

# Die Überführungszahl und Wertigkeit des Silbers im flüssigen Silberamalgam

Von

KARL SCHWARZ

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 21. 6. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Vor einiger Zeit<sup>1</sup> konnte gezeigt werden, daß sich die Verhältnisse bei der Elektrolyse flüssiger Legierungen mit hinreichender Genauigkeit unter folgenden Annahmen rechnerisch darstellen lassen: Als treibende Kraft ist die um den „Auftrieb“ verminderte elektrostatische Kraft  $e \cdot \mathcal{E}$  an den einzelnen Ionen angreifend zu nehmen. Von einer „Reibung“ der Elektronen ist abzusehen. Im stationären Zustand bewegen sich dann die Ionen unter dem Einfluß dieser Kraft mit einer Geschwindigkeit, die sich aus der Beweglichkeit, die wiederum aus der Diffusionskonstante zu ermitteln ist, berechnet. Qualitativ ergibt es sich, daß das Ion mit der größeren Ladungsdichte zur Kathode wandert. Für die quantitative Berechnung konnte folgende Formel abgeleitet werden:

$$n = \frac{96500}{300} \cdot \frac{N D_2 d_1 \varepsilon}{R T \cdot \kappa \cdot A_1} \left( Z_2 - Z_1 \frac{v_2}{v_1} \right) x_2$$

Hiebei bedeutet:

- $n$  die Überführungszahl (Anzahl der Grammatome, die von 96500 Coulomb transportiert werden),
- $N$  die Anzahl der Atome im Grammatom,
- $D_2$  die Diffusionskonstante des gelösten Metalls,
- $d_1$  die Dichte des lösenden Metalls,
- $\varepsilon$  die elektrische Elementarladung,
- $R$  die Gaskonstante,
- $T$  die absolute Temperatur,
- $A_1$  das Atomgewicht des lösenden Metalls,
- $Z_1$  die Anzahl der Ladungen (Wertigkeit) der Ionen des lösenden Metalls,
- $Z_2$  die Anzahl der Ladungen des gelösten Metalls,
- $v_1$  und  $v_2$  die Atomvolumina der beiden Metalle,
- $x_2$  den Molenbruch des gelösten Metalls,
- $\kappa$  die spezifische Leitfähigkeit der Legierung.

<sup>1</sup> Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 223; Z. Elektrochem. **39** (1933) 550

Für eine Reihe von Legierungen (Amalgame) konnte die Gültigkeit der Formel gezeigt werden. Dabei ist es natürlich notwendig, über die Wertigkeit der Ionen bestimmte Annahmen zu machen. Besser ist es dabei jedoch, umgekehrt vorzugehen, das heißt, zunächst die Überführungszahl für verschiedene Wertigkeiten zu berechnen und so jene zu finden, die die richtigen Überführungszahlen ergeben. Die so ermittelten Ladungszahlen sind durchwegs als von vornherein wahrscheinlich anzusehen; so zeigen sich die Alkalimetalle durchwegs als einwertig usw.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß das Gold<sup>2</sup> in seinem verdünnten Amalgam als zweiwertiges Ion vorhanden ist, schien es von Interesse, auch die diesem verwandten Elemente Silber und Kupfer zu untersuchen. In dieser Mitteilung sollen die am Silberamalgam gefundenen Ergebnisse mitgeteilt werden.

Bekannterweise nimmt die Löslichkeit der Metalle Gold, Silber und Kupfer in Quecksilber in der Richtung zum Kupfer sehr stark ab. Nun war, wie berichtet, schon beim Gold<sup>3</sup> wegen der kleinen Löslichkeit eine Ermittlung der Überführungszahlen durch Messung der Diffusionspotentiale nicht mehr möglich. Beim Silber und noch mehr beim Kupfer kommt daher nur die Methode der Elektrolyse und nachherigen Analyse in Betracht. Diese wurde daher auch angewandt.

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie mit dem Goldamalgam durchgeführt. Das sorgfältig gemischte Amalgam wurde in die Elektrolysiergefäße eingebracht und mit einer Stromstärke von zwei Ampere durch längere Zeit elektrolysiert. Die Stromstärke wurde nach Möglichkeit konstant gehalten, so daß der Fehler im Wert der durchgegangenen Elektrizitätsmenge 3% sicher nicht überschreitet. Die Gefäße befanden sich dabei in einem Thermostaten, dessen Temperatur 25° betrug. Da im Metallfaden die Temperatur durch die Stromwärme höher ist, beziehen sich die Messungen auf eine Temperatur von rund 26°.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Inhalt von Anoden- und Kathodenraum gewogen, das Quecksilber im lebhaften Luftstrom bei etwa 300° vertrieben und das zurückbleibende Silber nach kurzem Glühen gewogen.

#### Versuch I:

Stromstärke: 2 Ampere.

Dauer: 88 Tage, 17 Stunden.

Zahl der F: 158·8.

<sup>2</sup> Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 231; Z. Elektrochem. **39** (1933) 550.

<sup>3</sup> Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 227.

## Zu Versuch I:

Gewicht, Anode: 80·38 *g*, darin Silber 16·57 *mg*.

Gewicht, Kathode: 85·03 *g*, darin Silber 23·86 *mg*.

