

Die Elektrodenpotentiale von Lithium, Rubidium und Kalzium in flüssigem Ammoniak

Von **W. A. Pleskow**

In den vorangehenden Mitteilungen unseres Laboratoriums¹ wurden die Potentiale einer erheblichen Anzahl von Elementen in flüssigem Ammoniak untersucht, und über den Charakter der Spannungsreihe in diesem Lösungsmittel wurden allgemeine Gesetzmässigkeiten aufgestellt. Insbesondere wurde gezeigt, dass die Potentiale des Natriums und Kaliums in flüssigem Ammoniak denen in wässrigen Lösungen sehr nahe kommen und ausserdem, im Gegensatz zu den Befunden an allen anderen Metallen, gegen die Potentiale in wässrigen Lösungen eine Verschiebung nach der positiven Seite hin zeigen. Deshalb war die Untersuchung des Verhaltens der anderen Alkalimetalle und der Erdalkalien in flüssigem Ammoniak von grossem Interesse, da hiernach die Frage beantwortet würde, ob diese Nachbarschaft der Potentiale in Wasser und flüssigem Ammoniak eine allgemeine Eigenschaft der Alkalimetalle ist. Wie von Pleskow und Monossohn² gezeigt wurde, steht das Zusammenfallen der Potentiale für Na und K in den beiden Lösungsmitteln im Einklang mit der elektrostatischen Berechnung der Solvatisierungsenergie von Na⁺ und K⁺ was in diesen Fällen darauf hinweist, dass die spezifischen chemischen Kräfte, welche für H⁺, Ag⁺ und andere Ionen im flüssigen NH₃ eine wichtige Bedeutung haben, wahrscheinlich hier keine grosse Rolle spielen.

¹ W. Pleskow u. A. Monossohn, Acta Physicochimica URSS, 1, 713, 871; 2, 615 (1935); W. Pleskow, ibid., 2, 679 (1935).

² W. Pleskow u. A. Monossohn, Acta Physicochimica URSS, 2, 621 (1935).

Die vorliegende Arbeit ist der Untersuchung der Potentiale von Li, Rb und Ca gewidmet. Leider fehlen zur Zeit halbwegs zuverlässige Angaben über die Elektrodenpotentiale des Cäsiums und der Erdalkalimetalle (mit Ausnahme des Kalziums) in wässrigen Lösung. Dies zwang uns, von der Messung der Potentiale dieser Metalle in flüssigem Ammoniak vorläufig Abstand zu nehmen, weil gerade der Vergleich des Verhaltens in den beiden Lösungsmitteln das Hauptinteresse bietet.

Experimenteller Teil

Ebenso wie im Falle des Natriums und Kaliums³ wurden die Messungen mit Amalgamelektroden ausgeführt und die Methodik im grossen und ganzen ungeändert beibehalten. Die wesentlichste Änderung bestand in der Herstellung des Amalgams durch Elektrolyse (mit einer Hg-Kathode und Pt-Anode) an Stelle der unmittelbaren Gewinnung aus dem Metall und Quecksilber. Als Elektrolyt wurde die wässrige Lösung des Chlorids des betreffenden Metalles verwendet. Das Quecksilber wurde in der üblichen Weise gereinigt und 2 mal im Vakuum destilliert. Die grösste Schwierigkeit bei der Elektrolyse bestand darin, dass der Elektrolyt beim Einschalten des Stromes zwischen das Glas und das Quecksilber eindrang, was beim Abgiessen des Amalgams zur Mitführung der Lösung führte. Deshalb wurde das Amalgam nicht unmittelbar in das Vorratsgefäß der Amalgamelektrode umgefüllt, sondern in ein anderes Gefäß (das vorher evakuiert worden war) und erst auf diesem in den Apparat, in dem es in einer Atmosphäre von trocknem Elektrolytwasserstoff aufbewahrt wurde. Auf diese Weise gelang es, Feuchtigkeit und Sauerstoff vollständig zu vermeiden, was sich darin äusserte, dass das Amalgam während der ganzen Arbeit seine reine und glänzende Oberfläche behielt und am Glas keine Spuren hinterliess. Die Metallkonzentration in den Amalgamen wurde durch Zersetzung gewogener Mengen mit einem geringen Überschuss von 0,1 norm. Salzsäure und darauffolgende Rücktitration mit 0,1 norm. Natronlauge bestimmt. Die Abweichungen der Analysenwerte voneinander betrugen

