

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

III. Mitteilung

Versuche zur elektrolytischen Abscheidung der Alkalimetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin

Von

Robert Müller, F. Hölzl, A. Pontoni und O. Wintersteiner

(Mit 12 Textfiguren)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1922)

1. Lithium aus Lithiumchlorid.

a) Nach Versuchen mit Alfred Pontoni.

Die Abscheidung des Lithiums bezüglich Literaturangaben sind in geringer Anzahl vorhanden. So hat Kahlenberg¹ ein Verfahren angegeben, um Lithium aus gesättigten Lithiumchloridlösungen in Pyridin präparativ durch Elektrolyse zu gewinnen.

Die Abscheidungsbedingungen des Lithiums aus LiCl in Pyridin haben aber vor allem E. H. Patten und R. Mott² näher untersucht. Zu erwähnen wäre noch eine Arbeit von Wittek³ über die Zersetzungsspannungen des LiCl an verschiedenen Metallen.

Es schien uns interessant, die Abscheidung des Lithiums nochmals mit der von einem von uns⁴ in Mitteilung I beschriebenen Versuchsanordnung zu studieren, welche die dort erwähnten Mängel der Patten'schen Anordnung nicht besaß.

¹ Journ. of Phys. Chem., 4, 349.

² Journ. of Phys. Chem., 12, 49, 1908.

³ Diss. Graz. 1920.

⁴ Monatshefte f. Chem., 43, Heft 2, 1922.

Das Salz wurde zur vollständigen Entwässerung eine halbe Stunde im trockenen Chlorwasserstoffstrom auf 150 bis 200° erhitzt. Zur Untersuchung gelangten die gesättigte, die 1normale und die 0.1normale Lösung. Als Kathodenmaterial wurde in einzelnen Fällen auch Quecksilber verwendet.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 7 enthalten und einige Versuchsreihen zur besseren Veranschaulichung als Strom-dichte-Potentialkurven in Fig. 1 bis 3 dargestellt, wobei die Kathodenkurve vom Punkt 0 nach links, die Anodenkurve nach rechts gezeichnet ist. Die Zersetzungskurve ist der Einfachheit halber in derselben Figur nach rechts aufgetragen.

Es muß bemerkt werden, daß nicht alle Kurven mit gleichen Elektrodenabständen aufgenommen wurden, weshalb zwei Kurven derselben Lösung verschiedene Steigung zeigen müssen, entsprechend der Änderung des Gliedes $\text{Stromstärke} \times \text{Widerstand}$; der Zersetzungspunkt bleibt selbstverständlich derselbe. Die Versuchstemperatur war in allen Fällen 18° C.

Die Leitfähigkeit der verwendeten Lösungen war außer der 1normalen Lösung eine sehr schlechte, so daß es oft schwer wurde, die Messungen mit dem Kapillarelektrometer befriedigend durchzuführen.

1normale und gesättigte Lösung (Fig. 1) lieferten ganz gleiche Werte für die Zersetzungsspannung, nämlich 4.05 Volt. Patten (l. c.) gibt für LiCl (1.35%) in Pyridin den Wert 4.0 an, Wittek (l. c.) findet für eine 1.6normale Lösung 4.2 Volt. Für die 0.1normale Lösung (Fig. 2) ergibt sich der Wert 4.18 Volt, also um weniges höher, wie zu erwarten war. Quecksilber depolarisiert die Abscheidung um mehr als 1 Volt, es ergibt sich die Zersetzungsspannung in diesem Falle zu 2.83 Volt, Wittek gibt 2.9 Volt an. Die Übereinstimmung ist demnach eine gute.

Die Einzelpotentialmessungen verlangten viel Mühe und Geduld. Vor allem war eine der lästigsten Fehlerquellen die Polarisierung der verwendeten nichtwässrigen Bezugs Elektroden.

Die Nachlieferung verbrauchter Ionen scheint in nichtwässrigen Lösungen sehr langsam zu verlaufen, weshalb sich Elektroden mit nichtwässrigen Elektrolyten viel langsamer erholen, als solche mit wässrigen Lösungen. Es mußte daher bei der Kompensation der zu bestimmenden elektromotorischen Kräfte sehr vorsichtig verfahren werden, so daß möglichst keine stärkeren Stromstöße durch die nichtwässrigen Ketten durchgingen. Dies wurde ziemlich unvollständig dadurch erreicht, daß wir den Brückengleitkontakt im vorhinein an jene vermutliche Stelle brachten, an der der Ausschlag Null zu erwarten war. Dies konnte natürlich nicht immer erreicht werden. Es herrscht demnach bei den Einzelpotentialmessungen, besonders bei höheren Spannungen eine gewisse Unsicherheit.

Um die unbestimmbaren Flüssigkeitspotentiale aus der Darstellung der Ergebnisse auszuschalten, sind alle Einzelpotentiale der

Tabellen und Figuren auf die Elektrode Ag/AgNO_3 0.1 norm. in Pyr. = 0 bezogen, welche, wie der eine von uns in Mitteilung I gezeigt hat, sehr gut reproduzierbar ist. In einzelnen Fällen, wo die Umrechnung der Potentiale auf Wasserstoff = 0 wünschenswert erschien, geschah dies unter Zugrundelegung des Wertes +28 Volt für die Silber-Pyridinelektrode, bezogen auf Wasserstoff = 0.

