

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

IV. Mitteilung

Versuche zur Abscheidung einiger Erdalkali- und Erdmetalle aus wasserfreiem Pyridin

Von

Robert Müller, Franz Hölzl, Werner Knaus, Franz Planiszig
und Konrad Prett

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1923)

Versuche zur Abscheidung der Erdalkalimetalle aus Pyridin hat Hevesy¹ gemacht und fand, daß die abgeschiedenen Metalle, Ca, Sr, Ba, sofort mit dem Pyridin reagieren.

Ferner hat A. Coehn² versucht, Radium aus Radiumbromid, in Pyridin gelöst, abzuscheiden, was jedoch ebenfalls zu keinem Ergebnis führte. Laszynski und Gorski³ geben an, daß eine Lösung von Magnesiumchlorid in Pyridin nicht leitend ist.

Andere Angaben sind in der Literatur nicht aufzufinden. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, die Abscheidungsverhältnisse, besonders der Vertreter mit niederem Atomgewicht der genannten Gruppen, vor allem Magnesium und Beryllium, ferner Calcium, Aluminium und Cer, zu untersuchen.

I. Abscheidung von Magnesium aus MgBr_2 .

(Aus Versuchen mit F. Hölzl und K. Prett.)

Magnesium aus wässrigen Lösungen abzuscheiden gelingt im allgemeinen nicht, außer bei Anwendung ganz gesättigter MgCl_2 -Lösungen, welche schon mehr den Charakter von Schmelzen haben und aus welchen es sich ganz unvollkommen abscheiden läßt.

¹ Zeitschr. f. Elektrochem., 16, 672, 1910.

² Ber. d. deutschen chem. Ges., 37, 811.

³ Zeitschr. f. Elektrochem., 4, 292, 1897.

Eine Abscheidung des Magnesiums unter Verfolgung der Kathodenpotentiale wäre schon deshalb sehr interessant, da dessen Potentialverhältnisse noch nicht genügend geklärt sind.

Magnesium zeigt in wässriger Lösung starke Passivierung, welche durch Amalgamieren aufgehoben werden kann. Doch sind die Potentiale des Magnesiumamalgams so unedel, daß die Ansicht ausgesprochen wurde,¹ es könne sich hier nicht um das wahre Magnesiumpotential, sondern um das Potential einer unedleren, endothermen Verbindung handeln.

Vor kurzem haben R. Müller und W. Knaus² die Potentiale von Magnesiumamalgamen verschiedenster Zusammensetzung in einer Lösung von MgBr_2 in Pyridin durchgemessen und sind ebenfalls zu dem Ergebnis gekommen, daß eine unedlere Magnesium-Quecksilberverbindung vorliegen muß, und zwar vielleicht von der Zusammensetzung MgHg_2 . Es müßte demnach zu erwarten sein, daß bei der elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums an einer Quecksilberkathode eine höhere Spannung notwendig ist als an einer Platin Kathode, daß also das Quecksilber in diesem Falle nicht depolarisierend wirkt, sondern im Gegenteil die Abscheidung verzögert. Die Abscheidung des Magnesiums ist uns auch gelungen und die vorstehende Vermutung hat sich voll bestätigt.

a) Abscheidung des Magnesiums auf Platin.

Es wurde eine bei 18°, sowie eine bei 60° gesättigte MgBr_2 -Lösung bei den betreffenden Temperaturen der Elektrolyse unterworfen. Die Löslichkeit des MgBr_2 beträgt bei 18° 0.5 g, bei 60° 2.6 g in 100 g Pyridin.³ Die Abscheidung des Magnesiums erfolgt erst bei höheren Stromdichten, da das Magnesium mit dem Pyridin ziemlich leicht reagiert (Tab. 1 und Fig. 1).

Dies kommt in der Kurve (Fig. 1) durch einen großen »Reststrom« zum Ausdruck. Der Knick der Magnesiumabscheidung liegt bei ungefähr $3/10^{-4}$ Amp./cm². Der kathodische Zersetzungspunkt und die kathodische Polarisation nach Ausschalten des Elektrolisierstromes, also das reversible Magnesiumpotential in dieser Lösung gemessen gegen die Ag/Pyr.-Elektrode beträgt —1.35 bis 1.4 Volt, der anodische Zersetzungspunkt liegt bei +0.4 Volt. Die Summe der beiden stimmt mit der gefundenen Zersetzungsspannung von 1.8 Volt sehr gut überein.

Wenn nach Einsetzen der Magnesiumabscheidung der Elektrolysestrom längere Zeit unterbrochen wird, überzieht bald eine zusammenhängende Haut einer Mg-Pyridinverbindung die Kathode und verhindert den Stromdurchgang, was sich in der Zersetzungskurve durch Umbiegen äußert. Um höhere Stromdichten zu erreichen, ist es am besten, den Strom nicht zu unterbrechen.

¹ R. Kremann und R. Müller, Zeitschr. f. Metallkunde, 12, 303.

² Zeitschrift f. anorg. Chemie. 130, 173, 1923.

³ W. Knaus, Dissert. Graz.

Da die gesättigte Lösung bei 18° nur wenig MgBr_2 gelöst enthält, wurde der Versuch mit einer bei 60° gesättigten Lösung wiederholt (Tab. 2 und Fig. 1).