³ W. Pleskow u. A. Monossohn, Acta Physicochimica URSS, 2, 615 (1935).

nicht mehr als 0,2%. Wenn ein Amalgam mit genau vorgegebener Konzentration gebraucht wurde, wurde die Elektrolyse so ausgeführt, dass ein Amalgam mit einem etwas grösseren Metallgehalt entstand, das dann durch Verdünnen mit der berechneten Quecksilbermenge auf die erforderliche Konzentration gebracht wurde.

Die Apparatur und die Messanordnung zur Potentialbestimmung sind in einer früheren Arbeit von Pleskow und Monossohn³ beschrieben. In allen Fällen diente Blei (Kahlbaum, mit frischer Schnitt-Oberfläche) in 0,1 norm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in flüssigem Ammoniak als Normalelektrode. Die Messungen wurden in einem mit flüssigem Ammoniak gefüllten Kryostaten bei $-35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ausgeführt.

Lithium

Das Lithium-Amalgam wurde durch Elektrolyse einer 100%-igen wässrigen Lithiumchloridlösung hergestellt. Es wurde ein Präparat Firma de Haen verwendet und nach der Methode von Lovelace, Bahlike und Frazer⁴ durch teilweise Fällung mit Ammoniumcarbonat und Lösung des gefällten Li_2CO_3 in reiner Salzsäure gereinigt. Die Elektrolyse wurde bei Eiskühlung ausgeführt, weil eine Erhöhung der Temperatur eine starke Steigerung der Wasserstoffentwicklung bewirkte und die Stromausbeute an Lithium deshalb sank.

Lewis und Kraus⁵ verwendeten bei der Bestimmung des Normalpotentiales des Lithiums ein Amalgam, das 0,035 Gewichtsprozente Lithium enthielt, was 1 Atomprozent entspricht. Nach Zukowski⁶ beginnt in einem 0,97%-igen Amalgam das Lithium bei -30° auszukristallisieren (das Eutektikum des Systems Li-Hg liegt bei -42°). Deshalb eignet sich das von Lewis und Kraus verwendete Amalgam zur Arbeit bei -35° nicht, und die Bestimmung des Lithiumpotentials wurde mit einem verdünnteren Amalgam durchgeführt, das 0,01789 Gewichtsprozent Lithium enthielt. Da die Aktivitätskoeffizienten der Lithiumamalgame nicht bekannt sind,

⁴ Sovelace, Bahlike u. Frazer, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2930 (1923).

⁵ G. Lewis u. C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **32**, 1459 (1910).

⁶ G. Zukowski, Z. anorg. Chem., **71**, 403 (1911).

wurde die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette

Li, Hg 0,0350% ₀	LiCl 0,1 norm.	Li, Hg 0,01789% ₀
--------------------------------	-------------------	---------------------------------

gemessen; wir erhielten $E_1 = 0,018$ V bei 25° . Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dass die Potentiale der beiden Amalgame in einer wässrigen LiCl-Lösung gegen eine 0,1 norm. Kalomelelektrode getrennt gemessen wurden; die Amalgamelektroden waren Strömungselektroden, und die Lithiumchloridlösung wurde durch Kochen im Vakuum von Sauerstoffspuren befreit und mit Wasserstoff gesättigt.