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 ergibt sich, daß das Einzelpotential des Lithiums in 1 norm. LiCl-Lösung, bezogen auf die Silber-Pyridinelektrode 3.1 Volt, bezogen auf die Wasserstoffelektroden 2.82 Volt beträgt, welcher Wert sich aus zwei Messungen (Tabellen 1 und 2) übereinstimmend ergab. Der anodische Zersetzungspunkt, welcher einer (depolarisierten) Chlorabscheidung entspricht, zeigt den Wert:

$$E_{\text{Ag/Pyr}} = +0.85 \quad \text{oder} \quad E_h = +1.3 \text{ Volt.}$$

Die Summe von Kathoden- und Anodenpotential ist 3.93 Volt, die Übereinstimmung mit dem Werte der Zersetzungsspannung von 4.05 Volt, demnach in Anbetracht der erwähnten Fehlerquellen eine befriedigende. Der im Reststrom auftretende kurze Anstieg, der übrigens bei den meisten Kurven auftritt, ist auf geringen Wassergehalt der Lösung oder auf andere kleine Verunreinigungen zurückzuführen.

Das Abscheidungspotential des durch Quecksilber depolarisierten Lithiums beträgt:

$$E_{\text{Ag/Pyr}} = -2.18 \text{ Volt, beziehungsweise } E_h = -1.9 \text{ Volt.}$$

Bei der 0.1 normalen und besonders der gesättigten Lösung zeigten die Kathodenpotentiale große Unregelmäßigkeiten, so daß die Konstruktion eines Zersetzungspunktes unmöglich wurde. Die gesättigte Lösung vor allem trotzte allen Versuchen, es konnte daher nur die Zersetzungsspannungskurve aufgenommen werden.

Um zu erfahren, welchen Einfluß die Gegenwart von Wasser bei der Elektrolyse dieser Lösungen hat, wurde auch in zwei Fällen die Messung einer 1 norm. LiCl-Lösung mit 5% und 10% Wasser durchgeführt (Tabellen 4 und 5). Die gefundenen Werte zeigen ein gänzlich verändertes Bild. Die 1 norm. LiCl-Lösung ist in Fig. 3 dargestellt. Mit Erreichung einer bestimmten Stromdichte tritt ein Abfall der Kurven ein, was mit der Abscheidung von LiOH und Bildung einer schlechtleitenden Haut erklärt werden kann. Diese Beobachtungen bestätigen die Angaben Patten's (l. c.), daß kleine Mengen von Wasser große Unregelmäßigkeiten zur Folge haben. Deshalb wurde bei der weiteren Untersuchung besondere Sorgfalt auf die Wasserfreiheit der Lösungen gelegt.

Tabelle 1.
LiCl 1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	0.71	-0.48	+0.22
2	0.9	-0.55	+0.34
5	1.41	-0.79	+0.62
6	1.89	-1.15	+0.74
6	2.01	-1.28	+0.78
6	3.72	-2.91	+0.82
8.6	3.92	-3.07	+0.83
22	4.31	-3.14	+0.84
35	4.50	-3.15	+0.86
43.5	4.65	-3.15	+0.87
61.6	4.85	-3.14	+0.89
92	5.2	-3.20	+0.92
111	5.49	-3.21	+0.925
154	6.05	-3.23	+0.93
192	6.45	-3.20	+0.96
288	7.4	-3.31	+1.0

Tabelle 2.
LiCl 1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
5	0.96	-0.72	-0.24
6	2.21	-2.08	-0.13
7	2.72	-2.58	+0.14
12	3.92	—	—
20	4.51	-2.98	+0.86
43	5.04	-3.08	+0.87
73	5.68	—	—
112	6.68	-3.09	+0.925
141	7.56	-3.10	+0.94

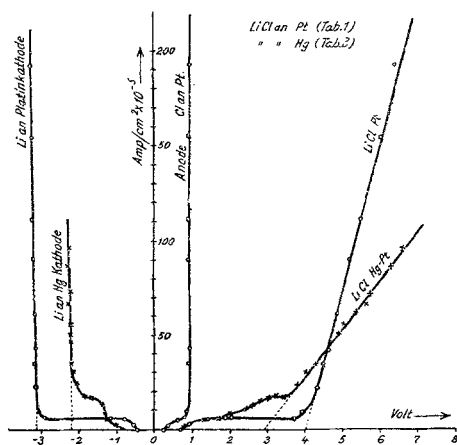


Fig. 1 (zu Tab. 1, 2 und 3).

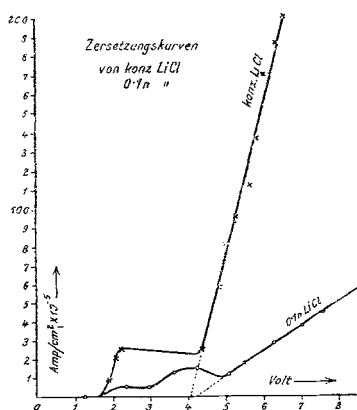


Fig. 2 (zu Tab. 4 und 5).

