

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

I. Mitteilung

Die Methode der Stromdichte-Spannungsmessung bei der Elektrolyse von Metallsalzen in Pyridin

Von

Robert Müller

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

1. Einleitung.

So eingehend auch das Verhalten der nichtwässrigen Lösungen von Elektrolyten in bezug auf Leitfähigkeit, Molekulargewicht, Dissoziation sowie der Zusammenhänge dieser Größen mit der Dielektrizitätskonstante, besonders von P. Walden untersucht wurde, so spärlich sind die Arbeiten, welche sich mit der Elektrolyse der nichtwässrigen Lösungen beschäftigen. Es liegen wohl eine Anzahl von Untersuchungen qualitativer Natur vor, so berichtet Laszynski¹ und Gorski² über die Elektrolyse von Alkalisalzen gelöst in Aceton und Pyridin, Kahlenberg³ elektrolysierte die Salze des Li, Pb, Sb, Ag in Pyridin, Anilin, Benzonitril, Chinolin und Aceton und findet das Faraday'sche Gesetz bestätigt. Moissan⁴ versuchte die Abscheidung des Ammoniums aus Ammoniumsalzen gelöst in flüssigem Ammoniak, ohne Erfolg, Steele⁵ berichtet über die Elektrolyse von KJ in flüssigem SO₂, Levi und Voghera⁶ untersuchten Salze der Alkalimetalle in Aceton und Pyridin, Speransky und Goldberg⁷

¹ Zeitschr. für Elektrochem., 2, 1895, 55.

² Zeitschr. für Elektrochem., 4, 1897, 292.

³ Journ. Phys. Chem., 4, 394, 1900.

⁴ Compt. rend., 133, 713, 1901.

⁵ Chem. News., 96, 224, 1907.

⁶ Gazz. Chim. Ital., 35, 277, 1905.

⁷ Journ. d. russ. phys. chem. Ges., 32, 797.

finden für Silbersalze in Pyridin ebenfalls das Faraday'sche Gesetz bestätigt. Röhler¹ hat Cu, Zn, Sn aus Lösungen in Formamid abgeschieden, A. Siemens² hat eine ganze Reihe von Salzen wasserzersetzer Metalle in Aceton der Elektrolyse unterworfen und bei höheren Badspannungen metallische Abscheidungen von Li, Na, K und Ca erhalten. Erdalkalisalze wurden von Hevesy³, Aluminiumbromid in Äthylbromid gelöst von Plotnikov⁴ untersucht. Sogar die Abscheidung von Uran⁵ und Radium⁶ wurde, allerdings ohne Erfolg, aus Lösungen in Pyridin versucht.

Quantitativ Versuche über Zersetzungsspannung und Elektrodenpotential während der Elektrolyse wurden nur von Carrara⁷, der die Zersetzungsspannung von Natriumalkoholat in Äthylalkohol ermittelt hat und hauptsächlich von E. H. Patten und R. Mott⁸ angestellt, letztere haben die Elektrolyse von Lithiumsalzen in verschiedenen Alkoholen⁹, Aceton und Pyridin¹⁰, von Zinkchlorid in Aceton und Aluminiumbromid in Äthylbromid¹¹ durch Messung der Zersetzungsspannung, Stromdichte und Elektrodenpotentiale quantitativ verfolgt.

Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, in einer Reihe von Untersuchungen die Abscheidungsverhältnisse von Metallen, insbesondere wasserzersetzer Metalle in nichtwässrigen Lösungen, und zwar zunächst in Pyridin bezüglich Stromdichte und Elektrodenpotentialen quantitativ zu verfolgen.

2. Die Elektrolysezelle.

Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich festgestellt, daß die für wässrige Lösungen übliche Apparatur für nichtwässrige Lösungen meist nicht brauchbar ist. Dies liegt vor allem an dem großen Widerstand dieser Lösungen, welcher die Verwendung langer Heberrohre, wie sie als Verbindung zur Bezugselektrode verwendet wurden, verbietet. Auch ist es in den meisten Fällen schwierig, ein gut an die Elektrode anliegendes Heberrohr herzustellen. Nichtanliegen dieses Hebers stört zwar bei wässrigen Lösungen kaum, da bei deren guter Leitfähigkeit nur ein geringfügiger Spannungsabfall in die Bezugselektrode hineinverlegt wird,

¹ Zeitschr. für Elektrochem., 16, 419, 1910.