Die Abscheidung des Magnesiums bei 60° erfolgt erst bei $10 \cdot 10^{-4} \text{ Amp./cm}^2$, also noch viel später als bei 18°, jedenfalls weil die Reaktion des Magnesiums mit dem Pyridin bei erhöhter Temperatur lebhafter ist. Die erreichbare maximale Stromdichte ist zwar mehr als doppelt so groß, doch tritt auch hier bald Verhinderung des Stromdurchganges ein.

Die Werte der Zersetzungspunkte sind: Kathode -1.35 Volt , Anode $+0.4 \text{ Volt}$, Zersetzungsspannung 1.8 Volt , also nahezu gleich wie bei 18°.

Nach Eintreten der Magnesiumabscheidung tritt an der Kathode Gasentwicklung auf. Das abgeschiedene Magnesium wird als grauer Überzug sichtbar, welcher mit Salzsäure Wasserstoff entwickelt.

Daß der Niederschlag wirklich aus metallischem Magnesium besteht, geht auch daraus hervor, daß die Messung des Potentials des reinen Magnesiums in derselben Lösung gegen die Ag/Pyr.-Elektrode den Wert 1.35 ergab, welcher mit dem kathodischen Zersetzungspunkt gut übereinstimmt.

b) Abscheidung des Magnesiums auf Quecksilber.

Die Abscheidung auf Quecksilber gelingt viel schwieriger als auf Platin, und es waren viele Versuche notwendig, um die Bedingungen festzustellen, bei denen regelmäßige Abscheidungskurven erhalten werden können (Tab. 3 und Fig. 2).

Die Abscheidung tritt erst bei einer Stromdichte von $4 \cdot 10^{-4} \text{ Amp./cm}^2$ ein, also später als am Platin.

Der kathodische Zersetzungspunkt sowie die kathodische Polarisation liegen bei 1.65 Volt ,¹ die Anode gibt bei verschiedenen Messungen schwankende Werte zwischen 0.45 und 0.55 Volt . Die Zersetzungsspannung beträgt 2.3 Volt . Die Abscheidungsspannung des Magnesiums an Quecksilber liegt also um rund 0.3 Volt höher als an Platin, das reversible Magnesiumamalgampotential ist demnach unedler als das des reinen Magnesiums, ein Fall, der bisher noch bei keiner anderen Legierung beobachtet wurde. Messungen von flüssigem Magnesiumamalgam, welches durch Lösen von etwas Magnesium in Quecksilber hergestellt wurde, ergab in guter Übereinstimmung 1.65 Volt .

Während der Elektrolyse bildet sich an der Quecksilberoberfläche bald eine Haut, die durch fortwährendes Klopfen am Elektrolyiergefäß entfernt werden muß, nur dann erhält man regelmäßige Kurven. Bei $12 \cdot 10^{-4}$ tritt, vielleicht infolge der Ionenverarmung, ein Grenzstrom auf.

¹ Bezogen auf eine Silberelektrode in 0.1-norm. Ag NO_3 in Pyridin, siehe I. Mitteilung, Monatshefte 43, 73, 1922.

Die Abscheidungsversuche des Magnesiums, sowohl auf Platin als auch auf Quecksilber, wurden in jedem Falle mindestens zehnmal wiederholt und immer sehr gute übereinstimmende Abscheidungskurven erhalten, weshalb bloß je eine Meßreihe hier abgedruckt wurde.

Tabelle 1.

Magnesiumbromid gelöst in Pyridin (gesättigt bei 18° C.).

Abscheidung auf Platin bei 18° C.

Angelegte Spannung in Volt	Stromdichte 10^{-4} Amp./cm ²	Anodenpotential in Volt	Kathodenpotential in Volt	Polarisation in Volt
0·563	0·58	—0·300	—0·450	—0·428
1·260	1·80	—0·126	—0·510	—0·428
2·280	2·58	+0·040	—0·608	—0·593
3·165	2·82	+0·171	—1·148	—0·798
4·006	3·93	—0·398	—1·624	—1·465
4·792	5·29	—0·410	—1·725	—1·372
5·806	6·13	—0·420	—2·115	—1·372
6·586	6·38	—0·420	—2·573	—1·395
7·898	6·43	—0·420	—3·403	—1·402
8·761	6·30	—0·424	—4·545	—1·402
9·883	6·07	—0·430	—5·380	+4·409
10·335	5·92	—0·420	—5·785	—1·402

Tabelle 2.

Magnesiumbromid gelöst in Pyridin (gesättigt bei 60° C.).

Abscheidung auf Platin bei 60° C.

Angelegte Spannung in Volt	Stromdichte 10^{-4} Amp./cm ²	Anodenpotential in Volt	Kathodenpotential in Volt	Polarisation in Volt
0·650	0·25	0·40	—0·219	—0·19
1·742	4·57	0·408	—0·502	—0·391
2·854	9·92	0·41	—0·82—1·45	—0·70
3·486	9·86	0·42	—1·69	—1·09
3·990	12·00	0·426	—1·87	—1·23
4·264	13·58	0·426	—1·89	—1·307
5·022	13·62	0·426	—2·96	—1·37
6·164	12·08	0·429	—4·00	—1·34
7·006	12·43	0·426	—4·75	—1·34
7·850	12·47	0·42	—5·56	—1·34

Tabelle 3.