Tabelle 3.
LiCl 1 normal, Hg-Kathode.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
2	0.79	-0.95	- 0.16
2.5	1.16	-1.00	- 0.15
4.2	1.37	—	—
6	1.74	-1.26	+ 0.485
8	2.03	—	—
11.5	2.48	-1.31	+ 0.85
13.5	2.605	-1.35	+ 0.84
17	3.06	-1.68	+ 0.85
18	3.28	-1.58	+ 0.86
17	3.44	-1.84	+ 0.85
24.5	3.82	-2.04	+ 0.86
31	4.04	-2.11	+ 0.866
35	4.32	-2.22	+ 0.87
47.5	4.72	-2.19	+ 0.874
51	4.91	-2.23	+ 0.87
56	5.07	-2.21	+ 0.873
63	5.37	—	—
67	5.63	-2.24	+ 0.875
73	5.78	-2.21	+ 0.874
87	6.30	-2.26	+ 0.88
97.5	6.57	-2.22	+ 0.90

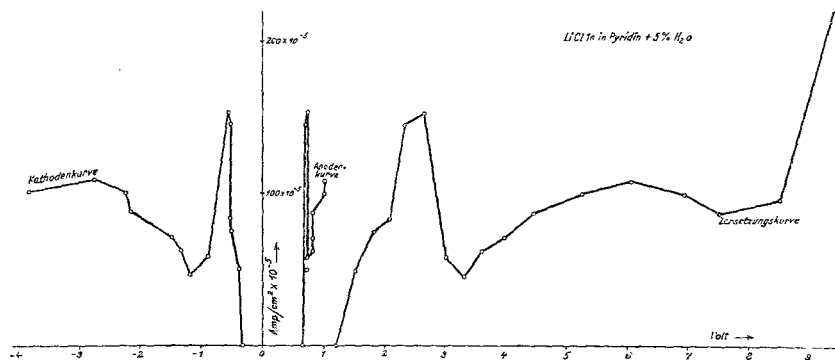


Fig. 3 (zu Tabelle 6).

Tabelle 4.
LiCl 0.1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	1.26	-0.96	+0.30
5	2.375	-1.6	+1.33
5.1	2.95	-1.77	+1.58
12	3.63	-1.87	+1.58
14	4.23	-3.08	+1.58
12	5.07	-3.26	+1.58
17.5	5.48	-3.30	+1.59
28	6.33	-3.28	+1.65
38	7.01	-3.36	+1.58
44	7.62	-3.25	+1.58
49	7.91	-3.32	+1.52

Tabelle 5.
LiCl gesättigt.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
9	1.95		
21	2.12		
25	2.24		
25	4.39		
58	4.83		
79	5.02		
96	5.20		
112.5	5.67		
137	5.83		
170	6.03		
187	6.39		
200	6.54		

Tabelle 6.
LiCl 1 normal + 5% H₂O.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	1.19	-0.34	+0.65
50	1.535	-0.41	+0.7
75	1.825	-0.53	—
83	2.09	-0.54	+0.70
146	2.335	-0.545	+0.70
154	2.64	-0.57	+0.73
58	3.01	-0.91	+0.73
46	3.31	-1.18	—
62	3.615	-1.35	+0.80
71	3.97	-1.5	+0.82
87	4.44	-2.18	+0.82
99	5.25	-2.25	+1.00
108	6.05	-2.78	—
99	6.94	-3.87	—
87	7.50	-4.37	+1.00
96	8.5	-5.45	—
250	10.55	-6.65	—
224	11.6	-7.28	+1.13

Tabelle 7.
LiCl 1 normal + 10% H₂O.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
1.6	1.13	-0.15	
6.4	1.42	-0.27	
24	1.69	-0.41	
31	1.99	-0.53	
36.6	2.11	-0.59	
47	2.31	-0.65	
62	2.53	-0.76	
67.5	2.72	-0.83	
66	2.95	-1.01	
77.5	3.14	-1.07	
95	3.38	-1.16	
107	3.53	-1.23	
124	2.72	-1.33	
52	3.86	-1.95	
65	4.34	-2.23	
73	4.59	-2.64	
81	6.03	-3.45	
74.5	6.40	-4.09	
67.5	6.92	-4.65	
67.5	7.60	-5.31	

b) Nach Versuchen mit F. Hölzl.

Wegen der erwähnten Schwierigkeiten und Unsicherheiten bei der Messung der Potentiale wurden später dieselben Versuche unter Anwendung eines Dolezalek'schen Binantenelektrometers als Spannungsmesser wiederholt, wobei die in Frage kommenden Potentiale viel genauer und sehr gut reproduzierbar gemessen werden konnten. Als Bezugselektrode wurde nur die Ag/Pyr.-Elektrode verwendet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8, 9 und 10 enthalten und in den Figuren 4, 5 und 6 dargestellt.

Außerdem wurden die Potentialdifferenzen der Ketten

Li/LiCl (verschiedener Konzentration)/AgNO₃ 0·1 norm./Ag
gemessen.

	LiCl		
	gesättigt	1 normal	0·1 normal
Kathodisches Abscheidungspotential.....	3·09	3·12	—
Anodisches Abscheidungspotential	0·73	0·74	0·76
Kathod. Polarisation nach Stromunterbrechung ..	3·08	3·105	4·50
Kette Li/LiCl/Ag-Pyr.-Elektrode	—	3·16	3·2
Summe von Anoden- und Kathodenpotential	3·82	3·86	—
Gefundene Zersetzungsspannung	3·8	zirka 3·9	—

Bei der 1normalen und 0·1normalen Lösung erfolgt der Anstieg der Zersetzungskurve nicht geradlinig, sondern gekrümmt, die Konstruktion eines Zersetzungspunktes ist in diesen Fällen ohne Willkür nicht möglich. Doch dürfte die Summe des anodischen und kathodischen Zersetzungspunktes dem Werte für die Zersetzungsspannung sehr nahe kommen.

Es sollen nun die früher gefundenen Werte für den anodischen und kathodischen Zersetzungspunkt, bezogen auf Wasserstoff = 0, mit den jetzigen Versuchen verglichen werden:

Patten (l. c.):

zirka 1 norm. LiCl Kathode 2·874 Volt, Anode 1·125 Volt.

