

Elektrochemische Untersuchung der ternären Systeme: Aluminiumbromid - Silber - bzw. Kupferhalogenide in Bromäthyl, Bromäthylen, bzw. Benzol

Von W. A. Plotnikow und E. Y. Horenbein

Es wird gezeigt, dass in ternären Systemen, welche aus Silber-Kupferhalogeniden mit Aluminiumbromid und einem organischen Lösungsmittel bestehen, die spezifische elektrische Leitfähigkeit mit der Konzentration des Halogenids steigt. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode Silber bzw. Kupfer einwertig aus; an der Anode — Brom. Die erhaltenen Resultate zeigen, dass das Dipolmoment nicht ganz die chemische und elektrochemische Aktivität des Lösungsmittels charakterisiert und dass die Ionisation der untersuchten Systeme durch die Grösse der Dielektrizitätskonstante nicht bestimmt wird.

Die Halogenide verschiedener Metalle sind in Lösungen von Aluminiumbromid in organischen Lösungsmitteln gut lösbar.

In Abwesenheit des Haloidsalzes zeigt eine Lösung von Aluminiumbromid in einigen Lösungsmitteln eine merkliche Leitfähigkeit, in anderen leitet sie den Strom beinahe nicht. So hat z. B. die Lösung von AlBr_3 in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Bromäthylen und Brombenzol eine geringe elektrische Leitfähigkeit ¹. Bromäthylen unterscheidet sich von den obengenannten Lösungsmitteln dadurch, dass schon das binäre System $\text{AlBr}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ eine bedeutende Leitfähigkeit besitzt ². In dieser Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, erstens die Lösungen in Brom-Äthyl zu untersuchen und zweitens die Wirkung des Anions des zugefügten Salzes auf die Eigenschaften der Lösungen des Aluminiumbromids in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zu erforschen.

¹ J. d. Russ. phys.-chem. Ges., **40**, 391 (1908).

² J. d. Russ. phys.-chem. Ges., **34**, 466 (1902).

Materialien und Methode

Bromäthyl und Bromäthylen wurden über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Das Benzol wurde über Natrium getrocknet und destilliert.

Zur Arbeit benutzten wir Präparate, die bei einer bestimmten konstanten Temperatur abdestilliert und in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt wurden.

Die Silberhalogenide ³ wurden aus mehrfach umkristallisiertem Silbernitrat und aus HCl, HBr und KJ dargestellt, wobei wir Kahlbaumsche Salzsäure benutzten; HBr erhielten wir mittels Einwirkung von Wasser auf PBr_3 , und das Kaliumjodid wurde einigemal umkristallisiert bis zum Erhalten eines reinen Präparates. Die Silbersalze wurden unter Ausschluss von Licht getrocknet und aufbewahrt.

Die Kupferhalogenide ⁴ wurden aus durch Kristallisation gereinigtem Kupfersulfat, aus Kahlbaumscher HCl und mehrfach umkristallisiertem KBr dargestellt. Die erhaltenen CuCl und CuBr wurden zuerst mit Alkohol und dann mit Äther getrocknet und in dunklen Gefäßen im Exsiccator über Phosphoranhydrid aufbewahrt.

Kahlbaumsches Kupferjodid wurde getrocknet und in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt. Aluminiumbromid wurde auf die übliche Weise dargestellt und gereinigt.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei 18° C, wie üblich, mittels Brücke und Telephon gemessen.

Die Messungen wurden in einem Gefäß mit platinieren Platin-elektroden ausgeführt.

Das Gefäß war mit einem zugeschliffenen Pfropfen versehen. Das Auflösen wurde daselbst im Gefäß zur Leitfähigkeitsmessung vorgenommen, wobei zuerst das geschmolzene Aluminiumbromid, sodann das entsprechende Lösungsmittel und endlich allmählich Silber- oder Kupfersalz eingeführt wurde.

Beim Lösen der Jodide in Anwesenheit von Aluminiumbromid in allen drei Lösungsmitteln wird die Lösung rötlich, wobei die Intensität der Färbung mit der Jodsalkonzentration wächst. Das Lösen von AgCl in Bromäthyllösungen von Aluminiumbromid ruft

³ Vanino, Band I. Präparat. Ch., 531, 532 (1925).

⁴ Vanino, Band I. Präparat. Ch., 508, 511 (1925).

eine hellgrüne Färbung hervor, mit CuCl wird die Lösung erst rot, dann farblos.

