

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

V. Mitteilung

Versuche zur elektrolytischen Abscheidung einiger Schwermetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin

Von

Robert Müller, Reinhold Hönig und Anton Konetschnigg

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1923)

Die Abscheidung der Schwermetalle hat naturgemäß weniger Interesse als die Abscheidung der wasserzersetzenden Metalle. Auch sind die Lösungen ihrer Salze in nichtwässrigen Lösungen vielfachen Störungen, wie Polymerie, Komplexbildung und Solvolyse, unterworfen, welche das Arbeiten erschweren. Deshalb sind die Abscheidungsbedingungen dieser Elemente auch weit schlechter bekannt als die der Leichtmetalle.

Kupfer haben Patten und Mott¹ aus Aceton ausgefällt, Cady² aus Lösungen in flüssigem Ammoniak, Röhler³ aus Formamid, in welchem Lösungsmittel die Abscheidung durch Zusatz von Ameisensäure krystallinisch und festhaftend wird.

Die Metalle Eisen und Kobalt, die schon in wässrigen Lösungen Schwierigkeiten bei der Abscheidung bereiten, ergaben auch in nichtwässrigen Lösungen, soweit überhaupt Untersuchungen vorliegen, keine befriedigenden Niederschläge. Einerseits leiten die Lösungen die Salze meist schlecht, andererseits neigen gerade die Salze dieser Metalle sehr zur Komplexbildung mit dem Lösungsmittel und zur Solvolyse, welche Umstände störend wirken. Außerdem scheinen diese Metalle, ebenso wie in wässrigen Lösungen, manchmal in den passiven Zustand überzugehen. Die Abscheidung von Eisen gelang Patten und Mott aus Aceton.⁴

¹ Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 15, 529, und Chem. News., 100, 319.

² Journ. of Phys. Chem., I, 707 (1897).

³ Zeitschr. für Elektrochemie, 16, 419 (1910).

⁴ Patten und Mott, Chem. News., 100, 319, und Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 15, 529.

Bei der Auswahl von Salzen, die zur Elektrolyse in nicht-wässrigen Lösungen geeignet sind, mußte vor allem auf die geringe Löslichkeit der meisten Metallsalze in organischen Lösungsmitteln Rücksicht genommen werden. Wir haben die Abscheidung der Metalle Kupfer, Mangan und Eisen versucht und folgende Lösungen der Elektrolyse unterworfen:

1. Kupferjodid. Die bei 25° gesättigte Lösung enthielt 17·4 g CuJ in 1000 cm^3 Lösungsmittel und war demnach 0·090-norm. Der Bodenkörper der gesättigten Lösung besteht aus einem in gelben Krystallen sich abscheidenden Pyridinat des CuJ. Nach längerem Stehen wird die Lösung olivgrün.

2. Manganchlorür $MnCl_2$. Es wurden eine 0·1-norm. und eine bei 25° gesättigte Lösung hergestellt. Die gesättigte war 0·168-norm. und enthielt 10·56 g $MnCl_2$ im Liter.

Manganchlorür bildet nach Varet ebenfalls ein Pyridinat ($MnCl_2$ —2 Pyridin), das nach seiner Angabe rosafarben sein sollte. Wir fanden jedoch immer rein weiße Krystalle vor, was auf die peinliche Fernhaltung von Wasser zurückzuführen ist. Wasserhaltiges Pyridin ergab rosa gefärbte Krystalle.

3. Eisenbromür. Die gesättigte Lösung enthielt 4·87 g FeBr im Liter und war demnach 0·045-norm. Sämtliche Lösungen müssen vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Ergebnisse der Messungen.

1. Kupferjodür CuJ. Bereits beim Anlegen ganz geringer Spannungen (0·2 Volt) ist ein beträchtlicher Stromdurchgang zu bemerken. Tab. 1, Fig. 1.

Bei der Zersetzungskurve sieht man einen ersten Anstieg bei 0·5 Volt, welcher wohl der Reduktion der immer vorhandenen Spuren von CuJ_2 entsprechen dürfte. Die Kurve durchläuft ein ausgeprägtes Maximum und steigt bei 2·8 Volt zum zweitenmale an, was der Abscheidung von metallischem Kupfer entspricht.

