

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

II. Mitteilung

Zersetzungsspannung und Elektrodenpotentiale bei der Elektrolyse von Silbernitrat in Pyridin gelöst, sowie das Potential des Silbers in diesen Lösungen

Von

Robert Müller und Alois Duschek

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

In der ersten Mitteilung wurde eine Anordnung beschrieben, mit welcher sich Zersetzungs- und Elektrodenspannungen in nichtwässrigen Lösungen verhältnismäßig leicht bestimmen lassen.

Wir wählten fürs erste ein Metall, welches voraussichtlich ohne Schwierigkeiten aus Pyridin elektrolytisch abscheidbar ist, nämlich das Silber, welches auch wegen der Leichtlöslichkeit seines Nitrats besonders geeignet erschien.

Über die Elektrolyse von Silbernitrat in Pyridin berichtet L. Kahlenberg¹ sowie Speransky und Goldberg,² welche bei der elektrolytischen Abscheidung des Silbers aus Pyridinlösungen das Faraday'sche Gesetz bestätigt fanden.

Bei der Untersuchung der nichtwässrigen Lösungen wurde folgendermaßen verfahren: Nach Einstellen des Gleitkontaktes auf dem Widerstand, von welchem beliebige Spannungen zwischen 0 und 28 Volt abgezweigt werden konnten, wurde die angelegte Spannung durch Kompensation gemessen, und zwar wurde an den beiden

¹ Journ. Phys. Chem., 4, 349, 1900.

² Journ. der russ. phys. chem. Ges., 32, 797.

Elektroden abgezweigt, so daß tatsächlich nur der Spannungsabfall in der Zelle selbst zur Messung kam.

3 Minuten nach Einschalten des Elektrolysierstromes wurde das Kathodenpotential durch Einführen der Silberelektrode in das Zwischengefäß, in entsprechender Weise das Anodenpotential mittels der in der ersten Mitteilung beschriebenen Cadmiumelektrode gemessen.

Dann wurde der Galvanometeraussschlag abgelesen, hierauf der Elektrolysierstrom unterbrochen und die Nullstellung des Galvanometers bestimmt. Der Galvanometeraussschlag war meistens schon nach 30 Sekunden konstant. Unmittelbar nach Ausschalten des Stromes wurde das Absinken der Polarisationsspannung durch Messen auf der Brücke verfolgt, welche sich je nach der Art und Konzentration der Abscheidungsprodukte gewöhnlich auf einen mehr oder minder konstanten Betrag einstellte. Ebenso wurde des öfteren eine halbe Minute nach Stromunterbrechung die Potentiale der beiden Elektroden gegen die Bezugs Elektroden gemessen. Es ließen sich auf diese Art durch Vergleich mit den Potentialen bei Stromdurchgang über Art und Beständigkeit der Abscheidungsprodukte Anhaltspunkte gewinnen.

Die angelegte Spannung wurde immer schrittweise vergrößert und darauf geachtet, daß in der Nähe des vermutlichen Zersetzungspunktes die Intervalle nicht zu groß genommen wurden. Sie schwankten zwischen 0·1 und 0·4 Volt. Nach Erreichen höherer Spannungen wurden auch größere Sprünge gemacht.

Auf diese Weise wurden zu jeder Meßreihe 15 bis 30 Einzelmessungen gemacht, wobei also jedesmal angelegte Spannung, Stromstärke, Anoden- und Kathodenpotential und auch fallweise die Polarisationsspannung sowie anodische und kathodische Ruhepotentiale bestimmt wurden.

Ergebnisse der Messungen.

Die Untersuchung wurde von dem Gesichtspunkte begonnen, die Reversibilität des Silberpotentials in Pyridinlösungen festzustellen und so Anhaltspunkte für die bei diesen und anderen Messungen verwendeten Silberelektroden für deren Verlässlichkeit zu gewinnen.

Die Abscheidung des Silbers gelingt leicht. Bei niederen Stromdichten scheidet es sich als krystallinischer Überzug, bei höheren Stromdichten schwammig ab. Die Zersetzungspunkte ergaben sich für

AgNO ₃ 0·1-norm.	zu 2·15 Volt,
AgNO ₃ 1-norm.	zu 2·05 Volt,
AgNO ₃ gesättigt ¹	zu 1·95 Volt,

¹ In 100 g Lösungsmittel lösen sich 46·4 g AgNO₃ bei 25°.

wie man aus der Stromspannungskurve (Fig. 1) entnehmen kann. Daraus, daß die Zersetzungsspannung von 1-norm. AgNO_3 in Wasser nur 1·4 Volt beträgt, ersieht man, daß die Ionenkonzentration für Silber — als auch für das Nitration in Pyridin — offenbar bedeutend geringer sein muß als in gleich konzentrierter wässriger Lösung, was auch aus der Betrachtung der Einzelpotentiale hervorgeht.