Die Systeme $\text{AlBr}_3\text{-AgBr}$ und $\text{AlBr}_3\text{-CuBr}$ ergeben in allen drei Lösungsmitteln dieselbe hellgelbe Färbung. In keinem der von uns untersuchten Fälle veränderte sich die elektrische Leitfähigkeit mit der Zeit. Wir betonen besonders diese Konstanz der Leitfähigkeit, da sich dieselbe bei organischen Lösungsmitteln recht oft mit der Zeit ändert ⁵.

Bei Messungen der veränderlichen Leitfähigkeit haben die erhaltenen Ergebnisse nur in dem Fall Bedeutung, wenn die Abhängigkeit der Leitfähigkeitsveränderung von der Zeit bekannt ist.

Bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Systeme AgCl-AlBr_3 , AgBr-AlBr_3 und AgJ-AlBr_3 wurde in allen drei Lösungsmitteln das molekulare Verhältnis von AlBr_3 zum Lösungsmittel von 0,106 bis 0,37, bei den Systemen CuCl-AlBr_3 , $\text{CuBr}_3\text{-AlBr}_3$, CuJ-AlBr_3 in Bromäthyl von 0,146 bis 0,374 geändert.

Um den Einfluss verschiedener Lösungsmittel aufzuklären, nahmen wir ungefähr gleiche molekulare Verhältnisse von Aluminiumbromid zum jeweiligen Lösungsmittel.

Für jede einzelne Versuchsreihe blieb das molekulare Verhältnis zwischen AlBr_3 und Lösungsmittel konstant; es wurde nur das molekulare Verhältnis zwischen dem Silber- bzw. Kupferhalogenid und Aluminiumbromid geändert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1—9 und in den Fig. 1—4 angeführt. Jede Tabelle gibt die Resultate von 3 bis 5 Versuchsreihen an.

Aus den in den Tabellen 1—9 aufgeführten Daten ist zu ersehen, dass mit der Zugabe eines Silber- bzw. Kupferhalogenides zu den Aluminiumbromidlösungen die spezifische elektrische Leitfähigkeit wächst.

Der Einfluss des Lösungsmittels ist aus den Kurven (Fig. 1—2) zu ersehen, wo an der Abszissenachse die Molekularverhältnisse $\frac{\text{mol AgHd}}{\text{mol AlBr}_3}$ bzw. $\frac{\text{mol CuHd}}{\text{mol AlBr}_3}$, und an der Ordinatenachse die spezifische Leitfähigkeit angegeben sind. Die Kurven II, IV und VI (Fig. 1) und II, IV, V (Fig. 2) sind der Arbeit von W. A. Plot-

⁵ Wertyporoch, Ber., **64**, 1369 (1931).

Tabelle 1

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems AgCl-AlBr_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,232 - 0,236$

$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,08	3,65	0,38	12,50
0,13	5,33	0,61	17,44
0,15	5,87	0,79	19,51
0,22	7,56	0,83	19,78
0,24	8,31	0,96	21,01
0,29	9,90		

Tabelle 2

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems AgJ-AlBr_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,23 - 0,235$

$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,01	2,66	0,13	9,47	0,43	13,47
0,02	3,61	0,17	10,49	0,45	13,72
0,05	4,81	0,18	10,56	0,61	14,41
0,06	5,66	0,19	10,33	0,65	14,55
0,07	7,12	0,31	11,89	0,78	15,26
0,11	8,05	0,34	11,90	0,86	15,82
0,12	8,18	0,39	12,79	0,93	16,24
				0,94	16,35

nikow und E. Y. Horenbein ⁶ entnommen; die Kurve II (Fig. 3) der Arbeit von W. A. Plotnikow und B. A. Kiketz ⁷ und die Kurve II (Fig. 4) der Arbeit von W. A. Plotnikow, I. A. Scheka und S. A. Jankelewitsch ⁸ entnommen.

⁶ W. A. Plotnikow u. E. Y. Horenbein, Z. allgem. Chem. d. UdSSR, 4, 1042 (1934); 5, 1934 (1935).

⁷ W. A. Plotnikow u. B. A. Kiketz, Z. allgem. Chem. d. UdSSR, 3, 52 (1933).

⁸ W. A. Plotnikow, I. A. Scheka u. S. A. Jankelewitsch, Z. allgem. Chem. d. UdSSR, 4, 481 (1933).

