Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Zur Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen

VI. Mitteilung

Versuche zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus wasserfreien Lösungen in Amylalkohol, Azetonitril, Anilin und Chinolin

Von

Robert Müller, Ernst Pinter und Konrad Prett

Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1924.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 4 Textfiguren).

1. Reinigung der Lösungsmittel und Entwässern der Salze.

Der Amylalkohol (Gärungsamylalkohol) wurde durch wochenlanges Stehenlassen mit geglühter Pottasche entwässert und fraktioniert.

Das Acetonitril wurde mit Phosphorpentoxyd entwässert und fraktioniert.

Das Chinolin wurde mit geglühter Pottasche eine Woche stehengelassen und fraktioniert.

Das Anilin wurde mit Ätzkali entwässert und dann fraktioniert.

Lithiumnitrat wurde auf 105° erhitzt und durch Absaugen von Wasserdampf befreit.

Magnesiumbromid wurde in wasserfreiem Zustande durch Erhitzen von $MgCO_3$ mit NH_4Br dargestellt.

Calciumnitrat wurde durch Erhitzen auf 100° unter Absaugen der entweichenden Wasserdämpfe entwässert.

Das Silbernitrat wurde fein gepulvert und über Phosphorpentoxyd von Feuchtigkeit befreit.

2. Versuche zur Abscheidung des Lithiums und Magnesiums aus Acetonitril.

(Versuche mit Ernst Pinter.)

Als Salze wurden $LiNO_3$ und $MgBr_2$ verwendet und, da die Löslichkeiten dieser Salze im Acetonitril nicht auffindbar waren, dieselben bestimmt.

100 cm^3 Acetonitril lösen.

$LiNO_3$.	2·99 *g*
$MgBr_2$.	13·35 *g*

Als Bezugselektrode wurde eine Silber-Acetonitrilelektrode $Ag/AgNO_3$ 0·1 *n*-Acetonitril verwendet. Sie zeigte gegen die

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wässerigen Kalomelnormalelektroden ohne Berücksichtigung des Berührungspotentials Acetonitril-Wasser den Wert von +0·30 Volt im Mittel.

a) Elektrolyse von Lithiumnitrat.

Es wurde eine gesättigte Lösung elektrolysiert. Die Lösung erwies sich als gut leitend. Wie aus dem Kathodenpotential hervorgeht, findet eine Abscheidung von Lithium weder auf der Platin- noch auf der Quecksilberkathode statt, was um so merkwürdiger ist, als sich das Lithium auf Quecksilber sogar in wässerigen Lösungen abscheidet.

Die Elektrolyse mit Quecksilberkathode verläuft ganz ähnlich der mit Platinkathode. Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt und es ergibt sich für Lithiumnitrat eine Gesamtzersetzungsspannung von 2·4 Volt.

Kathodischer Zersetzungspunkt	.1·3 Volt
Anodischer	.1·2

b) Elektrolyse von Magnesiumbromid.

Da die Abscheidung des Magnesiums aus Pyridin gelungen ist[1] und dabei sehr interessante Tatsachen ans Licht kamen, war es naheliegend, die Abscheidung des Magnesiums auch aus Acetonitril zu versuchen.

Die Erwartungen haben sich dabei allerdings nicht erfüllt, denn eine Magnesiumabscheidung konnte weder auf der Platin- noch auf der Quecksilberkathode erzielt werden. Zur Elektrolyse wurde die gesättigte Lösung verwendet: (13·35 *g* in 100 cm^3).

Die Zersetzungsspannung liegt bei	1 1 Volt
Der Kathodenzersetzungspunkt	0·9
Der Anodenzersetzungspunkt	0·1

Aus den niedrigen Kathodenwerten geht unzweideutig hervor, daß keine Magnesiumabscheidung eintritt, denn die zum Vergleich gemessene Kette $Mg/MgBr_2$ in Acetonitril/$AgNO_3$ 0·1 norm. in Acetonitril/Ag zeigten den viel höheren Wert von 1·51 Volt. Es bildet sich auch scheinbar an der Kathode eine Haut, welche jedem stärkeren Stromdurchgang hinderlich ist.

Auch die Polarisation der Kathode ohne Stromdurchgang bleibt niedrig. Am Anfang beträgt sie 0·54 Volt und steigt nur auf 0·8 Volt an.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *44*, 205 (1923).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle I.