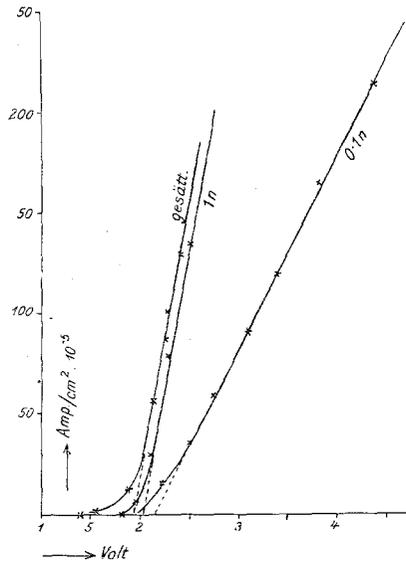


Fig. 1.

In Fig. 2 ist der Verlauf der anodischen sowie kathodischen Einzelpotentiale bei Stromdurchgang als Strom-Spannungskurve veranschaulicht. Es zeigt sich, daß das umkehrbare Silberpotential für

Ag/0·1-norm. AgNO_3	$E_h = +0·24$ Volt,
Ag/1-norm. AgNO_3	$= +0·33$ Volt,
Ag/gesättigtes AgNO_3	$= +0·33$ Volt

beträgt.

Das Lösungspotential des Silbers in 1-norm. AgNO_3 wurde zu 0·28 Volt bestimmt. Wie man sieht, ist das Abscheidungs-potential etwas unedler, was auf Wasserstoffbeladung und Ionen-verarmung zurückzuführen ist.

Es zeigt sich also, daß mit zunehmender Ionenkonzentration das Potential des Silbers edler wird, wodurch die Nernst'sche Theorie

der galvanischen Ketten auch für nichtwässrige Lösungen, wenigstens qualitativ zutreffend erscheint.

Die anodischen Abscheidungspotentiale ergaben sich für

0·1-norm. zu 2·33 Volt,
 1-norm. zu 2·20 Volt,
 gesättigt zu 2·13 Volt.

An der Anode tritt während der Elektrolyse lebhafte Sauerstoffentwicklung auf. Die Tabellen 1 bis 6 enthalten alle experimentellen Daten, in Fig. 2 sind diese als Stromdichte-Spannungskurven dargestellt.

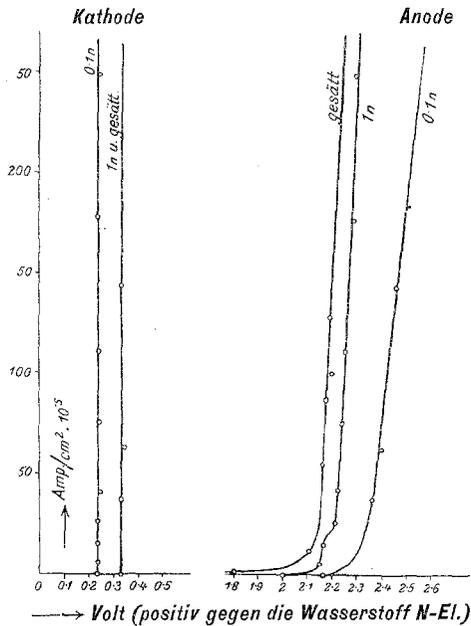


Fig. 2.

Um schließlich noch einen Überblick über die Veränderung des Silberpotentials bei zunehmender Verdünnung zu erlangen, wurden die folgenden Konzentrationsketten gemessen:

		Unterschied
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /1-norm.	AgNO ₃ /Ag..	0·034 Volt 0·034
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /0·01	AgNO ₃ /Ag..	0·04 Volt 0·04
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /0·001	AgNO ₃ /Ag..	0·085 Volt 0·045
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /0·0001	AgNO ₃ /Ag..	0·124 Volt 0·04
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /0·00001	AgNO ₃ /Ag..	0·154 Volt 0·03

Der Wert, um welchen das Silberpotential bei der Verdünnung um eine Zehnerpotenz unedler wird, schwankt wenig zwischen 0·04 Volt. Obwohl, wie aus der nebenbei bestimmten Grenzleitfähigkeit des Silbernitrats in Pyridin hervorgeht (Fig. 3), Silbernitrat bei der Verdünnung von 1 Mol auf 10.000 l als vollständig dissoziiert angenommen werden darf, ergibt sich auch in diesen Gebieten nicht der nach der Nernst'schen Formel zu erwartende Wert von 0·058 Volt, bei der Verdünnung um eine Zehnerpotenz. Es scheint demnach, daß das Lösungsmittel doch in der Formel irgendwie berücksichtigt werden muß.

Eingehendere diesbezügliche Versuche sind im Gange.