Magnesiumbromid gelöst in Pyridin (gesättigt bei 18° C.).

Abscheidung auf Quecksilber bei 18° C.

Angelegte Spannung in Volt	Stromdichte 10^{-4} Amp./cm ²	Anodenpotential	Kathodenpotential	Polarisation in Volt
1·178	0·05	0·54	—0·290	—
2·320	1·46	0·54	—0·328	—
3·400	3·24	0·558	—1·25	—0·32
4·787	4·05	0·558	—2·00	—1·65
6·028	6·10	0·566	—2·15	—1·64
7·360	8·30	0·574	—2·35	—1·67
8·42	10·01	0·574	—2·50	—1·65
9·53	11·73	0·574	—2·74	—1·64
10·52	13·17	0·574	—4·45	—1·67

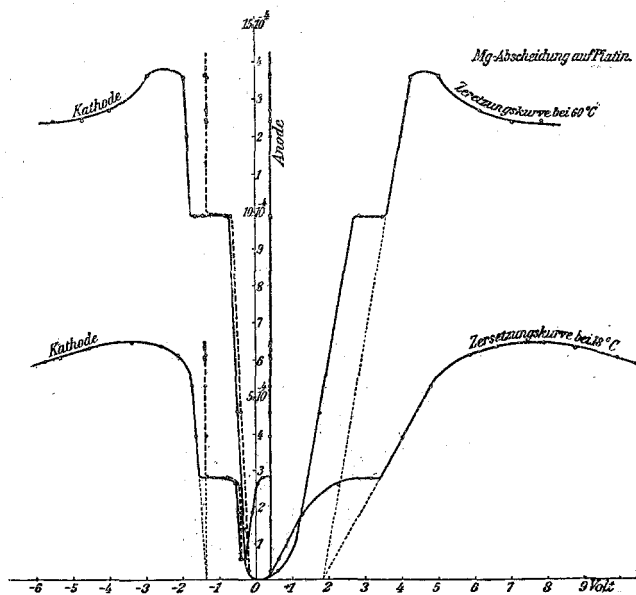
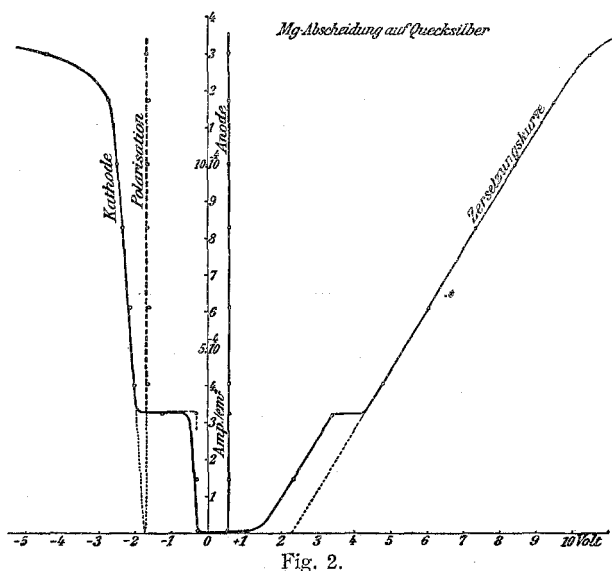


Fig. 1.



2. Abscheidung von Calcium aus Calciumnitrat.

(Nach Versuchen mit W. Knaus.)

Die Abscheidung des nächsten Metalles der Gruppe, Calcium, ist zwar, wie aus Fig. 3 hervorgeht, möglich, doch wird sie sehr bald durch eine Haut einer Calcium-Pyridinverbindung verhindert, indem der Stromdurchgang gesperrt wird. Die Vereinigung des Calciums mit dem Pyridin muß sehr lebhaft sein, da der Knickpunkt der Calciumabscheidung erst bei einer Stromdichte von rund $7 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² auftritt. Der folgende Anstieg der Kurve, welcher der Calciumabscheidung entspricht, wird aber bald durch Hautbildung unterbrochen. Hevesy (l. c.) meint zwar, daß die Hautbildung durch Spuren von Wasser verursacht wird, doch haben wir alle Sorgfalt auf die Trocknung des Pyridins verwandt, so daß kaum merkliche Spuren darin enthalten sein konnten.

Die Zersetzungspunkte Tab. 4 und Fig. 3 lassen sich nicht sehr genau ermitteln, sie betragen für die Kathode 1.8 Volt, für die Anode 2.0 Volt.¹ Die Summe stimmt mit der Zersetzungsspannung von 3.8 Volt überein. Wegen der schnellen Reaktion des Calciums mit dem Pyridin ist die Polarisation nach Stromausschalten nicht zu fassen. Daß aber tatsächlich Abscheidung von metallischem Calcium eintritt, geht aus der Messung des Potentials von Calciummetall in derselben Lösung gegen die Ag/Pyr.-Elektrode hervor, bei der der Wert von 1.84 Volt gefunden wurde. Allerdings mußte das Calcium amalgamiert werden, um diese hohen Werte zu erhalten, denn reines Calcium, das offenbar Deckschichtenpassivierung zeigt, gibt bloß 1.2 Volt.

¹ Bezogen auf eine Silberelektrode in 0.1-norm. Ag NO₃ in Pyridin, siehe I. Mitteilung, Monatshefte 43, 73, 1922.