$LiNO_3$ (100 *g* Acetonitril enthalten 3·6 *g* $LiNO_3$). 25°

Zersetzungsspannung 2·4 Volt, Kathodenspannung 1·3 Volt, Anodenspannung 1·2 Volt. Platinkathode.

Stromdichte 10^{-4} Ampère.....	0·205	0·411	2·32	9·26	12·17
Angelegte Spannung in Volt	0·250	1·578	2·051	2·227	2·326
Anodenpotential	0·968	1·110	1·297	1·381	1·381
Kathodenpotential.	0·331	0·394	0·522	0·674	0·744
Stromdichte 10^{-4} Ampère....	18·25	28·1	53·8	95·8	146
Angelegte Spannung in Volt	2·492	2·878	3·312	3·638	3·810
Anodenpotential	1·399	1·408	1·420	1·428	1·443
Kathodenpotential.....	0·874	3·031	1·437	1·522	1·598
Stromdichte 10^{-4} Ampère..	159	190	252		
Angelegte Spannung in Volt	4·183	4·780	6·054	6·948	
Anodenpotential	1·431	1·443	1·443	1·457	
Kathodenpotential.	1·759	2·021	2·361	3·065	

Tabelle II.

Hg-Kathode.

Zersetzungsspannung Volt, Kathodenspannung 1·1 Volt, Anodenspannung 1·2 Volt.

Stromdichte 10^{-4} Ampère..	0·24	0·25	1·47	3·48	6·73
Angelegte Spannung in Volt.	0·865	1·542	1·934	2·136	2·399
Anodenpotential..	1·314	1·513	1·526	1·520	1·532
Kathodenpotential....	0·652	0·652	0·734	0·816	0·849
Stromdichte 10^{-4} Ampère..	13·9	16·2	35·1	58·4	
Angelegte Spannung in Volt..	2·758	3·036	3·794	4·504	
Anodenpotential	1·532	1·525	1·602	1·595	
Kathodenpotential.	1·140	1·350	1·523	1·745	

Tabelle III.

$MgBr_2$ (13·35 *g* in 100 cm^3) Platinkathode. 25°

Stromdichte 10^{-5} Ampère	2·22	4·11	6·79	11·09
Angelegte Spannung in Volt....	0·608	0·942	0·253	2·319
Anodenpotential	0·031	0·088	0·091	0·110
Kathodenpotential..	0·568	0·769	1·172	2·011
Stromdichte 10^{-5} Ampère	11·09	11·09	11·09	11·09
Angelegte Spannung in Volt	3·204	4·298	5·134	6·405
Anodenpotential	0·108	0·110	0·123	0·125
Kathodenpotential	2·954	4·105	5·134	6·018

Polarisation von Messung 4 bis 8: 0·752.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle IV

Hg-Kathode $MgBr_2$ 13·35 *g* in 100 *cm*³.

Stromdichte 10—5 Ampère	0·22	1·94	3·82	6·09
Spannung in Volt..	0·285	0·459	0·653	0·892
Anodenpotential	0·025	0·115	0·115	0·143
Kathodenpotential..	0·147	0·435	0·662	0·828
Stromdichte 10—5 Ampère	8·64	10·3	10·3	
Spannung in Volt....	1·388	2·701	3·784	
Anodenpotential	0·156	0·143	0·168	
Kathodenpotential.....	0·945	2·364	3·578	

Tabelle V

Platinkathode. 25° C. Calciumnitrat gesättigt (5·6 *g* in 100 *g* Amylalkohol).

Stromdichte 10—5 Ampère	0·287	1·85	2·06	6·00	11·74
Angelegte Spannung in Volt.	0·110	0·615	2·008	3·000	3·604
Anodenpotential	0·299	0·722	1·9	2·329	2·329
Kathodenpotential....	850	1·049	1·058	1·312	1·410
Stromdichte 10—5 Ampère	22·2	31·3	43·6	53·2	
Angelegte Spannung in Volt.	4·554	5·342	6·316	7·234	
Anodenpotential	2·341	2·408	2·476	2·501	
Kathodenpotential..	1·410	1·571	1·642	1·668	

Tabelle VI.

