

Über galvanische Polarisation in alkoholischen Lösungen

Dr. Ed. Haschek.

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Wiener Universität.

Die bisherigen Untersuchungen über galvanische Polarisation beschränken sich fast alle auf wässrige Lösungen. Es schien deshalb interessant, dieselben auch auf andere Lösungsmittel auszudehnen. Ich wählte Alkohol, da derselbe für viele Salze ein Lösungsmittel und leicht in genügender Reinheit zu erhalten ist. Benützt wurde immer der im Handel vorkommende absolute Alkohol von $99 \cdot 7^0_0$. Sein spezifisches Gewicht bei 17°C . war $0 \cdot 7945$, seine Leitfähigkeit $39 \cdot 10^{-11}$.

Leider ist es nicht leicht, Substanzen zu finden, die sich in Alkohol in genügender Menge lösen. Auch ist es nöthig, Salze ohne Krystallwasser zu wählen, einerseits, um den Alkohol nicht unnöthig mit Wasser zu verunreinigen, andererseits, um nicht etwa beim Erhitzen des Salzes Zersetzungen befürchten zu müssen.

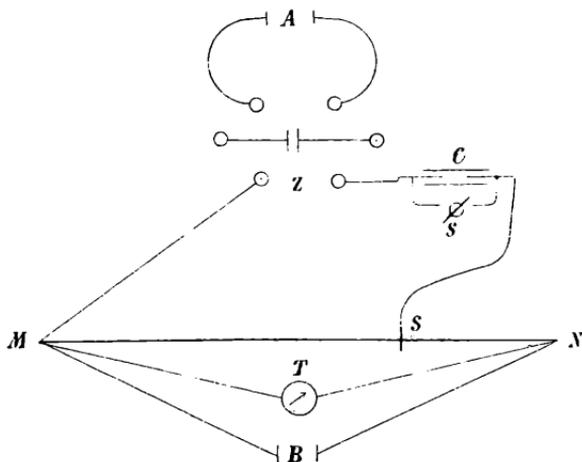
Wegen des hohen inneren Widerstandes der Zelle steigt die elektromotorische Kraft der Polarisation ungemein langsam an. Ich will, um dies zu zeigen, im Folgenden eine Messungsreihe wiedergeben.

Es wurde CdCl_2 in $1 \cdot 10^0_0$ alkoholischer Lösung zwischen Gaskohleplatten von $36 \times 15 \text{ mm}$ benetzter Fläche elektrolysiert und die Polarisation während des Stromdurchganges gemessen.¹

¹ Zur Beobachtungsmethode vergl. F. Exner, Elektrochem. Untersuch. IV, diese Sitzungsber. CIII (1894); F. Erben, ibid. CV (1896).

Als polarisirender Strom diente der Strom einer fünfzelligigen Accumulatoren-batterie von etwa 7 Volt Spannung. Der innere Widerstand der Zelle betrug etwa 390Ω , vorgeschaltet waren 150.000Ω . Folgende Tabelle gibt die Beobachtungen wieder. Es bedeutet t die Zeit in Minuten, p die Polarisation in Volt.

t	p	t	p
2	0·56	21	1 16
4	0·66	25	1 17
6	0·78	30	1·23
8	0·88	35	1·24
10	0·94	47	1·27
13	1·01	92	1·29
16	1·07	201	1·37



Bei dieser Art der Messung lassen sich, eben wegen des hohen inneren Widerstandes der Zelle, Spitzen nicht verwenden. Ich habe daher folgende Versuchsanordnung gewählt.

Die Polarisationszelle (Z) ist so an eine Wippe angeschaltet, dass sie in der Ruhelage vom Strom (A) durchflossen wird. Wird die Wippe umgelegt, so ist die Zelle einerseits mit dem Ende M der Brücke MN , andererseits durch das Capillarelektrometer (C), dessen Kurzschluss (s) nur bei der Beobachtung geöffnet wird, mit dem Schleifcontact (S) verbunden. Durch die Brücke floss der Gleichstrom der Strasse (B), die Potential-

differenz an den Enden wurde an einem Torsionsgalvanometer (T) abgelesen. Die Beobachtung gestaltet sich sehr einfach. Der Schleifcontact wird auf der Brücke so lange verschoben, bis das Capillarelektrometer beim Umlegen der Wippe keinen Ausschlag gibt. Als polarisirender Strom wurde bei den alkoholischen Lösungen des hohen Widerstandes wegen immer der Gleichstrom der Strasse mit einer vorgeschalteten Glühlampe verwendet. Die Anwendung so hoher elektromotorischer Kräfte war bei den alkoholischen Lösungen geboten, da bei Anwendung einer fünfzelligen Accumulatorenatterie, die auf etwa 7 Volt geladen war, die Polarisation erst in etwa 2 Stunden ihren vollen Werth erreichte. Bei den Messungen verwendete ich immer Gaskohlestifte, die frei in die Lösung tauchten.

