

Die Diffusionskonstante und Wertigkeit des Silbers in flüssigem Silberamalgam

Von

KARL SCHWARZ und RÜDIGER STOCKERT

Mit einer Figur im Text

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 8. 7. 1936; vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936.)

Vor einiger Zeit¹ hat der eine von uns die Überföhrungszahl des Silbers in dessen flüssigem Amalgam bestimmt und daraus den Schluß gezogen, daß das Silber im Amalgam mit größter Wahrscheinlichkeit als 2-wertiges Ion anzunehmen sei. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung damit, daß das Gold in verdünnter Lösung in Quecksilber ebenfalls als 2-wertiges Ion vorliegt², wobei wir auf die bekannte Tatsache hinweisen, daß die Elemente Kupfer, Silber, Gold in derselben Spalte des periodischen Systems stehen. Im Falle des Silbers konnten damals die Schlüsse nur in Analogie zum Gold durchgeführt werden, da keine Werte für die Diffusionskonstante vorlagen.

Auf Grund der Überföhrungsmessungen konnten unter Annahme einer bestimmten Wertigkeit Diffusionskonstanten errechnet werden, und zwar:

Diffusionskonstante bei 25°

Einwertigkeit $2'87 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec ,

Zweiwertigkeit $1'01 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec ,

Dreiwertigkeit $0'67 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec .

In Analogie zu anderen bekannten Diffusionskonstanten schien der der Zweiwertigkeit entsprechende Wert der wahrscheinlichste zu sein. Jetzt hatten wir uns zur Aufgabe gestellt, die Diffusionskonstante des Silbers zu messen.

Versuchsordnung.

Die Dichte des flüssigen Silberamalgams ist größer als die des Quecksilbers¹; die Diffusion mußte daher zur Verhinderung

¹ K. SCHWARZ: Die Überföhrungszahl und Wertigkeit des Silbers in flüssigem Silberamalgam. Mh. Chem. 66 (1935) 218—221.

² K. SCHWARZ: Materietransport und Stromdurchgang in flüssigen Legierungen. Z. Elektrochem. 39, 7b (1933) 550—554.

der Konvektion von unten nach oben erfolgen. Wir wählten eine Versuchsanordnung mit praktisch konstantem Konzentrationsgefälle. In einem solchen Falle gilt die Beziehung

$$dx = D \cdot q \cdot dt \cdot \Delta c / L,$$

wobei dx die diffundierte Menge des gelösten Stoffes (Silber), D die Diffusionskonstante, q den Querschnitt und L die Länge der Diffusionskapillare, Δc den Konzentrationsunterschied zu deren beiden Seiten und dt die Zeit bedeutet.

Aus dem Gefäße I (Abb. 1), in dem sich Amalgam bestimmter Konzentration (0,025 % Silber) befindet, kann das Silber durch das genau zylindrische Zwischenstück in das Gefäß II, in dem sich reines Quecksilber befindet, diffundieren. Bei Beginn des Versuches wurde Gefäß I und Zwischenstück mit dem Amalgam gefüllt und in Gefäß II etwa 10 cm^3 Quecksilber eingebracht. Wichtig ist dabei natürlich vor allem, daß in der Kapillare keine Luftblase zurückbleibt. Zur Einhaltung einer möglichst gleichmäßigen Temperatur, um das Auf- und Abpumpen des Quecksilbers in der Kapillare zu vermeiden, wurden die Diffusionsgefäße in eine Blechkiste gehängt und diese in einem ungeheizten Thermostaten im Keller des Institutes untergebracht. Die Temperatur stieg wohl im Laufe der Versuche allmählich stetig an, doch ist der durch Herausdrücken von Amalgam aus der Kapillare in das Gefäß II bedingte Fehler zu vernachlässigen, wie die Rechnung zeigt.

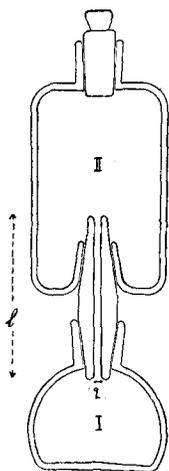


Abb. 1.

Nach zwei Tagen, nach welcher Zeit sich im Zwischenstück nach einer Überschlagsrechnung schon das stationäre Konzentrationsgefälle ausgebildet haben mußte, wurde Gefäß II entleert und frisches Quecksilber eingefüllt. Nach zwei bis drei Wochen wurde dieses wieder abgehebert, in kleinen Portionen in ein Porzellanschiffchen gebracht und dieses zum Vertreiben des Quecksilbers in einem Verbrennungsrohr, durch welches ein lebhafter Luftstrom geleitet wurde, auf etwa 300° erhitzt, wodurch Verluste durch ein etwaiges Verspritzen von Amalgam ausgeschaltet wurden. Nach dem Abdunsten des Quecksilbers wurde das im Schiffchen zurückgebliebene Silber kurz ge-
glüht und dann auf einer Mikrowaage gewogen. Der gesamte Wägefehler dürfte etwa $0,01 \text{ mg}$ betragen.