Noch ausgeprägter ist das Maximum bei der Kathodenkurve. Die Anodenkurve zeigt es nicht, woraus hervorgeht, daß es sich lediglich um einen Kathodenvorgang, nämlich der Reduktion von Cu'' zu Cu' handeln kann.

Der erste Anstieg der Kathodenkurve befindet sich bei +0·4 Volt, der zweite bei —0·2 bis 0·3 Volt (alles bezogen auf die wässrige Wasserstoffnormalelektrode).

Cu zeigt in Pyridin ein weit unedleres Potential als in Wasser, wo das Normalpotential +0·3 Volt beträgt. Dies ist auf eine sehr geringe Cu-Ionenkonzentration zurückzuführen. An der Anode scheidet sich ein grüner Niederschlag ab (Cuproverbindungen). Auffallend ist der Verlauf der anodischen Zersetzungskurve. Bei 0·5 bis 0·6 Volt bemerkt man eine Andeutung eines Anstieges,

welcher wohl dem J-Potentiale entsprechen könnte, der zweite deutliche Anstieg findet sich aber erst bei $+2.0$ bis $+2.25$ Volt, also außerordentlich hoch.

Der kathodische Niederschlag ist rötlich schwammig und nicht festhaftend.

Tabelle 1.
CuJ (gesättigt bei 25°).

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Eh-Anode	Eh-Kathode	Eh-Polarisation	
				Anode	Kathode
5.3	0.18	+0.31	+0.28		
13.3	0.32	+0.31	+0.25		
18.6	0.37	+0.33	+0.21		
21.2	0.47	+0.32	+0.06		
23.9	0.71	+0.33	-0.14		
37.1	0.87	+0.33	-0.26		
45.1	0.98	+0.34	-0.30	+0.31	-0.19
53.0	1.11	+0.36	-0.32		
66.3	1.19	+0.36	-0.32		
21.2	1.29	+0.37	-0.28	+0.36	-0.25
13.3	1.50	+0.38	-0.12		
23.9	1.69	+0.44	-0.28		
29.2	1.85	+0.51	-0.32	+0.31	+0.31
31.8	2.03	+0.56	-0.38		
37.1	2.28	+0.55	-0.31		
39.8	2.44	+0.58	-0.27		
39.8	2.63	+1.42	-0.28	fällt langsam	fällt rasch
53.0	3.00	+2.01	-0.30		
89.5	3.14	+2.13	-0.30		
806.2	5.32	+2.51	-0.37	+0.31	-0.28
509.2	4.25	+2.24	-0.31		

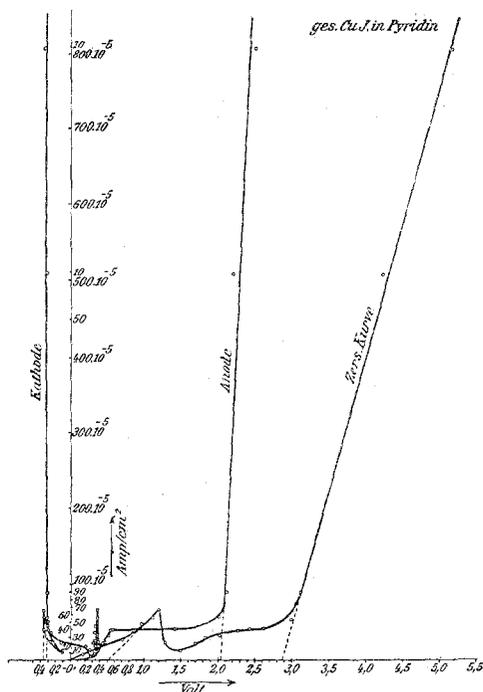


Fig. 1.

2. Manganchlorür $MnCl_2$. Die oft wiederholten Meßreihen stimmen gut überein. Der Zersetzungspunkt des Salzes ist schlecht ausgeprägt und befindet sich bei rund 2 Volt (Tab. 2, 3, 4 und 5, Fig. 2).

Interessant ist der Verlauf der ersten Messung. Bei dieser stieg das Kathodenpotential auf 1·54 Volt, bis ein Ansteigen der Stromstärke eintrat. Es muß sich dabei um eine Abscheidung von metallischem Mangan gehandelt haben. Die gemessenen Polarisationspotentiale (ohne Stromdurchgang) deuten ebenfalls darauf hin, doch fielen sie äußerst rasch ab, so daß eine Messung derselben kaum möglich war.