² Zeitschr. für anorg. Chem., 41, 249, 1904.

³ Zeitschr. für Elektrochem., 672, 1910.

⁴ Journ. russ. phys. chem. soc., 1902, 466. (Siehe auch Jahrb. für Elektrochem. II.)

⁵ Pierle, Journ. Phys. Chem., 23, 517, 19.

⁶ Coehn, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 37, 811.

⁷ Gazz. chim. ital., 38, I, 698, 1908.

⁸ Journ. Phys. Chem., 8, 153, 1904.

⁹ Journ. Phys. Chem., 8, 483, 1904.

¹⁰ Journ. Phys. Chem., 12, 49, 1908.

¹¹ Journ. Phys. Chem., 12, 548, 1908.

bei den schlechtleitenden nichtwässrigen Lösungen kann der Fehler aber ganz bedeutend werden. Dieser Fehler war z. B. in den Arbeiten von Patten und Mott (l. c.) nicht vermieden, da im genannten Falle das Heberrohr der Normalelektrode nicht an die Elektrode angedrückt war, sondern frei in die Lösung zwischen Anode und Kathode eintauchte.

Es war notwendig, eine neue Form für das Elektrolyisiergefäß zu finden, welches die vorerwähnten Mängel nicht besaß. Nach einer Reihe von Versuchen gelang dies auch. Es soll in dieser

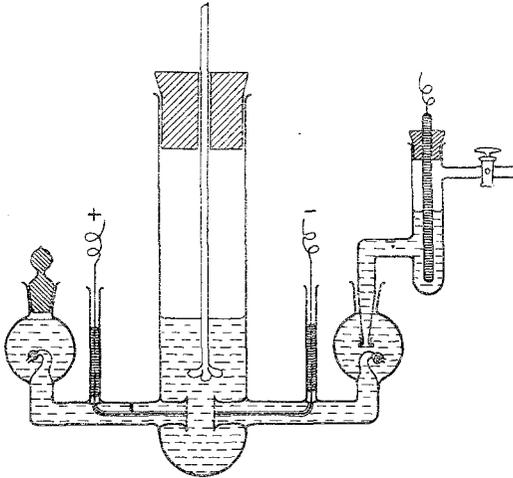


Fig. 1.

Mitteilung über die Zersetzungszelle, welche sich am brauchbarsten erwiesen hat, sowie über die Arbeitsweise berichtet werden.

Bei Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial erwies sich die in Fig. 1 wiedergegebene Form als die Zweckmäßigste.

In eine starkwandige Proberöhre werden nahe dem unteren Ende zwei Glasröhrchen eingeschmolzen, auf welchen runde Platinbleche von bekannter Oberflächengröße angeschmolzen sind. Die Zuleitungen erfolgen durch verglaste Platindrähte. Die Elektrodenbleche sind mit einigen feinen Nadelstichen versehen, welche die Verbindung mit der Normalelektrode vermitteln. Die eingeschmolzenen Röhrchen, welche die Verbindungsheber zur Normalelektrode darstellen, tragen Kugeln, in welche das Heberende, durch Glaswolle verstopft, hineinragt.

Der Heber der Bezugselektrode wird einfach in die mit Elektrolyt gefüllte Kugel eingetaucht.

Für die Untersuchung der Abscheidung der Metalle auf Quecksilber wurde ein Gefäß gebaut, welches in Fig. 2 dargestellt

ist. Als Anode diente wieder ein Platinblech wie bei dem vorbeschriebenen Elektrolysiergefäß. Die Kathode bildete eine Quecksilberoberfläche, die ein Heberrohr, welches zur Normalelektrode führte, gerade berührte. Die Zuleitung erfolgte durch einen eingeschmolzenen Platindraht.