Calciumnitrat (5·6 *g* in 100 *g*) Amylalkohol. Kathode Quecksilber. 25°

Stromdichte 10—5 Ampère	0·391	1·132	1·52	1·95
Angelegte Spannung in Volt....	3·001	5·105	6·085	7·091
Anodenpotential	1·062	1·403	1·454	1·454
Kathodenpotential	0·689	1·051	1·129	1·244
Stromdichte 10—5 Ampère..	2·36	2·75	3·47	
Angelegte Spannung in Volt.....	8·032	9·044	10·709	
Anodenpotential	1·454	1·465	1·465	
Kathodenpotential.....	1·244	1·256	1·393	
Polarisation der Kathode in Volt..	0·946	0·973	0·975	0·970

3. Versuche zur Abscheidung von Calcium aus Amylalkohol. (Gärungsamylalkohol.)

Als Elektrolyt wurde wasserfreies Calciumnitrat gewählt und dessen Löslichkeit in Amylalkohol bestimmt.

100 *cm*³ Amylalkohol lösen 5·6 *g* Calciumnitrat.

Die Versuche, das Calcium aus der Lösung von Calciumnitrat abzuscheiden, führten nicht zum Ziele. Sowohl auf der Platinkathode

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

als auch an der Hg-Kathode war eine Abscheidung nicht zu erreichen. An der Platinkathode bildet sich wohl ein schwarzer Überzug, doch zeigt die Messung der Polarisation ohne Stromdurchgang, daß es kein metallisches Ca sein kann. Die Zersetzungsspannung beträgt ungefähr 2·6 Volt; der kathodische Zersetzungspunkt liegt bei zirka 1·35 Volt, der anodische bei +2·25 Volt (gegen eine Ag/Amylalkoholelektrode 0·032 *g* $AgNO_3$). Zum Vergleiche wurde die Kette:

$$Ca/(CaNO_3)_2 \text{ in } \underset{\text{Amylalkohol}}{\text{Amylalkohol}}/AgNO_3/Ag \text{ gemessen.}$$

Der erhaltene Wert von 2·8 Volt ist viel höher als der kathodische Zersetzungspunkt.

Ebensowenig führte die Abscheidung an der Hg-Kathode zum Ziel, die Messung war in diesem Falle sehr schwierig, da sich auf dem Quecksilber leicht eine nicht leitende Haut bildet, welche den Stromdurchgang unregelmäßig macht.

Zersetzungsspannung	zirka 2·7 Volt
Kathodenzersetzungspunkt	1·2
Anodenzersetzungspunkt.	1·4

4. Abscheidung des Silbers aus Lösungen von $AgNO_3$, in Amylalkohol, Acetonitril, Chinolin und Anilin.

Die Abscheidung des Silbers gelingt aus den meisten Lösungsmitteln leicht. Die Bestimmung der Abscheidungspotentiale des Silbers haben wir hauptsächlich zu dem Zwecke durchgeführt, um festzustellen, ob Silberelektroden in den genannten Lösungsmitteln tatsächlich reversible Lösungspotentiale liefern, was für uns, für eine erst zu veröffentlichende Arbeit über Ag-Konzentrationsketten in nichtwässerigen Lösungen, zu erfahren von Bedeutung ist.

Als Bezugselektrode wurde jeweils eine Ag-Elektrode in einer Lösung von $AgNO_3$ 0·1 *n*[1] in dem betreffenden Lösungsmittel verwendet.

a) Silber aus Amylalkohol.

Die Elektrolyse wurde mit der gesättigten Lösung (0·032 norm.) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt und in Tafel 1 graphisch veranschaulicht.

Das Silber scheidet sich an der Kathode schön krystallin ab. Der Zersetzungspunkt liegt bei 1·0 Volt. Die Kathode ist eine Spur negativer als die Silber-Amylalkohol-Bezugselektrode (Tabelle VII*a* und VII *b*), Fig. 1.

---

[1] Nur Amylalkohol eine 0·032 cm^3 Lösung.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der anodische Zersetzungspunkt und der Gesamtzersetzungspunkt fallen fast zusammen.

Tabelle VII *a*.