Bei einer Stromdichte von fünfmal 10^{-4} Amp./ cm^2 springt das Kathodenpotential plötzlich von 1·54 auf 0·16 Volt zurück, zugleich die Anodenpotentiale von 0·3 auf 0·9 Volt, ein Verhalten, das ziemlich unerklärlich ist.

Man kann vielleicht annehmen, daß sich bei diesen ersten Messungen, wo das Platin der Kathode noch ganz glatt poliert war, eine Abscheidung von metallischem Mangan stattgefunden hat.

Es mußte dann plötzlich Legierung mit Platin eingetreten sein, die den Abfall des Potentials erklären könnte. Bei allen weiteren Versuchen zeigte sich auf der nunmehr aufgerauhten Platinkathode

Tabelle 2.
 MnCl_2 . 0·1-norm. (gesättigt bei 25°).

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Eh-Anode	Eh-Kathode	Eh-Polarisation	
				Anode	Kathode
0·0	0·22	+0·37	+0·14		
0·0	0·62	+0·42	-0·14		
5·3	0·73	+0·47	-0·37		
8·0	1·01	+0·42	-0·53		
15·9	1·27	+0·38	-0·85		
21·2	1·43	+0·46	-0·98		
26·5	1·61	+0·33	-1·54	1	1
47·7	1·74	+0·33	-1·54		
53·0	1·94	+0·95	-0·16		
55·7	2·07	+0·96	-0·10		+0·07
79·6	2·71	+0·95	-0·14	1	+0·07
114·0	2·97	+0·95	-0·09		
143·2	3·31	+1·00	-0·12	1	+0·08
180·3	3·77	+0·99	-0·16	1	+0·10
233·4	4·66	+0·95	-0·14		
302·3	5·15	+0·88	-0·13		
320·9	5·76	+1·06	-0·12	1	+0·11
389·8	6·63	+1·14	-0·15	+0·85	+0·11

1 Zirka 1·4 Volt, aber sehr rasch abnehmend.

Tabelle 3.
 MnCl_2 . 0·1-norm. (gesättigt bei 25°).

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Eh-Anode	Eh-Kathode	Eh-Polarisation	
				Anode	Kathode
0·0	0·24	+0·41	+0·31		
2·7	0·37	+0·67	+0·28		
5·3	0·50	+0·68	+0·24		
8·0	0·67	+0·73	+0·10		
13·3	0·88	+0·80	+0·03		
18·6	1·01	+0·89	-0·03		
21·2	1·18	+0·99	-0·07	fällt	+0·04
26·5	1·31	+0·95	-0·11		
29·2	1·47	+1·02	-0·11		
31·8	1·63	+1·08	-0·13	+0·91	+0·04
34·5	1·83	+1·14	-0·14		
45·1	2·04	+1·17	-0·17		
71·6	2·28	+1·22	-0·17	+0·93	+0·06
92·8	2·47	+1·26	-0·18		
124·6	2·70	+1·29	-0·20		
188·3	2·93	+1·35	-0·23		
267·9	3·08	+1·36	-0·18	+0·90	+0·07

Tabelle 4.
MnCl₂ (gesättigt bei 25°).

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Eh-Anode	Eh-Kathode	Eh-Polarisation	
				Anode	Kathode
0·0	0·21	+0·52	+0·45		
2·7	0·33	+0·55	+0·37		
8·0	0·44	+0·63	+0·29		
10·6	0·58	+0·71	+0·19		
13·3	0·74	+0·71	+0·06		
18·6	0·89	+0·76	-0·02		
21·2	1·00	+0·78	-0·06		
23·9	1·13	+0·87	-0·06	+0·62	fällt
23·9	1·22	+0·90	-0·09	fällt	+0·02
26·5	1·37	+0·99	-0·13		
31·8	1·54	+1·05	-0·17		
33·5	1·81	+1·13	-0·17	+0·93	+0·09
39·8	2·02	+1·20	-0·20		
50·4	2·22	+1·23	-0·19		
87·5	2·44	+1·28	-0·21		
119·3	2·62	+1·34	-0·22	+0·93	+0·07
159·1	2·78	+1·35	—		

Tabelle 5.
MnCl₂ n/10.Hg-Kathode (gesättigt bei 25°).