Das Rühren des Elektrolyten besorgte ein kleiner Elektromotor, der einen schiffsschraubenartig gestalteten Rührer aus Glas in Umdrehung versetzte. Der Rührer wurde einfach durch die

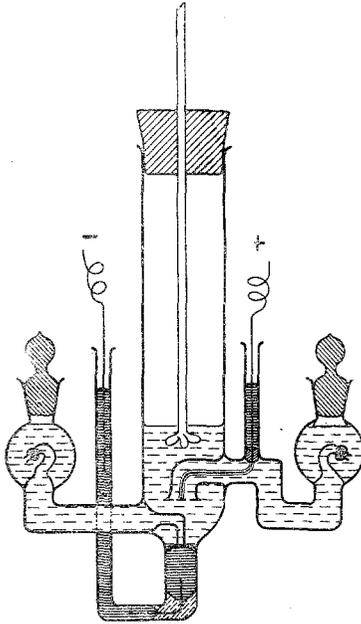


Fig. 2.

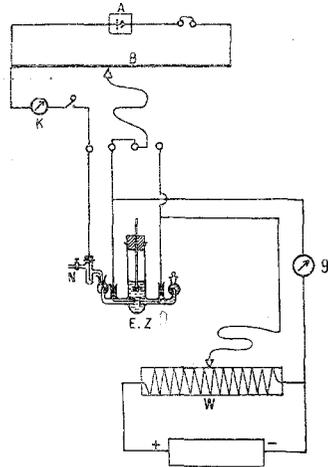


Fig. 3.

Bohrung des Korkes in die Elektrolysierzelle geführt. Zur Fernhaltung von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde trockener Wasserstoff eingeleitet, der durch die Bohrung des Korkes entweichen konnte.

Dieses Gefäß wurde durch Messungen an wässrigen Lösungen erprobt und die Ergebnisse in scharfer Übereinstimmung mit den bekannten Werten dieser Lösungen gefunden, so daß dieses Elektrolysiergefäß wegen seiner handlichen Form vielleicht auch für Arbeiten mit wässrigen Lösungen empfohlen werden darf.

Die Normalelektroden waren von der üblichen Form, nur etwas verkleinert.

3. Versuchsanordnung.

Als Stromquelle für den Elektrolysestrom dienten 14 Akkumulatoren, welche durch einen Widerstand W (Fig. 3) kurz geschlossen

waren, von welchem die jeweils benötigten Spannungen mittels Gleitkontakt abgezweigt wurden. Die Messung der Stromstärke erfolgte mit einem Deprez—d'Arsonval'schen Drehspulengalvanometer mit Spiegelablesung (G). Die an die Zelle angelegte Spannung sowie die Potentialdifferenz der Kette: Bezugs elektrode (N)/Anode, beziehungsweise Kathode, wurde mittels der Poggendorff'schen Kompensationsmethode, ein Kapillarelektrometer als Nullinstrument, gemessen. Später wurde als Spannungsmesser ein Binanten-elektrometer nach Dolezalek mit Spiegelablesung verwendet, welches wegen der verschwindenden Stromentnahme viel verlässlichere Werte zu messen gestattet, da eine Polarisierung der Elektroden vermieden wird. In Fig. 3 ist die Gesamtschaltung ersichtlich.

4. Reinigung des Pyridins, Entwässern der Salze und Herstellung der Lösungen.

In Pyridin »Kahlbaum« wurde geschmolzenes Ätzkali eingetragen und 12 Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit teilt sich in zwei Schichten, von denen die untere (konzentrierte KOH-Lösung in Wasser) mittels eines Scheidetrichters entfernt wurde. Die nach der Behandlung mit KOH erhaltene Flüssigkeit wurde fraktioniert und der oberhalb 114° übergehende Anteil zur Kontrolle ob vollständig entwässert, mit der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium unter Erwärmen behandelt. Sichtbare Wasserstoffentwicklung zeigt unvollständige Entwässerung an. Dann wurde das Pyridin zwischen Platinelektroden mit einer Spannung von 150 Volt durch 24 Stunden der Elektrolyse unterworfen¹, um Spuren von Wasser und anderen leitenden Verbindungen zu entfernen. Hierbei scheint sich spurenweise Piperidin zu bilden. Der Stromdurchgang ist sehr gering und betrug etwa 3×10^{-4} Amp./cm². Eine nochmalige Fraktion lieferte ein nahezu konstant siedendes Produkt mit einem Siedepunkt von 116 bis 117° , welches, im Dunkeln aufbewahrt, wasserhell blieb und so Anwendung fand. Es zeigte eine spezifische Leitfähigkeit von 29×10^{-7} rezipr. Ohm.