$AgNO_3$ 0·032 norm. in Amylalkohol 20°

Stromdichte 10^{-4} Ampère....	0·004	0·153	0·341	0·703	1·032
Angelegte Spannung in Volt...	0·445	0·853	1·213	1·610	1·982
Anodenpotential	0·304	0·753	0·909	1·023	1·110
Kathodenpotential.....	0·006	0·008	0·011	0·017	0·016
Stromdichte 10^{-4} Ampère....	1·716	2·579	3·661	4·500	
Angelegte Spannung in Volt...	2·503	3·256	4·177	4·888	
Anodenpotential	1·149	1·223	1·259	1·383	
Kathodenpotential.....	0·057	0·083	0·085	0·092	

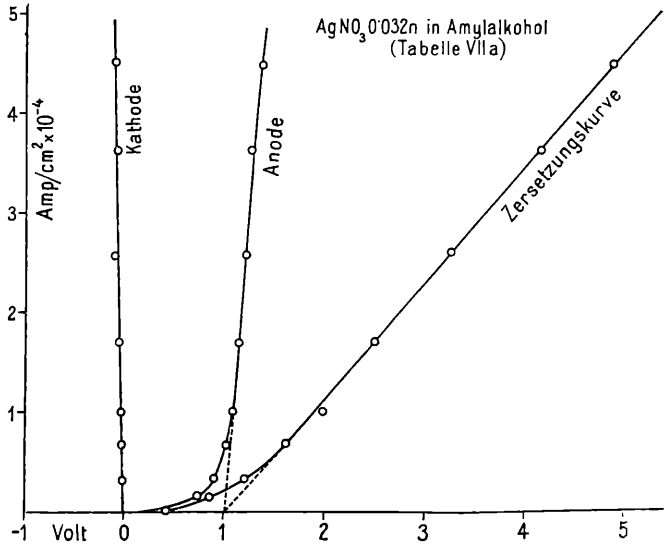

Fig. 1.

Tabelle VII *b*.

$AgNO_3$ 0·032 norm. bei 20° C.

Stromdichte 10^{-5} Ampère.....	2·061	5·8	9·28	10·29
Angelegte Spannung in Volt	0·276	0·651	1·702	1·926
Anodenpotential	0·081	0·765	0·915	1·017
Kathodenpotential.....	0·007	0·009	0·014	0·016
Stromdichte 10^{-5} Ampère	16·88	18·53	22·63	26·72
Angelegte Spannung in Volt	2·429	2·513	2·805	3·121
Anodenpotential	1·034	1·045	1·057	1·085
Kathodenpotential.....	0·016	0·055	0·048	0·057
Stromdichte in 10^{-5} Ampère.....	32·31	38·7	44·1	50·6
Angelegte Spannung in Volt	3·552	4·015	4·410	4·980
Anodenpotential	1·134	1·230	1·277	1·334
Kathodenpotential.....	0·048	0·059	0·059	0·067

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

b) Silber aus Acetonitril.

Das Silber scheidet sich in krystalliner Form ab.

Die Gesamtzersetzungsspannung liegt bei	1·15 Volt
Der anodische Zersetzungspunkt	+1·1
Der kathodische Zersetzungspunkt »	+0·05

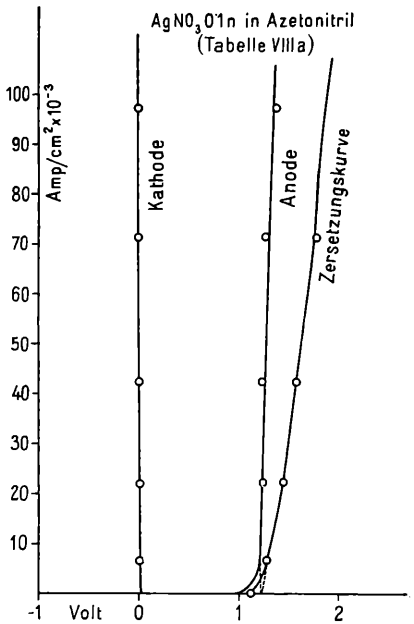

Fig. 2.

Tabelle VIII *a*.

Silbernitrat 1 normal. 25° in Acetonitril.

Stromdichte 10^{-3} Ampère	0·002	0·011	0·156	6·68
Angelegte Spannung in Volt	0·092	0·834	1·125	1·221
Anodenpotential	0·237	0·802	1·019	1·101
Kathodenpotential.....	0·067	0·024	0·016	0·015
Stromdichte 10^{-3} Ampère	22·3	42·1	71·8	97·6
Angelegte Spannung in Volt	1·418	1·586	1·782	1·882
Anodenpotential	1·200	1·251	1·303	1·376
Kathodenpotential.....	0·016	0·015	0·015	0·015

Polarisation der Kathode 0·015.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle VIII *b*.

