruktion, bzw. der in Fig. 10 gegebenen graphischen Darstellung der Vertikalprojektion des Raummodells in die Horizontal-Konzentrationsebene unter Angabe von Isopotentialkurven von Bedeutung.

Zur Darstellung derselben bedürfen wir noch der Kenntnis der Spannungskurven der begrenzenden binären Teilsysteme der Gold-Quecksilber-, Zinn-Quecksilber- und der Gold-Zinn-Legierungen.

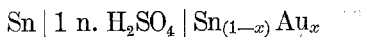
Die Spannungskurve des *erstgenannten* Teilsystems ist nach den Messungen von R. KREMANN und R. BAUM¹ der als Kette II bezeichneten Kette, unter den für das ternäre System vergleichbaren Bedingungen, das war mit 0·1 mol. SnCl₂ + 0·1 n. HCl-Lösung als Elektrolyt, bekannt. Die Spannungskurve besteht aus einem fast horizontalen, + 0·30 Volt entsprechenden bis 75% Gold reichenden Stück und einem bis auf 0·45 Volt rasch abfallenden Teil, an den sich wieder ein praktisch horizontales, bis zu reinem Gold reichendes Stück anschließt.

Die Spannungskurve der Zinn-Quecksilber-Legierungen ist von PUSCHIN² sowohl, als von VAN HETEREN³ gemessen worden. Bei der für die übrigen binären und ternären Teilsysteme zu erzielenden Meßgenauigkeit kommt die in diesem System sich aus den sehr genauen Messungen von VAN HETEREN und PUSCHIN ergebende Bildung von festen Lösungen mit 1% Hg und die damit in Frage kommenden Potentialunterschiede von 1 Millivolt nicht zur vergleichenden Betrachtung. Es genügt die praktisch zutreffende Annahme, daß das Zinnpotential im ganzen Gebiet der zweiphasigen Amalgame, das ist von 0 bis 98·8 Atomprozent, dem Sättigungsgrad von Hg an Zinn bei 25° nach VAN HETEREN, erhalten bleibt und dann praktisch zum Potential von Hg unter den gegebenen Bedingungen abfällt.

² N. A. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. 36, 1903, S. 234.

³ VAN HETEREN, Z. anorg. Chem. 42, 1904, S. 137.

Was schließlich die Spannungskurve des drittgenannten binären Teilsystems der Zinn-Gold-Legierungen anbelangt, so liegen außer älteren Versuchen von LAURIE⁴ solche von PUSCHIN⁵ vor, der die Kette:



gemessen hat. Seine Versuchsdaten sind in dem in beistehender Fig. 8 ausgezogenen Kurvenzug zum Ausdruck gebracht, wobei sich die rechte Ordinatenachsenbeschriftung auf PUSCHIN'S Versuche bezieht und auf die Abszissenachse Atom-% Au aufgetragen sind. Wir sehen, daß sich von den nach dem Zustandsdiagramm von R. VOGEL⁶ sich ergebenden Verbindungen Au-Sn, Au-Sn₂ und Au-Sn₄ nur die Verbindung Au-Sn₂ durch einen kleinen, und die Verbindung Au-Sn durch einen starken Sprung kennzeichnen. Die Existenz der scheinbar *nicht* resistenten Verbindung Au-Sn₄ kommt ebensowenig auf der Spannungskurve zum Ausdruck wie die Bildung fester Lösungen von Gold bis zu Gehalten von 8% Zinn. Um mit den übrigen Systemen direkt vergleichbare Zahlen zu erhalten, haben wir die galvanische Spannung eigens hergestellter binärer Gold-Zinn-Legierungen unter Verwendung des gleichen Elektrolyten, wie er für die übrigen ternären Legierungselektroden angewendet wurde, neuerdings untersucht, also durch Messung der Kette:

$\text{Au}_x \text{Sn}_{(1-x)} | 0.1 \text{ mol. SnCl}_2 + 0.1 \text{ n. HCl} | \text{KCl ges.} | 1 \text{ n. KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg ges.}$
bei 25° (Zimmertemperatur).

Wir haben also, statt wie PUSCHIN mit 1 n. H₂SO₄, mit einer 0.1 n. salzsauren Stannochloridlösung gearbeitet, weil ja im Hinblick auf die Potentialunterschiede von Gold und Zinn im Elektrolyten im Gleichgewicht bis auf geringe Mengen von Goldionen praktisch nur Stannoionen vorliegen werden. Ferner haben wir als Bezugs elektrode statt amalgamiertem Zinn die Kalomelnormalelektrode gewählt.

Die Gold-Zinn-Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der beiden reinen Metalle unter Zyankalium in wechselndem Verhältnis in Form von Knöpfen hergestellt. Da ein Gewichtsverlust *nicht* eingetreten war, konnte die eingewogene Zusammensetzung als die tatsächliche angesehen werden.