Im flüssigen Ammoniak wurde die elektromotorische Kraft folgender Kette gemessen:

Li, Hg 0,01789% ₀	LiNO ₃ 0,1 norm.	KNO ₃ gesättigt	Pb(NO ₃) ₂ 0,1 norm.	Pb ⁺
---------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	--	-----------------

Die Messungen wurden mit Amalgamelektroden mit fliessendem, sowie auch mit ruhendem Amalgam durchgeführt. Im letzteren Falle blieb die Spannung nach der Erneuerung der Amalgamoberfläche 10—20 Sekunden lang (im Bereich von 0,5—0,6 mV) konstant und begann dann langsam abzufallen. Das Lithiumnitrat wurde (über das Karbonat) aus dem Lithiumchlorid hergestellt und bei 150° sorgfältig im Vakuum getrocknet. Im Mittel wurde für die elektromotorische Kraft der genannten Kette (bei $-35,0^\circ$) 1,658 V erhalten. Der Temperaturkoeffizient (bestimmt im Gebiete von -38 bis -33°) ist $+0,0003$ V/Grad. Durch Extrapolation erhält man das Potential bei -50° zu $E_2 = 1,653$ V.

Lewis und Kraus geben für die Kette

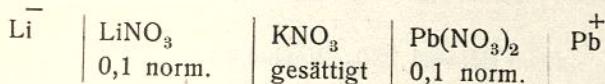
Li, Hg 0,0350% ₀	Li ⁻
--------------------------------	------	-----------------

bei 25° 0,9502 V an.

Durch Extrapolation (mit dem von den genannten Autoren angegebenen Temperaturkoeffizienten) erhält man für diese Kette bei -50° die Spannung

$$E_3 = 0,926 \text{ V.}$$

Unter Berücksichtigung der bereits früher angeführten Potentialdifferenz zwischen 0,0350 und 0,01789 %-igem Amalgam erhalten wir (unter der Annahme, dass sich das Verhältnis der Lithiumaktivitäten in den beiden Amalgamen beim Übergang von 25° auf —50° nicht erheblich ändert) für die Kette



die elektromotorische Kraft

$$E_4 = E_1 + E_2 + E_3 = 2,597 \text{ V (für } -50^\circ\text{)}.$$

Bei der Berechnung des Normalpotentials des Lithiums wurde der Aktivitätskoeffizient der 0,1 norm. LiNO_3 -Lösung in flüssigem Ammoniak (ebenso wie in den vorangehenden Arbeiten) 0,2 gesetzt. Unter Berücksichtigung des Unterschieds zwischen dem Normalpotential des Pb in flüssigem Ammoniak und dem Potential des Wasserstoffs in Wasser (nach den Angaben von Pleskow und Monossohn² 0,42 V) und des Unterschieds von 0,043 V zwischen dem Potential der 0,1 norm. Bleielektrode und dem Normalpotential des Bleis in flüssigem Ammoniak erhielten wir für das Normalpotential des Lithiums in flüssigem Ammoniak

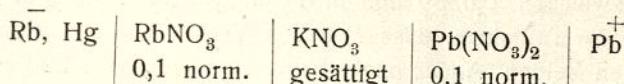
$$E_{\text{Li}} = 2,99 \text{ V } (E_{\text{H}_2} \text{ in Wasser} = 0)$$

R u b i d i u m

Das Rubidiumamalgam wurde durch Elektrolyse einer 5%-igen wässrigen RbCl -Lösung hergestellt; durch Verdünnung wurde die Konzentration bis auf $2,666 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalente Rb pro Gramm Hg herabgesetzt, eine Konzentration, die mit der von Lewis und Argon⁷ bei der Bestimmung des Normalpotentials des Rubidiums in Wasser verwendeten praktisch zusammenfällt. Mit diesem Amalgam

⁷ G. Lewis u. W. Argon, J. Am. Chem. Soc., 37, 1983 (1915).

wurde die elektromotorische Kraft der Kette



in flüssigem Ammoniak gemessen. Es ergab sich als Mittel

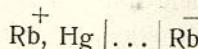
$$E = 1,230_0 \text{ V (bei } -35^\circ).$$

Temperaturkoeffizient: + 0,0012 V/Grad.

Extrapolationswert der Spannung für -50° : $E_1 = 1,212 \text{ V}$.