Stromdichte 10^{-3} Ampère	0·051	0·154	0·380	0·981	3·970
Angelegte Spannung in Volt..	1·004	1·080	1·126	1·146	1·178
Anodenpotential	1·215	1·389	1·389	1·404	1·404
Kathodenpotential.....	0·055	0·024	0·024	0·026	0·024
Stromdichte 10^{-3} Ampère	6·08	12·35	26·02	35·3	46·3
Angelegte Spannung in Volt..	1·212	1·322	1·489	1·535	1·602
Anodenpotential	1·404	1·450	1·520	1·520	1·562
Kathodenpotential.....	0·024	0·026	0·018	0·015	0·018

c) Silber aus Chinolin.

Es wurde eine 0·1 normale Lösung von Silbernitrat in Chinolin verwendet. Die Abscheidung des Silbers erfolgt in Chinolin nicht sehr schön. Die Zersetzungsspannung betrug 2·15 Volt, für den Kathodenzersetzungspunkt erhielten wir 0·04 Volt und für den Anodenzersetzungspunkt zirka 2·1 Volt.

Die Silber-Chinolin $AgNO_3$ Bezugselektrode zeigte gegen die wässerige Kalomelnormalelektrode einen Potentialunterschied von 0·521 Volt, wobei das Silber positiv war.

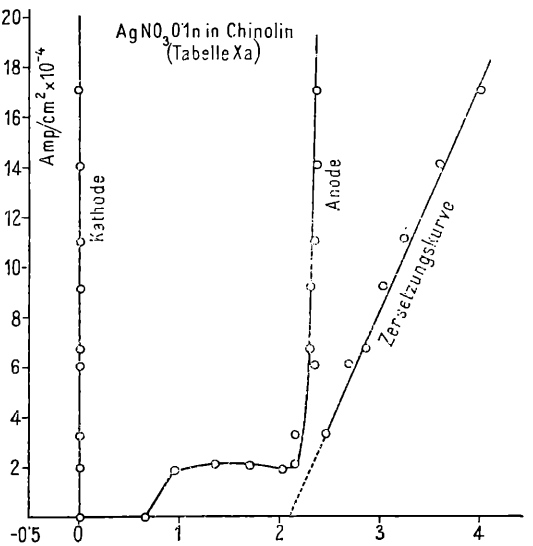

Fig. 3.

Tabelle IX *a*.

Silbernitrat in Chinolin gesättigt (5·58 *g* in 100 *cm*³ L.).

Stromdichte 10^{-4} Ampère	0·20	1·85	2·05	2·05
Angelegte Spannung in Volt	0·664	0·946	1·381	1·706
Anodenpotential	2·032	2·032	2·145	2·145
Kathodenpotential...	0·025	0·031	0·025	0·025

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Stromdichte 10^{-4} Ampère	3·29	5·96	6·71	9·46
Angelegte Spannung in Volt	2·454	2·696	2·844	3·049
Anodenpotential	2·145	2·341	2·294	2·305
Kathodenpotential..	0·049	0·123	0·147	0·153
Stromdichte 10^{-4} Ampère	11·64	14·0	17·5	
Angelegte Spannung in Volt..	3·245	3·606	4·034	
Anodenpotential	2·356	2·356	2·356	
Kathodenpotential	0·153	0·156	0·204	

Tabelle IX *b*.

Stromdichte 10^{-4} Ampère....	1·05	2·93	2·37	2·89	4·52	7·58
Angelegte Spannung in Volt...	1·344	1·752	2·014	2·584	2·841	3·182
Anodenpotential	1·055	1·248	1·529	2·182	2·271	2·230
Kathodenpotential..	0·081	0·079	0·102	0·114	0·154	0·139
Stromdichte 10^{-4} Ampère	11·35	13·89	16·88			
Angelegte Spannung in Volt...	3·572	3·798	3·996			
Anodenpotential	2·230	2·275	2·275			
Kathodenpotential.....	0·207	0·205	0·248	0·231	0·237	

d) Silber aus Anilin.

(Versuche mit Konrad Prett.)