Nach Hevesy soll die Erniedrigung der Versuchstemperatur keine Begünstigung der Calciumabscheidung bewirken, im Gegenteil sollte die Reaktion mit dem Pyridin noch lebhafter werden.

Da beim Magnesium sehr wohl eine Verzögerung der Reaktion bei Temperaturerniedrigung eintritt (vgl. die Kurven bei 18° und 60° in Fig. 1 und 2), ist es unwahrscheinlich, daß bei Calcium das Gegenteil eintreten sollte.

Deshalb haben wir auch bei 0° eine gesättigte Lösung der Elektrolyse unterworfen (Tab. 5 und Fig. 4). Die Abscheidung des Calciums tritt bei tieferer Temperatur bei niederen Stromdichten ein, und zwar bei $3 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm², gegen $7 \cdot 10^{-4}$ bei 18°. Im übrigen ist der Verlauf der Kurven sowie die Lage der Zersetzungspunkte ganz gleich wie bei 18°.

Die Reaktion wird somit entgegen der Ansicht Hevesy's durch Temperaturerniedrigung bedeutend gehemmt.

Da die Reaktionsfähigkeit der Erdalkalimetalle mit zunehmendem Atomgewicht offenbar zunimmt, mithin die Abscheidung immer schwieriger wird, haben wir es unterlassen, das Strontium zu untersuchen, Versuche mit Bariumiodid, die vor längerer Zeit von uns angestellt wurden, verliefen ergebnislos.

Tabelle 4.

Calciumnitrat gelöst in Pyridin (gesättigt bei 18° C.).

Abscheidung auf Platin.

Stromdichte Amp./cm ² 10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anodenpotential	Kathodenpotential
0.092	1.01	0.252	-0.112
1.747	2.12	1.555	-0.248
2.231	3.03	1.90	-0.344
4.022	4.11	2.01	-0.451
5.500	5.00	2.00	-0.501
6.743	7.44	2.08	-1.03
6.745	7.44	1.98	-2.35
6.846	7.95	2.02	-2.55
7.451	8.33	2.01	-2.64
7.652	8.86	2.0	-2.98
7.328	10.48	2.0	-4.20

Tabelle 5.

Calciumnitrat gelöst in Pyridin (gesättigt bei 0° C.).

Calciumabscheidung auf Platin.

Stromdichte Amp./cm ² 10 ⁻⁴	Angelegte Spannung	Anodenpotential	Kathodenpotential
0·01	0·711	0·553	—1·02
0·72	2·152	1·620	—0·675
1·76	2·961	1·943	—1·001
3·01	4·080	2·008	—1·623
3·01	5·143	2·014	—2·580
3·09	5·794	2·020	—2·751
3·70	6·200	2·005	—2·948
4·08	7·012	2·017	—3·576
3·72	7·748	2·011	—4·245
3·59	8·915	2·014	—4·947

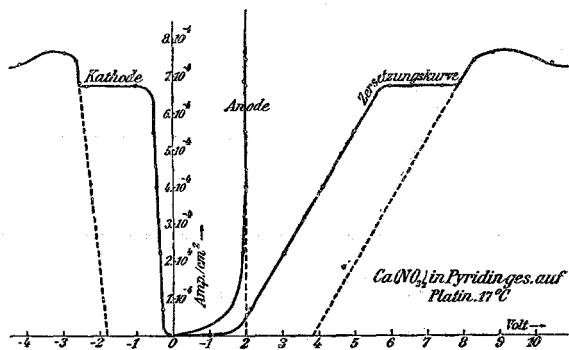


Fig. 3.

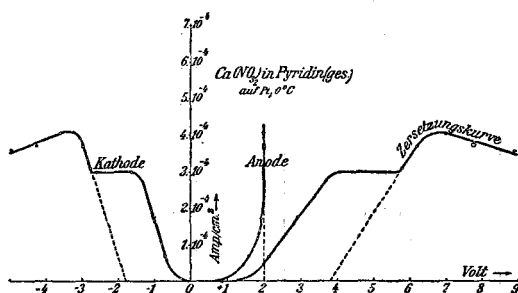


Fig. 4.

3. Elektrolyse von Zink und Cadmiumsalzen in Pyridin.

(Nach Versuchen mit F. Planiszig.)

a) Zink aus Zinkjodid.

Die Abscheidung des Zinks gelingt zwar ziemlich gut, doch erlitten die Potentialmessungen, welche bei diesen Versuchen noch mit der Kompensationsmethode durchgeführt wurden, viele Störungen, welche teilweise auf die schlechte Leitfähigkeit der Lösungen zurückgeführt werden müssen, zum Teil aber ganz ungeklärt sind.

Es gelangten eine gesättigte sowie eine 0·1-normale Lösung zur Untersuchung. Das Zink scheidet sich als graue zusammenhängende Haut aus. Der Zersetzungspunkt der 0·1-normalen Lösung liegt bei ungefähr 1·60 Volt, der Zersetzungspunkt der gesättigten Lösung ist nicht wesentlich verschieden (Tab. 6 und 7, Fig. 5). Der Verlauf der kathodischen Einzelpotentiale ist besonders bemerkenswert. Die Werte sind zwar unsicher und schwankend, allen Versuchen ist aber gemeinsam, daß das Kathodenpotential bei höherer Stromstärke immer edler wird und sogar auf die positive Seite übergeht. Der kathodische Zersetzungspunkt liegt bei etwa $E_h = 0·6$ Volt für die 0·1-normale (bezogen auf die Wasserstoff-N. E.), bei 0·55 für die gesättigte Lösung. Dafür, daß es sich tatsächlich um eine metallische Zinkabscheidung handelt, spricht der Umstand, daß das mit Zink beschlagene Platinblech in eine 1-normale wässrige $ZnSO_4$ -Lösung gebracht, das normale Zinkpotential von 0·77 Volt zeigte.