Es sei die ausserordentliche Konstanz des Potentials der Rubidiumamalgamelektrode in flüssigem Ammoniak erwähnt. Das Potential des ruhenden Amalgams fiel (im Bereich von 0,2 mV) 1—2 Minuten lang mit dem Potential der fliessenden Elektrode praktisch zusammen. Das Rubidiumnitrat wurde aus dem Chlorid durch Abdampfen mit konzentrierter Salpetersäure und darauf folgendem vorsichtigem Schmelzen im Platintiegel hergestellt. Das Ausgangs-RbCl-Präparat war ein chemisch reines Präparat von Ferrein.

Lewis und Argon geben für die Kette

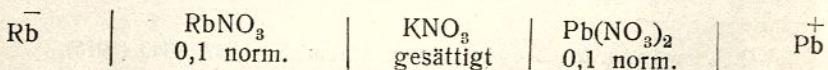


(mit einer Rb-Konzentration im Amalgam von $2,666 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalenten Rb pro Gramm Hg) eine EMK

$$E_2 = 1,074 \text{ V (bei } 25^\circ)$$

an.

Leider haben Lewis und Argon den Temperaturkoeffizienten dieser Kette nicht bestimmt, und deshalb mussten wir annehmen, dass die Grösse E_2 beim Übergang auf -50° unverändert bleibt. Der durch diese Annahme bedingte Fehler kann kaum erheblich sein (wenn man nach den Temperaturkoeffizienten der Amalgamketten der anderen Alkalimetalle urteilt). Auf diese Weise erhält man für die Kette



die EMK

$$E_3 = E_1 + E_2 = 2,286 \text{ V (bei } -50^\circ).$$

Hieraus ergibt sich das Normalpotential des Rubidiums in flüssigem Ammoniak (unter Annahme eines Aktivitätskoeffizienten der 0,1 norm. RbNO_3 -Lösung in flüssigem Ammoniak von 0,2) zu

$$E_{Rb} = 2,68 \text{ V } (E_{H_2} \text{ in Wasser} = 0).$$

Kalzium

Das Normalpotential des Kalziums in Wasser wurde von Drucker und Luft⁸ untersucht, die ein Amalgam mit 0,0253 Gewichtsprozent Ca verwendeten. Um der Gefahr der Auskristallisation bei -35° auszuweichen, enthielt das von uns verwendete Amalgam nur 0,00281% Ca. Es wurde durch Verdünnen eines bedeutend konzentrierteren (0,05%-igen) Amalgams erhalten, das durch Elektrolyse einer 10%-igen wässrigen CaCl_2 -Lösung (Kahlbaum-Präparat) hergestellt worden war. Das Potential des Amalgams in flüssigem Ammoniak (in einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung) war ziemlich unbeständig; die besten Werte (bis auf 1–2 mV reproduzierbar) wurden mit Amalgam erhalten, das in ununterbrochenem Strahl aus einer engen Kapillare ausströmte. Wir möchten bemerken, dass auch die Unbeständigkeit des Ca-Amalgampotentials in Wasser von einer Reihe von Forschern festgestellt worden ist. Wir erhielten für die Kette

$\overline{\text{Ca}}, \text{ Hg}$	\mid	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	\mid	KNO_3	\mid	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	\mid	Pb^+
0,00281 %		0,1 norm.		gesättigt		0,1 norm.		

im Mittel

$$E = 1,108 \text{ V (bei } -35^\circ)$$

Temperaturkoeffizient: 0,0002 V/Grad.

Auf -50° extrapoliertes Potential: $E_1 = 1,105 \text{ V}$.

Eine analoge Kette mit einem Amalgam der doppelten Konzentration (0,00560% Ca) zeigte eine EMK von 1,115 V (bei -35°).

⁸C. Drucker u. F. Luft, Z. physik. Chem., 121, 307 (1926).