Tabelle 3

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems AgJ-AlBr_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,369 - 0,374$

$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,01	3,88	0,20	12,05	0,55	14,88
0,03	5,25	0,20	12,42	0,71	15,71
0,08	7,71	0,21	12,77	0,71	15,57
0,11	8,94	0,36	14,31	0,72	15,54
0,11	9,16	0,47	14,67	0,81	16,08
0,14	10,53	0,52	15,26	0,85	16,35
—	—	—	—	0,87	18,81

Tabelle 4

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems CuCl-AlBr_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,237$

$\frac{\text{mol CuCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol CuCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol CuCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,04	2,99	0,20	7,18	0,71	13,89
0,10	4,78	0,252	8,18	0,74	13,89
0,11	5,08			0,88	13,89
0,13	5,62	0,27	8,75	—	—
0,15	5,97	0,44	11,48	—	—
—	—	0,63	13,36	—	—

Wenn man eine Gerade senkrecht zur Abszissenachse zieht, sodass dieselbe die Kurven schneidet, so werden auf diesen Kurven Punkte erhalten, die dem gleichen Molekularverhältnis des Silber- bzw. Kupferhaloidsalzes zum Aluminiumbromid, aber verschiedenen Molekularverhältnissen von AlBr_3 zum Lösungsmittel entsprechen.

Der Vergleich der auf diese Weise für verschiedene Kurven erhaltenen Punkte zeigt die Vergrößerung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Erhöhung der Aluminiumbromidkonzentration in allen drei Lösungsmitteln. Vergleichen wir die Kurven in verschiedenen Lösungsmitteln, so bemerken wir, dass im Bromäthylen (Fig. 3) die

Tabelle 5

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems CuJ-AlBr_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,230 - 0,236$

$\frac{\text{mol CuJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol CuJ}}{\text{mol AlBr}_2}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol CuJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,01	2,63	0,11	7,18	0,39	10,35
0,03	3,51	0,11	7,27	0,49	11,02
0,04	4,29	0,16	8,56	0,50	10,93
0,04	3,96	0,16	8,43	0,52	10,80
0,05	4,61	0,18	8,80	0,54	11,02
0,06	4,90	0,21	9,57	0,58	11,02
0,07	5,50	0,23	9,68	0,82	11,02
0,08	6,20	0,25	9,86	—	—
0,10	6,66	0,27	9,93	—	—

Tabelle 6

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems AgCl-AlBr_3 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = 0,367 - 0,372$

$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,05	0,70	0,25	3,06	0,40	4,92
0,10	0,87	0,25	3,08	0,41	5,23
0,15	1,73	0,26	3,20	0,46	5,64
0,20	2,30	0,34	3,86	0,58	6,58
0,22	2,71	0,38	4,92	0,66	7,10

individuellen Eigenschaften der Haloidsalze beinahe verloren gehen, und Aluminiumbromid als Hauptfaktor der Ionisation erscheint.

Was Bromäthyl (Fig. 1—2) und Benzol (Fig. 4) anbetrifft, so haben im ersteren die Jodide in verdünnten Lösungen eine grössere Leitfähigkeit als die Bromide und Chloride. In Benzol leitet jedoch das Silberjodid den Strom schlechter als die Chloride und Bromide. Dies zeigt die Abwesenheit der Additivität in den von uns untersuchten ternären Systemen; augenscheinlich treten alle drei Kompo-