Ich will nun zu den Resultaten übergehen und, um ein Bild für die erreichbare Genauigkeit zu geben, die Einzelmessungen anführen.

1. Alkohol.

Der hier verwendete Alkohol war derselbe, der zur Herstellung der Lösungen diente. Eine Gasentwicklung konnte ich bei der Elektrolyse nicht bemerken. In der folgenden Tabelle sind, wie in allen späteren, die Einzelwerthe der Polarisation in Volt angeführt.

2·253	2·208
2·223	2·221
2·206	2·219
2·208	2·221
2·212	2·219

Daher beträgt die Polarisation im Mittel 2·219 Volt. Dieser hohe Werth erklärt zum Theil die hohen Polarisationen in den Salzlösungen, da offenbar auch der Alkohol mit angegriffen wird. •

2. Jodammonium.

Die zur Bestimmung der Polarisation verwendete Lösung enthielt 0·23 g NH_4J auf 100 g $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. In derselben Weise sind

auch im Folgenden immer die Angaben des Procentgehaltes verstanden. Bei der Elektrolyse wurde Jod und Ammoniak ausgeschieden. Die zur Mittelbildung verwendeten Werthe sind folgende:

2·706	2·673
2·715	2·706
2·671	2·706
2·713	2·743
2·704	2·720

Der mittlere Werth der Polarisation ergibt sich daraus zu 2·706 Volt.

3. Ammoniumnitrat.

Die verwendete Lösung enthielt 1·12% an Salz. Die Gasentwicklung ist eine lebhaftere, und zwar scheidet sich Ammoniak aus. Die Beobachtungen sind in folgender Tabelle enthalten:

2·426	2·408
2·412	2·414
2·410	2·416
2·414	2·416
2·419	2·421

Im Mittel ergibt sich also für die Polarisation der Werth von 2·416 Volt.

4. Zinkjodid.

Die benützte Lösung enthielt 0·52% ZnJ_2 . Es schied sich Jod aus, so dass die Lösung gelb bis braun wurde. Folgende Zahlen wurden zur Bestimmung des Mittelwerthes verwendet:

2·134	2·033	2·114
2·118	2·037	2·116
2·024	2·104	2·124
2·062	2·108	2·106
2·064	2·164	2·110
2·035	2·158	2·116

Daraus ergibt sich für das Maximum der Polarisation der Werth 2·097 Volt.

5. Zinkchlorid.

Die zu den Messungen benützte Lösung enthielt $5 \cdot 35\%$ ZnCl_2 . Beim Durchgang des Stromes schied sich an der einen Elektrode Gas, an der anderen eine schwarze, pulverige Substanz ab, die lebhaft Gasblasen aufsteigen liess. Diese letztere Gasentwicklung dauerte auch nach dem Öffnen des Stromes noch einige Zeit an. Die beobachteten Werthe für die Polarisation sind in der folgenden Tabelle enthalten:

2·178	2·204	2·234
2·230	2·206	2·190
2·222	2·206	2·196
2·204	2·110	2·228
2·207	2·118	2·222

Daraus folgt für das Maximum der Polarisation im Mittel der Werth 2·197 Volt.

6. Quecksilberchlorid.

Die verwendete Lösung enthielt $0 \cdot 55\%$ HgCl_2 . Beim Durchgange des Stromes trat an beiden Elektroden lebhaft Gasentwicklung ein. Es zerfiel das Salz also nicht in Hg und Cl_2 . Dafür spricht auch der hohe Werth der Polarisation, denn wenn auch, wie bereits beobachtet wurde,¹ in der Lösung sich HgCl entwickelt hätte, so könnte nicht an beiden Elektroden Gasentwicklung auftreten. Übrigens ist Calomel in Alkohol unlöslich, es hätte also ein Niederschlag bemerkt werden müssen.