Eigene Versuche mit Pontoni:

1 norm. LiCl Kathode 2·81 Volt, Anode 1·14 Volt.

Eigene Versuche mit Hölzl:

1 norm. LiCl Kathode 2·83 Volt, Anode 1·03 Volt.

Es wurde noch folgende merkwürdige Beobachtung gemacht. Bei der Elektrolyse der gesättigten Lösung (Tabelle 8, a und b) ergab sich jedesmal übereinstimmend bei etwa 2·5 Volt angelegter Spannung, welcher eine Stromdichte von ungefähr $3 \text{ bis } 4 \times 10^{-4} \text{ Amp. pro cm}^2$ entspricht, ein plötzliches Springen des Anodenwertes nach

der negativen Seite, und zwar, wie man aus Fig. 4 deutlich sieht, im Augenblick der ersten Lithiumabscheidung. Dieselbe Erscheinung wurde auch einmal bei der 1normalen Lösung beobachtet (Fig. 5).

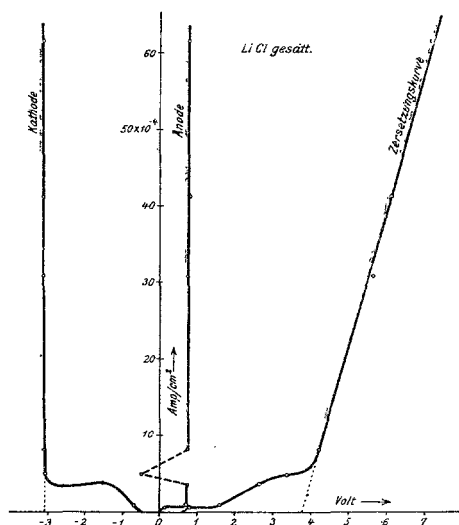


Fig. 4.

Bei etwas höheren Stromdichten ($10/10^{-4}$) erreicht das Anodenpotential wieder den ursprünglichen Wert. Die Deutung dieser Erscheinung ist uns bisher nicht gelungen.

Tabelle 8 a.

LiCl gesättigt.

Stromdichte $\text{Amp./cm}^2 \times 10^{-4}$	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathoden- Polarisat. ohne Stromdurchgang
0.8	0.694	+0.90	-0.61	-0.49
1.5	1.454	+0.66	-0.65	-0.50
3.6	2.275	+0.69	-3.13	-3.107
6.2	3.59	+0.02	-3.13	-3.104
10.1	4.523	+0.78	-3.133	-3.112
23.7	5.270	+0.78	-3.125	-3.108
38.1	6.012	+0.792	-3.125	-3.108
57.7	6.981	+0.792	-3.133	-3.112
80.1	8.074	+0.796	-3.125	-3.102

Tabelle 8b.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathoden- Polarisat. ohne Stromdurchgang
0.58	0.815	+0.174	-0.612	-0.491
0.83	1.661	+0.732	-1.488	-0.544
3.6	2.665	+0.740	-1.480	-0.664
4.8	3.436	+0.461	-3.027	-3.005
8.2	4.271	+0.763	-3.073	-3.050
30.9	5.615	+0.791	-3.104	-3.081
41.2	6.115	+0.798	-3.112	-3.090
61.8	7.207	+0.758	-3.108	-3.090

Tabelle 9.

LiCl 1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathoden- Polarisat. ohne Stromdurchgang
0.57	0.899	+0.544	-0.317	—
1.75	1.525	+0.739	-0.634	—
2.06	2.273	+0.739	-1.375	-1.133
1.68	3.171	+0.739	-2.168	-1.39
2.59	3.883	-0.189	-3.150	-3.017
7.2	4.214	+0.746	-3.105	-3.090
17.0	4.698	+0.771	-3.165	-3.105
42.2	5.499	+0.781	-3.180	-3.105
61.9	6.238	+0.795	-3.191	-3.105

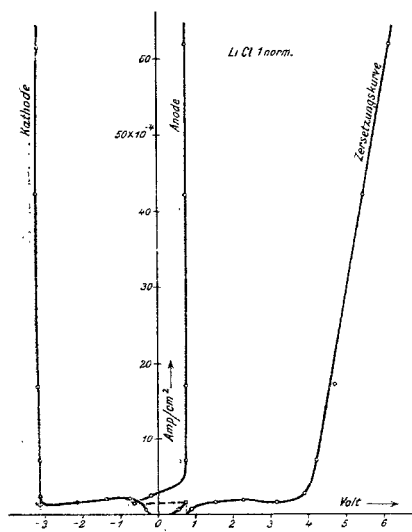


Fig. 5.

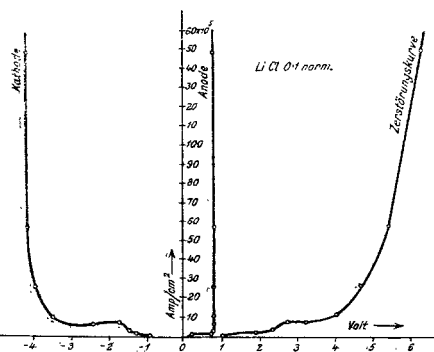


Fig. 6.