Es wurde eine 0·1 normale Silbernitratlösung verwendet. Als Normalelektrode diente eine Silber-Anilinelektrode mit 0·1 *n* Silbernitrat.

Das Silber scheidet sich als schwarzer Belag an der Kathode ab.

Gesamtzersetzungsspannung .0·5 Volt
Kathodischer Zersetzungspunkt. .0·6
Anodischer Zersetzungspunkt .0·6

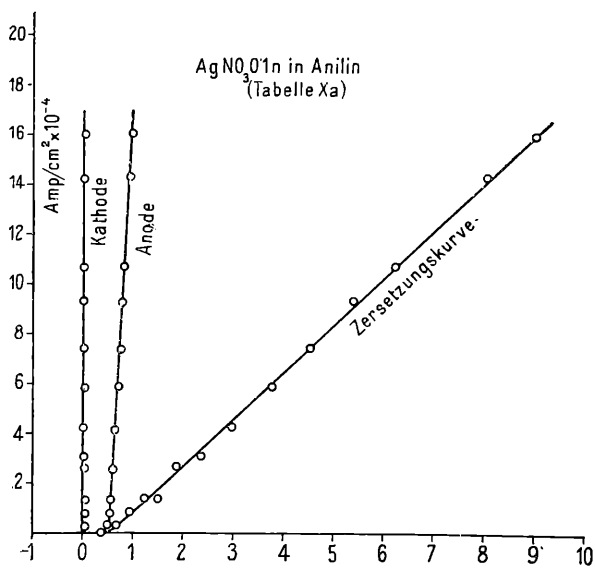

Fig. 4.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle X *a*.

0·1 *n* $AgNO_3$ Anilin.

Stromdichte 10^{-4} Ampère	0·000	0·324	0·831	1·38	1·32
Angelegte Spannung in Volt	0·383	0·614	0·903	1·19	1·465
Anodenpotential	0·564	0·564	0·570	0·570	0·572
Kathodenpotential	0·0144	0·0144	0·0144	0·0144	0·0144
Stromdichte 10^{-4} Ampère	2·65	3·13	4·25	5·93	7·45
Angelegte Spannung in Volt	1·85	2·31	2·92	3·74	4·51
Anodenpotential	0·631	0·645	0·736	0·756	0·786
Kathodenpotential	0·0143	0·0143	0·0144	0·0144	0·0144
Stromdichte 10^{-4} Ampère	9·30	10·7	14·3	16·7	
Angelegte Spannung in Volt	5·41	6·17	8·06	9·00	
Anodenpotential	0·793	0·793	0·912	0·932	
Kathodenpotential	0·0144	0·0141	0·0142	0·0142	0·0145

Tabelle X *b*.

Stromdichte 10^{-4} Ampère	1·00	0·123	0·638	1·421	2·32
Angelegte Spannung in Volt	0·356	0·501	0·738	1·18	1·770
Anodenpotential	0·233	0·386	0·386	0·387	0·388
Kathodenpotential	0·0132	0·0132	0·0132	0·0132	0·0132
Stromdichte 10^{-4} Ampère	3·45	4·37	5·46	6·16	7·09
Angelegte Spannung in Volt	2·28	2·82	3·39	3·75	4·27
Anodenpotential	0·385	0·385	0·421	0·501	0·551
Kathodenpotential	0·0132	0·0132	0·0136	0·0136	0·0136
Stromdichte 10^{-4} Ampère	8·62	9·85	10·63	12·61	14·30
Angelegte Spannung in Volt	5·11	5·77	6·22	7·25	7·84
Anodenpotential	0·551	0·531	0·631	0·750	0·783
Kathodenpotential	0·0132	0·0132	0·0132	0·0132	0·0140

e) Schlußbemerkung.

Wie sich aus den Tabellen und Figuren ergibt, erfolgt die Abscheidung des Silbers aus den genannten Lösungen bei streng definierten und gut reproduzierbaren Potentialen, so daß mit Recht auf die Umkehrbarkeit der Silberelektrode in den Lösungsmitteln Amylalkohol, Acetonitril, Chinolin und Anilin geschlossen werden darf.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Müller Robert, Pinter Ernst, Prett Konrad

Artikel/Article: Zur Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. VI. Mitteilung. Versuche zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus wasserfreien Lösungen in Amylalkohol, Azetonitril Anilin und Chinolin. 525-534