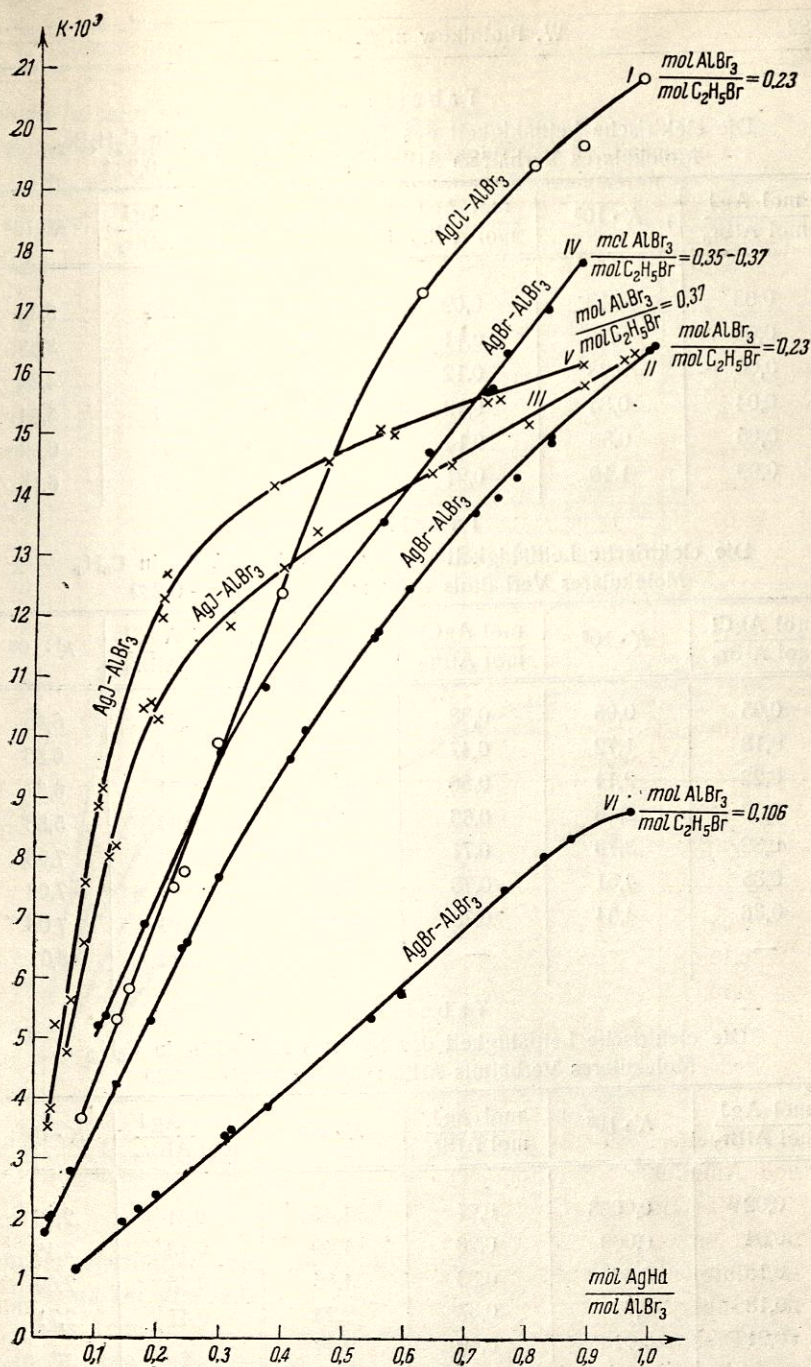


Fig. 1.

Tabelle 7

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems AgJ-AlBr_3 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = 0,363 - 0,384$

$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,03	0,13	0,09	1,14	0,23	3,32
0,03	0,20	0,11	1,38	0,25	3,68
0,04	0,28	0,12	1,59	0,31	4,34
0,04	0,34	0,12	1,56	0,51	5,94
0,05	0,50	0,14	1,95	0,54	6,02
0,09	1,10	0,21	3,14	0,57	6,15

Tabelle 8

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems AgCl-AlBr_3 in C_6H_6 .
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 = 0,228 - 0,239$

$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,05	0,06	0,38	5,41	0,75	6,85
0,18	1,72	0,47	6,00	0,81	6,85
0,22	2,14	0,56	6,43	0,81	6,87
0,26	2,66	0,66	6,43	0,84	5,85
0,32	3,79	0,71	6,70	0,88	7,08
0,35	4,51	0,73	6,83	0,89	7,08
0,36	4,54	0,73	6,83	0,89	7,08
—	—	—	—	0,90	8,01

Tabelle 9

Die elektrische Leitfähigkeit des Systems AgJ-AlBr_3 in C_6H_6 .
Molekulares Verhältnis $\text{AlBr}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 = 0,226 - 0,229$

$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$	$\frac{\text{mol AgJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$K \cdot 10^3$
0,02	0,0008	0,27	1,45	0,41	2,36
0,04	0,009	0,28	1,49	0,43	2,46
0,15	0,36	0,33	1,85	0,45	2,60
0,18	0,72	0,37	2,25	0,47	2,71
0,21	0,91	0,40	2,32	—	—

nennten in sehr enge Wechselwirkung. Man kann annehmen, dass bei Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Komplex $n \text{ AgJ} - m \text{ AlBr}_3$ ein tieferes Eindringen des Bromäthylmoleküls, als das des

