Über die Darstellung eines Silberamalgams von der Zusammensetzung Hg_3Ag_2 , durch Fällung aus Lösungen von Silbernitrat in Pyridin.

Von ROBERT MÜLLER und REINHOLD HÖNIG.

Gelegentlich unserer Arbeiten in wasserfreiem Pyridin¹⁾ bemerkten wir, daß aus Quecksilbertropfen, die in Lösungsrückstände hineingeraten waren, schöne, mehr als 1 cm lange metallische Kristallnadeln herauswuchsen. Das Pyridin enthielt neben Zinkbromid Ammoniumnitrat und Manganchlorür, sowie Silbernitrat und Kupferjodür. Einige Versuche zeigten bald, daß die beiden letzteren Salze die Ursache für die Bildung der Kristalle waren. Es war naheliegend, die Fällung mit reiner Silbernitratlösung zu versuchen. Ein Quecksilbertropfen, in 0,1 n. Silbernitratlösung gebracht, zeigte zunächst gar keine Veränderung, erst nach Tagen bemerkte man am Boden einige Kristalle von Quecksilbernitrat. Der Hg-Tropfen enthält selbst nach einmonatigem Stehen nur wenig Silber, so daß das Amalgam flüssig bleibt. Wir bestimmten die Potentialdifferenz der Kette:

Ag/AgNO_3 0,1 n. in Pyr./Hg und fanden den geringen Unterschied von 0,038 Volt, wobei sich das Silber negativ, das Quecksilber positiv erwies. Es wird also ein Fällungsgleichgewicht eintreten. Kristallnadeln bilden sich aber in diesem Falle nicht.

Erst beim Zusatz einer Lösung von Cu_2J_2 , und zwar in größerer Menge (1:1), findet die Bildung der Kristallnadeln statt. Wir suchten durch eine größere Anzahl von Fällungsversuchen die besten Bedingungen für die Kristallabscheidung ausfindig zu machen. Setzt man Cu_2J_2 in geringen Mengen zu (1:10), so fällt fein verteiltes schwarzes Silber aus, welches sich mit dem Hg-Tropfen nicht vereinigt. Bei größeren Mengen (5:1) bildet sich aus dem Hg-Tropfen ein körniges Pulver.

¹⁾ Erscheinen demnächst in den Sitzungsberichten der Akad. d. Wissenschaften, Wien.

Erst bei dem Mischungsverhältnis (1 : 1) ergibt sich die schöne Kristallisation. Wir waren zunächst geneigt anzunehmen, daß bei Zusatz von Cu_2J_2 zu der Silbernitratlösung die bestimmt vorhandenen komplexen Silberpyridinien durch Bildung von Kupferpyridinien zurückgedrängt, die Konzentration der einfachen Silberionen so erhöht würde, wodurch das Potential des Silbers sich nach der edlen Seite verschieben würde, was eine bessere Ausfällung des Silbers durch das jetzt unedlere Quecksilber ermöglicht hätte.

Um diese Ansicht zu prüfen wurde die Kette:

gemessen und gefunden, daß das Silber in der Mischung um 0,37 Volt unedler war als das Silber in Silbernitrat.

Es zeigt sich also das gerade Gegenteil, als aus vorgegebener Annahme zu erwarten wäre. Da das Silber im Gemisch der Lösungen unedler wird, muß man annehmen, daß die Komplexität des Silberions erhöht, die freien Silberionen also noch mehr zurückgedrängt werden. Eine andere Erklärung ist die, daß das Cuprosalz sich zu Cuprisalz oxydiert und dabei die äquivalente Menge Ag-Ionen entladet. Dem Cuprosalz kann man ja ein bestimmtes Potential zuschreiben, das in wäßriger Lösung + 0,18 Volt beträgt. Dieses Potential ist jedenfalls unedler als das Quecksilberpotential und bewirkt daher eine Ausfällung des Silbers. Zugleich ist auch die Bildung eines blauen Niederschlages (CuJ_2) zu bemerken. Warum die Ausfällung des Silbers gerade in diesem Falle so schön erfolgt, ist vorläufig nicht erklärlich.

Auch bei der Verwendung von Cerochlorid als fällendes Salz erhielten wir dieselben Kristalle, nur mit dem Unterschied, daß die Abscheidung bedeutend langsamer vor sich ging. Derselbe Versuch mit Ferrobromid gelang nicht, das Ferro-Ferripotential, das in wäßriger Lösung + 0,75 Volt beträgt, ist offenbar in Pyridin edler als das Quecksilberpotential.

Analyse des kristallisierten Amalgams.

Das Silber wurde als Chlorid bestimmt, das Quecksilber elektroanalytisch aus der sauren Mercurinitratlösung niedergeschlagen und gewogen. Bei den ersten Analysen konnte kein konstantes Verhältnis von Silber und Quecksilber gefunden werden. Erst als wir sorgfältig die langen Kristallnadeln von dem Kristallaggregat trennten,

zu dem sich der Quecksilbertropfen verwandelt hatte und das offenbar quecksilberreicher war, erhielten wir bei den Analysen übereinstimmend die Zusammensetzung Hg_3Ag_2 .

Analysentabelle.

1. (nicht ganz sorgfältig ausgesuchte Kristalle)		
Eingewogene Menge . . .	0,4074 g	
Gefundenes Silber	0,1023 g	Verhältnis Hg:Ag
Berechnetes Quecksilber .	0,3046 g	6,44 : 4
Gefundenes Quecksilber .	0,3049 g	
2.		
Eingewogen	0,1156 g	
Gefundenes Silber	0,0322 g	5,56 : 4
Berechnet. Hg	0,0834 g	rund 6 : 4
3. (sorgfältig ausgesuchte Kristalle)		
Eingewogen	0,0996 g	
Gefunden Ag	0,0245 g	6 : 4
Berechnet Hg	0,0681 g	
4.		
Eingewogen	0,2068 g	
Gefunden Ag	0,0561 g	6 : 4
Berechnet Hg	0,1507 g	

Dieses Silberamalgam kristallisiert in nadelförmig auseinandergezogenen Rhombendodekaedern (dreizählige Symmetrieachse), der Außenwinkel wurde gemessen und zwar zu 60° im Mittel. Die Messung war nicht sehr genau, da die Kristallflächen korrodiert waren.

Über ein Amalgam dieser Zusammensetzung konnte in der Literatur nur eine Angabe von DUMAS¹⁾ gefunden werden, welcher ein silberhaltiges Quecksilber nach 37jährigem Stehen filtrierte und dabei ein schön kristallisiertes Amalgam von der Zusammensetzung Hg_3Ag_2 erhielt. Leider ist keine Angabe über die Kristallgestalt gemacht, welche die Identität mit dem von uns erhaltenen Kristallen festzustellen erlauben würden.

Die Existenz dieser Verbindung wurde von Ogg²⁾ bestritten.

Das Amalgam Hg_3Ag_2 scheint sehr edel zu sein. Die Messung der Kette:

ergab einen Potentialunterschied von 0,37—0,38 Volt und zwar ist das reine Silber negativ gegen das Amalgam.

¹⁾ C. r. 69, 759.

²⁾ Z. phys. Chem. 27 (1898), 301.

Graz, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1922.