Auf Quecksilber als Kathode findet sich der Anstieg der Kurve bei 0·25 Volt, welcher Wert gut mit dem Lösungspotential von Zinkamalgam gegen 0·1-normales ZnJ_2 in Pyridin übereinstimmt (Tab. 8).

Der anodische Zersetzungspunkt liegt bei 0·4 Volt für die 0·1-normale, bei 0·35 Volt für die gesättigte Lösung.

Dieselben Versuche mit Zinkbromid ergaben merkwürdigerweise keine Zinkabscheidung.

Tabelle 6.
 ZnJ_2 in Pyridin 0·1-normal.

Angelegte Spannung	Amp./cm ² . 10 ⁻⁵	Eh-Kathode	Eh-Anode
0·63	0·0	—0·224	+0·357
1·26	1·5	—0·549	+0·337
1·47	13	—0·594	+0·404
1·77	16	—0·604	+0·395
1·94	22	—0·615	+0·406
2·06	29	—0·624	+0·416
2·30	40	—0·597	+0·411
2·58	58	—0·544	+0·418
3·28	93	—0·555	+0·460
3·89	145	—0·444	+0·477
5·92	275	—0·241	+0·469
6·78	333	+0·190	+0·514

Tabelle 7.
ZnJ₂ in Pyridin gesättigt.

Angelegte Spannung	Amp./cm ² .10 ⁻⁵	Eh-Kathode	Eh-Anode
0.70	0	-0.307	+0.313
0.92	1.3	-0.412	+0.350
1.12	3.1	-0.492	+0.348
1.33	4.4	-0.535	+0.363
1.50	9.8	-0.547	+0.359
1.67	16	-0.543	+0.379
1.88	22	-0.535	+0.369
2.04	25	-0.529	+0.381
2.18	34	-0.531	+0.377
2.44	45	-0.494	+0.389
2.61	57	-0.484	+0.393
2.75	62	-0.375	+0.399
3.53	104	-0.299	+0.393
4.30	157	-0.162	+0.411
5.12	245	-0.123	+0.419
5.27	349	+0.008	+0.547
6.18	477	+0.202	+0.448

Tabelle 8.
Zinkjodid in Pyridin gesättigt.
(Hg als Kathode.)

Angelegte Spannung in Volt	Amp./cm ² .10 ⁻⁵	Eh-Kathode
1.06	—	-0.219
1.56	1.8	-0.290
2.06	2.0	-0.270
2.53	4.0	-0.188
3.02	5.2	-0.229
3.53	6.8	-0.229
3.83	7.4	-0.249
4.34	9.1	-0.198
4.94	11	-0.198
5.43	12	-0.229
6.74	16	-0.198
7.57	18	-0.260

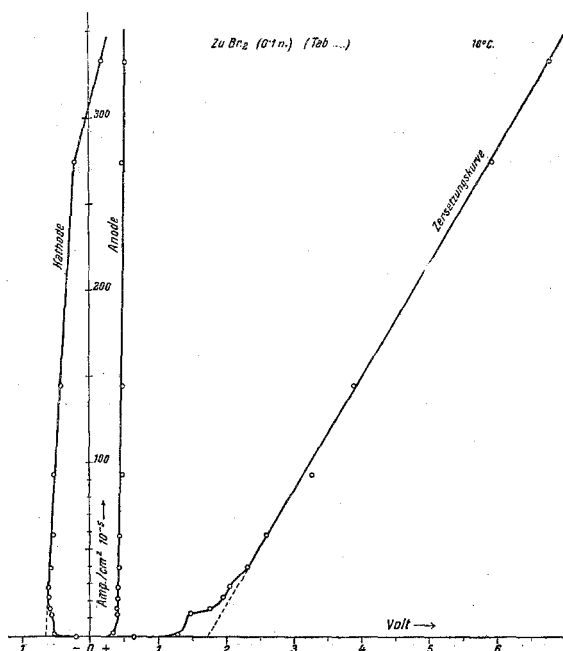


Fig. 5.

b) Versuche zur Abscheidung des Cadmiums aus Lösungen von CdJ_2 in wasserfreiem Pyridin.

Wegen der geringen Löslichkeit und Leitfähigkeit dieses Salzes in Pyridin konnte von vornherein kein befriedigendes Ergebnis erwartet werden. Die Lösungen leiten äußerst schlecht, sodaß die Messungen nur mit Mühe mit dem Kapillarelektrometer durchgeführt werden konnten. Die gesättigte Lösung enthielt 0.43 g CdJ_2 in 100 cm^3 Pyridin.