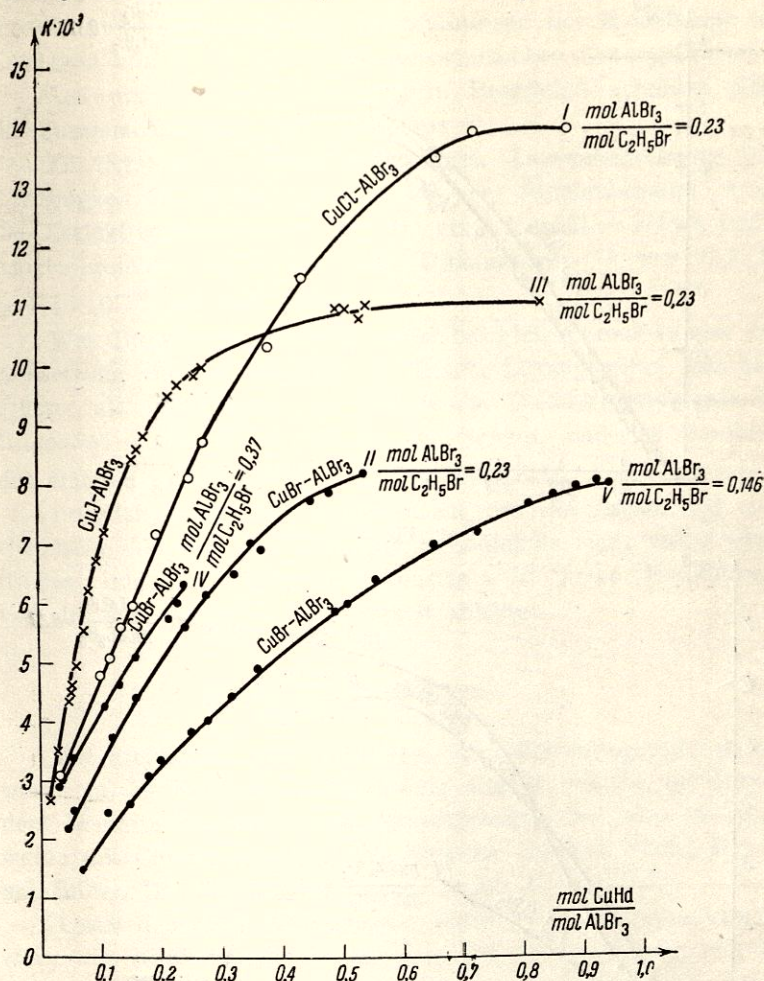


Fig. 2.

Benzols stattfindet, und dass auf diese Weise das Komplex mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ stärker dissoziiert.

Was konzentrierte Lösungen anbetrifft, wo die Wirkung anderer Faktoren, wie beispielsweise die Viskosität und die Ionenbeweglich-

keit beträchtlich wird, leiten dort die Komplexe mit Chloriden den Strom besser als andere.

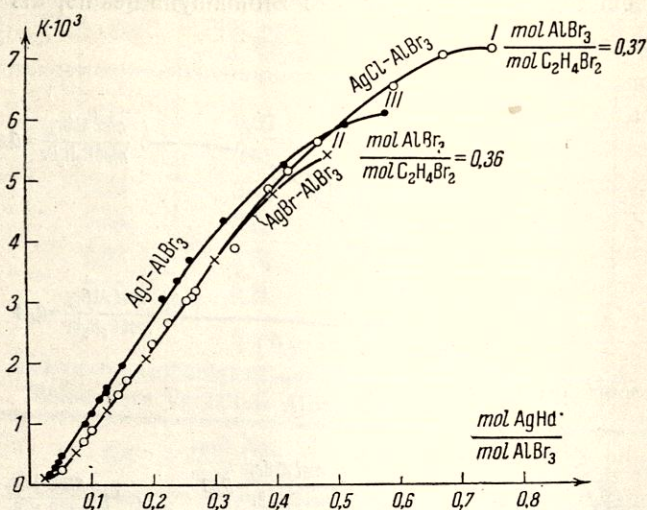


Fig. 3.

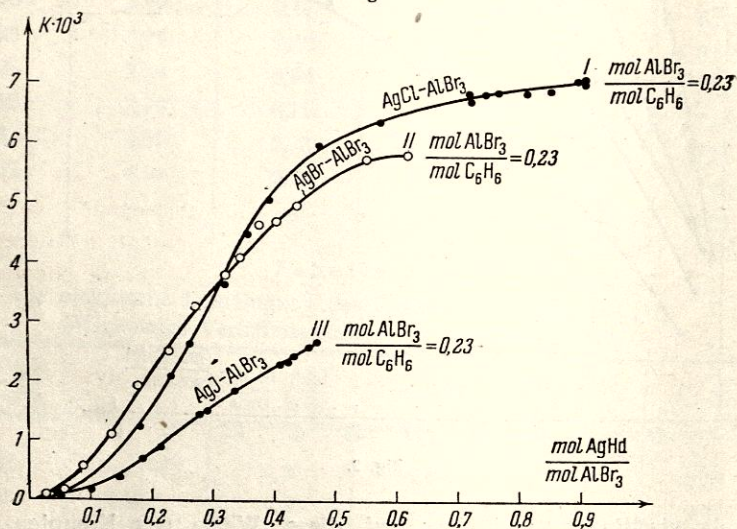


Fig. 4.