Die Salze wurden zur vollständigen Entwässerung in einer Hartglasröhre unter vermindertem Druck vorsichtig erhitzt und der entweichende Wasserdampf fortwährend durch trockene Luft verdrängt und abgesaugt. Das entwässerte Salz kam rasch in einen gut verschlossenen Kolben und nach der Wägung wurde die entsprechende Menge reines Pyridin zugefügt.

5. Versuche zur Herstellung von Bezugs elektroden mit Pyridin als Lösungsmittel.

Zur Messung der Einzelpotentiale sind naturgemäß konstante Bezugs elektroden unerlässlich. Die Verwendung der wässrigen

¹ Hevesy, Zeitschr. für Elektrochem.

Ostwald'schen Kalomelelektrode ist wegen dem fortwährenden Hineindiffundieren von Wasser in das Pyridin nicht am Platze. Es mußten deshalb Vergleichselektroden Verwendung finden, welche wasserfreies Pyridin als Lösungsmittel enthielten. Die Messung absoluter Potentiale, beziehungsweise die Messung gegen wässrige Bezugsselektroden, bietet bekanntlich große, vorläufig überhaupt nicht zu überwindende Schwierigkeiten. Abegg und Neustedt¹ verwendeten als konstante Bezugsselektrode das Halbelement: Ag/AgNO_3 0·1-norm. in Pyridin und beziehen alle ihre Messungen auf diese Elektrode. Gelegentlich wurde diese Silberelektrode gegen die wässrige Kalomelnormalelektrode gemessen. Den sich ergebenden Werten kann aber wegen der gänzlich unbekanntem Potentialdifferenz an der Grenzfläche Pyridin/Wasser, kein absoluter Wert beigelegt werden.

Ich habe versucht, nach Art der wässrigen Normalelektroden, solche umkehrbare Elektroden auch für Nichtwässrige nach dem Schema:

Metall/schwer lösliches Metallsalz
leichtlösliches Leitsalz bestimmter Konzentration

herzustellen.

Es wurden folgende Zusammenstellungen geprüft:

Ag/AgCl 1-norm. LiCl ,
 Pb/PbCl_2 1-norm. LiCl ,
 Hg/HgJ_2 0·1-norm. NaJ ,
 Hg/HgJ_2 0·1-norm. NH_4J ,
 $\text{Cd-amalg.}/\text{CdJ}_2$ 0·1-norm. NH_4J .

Alle diese Halbelemente erwiesen sich wegen mangelnder Leitfähigkeit als unbrauchbar. Besser waren die folgenden Elektroden, welche gegen die Kalomelnormalelektrode gemessen und auf Wasserstoff = 0 bezogen, beistehende Werte zeigten:

Zn/ZnCl_2 , gesättigt 1-norm. LiCl }	—0·88 bis —0·737 Volt
Zn/ZnBr_2 , gesättigt gesättigt mit NaBr }	—0·98 > —0·94 >
$\text{Cd-amalg.}/\text{LiCl}$ 1-norm. mit CdCl_2 ·3 Pyr., gesättigt + gleiches Vol. LiCl 1-norm. }	—0·70 > —0·77 > —0·61 > —0·53 >
$\text{Cd-amalg.}/\text{CdJ}_2$ ·2 Pyr. (fest) NaJ 0·1-norm. }	—0·65 > —0·73 >

Diese angeführten Halbelemente eigneten sich teilweise ganz gut als Bezugsselektroden, allerdings änderte sich ihr Potential in längeren Zeiträumen in der angedeuteten Weise und mußten daher

¹ Zeitschr. für phys. Chem., 69, 486; Zeitschr. für Elektrochem., 15, 264.