Der Unterschied der Potentiale der beiden Amalgame ist 0,007 V; hieraus folgt, dass der Aktivitätskoeffizient des Kalziums im Amalgam in dem genannten Konzentrationsbereich nahe bei 1 liegt und die Abhängigkeit des Potentials des Amalgams von der Konzentration durch die Gleichung

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

wiedergegeben wird. Für grössere Ca-Konzentrationen war das gleiche schon von Drucker und Luft gezeigt worden. Deshalb kann man, ohne dabei einen grossen Fehler zu begehen, annehmen, dass der Potentialunterschied zwischen den Amalgamen mit 0,00281% und 0,0253% (das letztere wurde von Drucker und Luft verwendet)

$$E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{0,0253}{0,00281} = 0,020 \text{ V (bei } -50^\circ)$$

ist.

Für den Potentialunterschied zwischen dem Amalgam und dem reinen Kalzium geben Drucker und Luft

$$E_3 = 0,843 \text{ V (bei } 17^\circ)$$

an, ohne irgendwelche Angaben über den Temperaturkoeffizienten zu machen. Unter der Annahme (die wir auch bei Rb machten), dass sich diese Grösse beim Übergang auf -50° nicht ändert, erhalten wir für die Kette

Ca	$\left \begin{array}{c} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \\ 0,1 \text{ norm.} \end{array} \right.$	$\left \begin{array}{c} \text{KNO}_3 \\ \text{gesättigt} \end{array} \right.$	$\left \begin{array}{c} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \\ 0,1 \text{ norm.} \end{array} \right.$	Pb ⁺
----	---	--	---	-----------------

$$E_4 = E_1 + E_2 + E_3 = 1,968 \text{ V (bei } -50^\circ).$$

Die Aktivität der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen in flüssigem Ammoniak ist nicht untersucht, man kann aber aus den Angaben von Gurjanowa und Pleskow⁹ über die Leitfähigkeit schliessen, dass sie

⁹E. Gurjanowa u. W. Pleskow, Acta Physicochimica URSS, 5, 501 (1936).

jedenfalls erheblich kleiner ist als die Aktivität der Lösungen von Salzen der Alkalimetalle. Wenn wir vorläufig den Aktivitätskoeffizienten der 0,1 norm. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zu 0,1 annehmen, erhalten wir für das Normalpotential des Kalziums in flüssigem Ammoniak (die Berechnung ist der bei der Ermittlung der Potentiale des Li und Rb durchgeföhrten analog)

$$E_{\text{Ca}} = 2,39 \text{ V}$$

$$(E_{\text{H}_2} \text{ in Wasser} = 0).$$

In Tabelle 1 sind alle von uns gemessenen Normalpotentiale der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak den Potentialen in wässrigen Lösung gegenübergestellt.

T a b e l l e 1

Metall	Li	Na	K	Rb	Ca
Potential in flüssigem Ammoniak	— 2,99	— 2,59	— 2,73	— 2,68	— 2,39
Potential in wässriger Lösung	— 3,02	— 2,71	— 2,92	— 2,93	— 2,77
Unterschied	0,03	0,12	0,19	0,25	0,38

Aus dieser Tabelle sieht man folgendes: 1) Die Potentialwerte in Ammoniak und Wasser liegen in allen Fällen ziemlich nahe beieinander; 2) Der Potentialunterschied in den beiden Lösungsmitteln steigt in der Reihe der Alkalimetalle vom Li zum Rb systematisch an. Im Falle des Kalziums tritt eine grössere Verschiebung nach der positiven Seite hin auf; im übrigen sind die Angaben für Ca weniger zuverlässig, weil, wie bereits erwähnt wurde, der Temperaturkoeffizient nicht bestimmt wurde. Es verdient schliesslich noch die Tatsache erwähnt zu werden, dass bei allen von uns untersuchten Alkali- und Erdalkalimetallen die Potentiale in flüssigem Ammoniak positiver sind (verglichen mit denen in Wasser), während für die anderen Metalle das Gegenteil der Fall ist.

Zusammenfassung

Es wurden die Potentiale von Li-, Rb- und Ca-Amalgam in flüssigem Ammoniak gemessen und die Normalpotentiale des Lithiums, Rubidiums und Kalziums in ammoniakalischer Lösung berechnet.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Laboratorium für verflüssigte Gase,
oskau.

*Eingegangen am
10. Oktober 1936.*