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Eh-Anode	Eh-Kathode	Eh-Polarisation	
				Anode	Kathode
0·0	0·17	+0·04	-0·02		
0·0	0·33	+0·31	+0·03		
13·4	0·55	+0·51	0·00		
66·8	0·73	+0·67	-0·02		
39·2	0·91	+0·81	0·00		
53·7	1·07	+0·88	0·00		
53·7	1·28	+0·89	-0·05		
67·1	1·43	+0·90	-0·06		
67·1	1·61	+0·93	-0·09		
80·5	1·81	+0·96	-0·11		
87·2	1·99	+0·96	-0·14	fällt langsam	+0·07
107·4	2·19	+1·00	-0·19		
120·8	2·39	+1·03	-0·19		
134·2	2·57	+1·06	-0·21	fällt	+0·07
141·0	2·90	+1·09	-0·25		
187·0	3·40	+1·11	-0·32	fällt	+0·07
208·1	3·64	+1·17	-0·35		
275·2	4·42	+1·18	-0·49		
369·1	5·36	+1·24	-0·75	+0·82	+0·16
436·3	5·88	+1·26	-0·93	+0·84	+0·15

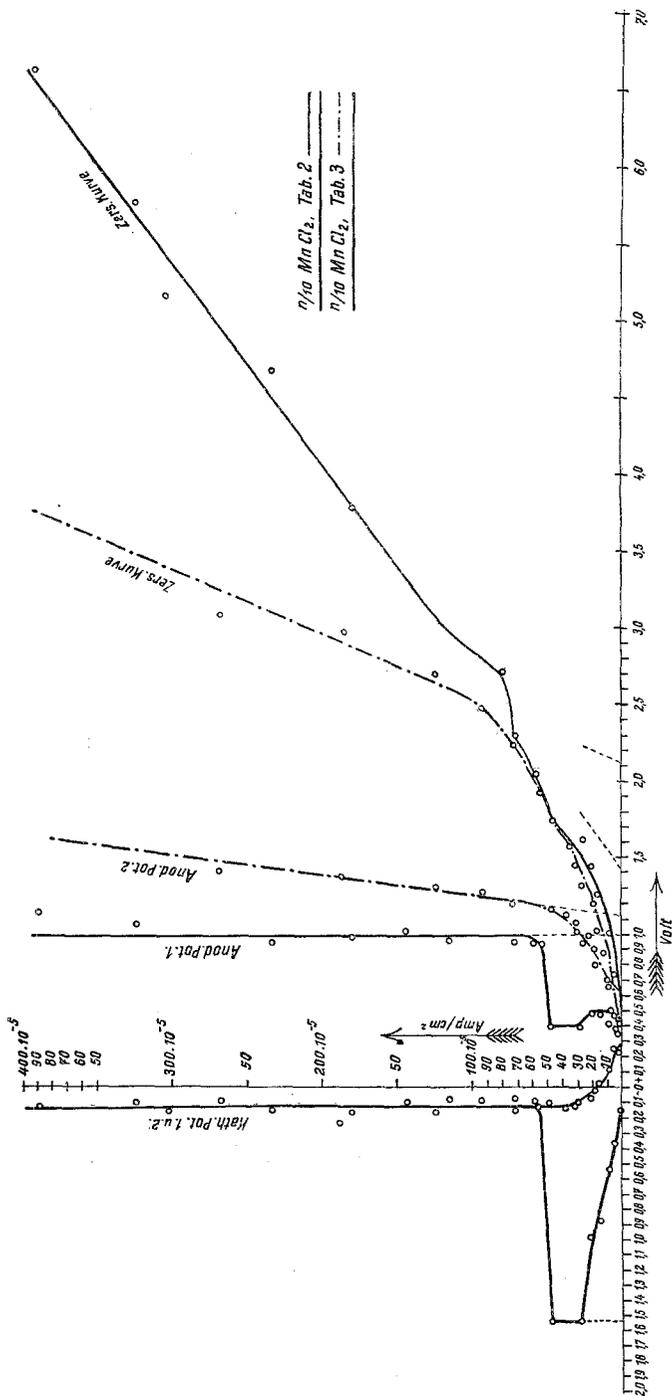


Fig. 2.

von Anfang an ganz niedrige Kathodenpotentiale (zwischen 0·00 und -0·2 Volt), welche Tatsache eine Abscheidung von metallischem Mangan ausgeschlossen erscheinen läßt, da das Einzelpotential von Mn in $\text{H}_2\text{O}/0\cdot5$ Mol $\text{MnSO}_4 = 1\cdot09$ Volt (Neumann 1894) beträgt. Das Anodenpotential liegt bei +1·0 bis 1·1 Volt.