Tabelle 10.
LiCl 0.1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² × 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathoden- potential	Anoden- potential	Kathoden- Polarisat. ohne Stromdurchgang
0.94	1.012	—0.944	+0.200	—
1.30	1.904	—1.312	+0.716	—
2.66	2.300	—1.451	+0.748	—0.644
6.69	2.740	—1.743	+0.764	—1.518
6.5	3.233	—2.417	+0.756	—
10.34	4.072	—3.502	+0.764	—3.060
26.6	4.692	—3.966	+0.792	—
57.5	5.440	—4.212	+0.800	—3.668
149.8	6.351	—4.302	+0.780	—3.780

2. Lithium aus Lithiumnitrat.

(Nach Versuchen mit F. Hölzl).

Über die Elektrolyse von Lösungen des Lithiumnitrats in Pyridin sind in der Literatur keine Angaben zu finden.

Bei unseren Versuchen zeigte es sich, daß gerade diese Lösungen ein besonders klares Bild der elektrolytischen Abscheidung des Lithiums zu geben vermögen.

Die Entwässerung des LiNO₃ ist schwierig und geschah durch vorsichtiges Erhitzen des Hydrats auf höchstens 105° unter gleichzeitigem Absaugen des Wasserdampfes. Bei zu hohen Temperaturen geht das pulverförmige Nitrat unter Festwerden in Nitrit über.

Zur Elektrolyse verwendeten wir gesättigte, 1normale, 0.1-normale und 0.01normale Lösung. Die Messung der Potentiale erfolgte durchwegs mit dem Binantenelektrometer, als Bezugs-elektrode diente allein die Ag/Pyr.-Elektrode. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 11 bis 14 enthalten und in den Figuren 7, 8 und 9 graphisch dargestellt. Jede Versuchsreihe wurde mindestens zweimal durchgeführt, wegen der ganz gleichen Ergebnisse ist aber im allgemeinen von jeder Lösung nur eine Meßreihe in den Tabellen enthalten.

Außer dem Kathodenpotential ohne Stromdurchgang haben wir auch die Werte der Ketten

Li/LiNO₃ (verschiedener Konzentration)/Ag-Pyr.-Elektrode

bis zur 0.01normalen LiNO₃-Lösung gemessen, wobei auf Platin elektrolytisch abgeschiedenes Lithium als Elektrode diente.

In folgender Zusammenstellung sind diese Werte den anodischen und kathodischen Abscheidungspotentialen sowie den kathodischen Polarisationen (ohne Stromdurchgang) gegenübergestellt.

	LiNO ₃			
	gesättigt	1 normal	0·1 normal	0·01 normal
Anodischer Zersetzungspunkt	2·00	1·90	1·76	unbestimmt
Kathodischer Zersetzungspunkt . . .	3·06	3·09	—	»
Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang	3·06	3·09	3·10	»
Kette Li/LiNO ₃ /Ag-Pyr.-Elektrode ..	2·86	3·05	3·10	3·15
Summe Anode+Kathode	5·01	4·09	4·86	—
Zersetzungsspannung	5·01	—	—	—

Die Werte der Kette Li/LiNO₃/Ag-Pyr.-Elektrode bleiben im allgemeinen etwas hinter den kathodischen Zersetzungspunkten und der kathodischen Polarisation zurück. Dies dürfte auf die lokal-aktive Auflösung der Lithiumelektrode in Pyridin zurückzuführen sein, wobei sich die Li-Ionenkonzentration erhöht und somit das Potential edler wird. Die Werte der kathodischen Zersetzungspunkte dürften daher dem wahren Lithiumpotential näher kommen. Bei der 0·1normalen Lösung erfolgt der Anstieg des Kathodenpotentials nicht geradlinig, weshalb die Konstruktion des Zersetzungspunktes nicht möglich ist.

Die 0·01normale Lösung ergibt keine Lithiumabscheidung, was ohne weiteres aus Fig. 9 ersichtlich ist, da sowohl die Zersetzungsspannung als auch das Kathodenpotential niemals die für Lithiumabscheidung charakteristischen Werte zeigen. Offenbar ist die Lösungsgeschwindigkeit des Lithiums in Pyridin größer als die Geschwindigkeit der Abscheidung aus solchen verdünnten Lösungen.

Tabelle 11.

LiNO₃ gesättigt (rund 4normal).

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
1·5	0·802	+0·61	—0·250	+0·187
1·03	1·463	+0·98	—0·44	+0·20
1·34	2·235	+1·65	—0·530	—0·20
2·06	3·420	+1·74	—1·41	—0·26
2·74	4·089	+1·88	—2·97	—0·32
2·05	4·801	+1·86	—2·88	—2·288
2·0	5·030	—	—	—
15·45	5·532	+1·99	—3·20	—3·068
30·9	6·08	+2·01	—3·41	—3·058
73·1	7·440	+2·01	—3·950	—3·058
144·2	9·81	+2·06	—4·187	—3·052

Tabelle 12.
 LiNO_3 1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² . 10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
0.76	0.795	+0.561	-0.245	-0.173
1.0	1.46	+0.920	-0.490	-0.204
1.7	2.114	+1.426	-0.602	-0.235
2.4	3.172	+1.61	-1.326	-0.275
2.23	3.815	+1.596	-2.060	-1.428
2.03	4.345	+1.591	-2.530	-2.101
2.7	4.930	+1.632	-3.120	-2.856
15.58	5.814	+2.020	-3.203	-3.101
40.2	6.691	+2.114	-3.315	-3.101
64.1	7.374	+2.132	-3.368	-3.101
99.2	8.315	+2.193	-3.397	-3.101
153.9	9.590	+2.213	-3.274	-3.101