Der Verlauf der Kurven ist aus diesen Gründen sehr flach. Hervorgehoben zu werden verdient die Beobachtung, daß die Leitfähigkeit der Lösungen einen bedeutenden zeitlichen Abfall zeigte, was sich besonders in der Lage der Zersetzungskurven (Fig. 6), die in den angegebenen Zeitintervallen aufgenommen wurden, deutlich ausprägt (Tab. 9, 10, 11, 12 und 13).

Der Zersetzungspunkt ist wegen der schrägen Lage der Kurven nur undeutlich zu entnehmen. Er liegt ungefähr bei -3.3 bis 3.4 Volt.

Die Kurven der Einzelpotentiale zeigen einen den Erwartungen ganz widersprechenden Verlauf. Der kathodische Anstieg (Platin als Kathode) befindet sich bei -0.3 Volt (bezogen auf die Wasserstoffnormalelektrode), was die Abscheidung von metallischem Cadmium ausschließt, da metallisches Cadmium gegen NaJ -Lösungen ein Potential von zirka 0.7 Volt zeigt. Die Anodenkurve zeigt bei

+0.4 Volt einen ganz schwach ausgeprägten Anstieg, der dem Jodpotential entsprechen könnte. Merkwürdigerweise biegt die Kurve aber schon bei ganz niedrigen Stromdichten um und verläuft wagrecht, bis bei 2.0 Volt sich ein zweiter, sehr schön ausgeprägter Anstieg ergibt. Wir versuchten, durch Zusatz von NaJ als Leitsalz die Abscheidung des Cadmiums zu begünstigen. Es zeigt sich zwar bei 1.2 Volt ein Anstieg, der aber bald unregelmäßig wird und dann bald in eine Horizontale übergeht. Es wird jedenfalls auch hier an der Kathode ein schlecht leitender Überzug abgeschieden, wie dies in der III. Mitteilung bei der Elektrolyse von reinen NaJ-Lösungen bemerkt wurde.

Bei Verwendung von Quecksilber als Kathode ist ein Anstieg bei etwa -0.9 Volt zu bemerken, welcher wohl dem Potential eines Cd-Amalgams bei sehr geringer Cd-Ionenkonzentration entsprechen könnte.

Tabelle 9.

Cadmiumjodid bei 25° C. 17./II. 1921.

(0.43 g CdJ₂ in 100 cm³ Pyridin.)

Angelegte Spannung in Volt	Amp./cm ² . 10 ⁻⁵	Eh-Kathode	Eh-Anode
0.585	0.6	-0.212	+0.390
1.01	2.6	-0.303	+0.488
1.37	5.9	-0.310	+0.586
1.75	4.6	-0.373	+0.776
2.12	6.5	-0.331	+1.142
2.51	4.6	-0.294	+1.768
2.78	5.2	-0.309	+1.900
3.14	14	-0.363	+1.980
3.38	16	-0.375	+1.999
3.70	32	-0.355	+2.028
4.11	41	-0.367	+2.082
4.61	67	-0.457	+2.092
5.35	128	-0.426	+2.152
6.41	193	-0.496	+2.169
7.53	271	-0.499	+2.192
8.53	518	-0.375	+2.222
9.53	608	-0.476	+2.212
11.53	830	-0.436	+2.202
13.53	955	-0.249	+2.252
15.53	1087	-0.325	+2.257

Tabelle 10.

Cadmiumjodid bei 25° C. 19./II. 1921.

(0.43 g CdJ₂ in 100 cm³ Pyridin.)

Angelegte Spannung in Volt	Amp./cm ² . 10 ⁻⁵	Eh-Kathode	Eh-Anode
1.04	2.0	-0.204	+0.508
1.29	6.4	-0.229	+0.541
1.69	9.6	-0.215	+0.641
1.96	9.1	-0.196	+0.824
2.17	8.8	-0.194	+0.976
2.57	5.9	-0.187	+1.206
2.66	8.8	-0.206	+1.373
2.94	12.0	-0.215	+1.604
3.17	13	-0.229	+1.721
3.44	17	-0.266	+1.836
3.72	22	-0.275	+1.831
4.52	37	-0.287	+1.901
5.80	76	-0.281	+1.934
7.07	115	-0.258	+1.981
7.68	158	-0.246	+1.951
10.68	316	-0.215	+1.951

Tabelle 11.

Cadmiumjodid bei 25° C. 1./III. 1921.

Angelegte Spannung in Volt	Amp./cm ² . 10 ⁻⁵	Eh-Kathode	Eh-Anode
0.60	0.0	-0.115	+0.235
1.64	5.2	-0.179	+0.343
1.83	7.0	-0.176	+0.356
2.22	7.7	-0.176	+0.381
2.62	10	-0.176	+0.381
3.13	13	-0.176	+0.390
3.31	16	-0.186	+0.422
3.62	10	-0.196	+0.428
3.83	13	-0.155	+0.568
4.27	18	-0.176	+0.678
5.10	28	-0.217	+0.854
6.20	45	-0.238	+1.433
7.55	61	-0.259	+1.838
9.15	94	-0.262	+1.938

Tabelle 12.

Cadmiumjodid bei 25° C. 10./III. 1921.