Wir erklären die Bildung leitender Systeme durch das Entstehen gut dissoziierbarer komplexer Verbindungen. Von der Bildung solcher

komplexer Verbindungen zeugt erstens die Ausscheidung von Kristallen aus gesättigten Lösungen, zweitens die Unlöslichkeit der Haloidsalze — in Abwesenheit von Aluminiumbromid, drittens die merkliche Wärmeausscheidung beim Auflösen der Haloidsalze in den Lösungen von Aluminiumbromid in organischen Lösungsmitteln⁹.

Aus der Lösung CuBr-AlBr_3 in Bromäthyl scheiden Kristalle der Zusammensetzung CuBr-AlBr_3 aus¹⁰.

Für Systeme derselben molekularen Zusammensetzung ist die Leitfähigkeit in Benzol grösser als in Äthylbromid, wogegen die Dielektrizitätskonstante (ϵ)¹¹ von Benzol = 2,283 und von Äthylbromid = 4,855 ist. Das Dipolmoment¹² von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ = $1,4 \cdot 10^{-18}$ und von Benzol = 0.

Was Bromäthyl anbetrifft, so ist bei gleicher molekularer Zusammensetzung die Leitfähigkeit in diesem Lösungsmittel nur zweimal grösser als im Benzol, wo jedoch die Dielektrizitätskonstante von Bromäthyl 4 mal grösser ist als von Benzol, und das Dipolmoment des ersteren gleich $2,05 \cdot 10^{-18}$ abs. elektrost. Einheiten ist.

Folglich, kann das Dipolmoment die chemische und elektrochemische Aktivität des Lösungsmittelmoleküls nicht völlig charakterisieren, und die Dielektrizitätskonstante ist keine Hauptkonstante, von der die elektrische Leitfähigkeit abhängt.

Elektrolyse

Bei Elektrolyse von Systemen, die Silberhalogenide enthielten, wurde an der Kathode in Form einer dichten Schicht, an deren Rändern Dendrite wuchsen, Silber ausgeschieden; der beste Niederschlag wurde mit Chlorid erhalten. Die Kathode war aus Platin, die Anode aus Silber. Die Stromdichte betrug 10 bis 15 mA/cm².

Unter denselben Bedingungen ergibt die Elektrolyse von Systemen, die Kupferhalogenide in einer Äthylbromidlösung von Alumi-

⁹ Daraus folgt, dass die Salze, die in wässrigen Lösungen Silberionen bilden, in dem von uns untersuchten Aluminiumbromidlösungen nicht als Reagentien auf das Haloid-Ion dienen können; vergl. Nes pital, Z. physik. Chem., 16, 153 (1932).

¹⁰ Berichte d. Chem. Inst. d. Allukr. Akad. d. Wissensch. Bd. 2, Heft 1, 3 (1935).

¹¹ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen (1923).

¹² Debye, Polare Moleküle, S. 191 (1929).

niumbromid enthalten, feinkristallinisches Kupfer an der Kathode; an den Rändern in der Richtung zur Anode wuchsen Dendrite; die allerfeinsten Kristalle wurden mit Kupferchlorid erhalten.

In den meisten Fällen entsprechen die Mengen des ausgeschiedenen Metalles dem Faradayschen Gesetze nicht, da Dendrite sich von der Kathode lösen und auch Stückchen der zerfressenen Anode abfallen. Bei einigen Versuchen sind die Ergebnisse den nach dem Faradayschen Gesetze berechneten theoretischen Werten nahe.

Die sich entladenden Kupferionen sind einwertig.