Der Werth der Polarisation war sehr schwankend, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

2·677	3·000	3·074	3·143
3·099	2·904	3·105	3·143
3·120	2·948	3·084	3·124
3·154	2·962	3·177	3·128
3·240	3·078	3·183	3·221

Im Mittel betrug also die Polarisation 3·078 Volt.

7. Cadmiumchlorid.

Zur Bestimmung der Polarisation wurde eine 0·26%₀-Lösung von CdCl_2 verwendet. Das Krystallwasser war durch Erhitzen des Salzes ausgetrieben worden. Da die Einzelwerthe sehr gut übereinstimmen, will ich nur 10 Zahlen wiedergeben.

2·981	2·977
2·983	2·977
2·978	2·977
2·979	2·979
2·977	2·979

Als Mittel ergibt sich aus allen beobachteten Zahlen der Werth 2·975 Volt.

8. Natriumchlorat.

Die verwendete Lösung war 0·16%₀. Sofort nach Stromschluss tritt heftige Gasentwicklung ein. Ich will auch hier nur einen Theil der Beobachtungen wiedergeben.

2·893	2·884
2·880	2·880
2·884	2·893
2·878	2·880
2·886	2·884

Aus allen beobachteten Werthen folgt als Mittel der Polarisation 2·887 Volt.

9. Uranyl nitrat.

Die Lösung enthielt 0·18%₀ $(\text{UO})_2(\text{NO}_3)_2$.

Ein Versuch, hier die Polarisation zwischen Platinelektroden zu bestimmen, misslang, da sich die Pt-Spitzen in kürzester Zeit mit einem nichtleitenden Überzug bedeckten. Die unten mitgetheilten Zahlen sind alle mit frei eintauchenden Gaskohlestiften bestimmt, bei denen die Leitung während der ganzen Dauer des Versuches ungestört erhalten blieb.

2·816	2·824
2·836	2·818
2·800	2·840
2·834	2·904
2·828	2·848

Daraus ergibt sich als Mittelwerth für die Polarisation 2·835 Volt.

Um nun ein Urtheil darüber zu gewinnen, wie weit die hier für alkoholische Lösungen mitgetheilten Werthe von den Werthen der Polarisation in wässrigen Lösungen abweichen, habe ich die letzteren in nahe gleichprocentigen Lösungen beobachtet. Ich will hier nur die Mittelwerthe anführen und des besseren Vergleiches halber mit den in alkoholischer Lösung erhaltenen Zahlen zusammenstellen.

Substanz	in C ₂ H ₆ O		in H ₂ O	
	<i>p</i> in Volt	‰	<i>p</i> in Volt	‰
C ₂ H ₆ O	2·219	99·7	—	—
NH ₄ J	2·706	0·23	2·606	0·80
NH ₄ NO ₃	2·416	1 13	2·351	1·20
ZnJ ₂	2·097	0·52	2·194	1·30
ZnCl ₂	2·197	5·35	2·401	5·19
HgCl ₂	3 078	0·55	2·104	0·55
CdCl ₂	2·975	0·26	2·133	1·00
NaClO ₃	2·887	0·16	2·511	0·15
(UO) ₂ (NO ₃) ₂	2·835	0·18	2·696	0·17

Aus dieser Vergleichung ergibt sich, dass in fast allen Fällen, nur ZnCl₂ und ZnJ₂ ausgenommen, die Polarisation in alkoholischer Lösung höher ist, als in der wässrigen. Bei der Elektrolyse der Zinksalze bildet sich höchst wahrscheinlich Zinkäthyl. Der hohe Werth der Polarisation in wässriger ZnJ₂-Lösung erklärt sich wohl aus dem geringen Procentgehalt, da das Wasser auch angegriffen werden dürfte; in der That geben concentrirtere Lösungen viel geringere Werthe. Übrigens sei bemerkt, dass auch die Stromdichte einen hohen

Einfluss hat, da ich bei Anwendung des Strassenstromes bei HgCl_2 in wässriger Lösung mit Vorschaltung zweier Glühlampen für die Polarisation 2·669 Volt fand, gerade das Doppelte des aus der Wärmetönung berechneten Werthes 1·327 Volt. Der in der Tabelle angeführte Werth ist mit Anwendung einer fünfzelligen Accumulatorenatterie gefunden.