⁴ P. A. LAURIE, Journ. Chem. Soc. 65, 1894, S. 1031.

⁵ N. PUSCHIN, Z. anorg. Chem. 56, 1908, S. 24.

⁶ R. VOGEL, Z. anorg. Chem. 46, 1905, S. 64.

Die erschmolzenen Legierungen wurden langsam gekühlt und zur Messung verwendet, da in einzelnen Fällen die in Stickstoff getemperten Legierungen grundsätzlich die gleichen Resultate ergeben hatten. Der übrige Aufbau der Ketten, sowie die Art und Zeitintervalle der Messung waren die gleichen, wie sie für die ternären Legierungen oben angegeben wurden.

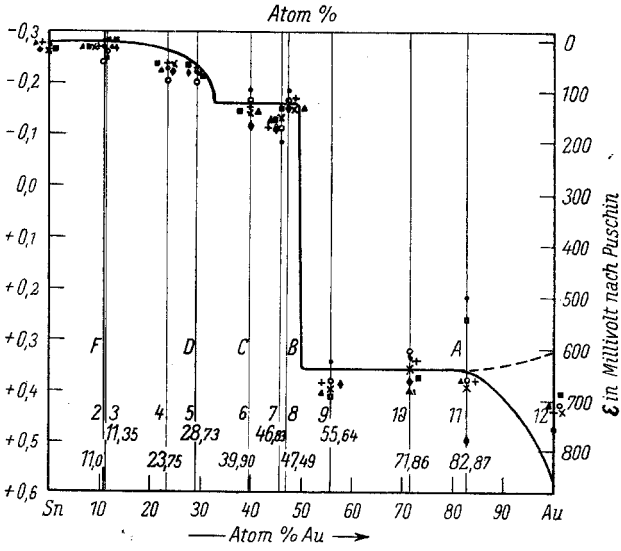


Fig. 8.

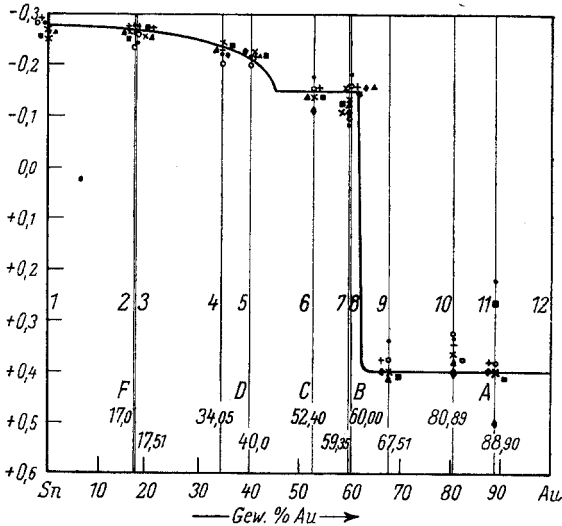


Fig. 9.

tate ergeben hatten. Der übrige Aufbau der Ketten, sowie die Art und Zeitintervalle der Messung waren die gleichen, wie sie für die ternären Legierungen oben angegeben wurden.

In der folgenden Tabelle III sind die Versuchsergebnisse für die oben erwähnten Zeiten wiedergegeben, einschließlich der schon bei dem Versuch mit pseudobinären Legierungen mit den Schnitten *A/Hg*, *B/Hg*, *C/Hg*, *D/Hg*, *F/Hg* gemachten Messungen mit binären Sn-Au-Legierungen. Trägt man in Fig. 8 die ϵ_h -Werte in Abhängigkeit vom Atom-%-Gehalt an Gold ein, wobei für jede Zeit eine gesonderte Punktbezeichnung gewählt wird, und ver-