Tabelle 10

Systeme	Gewicht von AlBr_3	Gewicht des Salzes	Gewicht des Lö- sungs- mittels	Ge- wichts- zunahme im Cou- lombme- ter	Ge- wichts- zunahme an der Kathode	% Aus- beute
$\text{AgCl}-\text{AlBr}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	2,0807	0,1265	3,6895	0,1181	0,1181	98,1
$\text{AgBr}-\text{AlBr}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	1,9610	0,1448	7,1988	0,0927	0,0926	99,8
$\text{AgJ}-\text{AlBr}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.	1,9430	0,1590	3,8438	0,1233	0,1231	99,84

Beim Eintauchen einer Aluminiumplatte in eine Lösung von AlBr_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ist, wie schon von anderen Verfassern ¹³ berichtet wurde, erst eine langsame, später allmählich steigende Abscheidung von Gas zu bemerken. Dasselbe ist auch an anderen Metallen beobachtet worden. Beim Eintauchen einer Aluminiumplatte in eine Bromäthyllösung von Aluminiumbromid, welche AgCl enthält, wird die Platte von einer sich leicht von der Oberfläche lösenden glatten Silberschicht bedeckt; in einer Lösung mit AgBr wird die Platte von feinen und mit AgJ von größeren Kristallen bedeckt; letztere haften weniger fest an der Oberfläche der Platte.

Beim Eintauchen einer Kupferplatte in dieselben Lösungen, wird dessen Oberfläche von einer glatten Silberschicht bedeckt, wobei ein besserer Niederschlag mit Silberchlorid erhalten wird. Dasselbe ist auch an Benzol- und Äthylbromidlösungen zu beobachten.

¹³ Patten, J. Physic. Chem., 8, 548 (1904).

Es folgt daraus, dass in Anwesenheit von Chloriden ein besserer Niederschlag und eine ganz glatte Oberfläche zu erhalten sind.

Zersetzungsspannung

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung wurde wie üblich in einem Gefäß mit eingelöteten Platinnadelektroden vorgenommen. Das Gefäß war mit einem zugeschliffenen Pfropfen versehen.

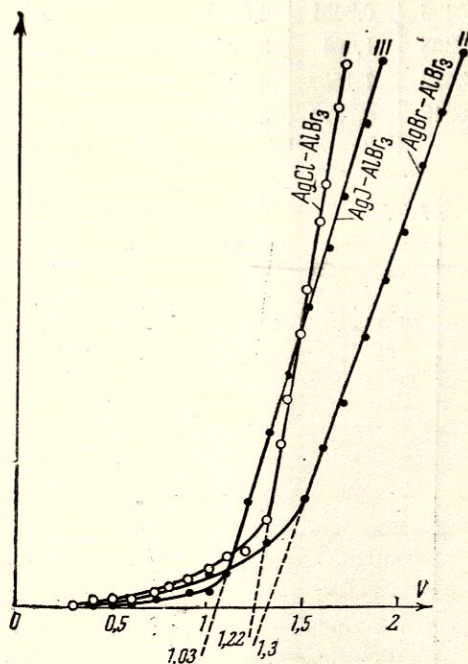


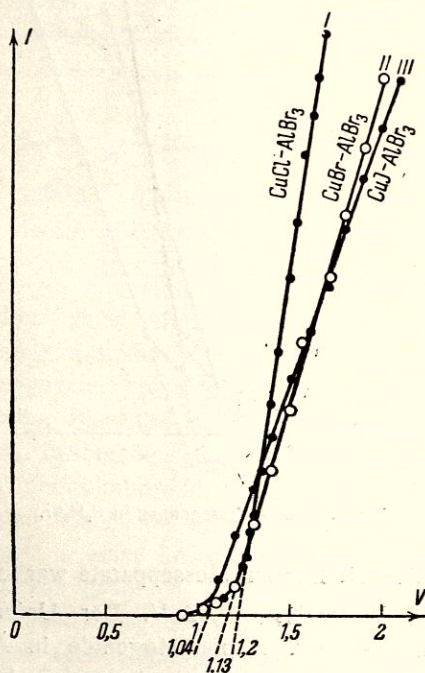
Fig. 5. Zersetzungsspannung in C_2H_5Br .