Angelegte Spannung in Volt	Amp./cm ² . 10 ⁻⁵	Eh-Kathode	Eh-Anode
0·836	0·0	—0·162	+0·448
1·09	0·0	—0·166	+0·457
1·47	1·8	—0·190	+0·524
1·56	3·3	—0·186	+0·550
1·77	3·1	—0·209	+0·612
2·04	3·3	—0·190	+0·744
2·31	4·4	—0·352	+1·127
2·87	4·4	—0·197	+1·562
3·84	7·2	—0·232	+1·836
5·10	20	—0·250	+1·974
6·00	23	—0·279	+1·993
6·84	29	—0·304	+2·011
9·14	49	—0·304	+2·033

Tabelle 13.

Hg-Kathode bei 25° C.

Angelegte Spannung in Volt	Amp./cm ² . 10 ⁻⁵	Eh-Kathode
0·718	0·0	—0·548
1·16	0·0	—0·499
1·64	0·7	—0·536
1·87	0·27	—0·566
2·14	0·7	—0·480
2·81	0·55	—0·425
3·40	0·97	—0·528
4·30	1·8	—0·861
6·63	5·3	—1·006
7·24	6·0	—1·020

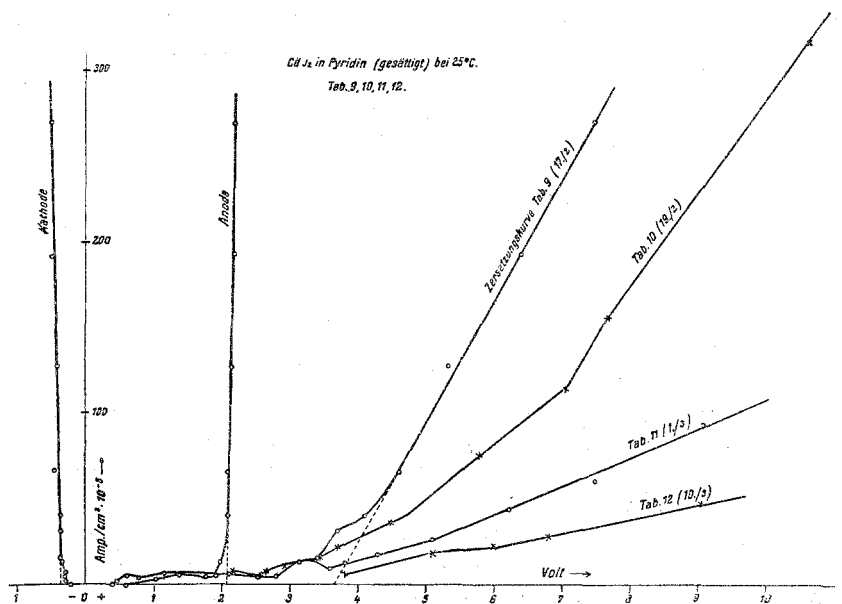


Fig. 6.

4. Versuche zur Abscheidung des Berylliums, Aluminiums sowie des Cer aus Lösungen ihrer Salze in Pyridin.

a) Beryllium. (Aus Versuchen mit K. Pretz.)

Die drei Metalle, welche benachbarten Gruppen des periodischen Systems angehören, zeigen auch bei der Elektrolyse sehr große Ähnlichkeiten in ihrem Verhalten. Da das Beryllium andererseits auch mit dem Magnesium deutliche Verwandtschaft besitzt, war zu erwarten, daß eine Abscheidung aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin möglich sein wird. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von Berylliumbromid (de Haen) in Pyridin verwendet. Die Lösung, welche durch kleine Mengen freien Broms immer gelblich gefärbt war, erwies sich als gutleitend und die einzelnen Meßreihen ergaben sehr befriedigende Übereinstimmung (Tab. 14).

Der Zersetzungspunkt des Berylliumbromids liegt bei 1.18 Volt, der Zersetzungspunkt der Kathode bei 0.63 Volt, der der Anode bei etwa 0.45 Volt.¹

Ein zweiter Knick in der Kathodenkurve wie beim Magnesium konnte nicht beobachtet werden. Aus dem niedrigen Wert des Kathodenpotentials sowie aus der Unmöglichkeit, eine Berylliumabscheidung durch chemische Mittel nachzuweisen, geht hervor, daß die Abscheidung dieses Metalles unter den geschilderten Umständen nicht möglich ist. Aus der bei höheren Stromdichten an

¹ Bezogen auf die Ag-Pyridinelektrode.

der Kathode auftretenden lebhaften Gasentwicklung kann geschlossen werden, daß das erstlich abgeschiedene Beryllium mit dem Pyridin lebhaft reagiert.

Es wurde nun auch die Abscheidung des Berylliums auf Quecksilber in derselben Lösung und Versuchsanordnung untersucht (Tab. 15). Es ergab sich ein Zersetzungspunkt von 1·64 Volt, an der Kathode von 1·16 Volt.

Das Potential des reinen Hg in der Lösung gegen Silber-normalelektrode ist $-0\cdot456$ Volt. Das Quecksilber ist demnach in Lösungen von Berylliumbromid in Pyridin ziemlich unedel, was bei niederen angelegten Spannungen einen negativen Strom (Tab. 15) verursachte und was auf eine große Neigung der Hg-Ionen zur Komplexbildung mit dem Berylliumsalz hindeutet.

Metallisches Beryllium dürfte sich auch an Quecksilberkathoden nicht abscheiden, da nach Stromausschalten keine Polarisation, welche einigermaßen dem Berylliumpotential entsprechen könnte, zu bemerken war.