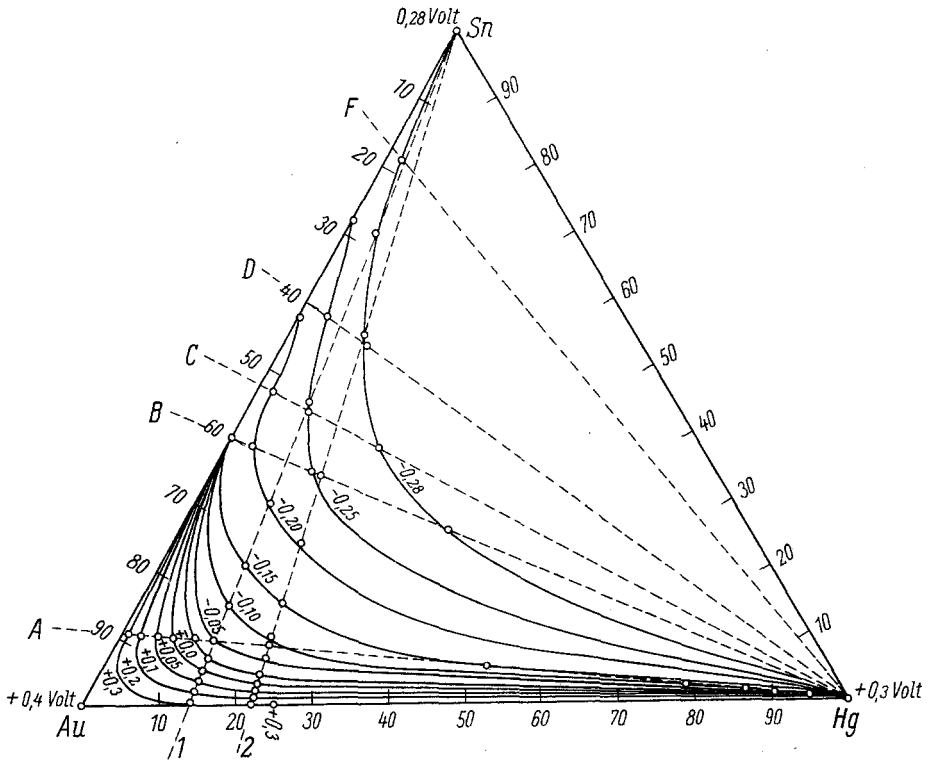


Fig. 10.

wendet als Ordinatenmaßstab den links verzeichneten, so sieht man, daß die einzelnen Punkte zu verschiedenen Zeiten im allgemeinen wohl Schwankungen aufweisen, welche jedoch nicht erheblich sind und sich — bei entsprechender Maßstabverschiebung — gut in die PUSCHINSCHESKE Kurve einpassen.

Nur beim goldreichsten Punkt unterschieden sich die zu verschiedenen Zeiten gemessenen Werte stärker in Übereinstimmung mit den Daten von PUSCHIN, nach welchen für reines Gold nach 22 Stunden ein um 260 Millivolt unedlerer Wert gefunden wurde

Tabelle III.

Spannungen mit binären Au-Sn-Legierungen.

Kette: | 1·0 mol. Kalomel | KCl ges. | 0·1 n. HCl + 0·1 mol. SnCl₂ | Au_xSn(1-x) bei 25°.

| Gew.-% Au | Atom-% Au | Vers.-Nr. | s _z nach Stunden | | | | | | |
|--------------|--------------|-----------|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 | 12 | 24 |
| 0·0 | 0·0 | 1 neu | -0·2716 | -0·2798 | -0·2803 | -0·2588 | -0·2659 | -0·2628 | -0·2572 |
| 17·0 | 11·0 | 2 F/Hg | -0·2570 | -0·2370 | -0·2615 | -0·2610 | -0·2740 | -0·2620 | -0·2590 |
| 17·5 | 11·4 | 3 neu | -0·2490 | -0·2671 | -0·2680 | -0·2680 | -0·2730 | -0·2680 | -0·2730 |
| 34·0 | 23·8 | 4 neu | -0·2245 | -0·2065 | -0·2350 | -0·2390 | -0·2250 | -0·2290 | -0·2310 |
| 40·0 | 28·7 | 5 D/Hg | -0·2245 | -0·2065 | -0·2350 | -0·2390 | -0·2250 | -0·2290 | -0·2310 |
| 52·4 | 39·9 | 6 C/Hg | -0·1875 | -0·1690 | -0·1570 | -0·1430 | -0·1190 | -0·1430 | -0·1460 |
| 59·4 | 46·8 | 7 neu | -0·0835 | -0·1130 | -0·1165 | -0·1370 | -0·1045 | -0·1260 | -0·1300 |
| 60·0 | 47·5 | 8 B/Hg | -0·1875 | -0·1675 | -0·1675 | -0·1570 | -0·1565 | -0·1535 | -0·1490 |
| 67·5 | 55·6 | 9 neu | +0·3423 | +0·3823 | +0·3823 | +0·4043 | +0·3943 | +0·4123 | +0·4143 |
| 80·9 | 71·9 | 10 neu | +0·3367 | +0·3267 | +0·3417 | +0·3667 | +0·3763 | +0·4043 | +0·3703 |
| 88·9 | 82·9 | 11 A/Hg | +0·2216 | +0·3817 | +0·3827 | +0·4017 | +0·5163 | +0·3992 | +0·2651 |
| 100·0 | 100·0 | 12 neu | +0·4322 | +0·4312 | +0·4485 | +0·4485 | — | +0·4420 | +0·4083 |

(gestrichelter Kurvenverlauf in Fig. 8) als nach 10 Minuten. Auch wir fanden für reines Gold nach 24 Stunden einen um 80 Millivolt unedleren Wert als bei der Messung sofort nach dem Eintauchen.