Es scheint also erwiesen, dass in allen beobachteten Fällen die Zersetzungsproducte der Salze auf den Alkohol einwirken, dass also vorläufig allerdings nicht übersehbare secundäre Processe bei der Elektrolyse stattfinden. Dass unter solchen Umständen ein Versuch, die Polarisation in alkoholischen Lösungen aus der Wärmetönung zu berechnen, aussichtslos ist, ergibt sich von selbst. Sind ja doch nicht einmal die Lösungswärme der Salze in Alkohol bestimmt.

Um den Vergleich zwischen alkoholischen und wässrigen Lösungen noch weiter zu verfolgen, wurde auch der Verlauf der Polarisation mit der Temperatur bestimmt. Die Versuche erheben freilich keinen Anspruch auf besondere Vollständigkeit. Ich habe dabei gefunden, dass ebenso wie in wässrigen Lösungen die Polarisation mit der Temperatur abnimmt. Man erkennt aus den folgenden Zahlen den Abfall der Polarisation mit steigender Temperatur. Untersucht wurden Alkohol und Zinkjodid. Die beobachteten Zahlen sind in den folgenden Tabellen enthalten. Darin bedeutet t die Temperatur, p die Polarisation in Volt.

1. Alkohol.

t	p
19°	2·222
35°	2·142
48°	2·097
68°	1·949
78°	1·745

Bei Alkohol ist der Abfall der Polarisation zwischen 19° und 70° nahezu linear, über 70° wird die Curve nur wenig concav gegen die Temperaturaxe.

2. Zinkjodid.

Verwendet wurde die alkoholische Lösung von 0·52‰; die beobachteten Werthe sind folgende:

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
24°	2·066	75·5°	1·855
40°	2·013	76°	1·785
58°	1·956	77°	1·681
73°	1·950	78°	1·608
74·5°	1·956		

Man sieht aus den Zahlen deutlich einen raschen Abfall der Polarisation von etwa 75° ab. Während der Unterschied der Polarisation zwischen 24° und 74° nur 0·1 Volt beträgt, ist er zwischen 74° und 78° über 0·3 Volt.

Schliesslich ist es noch interessant, zu untersuchen, ob und wie sich das Maximum der Polarisation mit der Concentration ändert. Ich habe zu dem Zwecke verschieden concentrirte Lösungen von HgCl₂ in Alkohol hergestellt und untersucht (Uranyl nitrat, das bis 300‰ Lösungen gibt, schien mir nicht geeignet, da es Krystallwasser enthält und sehr hygroskopisch ist). Ich habe folgende Resultate erhalten:

Eine 0·55‰-Lösung ergibt als Maximum der Polarisation 3·078 Volt (vergl. oben). Erhöht man die Concentration auf 1·19‰, so sinkt das Maximum der Polarisation auf 3·002 Volt. Eine weitere Erhöhung auf 4·15‰ drückt das Maximum noch weiter auf 2·116 Volt. Das Maximum der Polarisation nimmt also rascher ab, als die Concentration zunimmt.

Auf eine Fehlerquelle, die die Einzelzahlen in einzelnen Fällen gefälscht haben mag, möchte ich noch hinweisen.

Da ich bei fast allen Substanzen wegen der verhältnissmässig geringen Löslichkeit gezwungen war, mit niederen Concentrationen zu arbeiten, ist es möglich, dass der beobachtete Werth nicht allein herrührt von der Zersetzung des betreffenden Salzes, sondern dass auch der Alkohol primär zersetzt wurde, was natürlich die Werthe wesentlich modificiren würde. Ähnliches gilt auch für die wässerigen Lösungen, die ich, wie oben bemerkt, im Procentgehalt möglichst gleich den alkoholischen machte.

Es ergibt sich also aus der Untersuchung:

1. Das Ansteigen der Polarisation ist in alkoholischen Lösungen wegen der geringen Leitfähigkeit ein ungemein langsames.

2. Das Maximum der Polarisation liegt in alkoholischen Lösungen meist höher als in den entsprechenden wässerigen.

3. Die Polarisation sinkt in alkoholischen Lösungen ebenso wie in den wässerigen mit der Temperatur ab. Bei Salzlösungen ist der Abfall in der Nähe des Siedepunktes ein besonders rascher.

4. Mit steigender Concentration sinkt die Polarisation, und zwar rascher, als die Concentration zunimmt.

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: 1897

Band/Volume: [106_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Haschek Eduard

Artikel/Article: [Über galvanische Polarisation in alkoholischen Lösungen. 580-589](#)