Der hohe Wert des Kathodenpotentials scheint durch eine schlecht leitende Haut bedingt zu sein, welche bei beginnendem Stromdurchgang das Quecksilber sichtlich überzieht.

Tabelle 14.

Berylliumbromid in Pyridin (gesättigt). Elektrolyse mit Platinkathode bei 18° C. 18·56 g Berylliumbromid in 100 cm^3 Pyridin.

Angelegte Spannung in Volt	Stromdichte Amp./ $cm^2 \cdot 10^{-4}$	Kathodenpotential in Volt	Anodenpotential in Volt
0·268	1·76	0·623	0·396
0·512	3·07	0·662	0·227
0·694	3·83	0·675	0·097
0·856	3·58	0·680	0·058
1·112	4·63	0·695	0·396
1·29	5·70	0·720	0·512
1·47	13·48	0·769	0·480
1·62	21·9	0·830	0·506
1·73	32·2	0·850	0·493
1·92	38·9	0·856	0·493
2·10	51·6	0·940	0·493
2·20	64·2	5·947	0·493
2·42	89·3	0·953	0·500
2·49	103·1	0·953	0·493
2·76	119·2	0·959	0·493
2·85	135·6	0·817	0·494
3·08	158·0	0·825	0·492

Tabelle 15.
Elektrolyse mit Quecksilberkathode bei 18° C.

Angelegte Spannung in Volt	Stromdichte Amp./cm ² · 10 ⁻⁴	Kathodenpotential in Volt	Anodenpotential in Volt
0·433	1·66	0·433	0·038
0·623	0·0	0·456	1·152
0·783	0·082	0·456	0·304
0·935	0·990	0·456	0·388
1·11	3·01	0·478	0·418
1·323	3·66	0·638	0·426
1·399	3·92	0·707	0·426
1·66	4·12	0·965	0·418
1·96	6·44	1·193	0·418
2·41	15·00	1·230	0·418
2·89	20·3	1·247	0·426
3·45	23·8	1·64	0·425
4·63	23·8	1·77	0·426

b) Aluminium. (Aus Versuchen mit F. Hölzl.)

Die Abscheidung des Aluminiums ist bisher nur aus Aluminiumbromidlösungen in Äthylbromid (Plotnikov) gelungen. Es schien daher interessant zu versuchen, ob es sich aus wasserfreiem Pyridin elektrolytisch abscheiden läßt, auch wäre es wichtig, auf diese Art das Abscheidungspotential des Aluminiums kennen zu lernen, da das Lösungspotential wegen Oxydhautpassivierung immer zu niedrigere Werte ergibt.

Aber schon die Aufnahme der ersten Zersetzungskurve zeigte deutlich, daß sich Aluminium aus Pyridin nicht abscheiden läßt, der Zersetzungspunkt liegt schon bei 0·6 Volt, also viel zu niedrig (Tab. 16).

Der kathodische Anstieg befindet sich bei 0·2 Volt. An der Kathode tritt lebhafte Gasentwicklung auf. Das primär abgeschiedene Aluminium reagiert jedenfalls sofort mit dem Pyridin.

Der anodische Anstieg befindet sich bei 0·3 Volt, um 0·1 Volt niedrigerer als bei anderen Jodiden, was mit der größeren Ionenkonzentration dieser Lösung erklärt werden kann, zumal auch die Leitfähigkeit dieser Lösung eine sehr gute ist.

Die Elektrolyse wurde auch mit gesättigter Aluminiumbromidlösung (8·59 g in 100 g Pyridin) wiederholt, das Ergebnis war dasselbe wie beim Jodid. Die Verwendung von Quecksilber als Kathode war, wie zu erwarten, ebenfalls ergebnislos. Aluminium läßt sich also auch aus Pyridin nicht abscheiden.

Ähnlich wie das Aluminium verhält sich das Cer. Eine gesättigte Lösung von Cerchlorid (1.6 g in 100 g Pyridin) wurde der Elektrolyse unterworfen, ohne daß eine Metallabscheidung zu erzielen war. Auch an einer Quecksilberkathode ist keine Abscheidung erhältlich.

Es zeigt sich also, daß den chemisch ziemlich verwandten Metallen Beryllium, Aluminium und Cer eine eigentümliche Abneigung gegen die elektrolytische Abscheidung, auch aus dem sauerstoff-freiem Pyridin, eigen ist.

Tabelle 16.

Aluminiumjodid (gesättigt bei 25° C. 8.43 g im Liter).

Angelegte Spannung in Volt	Amp./cm ² . 10 ⁻⁵	Eh-Kathode	Eh-Anode
0.750	15	-0.092	+0.294
0.838	19	-0.139	+0.294
0.934	23	-0.205	+0.294
1.06	33	-0.194	+0.300
1.20	46	-0.227	+0.302
1.33	56	-0.258	+0.286
1.41	63	-0.235	+0.309
1.49	69	-0.266	+0.296
1.57	75	-0.252	+0.296
1.72	87	-0.274	+0.302
1.88	106	-0.281	+0.307
2.05	124	-0.309	+0.315
2.63	243	-0.254	+0.309
3.03	305	-0.262	+0.320
3.63	422	-0.196	+0.322
4.87	543	-0.215	+0.334
5.40	605	-0.176	+0.334