Tabelle 13.
 LiNO_3 0.1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² . 10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Kathoden- potential	Anoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
0.81	0.645	-0.435	+0.210	-0.318
1.23	1.597	-0.561	+1.035	-0.529
1.65	2.472	-1.075	+1.395	-1.073
2.66	3.288	-1.652	+1.635	-1.384
3.07	3.930	-2.307	+1.623	-2.20
3.68	4.856	-2.826	+1.820	-2.75
6.04	5.773	-3.180	+1.768	-2.93
9.44	6.053	-3.720	+1.852	-3.00
33.9	7.244	-3.712	+1.921	-3.02
51.5	8.140	-3.712	+1.945	-3.02
101.0	9.900	-3.708	+2.016	-3.01

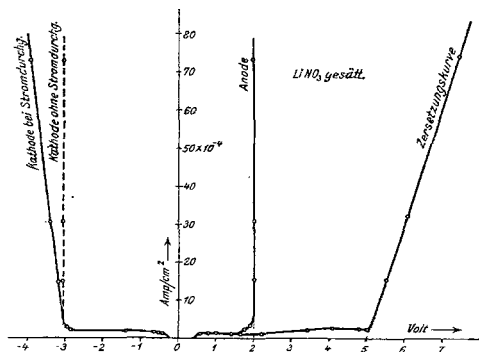


Fig. 7.

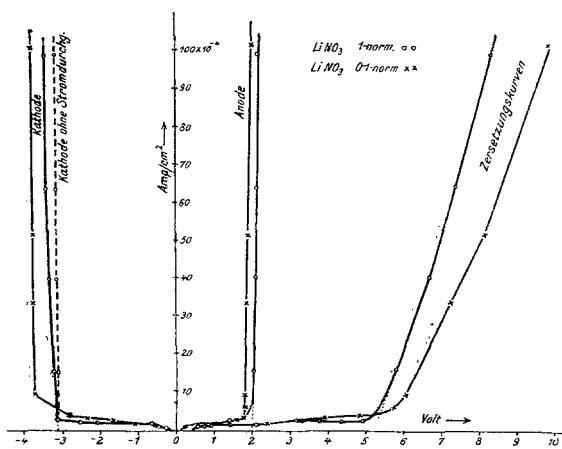


Fig. 8.

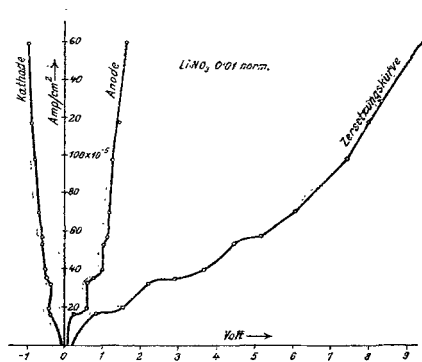


Fig. 9.

Tabelle 14.
 LiNO_3 0·01 normal.

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathoden- potential	Anoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
16·5	0·818	—0·386	+0·208	—0·376
19·2	1·544	—0·42	+0·57	—0·40
32·1	2·227	—0·38	+0·61	—0·38
35·0	2·920	—0·475	+0·78	—0·40
38·5	3·663	—0·52	+1·03	—0·40
52·8	4·455	—0·58	+1·04	—0·40
56·8	5·168	—0·60	+1·14	—0·45
69·0	6·080	—0·66	+1·22	—0·44
97·4	7·468	—0·77	+1·28	—0·74
117·7	8·054	—0·88	+1·45	—0·80
158·3	9·490	—0·95	+1·68	—0·82

3. Elektrolyse der Lösungen von Natriumjodid, Natriumnitrat und Natriumrhodanid in wasserfreiem Pyridin.

(Nach Versuchen mit O. Wintersteiner.)

Die Untersuchungen wurden unter dem Gesichtspunkte begonnen, daß die Abscheidung metallischen Natriums aus diesen Lösungen möglich ist. Tatsächlich geht aus den folgenden Tabellen 15 bis 19 und den graphischen Darstellungen (Fig. 10) der Ergebnisse hervor, daß die Abscheidung des Natriums aus Lösungen in Pyridin bis zu den von uns verwendeten höchsten Stromdichten von etwa 0·0023 Amp./cm², bei 10 Volt angelegter Spannung, nicht möglich ist. Verwendet man als Kathodenmaterial Quecksilber, so erfolgt Amalgambildung, wie dies auch in wässrigen Lösungen der Fall ist. Die gesättigte Lösung von Natriumnitrat in Pyridin erwies sich derart schlechtleitend, daß die Potentialmessungen mit dem Kapillarelektrometer, welches uns damals allein zur Verfügung stand, unmöglich waren.

Die Lösung von NaSCN (0·1 norm.) leitet etwas besser, ergab aber für die Einzelpotentiale ganz unbrauchbare Werte.

In allen diesen Lösungen scheint das primär abgeschiedene Natrium mit dem Pyridin zu reagieren, ob es sich hierbei um die Bildung des von Emmert¹ beschriebenen Dipyridinnatrium handelt, kann hier nicht entschieden werden. Bei höheren Stromdichten

¹ Ber. d. Deutschen Chem. Ges., 47, III, 2598, 1914; 50, I, 31, 1917; 54, I, 204, 1921.

tritt plötzlich eine Verflachung der Zersetzungskurve sowie der Kathodenkurve auf, was auf die Bildung einer schlechtleitenden Haut an der Kathode zurückzuführen ist. Nach Überschreitung des Zersetzungspunktes tritt an der Kathode Gasentwicklung auf. Das an der Anode ausgeschiedene Jod löst sich im Pyridin mit brauner Farbe. Die Zersetzungspunkte für die gesättigte und die 0·1 normale Lösung liegen bei 1·3 bis 1·5 Volt, genau sind sie wegen der Unregelmäßigkeiten der Kurve nicht angebar. Ähnlich verhält es sich mit den kathodischen Zersetzungspunkten, welche bei etwa 1·58 Volt liegen.