öfter frisch gefüllt werden. Von diesen Elektroden wurde für die folgenden Messungen ausschließlich die letztgenannte Cd-Elektrode verwendet. Bei den Messungen mit dieser Elektrode ergab sich, besonders bei Messung höherer Spannungen, daß dieselbe wohl als Lösungs-, nicht aber als Abscheidungselektrode verwendbar, also nicht vollständig umkehrbar ist. Die Ursache dürfte die geringe Geschwindigkeit der Nachlieferung der Cd-Ionen in dieser Lösung sein. Es wurde daher auf die von Abegg (l. c.) angegebene Elektrode: Ag/AgNO₃ 0·1-norm. in Pyridin zurückgegriffen. Diese erwies sich bei zahlreichen Messungen gegen die Kalomelnormalelektrode, welche mit einem Dolezalek'schen Binantenelektrometer mit großer Schärfe durchgeführt werden konnten, als sehr konstant und gut reproduzierbar. Im folgenden ist eine der Meßreihen, welche sich über mehrere Tage erstreckt, wiedergegeben. Unsichere Dezimalstellen sind durch kleingedruckte Zahlen angedeutet.

Ag/AgNO ₃ 0·1-norm. in Pyr./Kalomelnorm.-El.	0·000 ₀	Volt
frisch hergestellt	0·008	»
» »	0·005 ₆	»
nach einem Tag	0·000 ₀	»
nach einem weiteren Tag	0·003	»
» » » »	0·02	»
» » » »	0·017	»
im Mittel	0·007	Volt

Hierbei ist die Silberelektrode immer negativ gegen die Kalomelnormalelektrode.

Die Kalomelnormalelektrode auf Wasserstoff-0 bezogen, ist + 286 Volt, somit hat die Silberelektrode, ebenfalls auf Wasserstoff bezogen, unter Vernachlässigung der Flüssigkeitspotentiale, den Wert +0·278 oder rund 0·28₀ Volt.

Verwendet man als Zwischenflüssigkeit eine konzentrierte Lösung von Ammoniumnitrat in Pyridin, so ergeben sich folgende Werte:

Ag/AgNO ₃ 0·1-norm. in Pyr./NH ₄ NO ₃ gesättigt in Pyr./Kalomelnorm.-El. .	+0·034
.....	+0·022 ₆
.....	+0·028
im Mittel.....	+0·028 ₂

Auf Wasserstoff = 0 bezogen erhält man +0·2578 oder rund +0·26 Volt.

Bei der Berechnung der Resultate wird im folgenden aber immer der Wert +0·28₀ Volt (ohne NH₄NO₃-Lösung) zugrunde gelegt werden.

Es wurde auch der Einfluß von Wasser auf das Elektrodenpotential untersucht und als verhältnismäßig gering befunden. Es

ergab sich, daß bei Zusatz von Wasser das Potential des Silbers edler wurde, und zwar wie folgt:

Ag/AgNO ₃ in Pyr. wasserfrei	+0·280
mit 1 0/10 H ₂ O	+0·32
mit 5 0/10 H ₂ O	+0·46

Diese Silberelektrode hat ähnliche Nachteile wie die Cd-Elektrode, doch tritt die störende Polarisierung vorwiegend dann ein, wenn die Silberelektrode als Lösungselektrode verwendet wird, also gerade im entgegengesetzten Falle wie bei der Cadmiumelektrode, so daß sich die beiden Elektroden gegenseitig ergänzen, wenn die Cadmiumelektrode zur Messung der Anoden, die Silberelektrode zur Messung der Kathodenpotentiale verwendet wurde.

Ich erlaube mir, Herrn Prof. Dr. Robert Kremann, in dessen Institut diese und die folgenden Arbeiten durchgeführt wurden, für sein außerordentliches Entgegenkommen sowie für viele wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.