Die in Fig. 9 für Gewichtsprozent eingezeichnete ϵ_h , c -Kurve der Au-Sn-Legierungen, die gegen den Wert von $+0.40$ für reines Gold gezogen wurde, diente als drittes binäres Grenzsystem für die ternäre Potentialfläche des Systems Au—Sn—Hg.

Wenn man nun aus den ϵ_h , c -Kurven der drei binären Teilsysteme (in Fig. 9, für Au-Sn-Legierungen und in Fig. 4 der Arbeit von R. KREMANN und R. BAUM, für Au-Hg-Legierungen), sowie der Schnitte A/Hg , B/Hg , C/Hg , D/Hg , F/Hg (in der Fig. 3—7) bzw. der Schnitte $1/Sn$, $2/Sn$ (in Fig. 1 und 2) die Punkte gleichen Potentials in Abständen von 0.05 Volt aufsucht und diese im GIBBS'SCHEN Konzentrationsdreieck in Fig. 10 auf den dem korrespondierenden binären System entsprechenden Dreieckseiten Sn-Au, Au-Hg und Hg-Sn bzw. den Geraden A/Hg , B/Hg , C/Hg , D/Hg , F/Hg und $1/Sn$ und $2/Sn$, die der Vertikalprojektion der oben erwähnten sieben Schnitte entsprechen, aufträgt, so erhält man durch Verbindung der Werte gleichen Potentials die Isopotentiallinien, die Horizontalschnitten durch das Raummodell entsprechen und dasselbe bezüglich des Verlaufes der ternären Potentialfläche veranschaulichen.

Wir sehen aus dieser Fig. 10, daß im allgemeinen weder die geringe, der Verbindung Au-Sn₂ entsprechende noch die erheblich stärkere, der Verbindung Au-Sn entsprechende Potentialstufe sich ähnlich und bei der gleichen Konzentrationslage wie im binären System auch deutlich im ternären System kennzeichnet. Wäre dies der Fall, so müßten wir zwischen der Geraden C , D bzw. längs der Geraden B im ternären System einen Potentialfall sehen. Statt dessen reicht die von der Isopotentialkurve von -0.28 Volt eingegrenzte, nahezu das halbe Konzentrationsgebiet umfassende Zinnpotentialfläche über die begrenzende Gerade B/Hg und fällt ziemlich steil und stetig erst in der Nähe des binären Grenzsystems Au—Sn ab.

Nur im Gebiet der Hg-ärmsten Legierungen machen sich die Potentialstufen nahe wie im binären System auch im ternären System bemerkbar.

Die Tatsache, daß Gold-Zinn-Legierungen, die praktisch schon die Goldspannung zeigen, also solche des Gebietes Au/ B , bei Zusatz von Hg, also im Gebiet Au- B/Hg , mit steigendem Quecksilbergehalt in steigendem Maße unedlere Werte aufweisen,

die schließlich auch den des Zinnpotentials erreichen, deutet darauf hin, daß in der Quecksilberphase nicht die Verbindung Au-Sn als solche gelöst ist, sondern zum *Teil* dissoziiert vorliegt.

Hiebei ist der Zinngehalt im allgemeinen immer kleiner, als gesättigten binären Zinnamalgalmen entspricht, er wird nur erreicht in jenem Konzentrationsgebiet, in welchem die Isopotentiallinie für -0.28 Volt die Gerade B/Hg überschneidet. Da dieses Gebiet verhältnismäßig klein ist, kann die Dissoziation der Verbindung keine allzu weitgehende sein. Aus gleichen Gründen muß auch die Verbindung $Au Sn_2$ zum Teil dissoziiert sein.

Die sich aus dem in Fig. 10 projektiv dargestellten Raummodell ergebende Dissoziation der Verbindung $Au Sn_2$ und $Au Sn$ in Lösungen von Quecksilber findet ihre Analogie in der von G. TAMMANN und W. JANDER⁷ aus Potentialmessungen mit verdünnten Amalgamen abgeleitete Tatsache, daß die Dissoziation der Verbindungen von Au mit Cd und Pb, von Ag mit Zn und Cd sowie von Cu mit Zn und Cd praktisch vollkommen ist, wogegen die Verbindungen $AuZn$, Mg_2Sn , $CuSn_2$ und $CuBi_3$ nur sehr wenig dissoziiert sind, intermetallische Verbindungen also die allerverschiedensten Affinitätskonstanten aufweisen können.

⁷ G. TAMMANN und W. JANDER, Z. anorg. Chem. 124, 1922, S. 105.