Die Empfindlichkeit unserer Messapparate war folgende: Galvanometer — 10^{-7} mA, Voltmeter — 0,02 V. Der Untersuchung wurden Lösungen, die Silber- bzw. Kupferhalogenide in Äthylbromid oder Benzollösungen von $AlBr_3$ enthielten, unterworfen. Die Zusammensetzung der Benzollösung war $AgCl$ —0,0893 g, $AlBr_3$ —0,9454 g, C_6H_6 —2,3024 g.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Kurven der Fig. 5, 6 und 7 und in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11

Verbindung	Konzentration		C_2H_5Br in g	Bildungs- wärme	Zersetzungs- spannung, be- rechnet	Gefundene Zerset- zungsspannung in Volt	
	Salz- menge in g	$AlBr_3$ in g				C_2H_5Br	C_6H_6
AgCl . . .	0,0532	1,2182	4,6786	31,2	1,39	1,22	1,16
AgBr . . .	0,1055	3,401	6,3236	23,32	1,04	1,3	1,35
AgJ . . .	0,0406	0,8431	4,0519	14,354	0,62	1,03	—
CuCl . . .	0,0308	1,064	3,0778	32,60	1,41	1,2	—
CuBr . . .	0,3672	1,1658	4,5990	24,98	1,08	1,13 ⁶	1,13 ⁸
CuJ . . .	0,0218	0,7728	5,3308	16,26	0,73	1,04	—

Fig. 6. Zersetzungsspannung in C_2H_5Br .

Wie obenerwähnt, werden bei der Elektrolyse Silber oder Kupfer an der Kathode ausgeschieden.

Also messen wir in Lösungen die Zersetzungsspannung der Silber- bzw. Kupferhalogenide (siehe Tabelle 11). Wenn wir die nach der Thompsonschen Formel $E = \frac{Q}{n \cdot 23}$ berechneten thermoschemischen Daten mit unseren Resultaten vergleichen, so kommen wir

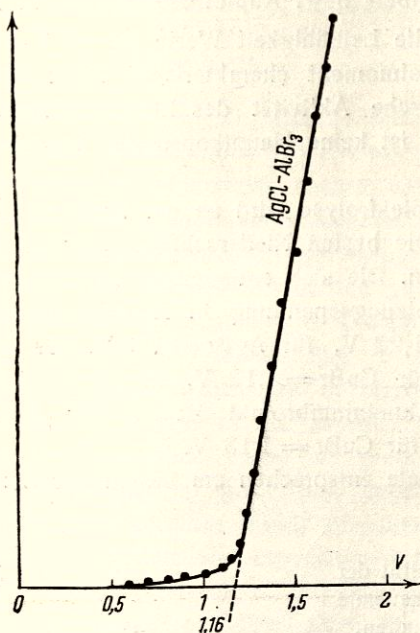


Fig. 7. Zersetzungsspannung in C_6H_6 .

zu dem Schluss, dass die Zersetzungsspannung der Systeme, welche verschiedene Silber- bzw. Kupferhalogenide enthalten, besser der Zersetzungsspannung des Bromids entsprechen.

Die sehr bedeutende Abweichung von den thermochemischen Daten kann man nicht nur durch die ungenügende Genauigkeit der Formel von Thompson erklären, sondern es beeinflussen augenscheinlich die komplizierten Vorgänge der Komplexbildung das Potential.

Zusammenfassung

1. Es wurden ternäre Systeme, welche aus Silber- bzw. Kupferhalogeniden, Aluminiumbromid und einem organischen Lösungsmittel (Benzol, Bromäthyl, Bromäthylen) bestehen, untersucht.

2. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit steigt mit der Konzentration des Silber- bzw. Kupferhalogenides. In konzentrierten Lösungen erreicht die Leitfähigkeit Werte bis zu $1 \cdot 10^{-2}$.

3. Das Dipolmoment charakterisiert nicht völlig die chemische und elektrochemische Aktivität des Lösungsmittels, und die Dielektrizitätskonstante ist keine Hauptkonstante, von der die Leitfähigkeit abhängt.

4. Bei der Elektrolyse wird an der Kathode Silber bzw. Kupfer ausgeschieden. Die besten Niederschläge ergeben die Lösungen, die Chloride enthalten. Die sich entladenden Kupferionen sind einwertig.

5. Die Zersetzungsspannung in Äthylbromidlösungen von AlBr_3 ist für $\text{AgCl} = 1,22$ V, für $\text{AgBr} = 1,3$ V, für $\text{AgJ} = 1,03$ V, für $\text{CuCl} = 1,2$ V, für $\text{CuBr} = 1,13$ V, für $\text{CuJ} = 1,04$ V; in Benzollösungen von Aluminiumbromid ist sie für $\text{AgCl} = 1,16$ V, für $\text{AgBr} = 1,35$ V; für $\text{CuBr} = 1,13$ V.

Diese Resultate entsprechen am besten der Zersetzungsspannung des Bromids.

Chemisches Institut der
Ukrainischen Akademie
der Wissenschaften,
Kiew.

Eingegangen am
16. Februar 1936.