Die anodischen Zersetzungspunkte sind schärfer ausgeprägt und liegen für die gesättigte Lösung bei 0·17 Volt, für die 1 normale bei 0·22 Volt (bezogen auf die Ag/Pyr.-Elektrode). Auf die Wasserstoffelektrode umgerechnet erhält man rund 0·5 Volt, ein Wert, der verglichen mit dem Entladungspotential des Jods in wässrigen Lösungen von 0·54 Volt nicht unwahrscheinlich ist.

Tabelle 15.

NaJ gesättigt.

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
19·6	0·65	-1·04	-0·52
5·6	0·90	-1·25	-0·42
30·4	1·05	-1·475	-0·45
47·0	1·31	-1·50	-0·26
56·0	1·69	-1·53	+0·95
70·0	1·87	-1·57	+0·085
90·0	2·13	-1·59	+0·03
140·0	3·01	-1·65	+0·07
182·0	3·60	-1·71	+0·11
188·0	3·78	-2·22	+0·18
199·0	4·26	-2·45	+0·195
210·0	5·50	-2·92	+0·22
218·0	8·00	-3·67	+0·18
232·0	10·50	-4·66	+0·21

Tabelle 16.

NaJ 0·1 normal.

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
2	1·22	-1·10	-0·02
4	1·57	-1·44	+0·09
10	1·70	-1·51	+0·29
32	1·96	-1·52	+0·16
35	2·14	-1·54	+0·21
37	2·32	-1·55	+0·305
58	2·59	-1·56	+0·16
67	2·75	-1·56	+0·175
80	3·03	-1·56	+0·17
91	3·44	-1·61	+0·19
98	4·08	-1·82	+0·20
90	4·51	-2·31	+0·18
104	5·46	-3·02	+0·18
102	5·80	-3·17	+0·15
114	6·77	-3·91	+0·17
105	7·65	-4·24	+0·16
115	9·00	-5·60	+0·18
180	12·15	-7·06	+0·19
191	—	-7·43	—

Tabelle 17.

NaJ 0·1norm. Hg-Kathode.

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	0·58	—0·57	
0·7	0·65	—0·60	
0·7	0·95	—0·95	
0·7	1·15	—1·00	
0·9	1·37	—1·23	
2·4	1·60	—1·54	
3·3	1·87	—1·76	
8·5	2·05	—1·77	
21·4	2·34	—1·84	
27·0	2·45	—1·89	
39·4	2·70	—1·86	
44·0	1·81	—1·89	
47·6	2·90	—1·95	
57·5	3·12	—1·98	
88·3	3·81	—2·01	
178·0	6·15	—2·13	
203·0	6·85	—2·33	

Tabelle 18.

NaJ 0·1norm.+1·5% H₂O.

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung	Kathodenpotential	Anodenpotential
19·6	0·437	—0·83	—0·50
19·6	0·656	—0·95	—0·53
33·4	0·840	—0·99	—0·51
84·0	1·030	—1·00	—0·47
137·4	1·240	—1·01	—0·32
159·6	1·453	—1·03	—0·28
152·0	1·704	—1·01	—0·11
162·5	1·950	—1·03	+0·09
283·0	2·20	—1·09	+0·14

Tabelle 19.

NaSCN 0·1normal.

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁵	Angelegte Spannung
0	0·844
6	1·090
6	1·210
8	2·015
14	2·194
33	3·240
25	2·265
44	2·391
50	2·580
72	3·62
83	4·83
100	5·43
125	6·36
140	6·96
150	7·56
197	10·56

Die Zersetzungsspannung der 0.1normalen Lösung bei Verwendung einer Quecksilberkathode beträgt 1.95 Volt; aus dem kathodischen Zersetzungspunkt, der bei 1.77 Volt liegt, geht hervor, daß eine durch Quecksilber depolarisierte Natriumabscheidung stattfindet.

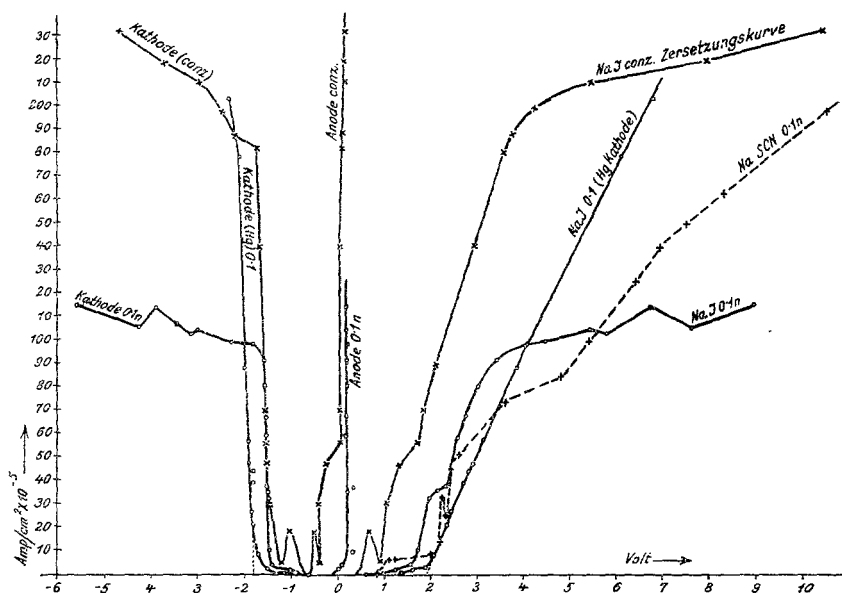


Fig. 10.