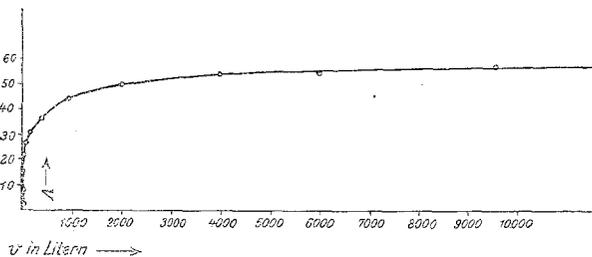


Fig. 3.

Tabelle 1.

Tabelle 2.

Silbernitrat 0·1-normal.

Silbernitrat 0·1-normal.

Angel. Spannung	Amp. $cm^2 \cdot 10^{-5}$	E_h Kathode	E_h Anode
0·48	—	+0·235	+0·707
0·70	—	0·243	0·928
0·93	—	0·248	1·128
1·17	—	0·243	1·383
1·39	—	0·243	1·583
1·79	—	0·243	1·893
1·97	—	0·233	1·998
2·21	16·5	0·233	2·113
2·50	36·2	0·233	2·168
2·74	59·5	0·233	2·193
3·08	91·5	0·228	2·220
3·38	120·0	0·233	2·243
3·83	165·0	0·233	2·263
4·38	217·0	0·238	2·283
6·20	566·0	0·243	2·288

Angel. Spannung	Amp. $cm^2 \cdot 10^{-5}$	E_h Kathode	E_h Anode
0·283	—	+0·251	+0·568
0·705	—	0·251	0·985
0·957	—	0·230	1·235
1·200	—	0·250	1·465
1·35	—	0·240	1·605
1·58	—	0·246	1·795
1·935	—	0·240	2·025
2·10	6·58	0·240	2·145
2·21	16·5	0·240	2·165
2·38	26·3	0·240	2·205
2·60	42·1	0·240	2·215
2·92	75·7	0·236	2·235
3·22	111·8	0·240	2·245
3·65	179·00	0·230	2·275
4·06	250·00	0·236	2·285
5·30	560·00	0·239	2·305
6·98	960·00	0·236	2·315

Tabelle 3.

Silbernitrat 1-normal.

Angel. Spannung	Amp.	E_h	E_h
	$cm^2 \cdot 10^{-5}$	Kathode	Anode
0·4	—	+0·377	+0·754
0·6	—	0·330	0·927
0·87	—	0·309	1·189
1·03	—	0·311	1·342
1·30	—	0·334	1·639
1·84	—	0·336	2·157
2·18	38	0·340	2·357
2·41	63	0·357	2·397
2·77	144	0·392	2·447
3·31	382	0·322	2·462
4·08	594	0·325	2·567
4·68	1056	0·307	2·609
5·82	1990	0·315	2·649
7·73	13430	0·311	2·657

Tabelle 4.

Silbernitrat 1-normal.

Angel. Spannung	Amp.	E_h	E_h
	$cm^2 \cdot 10^{-5}$	Kathode	Anode
0·47	—	+0·313	+0·783
0·693	—	0·313	1·023
0·84	—	0·333	1·153
1·13	—	0·313	1·443
1·55	—	0·303	1·853
1·82	—	0·313	2·113
1·96	6·6	0·333	2·233
2·12	30·0	0·323	2·323
2·31	79	0·333	2·383
2·53	135	0·333	2·433
2·96	187	0·303	2·453
3·22	292	0·313	2·443
3·78	580	0·313	2·523
4·23	643	0·313	2·523
4·28	774	0·313	2·593
5·31	1685	0·313	2·653
6·3	2108	0·313	2·703

Tabelle 5.

Silbernitrat gesättigt.

Angel. Spannung	Amp.	E_h	E_h
	$cm^2 \cdot 10^{-5}$	Kathode	Anode
0·972	—	+0·321	+1·234
1·19	—	0·321	1·392
1·38	0·5	0·325	1·682
1·55	1·3	0·313	1·849
1·89	12	0·319	2·089
2·15	56	0·317	2·149
2·27	87	0·325	2·168
2·34	101	0·321	2·184
2·43	129	0·319	2·182
2·72	297	0·317	2·199
2·88	352	0·319	2·199
3·05	401	0·345	2·219

Tabelle 6.

Silbernitrat gesättigt.

Angel. Spannung	Amp.	E_h	E_h
	$cm^2 \cdot 10^{-5}$	Kathode	Anode
1·02	1·5	+0·317	+1·309
1·30	—	0·328	1·585
1·53	1·0	0·321	1·806
1·67	1·3	0·313	1·888
1·73	6·3	0·313	1·965
1·82	9·6	0·301	2·021
1·90	14	0·313	2·063
1·97	18	0·305	2·090
2·20	53	0·311	2·123
2·50	118	0·307	2·153
3·04	371	0·296	2·171
3·73	700	0·305	2·191
5·24	1370	0·376	2·273