Zur Berechnung: Infolge der relativ kurzen Dauer der Diffusion ist die prozentuelle Konzentrationsänderung im Gefäß I nur gering; man kann daher auf eine Integration der Differentialgleichung verzichten und darf mit dem Differenzenquotienten rechnen. Als Konzentrationsgefälle setzt man das nach der halben Versuchsdauer vorhandene ein. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$D = \frac{\Delta x \cdot L}{\Delta c \cdot q \cdot \Delta t}$$

Versuch I.

Dauer: 18⁹ Tage.
 Mittlere Temperatur: 15⁰.
 Diffundierte Menge: 0⁷³ mg.
 Länge der Kapillare: 4¹⁰ cm.
 Querschnitt der Kapillare: 4⁵ mm².
 Konzentrationsunterschied im Mittel: 3²⁸ · 10⁻³ g/cm³.
 $D = 1⁰⁷ \text{ cm}^2/\text{Tag} = 1²⁴ \cdot 10⁻⁵ \text{ cm}^2/\text{sec}.$

Versuch II.

Dauer: 23⁹ Tage.
 Mittlere Temperatur: 15^{1/2}⁰.
 Diffundierte Menge: 0⁸⁵⁵ mg.
 Länge der Kapillare: 4⁰² cm.
 Querschnitt der Kapillare: 4⁵ mm².
 Mittlerer Konzentrationsunterschied: 3³¹ · 10⁻³ g/cm³.
 $D = 0⁹⁷ \text{ cm}^2/\text{Tag} = 1¹² \text{ cm}^2/\text{sec}.$

Versuch III.

Dauer: 15¹ Tage.
 Mittlere Temperatur: 16^{1/2}⁰.
 Diffundierte Menge: 0⁵³¹ mg.
 Länge der Kapillare: 4¹⁰ cm.
 Querschnitt der Kapillare: 4⁵ mm².
 Mittlerer Konzentrationsunterschied: 3²⁶ · 10⁻³ g/cm³.
 $D = 0⁹⁹ \text{ cm}^2/\text{Tag} = 1¹⁴ \cdot 10⁻⁵ \text{ cm}^2/\text{sec}.$

Versuch IV.

Dauer: 17¹ Tage.
 Mittlere Temperatur: 17^{1/2}⁰.
 Diffundierte Menge: 0⁵⁸⁵ mg.
 Länge der Kapillare: 4⁰⁴ cm.
 Querschnitt der Kapillare: 4⁵ mm².
 Mittlerer Konzentrationsunterschied: 3²⁵ · 10⁻³ g/cm³.
 $D = 0⁹⁴ \text{ cm}^2/\text{Tag} = 1¹⁰ \text{ cm}^2/\text{sec}.$

Versuch V.

Dauer: 190 Tage.

Mittlere Temperatur: 18°.

Diffundierte Menge: 0'644 mg.

Länge der Kapillare: 4'02 cm.

Querschnitt der Kapillare: 4'5 mm².

Mittlerer Konzentrationsunterschied: 3'24 · 10⁻³ g/cm³.

$D = 0'94 \text{ cm}^2/\text{Tag} = 1'08 \text{ cm}^2/\text{sec.}$

Daß der Wert aus Versuch I aus der Reihe der übrigen etwas herausfällt, ist damit zu erklären, daß das Schiffchen vor der Wägung nur wenig erhitzt wurde und dadurch etwas Quecksilber mitgewogen wurde. Man darf diesem Wert daher geringeres Gewicht beilegen. Aus den Versuchen II—V erhält man als Mittelwert der Diffusionskonstante

$$D = 1'1_1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Vergleicht man diesen mit den aus den Überführungsmessungen unter Annahme verschiedener Wertigkeiten des Silbers errechneten (S. 383), so erkennt man, daß er nur mit dem für zweiwertiges Silber erhaltenen, mit diesem aber sehr gut, in Einklang zu bringen ist. Silber liegt somit im Silberamalgam als *zweiwertiges* Ion vor.

Zusammenfassung.

1. Die Diffusionskonstante des Silbers in Silberamalgam wurde bei einer mittleren Temperatur von 16° zu

$$1'1_1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

gemessen.

2. Die vermutete Zweiwertigkeit des Silbers in Silberamalgam erscheint durch diese Versuche bestätigt.