Auch der Einfluß von Wasser auf die Elektrolyse haben wir untersucht (Tabelle 18). Das Bild ist ein ganz anderes als in wasserfreien Lösungen.

4. Elektrolyse von Kaliumrhodanid.

(Nach Versuchen mit F. Hölzl.)

Wegen der Schwerlöslichkeit fast aller Kaliumsalze in Pyridin ist die Auswahl eines geeigneten Salzes schwierig.

Kaliumrhodanid löst sich noch am leichtesten (5.3 g in 100 g Pyridin), weshalb dieses Salz, und zwar die gesättigte Lösung, untersucht wurde. Da nach Emmert¹ Kalium mit Pyridin weit weniger lebhaft reagiert als Natrium, so wäre eine Abscheidung von metallischem Kalium wohl denkbar. Die in Tabelle 2 enthaltenen Versuchsergebnisse zeigen aber, daß auch die Kaliumabscheidung aus Pyridin bei den von uns verwendeten Stromdichten nicht möglich ist.

¹ L. c

Tabelle 20.
KSCN gesättigt.

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻³	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
0·0	0·405	+0·015	-0·375	-0·375
0·03	0·826	+0·383	-0·411	-0·411
0·15	1·364	+0·405	-0·901	-0·667
0·5	1·816	+0·413	-1·328	-1·313
9·12	2·385	+0·458	-1·395	-1·350
19·6	3·022	+0·472	-1·412	-1·364
35·5	3·664	+0·495	-1·448	-1·388
58·9	4·400	+0·511	-1·520	-1·395
87·6	5·188	+0·526	-1·523	-1·395
119·9	6·215	+0·563	-1·523	-1·395
118·2	7·346	+0·592	-1·555	-1·395

Tabelle 21.
KSCN gesättigt. Hg-Kathode.

Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anoden- potential	Kathoden- potential	Kathodische Polarisation ohne Stromdurchgang
0·34	0·454	+0·075	-0·273	—
1·04	1·083	+0·414	-0·590	-0·273
4·5	1·682	+0·422	-1·082	-0·301
6·87	2·113	+0·422	-1·502	-0·330
18·23	2·837	+0·430	-1·786	-1·756
35·5	3·437	—	-1·800	-1·790
49·0	3·875	+0·430	-1·823	-1·810
78·8	4·880	+0·430	-1·840	-1·825
139·3	6·902	+0·436	-1·862	-1·840
181·8	8·150	+0·442	-1·895	-1·853

Auf einer Quecksilberkathode hingegen gelingt die Kaliumabscheidung leicht (Tabelle 21). Das durch Quecksilber depolarisierte Kaliumabscheidungspotential beträgt 1·77 Volt und liegt negativer als das kathodische Zersetzungspotential an Platin. Daraus und aus der Messung der Kette

$$\text{K/KSCN/Ag-Pyr-Elektrode} = 2·58 \text{ Volt}$$

geht hervor, daß metallische Kaliumabscheidung an Platin nicht erfolgt (Fig. 11 und 12).

Das anodische Abscheidungspotential (SCN-Ion) beträgt 0.42 Volt.

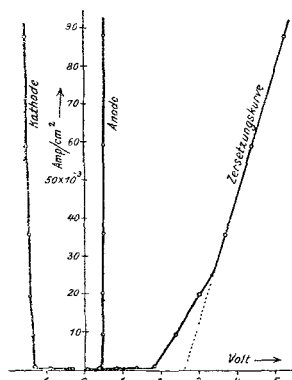


Fig. 11.

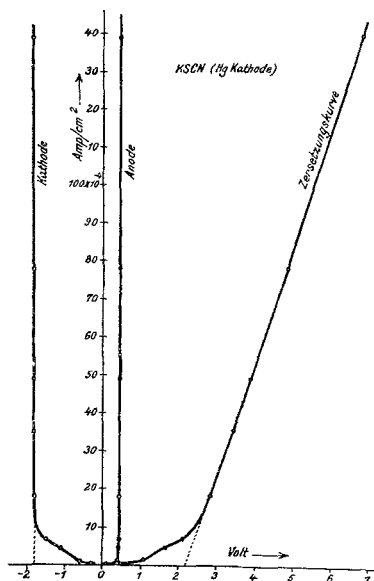


Fig. 12.

Die Gesamtzersetzungsspannung an Platin ist 1.8 Volt, mit Quecksilberkathode 2.2 Volt. Die Zersetzungskurve an Platin zeigt einen zweiten Knick, der auf einen Zersetzungspunkt von 2.6 Volt hinweist, doch ist auch dieser Wert für eine Kaliumabscheidung, für die man 3.0 Volt rechnen muß, zu niedrig.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch eine hochherzige Spende des Vorstandes des Van't Hofflaboratoriums Herrn Prof. Dr. Cohen, zur Anschaffung eines Binantenelektrometers, ermöglicht.

Wir erlauben uns, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Hans Benndorf für die lebenswürdige Unterstützung durch wertvolle Ratschläge auf physikalischem Gebiet sowie durch Überlassung von Apparaten unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.