Molenbruch des Silbers (vor Elektr.): 0·000454.

$$n = 1·80 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{n}{x} = 4·0 \cdot 10^{-4}.$$

## Versuch II:

Stromstärke: 2 Ampere.

Dauer: 88 Tage, 17 Stunden.

Zahl der F: 158·8.

Gewicht, Anode: 59·20 *g*, darin Silber 12·21 *mg*.

Gewicht, Kathode: 60·03 *g*, darin Silber 17·90 *mg*.

Molenbruch des Silbers: 0·00047.

$$n = 1·60 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{n}{x} = 3·4 \cdot 10^{-4}.$$

## Versuch III:

Stromstärke: 2 Ampere.

Dauer: 25 Tage, 21 Stunden.

Zahl der F: 46·4.

Gewicht, Anode: 83·73 *g*, darin Silber 20·43 *mg*.

Gewicht, Kathode: 79·79 *g*, darin Silber 21·23 *mg*.

Molenbruch des Silbers: 0·000475.

$$n = 1·78 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{n}{x} = 3·75 \cdot 10^{-4}.$$

## Versuch IV:

Stromstärke: 2 Ampere.

Dauer: 26 Tage, 22 Stunden.

Zahl der F: 47·2.

Gewicht, Anode: 55·55 *g*, darin Silber 13·09 *mg*.

Gewicht, Kathode: 56·27 *g*, darin Silber 15·68 *mg*.

Molenbruch des Silbers: 0·00047.

$$n = 2·35 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{n}{x} = 4·9 \cdot 10^{-4}.$$

Die relativ große Streuung der Werte ist in erster Linie dadurch bedingt, daß die bewirkten Konzentrationsänderungen durchaus nicht mehr als differentiell zu betrachten sind; eine Konzentrationsänderung bedeutet aber eine Änderung der Überföhrungszahl, und es ist die Konzentration in der Kapillare des Versuchsgefäßes, auf die es doch ankommt, nicht mehr genau definiert. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der schon recht langen Versuchszeit, in der eine Rückdiffusion sich nicht mehr ganz vermeiden läßt. Einen gewissen Fehler bringen bei den untersuchten kleinen Konzentrationen auch die Analysenfehler in das Ergebnis hinein.

Das Silber wandert also zur Kathode. Als Mittelwert für  $\frac{n}{x}$  ergibt sich  $4 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ . Zur Bestimmung des Atomvolumens des Silbers wurde eine genaue Dichtemessung eines 0.025 % igen Amalgams durchgeföhrt. Diese ergab 1.000040, bezogen auf  $d_{\text{Hg}} = 1$ . Daraus errechnet sich ein Atomvolumen von  $v_{\text{Ag}} = 6.69 \text{ cm}^3$ .

Für die Diffusionskonstante des Silbers findet sich in der Literatur keine Angabe. Es ist jedoch möglich, unter Annahme einer bestimmten Wertigkeit aus der gemessenen Überföhrungszahl die Diffusionskonstante zu errechnen. Föhrt man dies für verschiedene Wertigkeiten durch, so kann man die errechneten Diffusionskonstanten mit den bekannten anderer Elemente vergleichen und so eine mehr oder weniger wahrscheinliche Auswahl treffen. Man findet so für

$$\begin{array}{ll} z_{\text{Ag}} = 1 & D_{\text{Ag}} = 2.87 \cdot 10^{-5} \\ z_{\text{Ag}} = 2 & D_{\text{Ag}} = 1.01 \cdot 10^{-5} \\ z_{\text{Ag}} = 3 & D_{\text{Ag}} = 0.62 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Zum Vergleich seien hier einige Diffusionskonstanten anderer Elemente in Hg angegeben:

Gold . . . . .	$0.73 \cdot 10^{-5}$	Blei . . . . .	$2.08 \cdot 10^{-5}$
Kadmium . . . . .	$2.0 \cdot 10^{-5}$	Thallium ..	$1.18 \cdot 10^{-5}$

Von vornherein würde man für das Silber einen dem des Goldes ähnlichen, entsprechend dem etwas kleineren Atomvolumen vielleicht etwas größeren Wert erwarten. Dementsprechend scheint der der Einwertigkeit entsprechende reichlich zu hoch. Die Einwertigkeit scheidet also als sehr unwahrscheinlich aus. Der der Zweiwertigkeit entsprechende Wert der Diffusionskonstante von  $1.01 \cdot 10^{-5}$  liegt ungefähr in der erwarteten Größe, so daß die Zweiwertigkeit, die auch nach der Stellung im periodischen System, entsprechend der Ähnlichkeit mit dem Golde, zu erwarten ist, also recht wahrscheinlich erscheint. Die Dreiwertigkeit ist wohl nicht ganz auszuschließen, erscheint aber recht unwahrscheinlich.

### Zusammenfassung.

Im Silberamalgaln wandert das Silber zur Kathode. Der durch die Konzentration dividierte Wert der Überföhrungszahl beträgt  $4 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ . Das Silber ist mit größter Wahrscheinlichkeit als zweiwertiges Ion in Lösung entsprechend einer Diffusionskonstante von  $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm/Sek}$ . Eine Bestätigung durch Bestimmung der Diffusionskonstante steht noch aus.