Die Verwendung von Hg als Kathode ergab kaum einen Unterschied, eine Depolarisierung der Mn-Abscheidung trat nicht ein, was auch aus der Verwandtschaft des Mn zur Gruppe der Metalle Fe, Co, Ni, welche sich alle schwer amalgamieren, be- greiflich ist.

3. Eisenbromür FeBr_2 . Die Zersetzungsspannung dieses Salzes liegt bei 1·05 Volt, der kathodische Zersetzungspunkt bei 0·4 Volt; doch zeigt sich schon vorher ein schwach ausgeprägter Anstieg, der durch Spuren von Ferribromid verursacht sein dürfte (Tab. 6, Fig. 3).

Tabelle 6.
 FeBr_2 (gesättigt bei 25°).

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻³	Angelegte Spannung	Eh-Anode	Eh-Kathode	Eh-Polarisation	
				Anode	Kathode
2·7	0·26	+0·55	+0·46		
5·3	0·42	+0·61	+0·39		
10·6	0·58	+0·66	+0·33		
15·9	0·68	+0·69	+0·26		
31·8	0·88	+0·73	+0·14	+0·54	+0·45
39·8	1·01	+0·75	-0·01		
45·1	1·15	+0·78	-0·12		
42·4	1·21	+0·80	-0·12		
84·9	1·33	+0·85	-0·11	fällt	+0·40
151·2	1·43	+0·86	-0·12		
201·6	1·55	+0·95	-0·05		
265·2	1·69	+1·02	-0·07	fällt	+0·03
318·2	1·78	+1·02	-0·04		
442·9	1·96	+1·02	-0·07		
596·7	2·12	+1·14	-0·07	fällt	+0·01
742·6	2·25	+1·25	-0·02		
477·4	2·52	+1·34	-0·05		
530·4	2·75	+1·36	-0·03		
708·1	3·06	+1·38	-0·03	fällt	+0·03

Das Anodenpotential beträgt $+0.6$ bis 0.65 Volt, was dem Brompotential entsprechen dürfte. Bei höheren Stromdichten zeigen sich Unregelmäßigkeiten, die vielleicht auf eine Passivierung des Eisenniederschlags zurückzuführen sind.

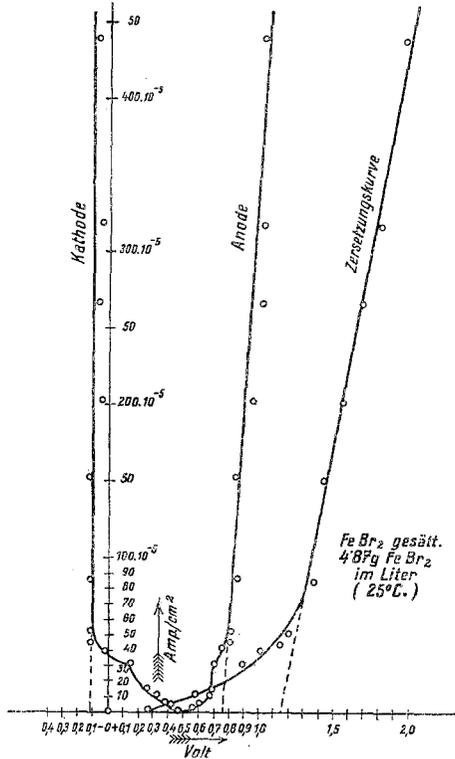


Fig. 3.

Die Kathode zeigt nach der Elektrolyse einen grauen Beschlag, welcher sich nur sehr schwer in verdünnter Salz- und Salpetersäure löst, was für das Vorhandensein passivierten Eisens spricht.

Von der Abscheidung des Fe auf einer Quecksilberkathode wurden wegen der bekannten schweren Amalgamierbarkeit des Eisens Abstand genommen.