

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

Schlussbetrachtung zur Elektrolyse von Chlorkalium + Chlornatrium

[urn:nbn:de:bsz:31-274735](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274735)

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir bei der Diskussion die Möglichkeit einer kathodischen Kaliumentladung darum nicht in Betracht gezogen haben, weil das Kalium im Gegensatz zu Natrium ein höheres Entladungspotential besitzt. Damit ist noch die Bildung eines Kaliumsubchlorids nicht ausgeschlossen, denn bekanntlich lässt sich auch Natriumchlorid mit Kaliumdämpfen färben. Da aber Kaliumsubchlorid ein höheres Potential als Natriumsubchlorid haben dürfte, so wird das Kaliumsubchlorid, wenn es auftritt, nicht bestehen bleiben können; es mag bei den Anfangswerten eine Rolle spielen aber nicht bei den Dauerwerten. Diese Konsequenz befindet sich in bestem Einklang mit den präparativen Resultaten der Elektrolyse.

Schlussbetrachtung zur Elektrolyse von Chlorkalium + Chlornatrium.

Das Ergebnis der Polarisationsmessungen bei festem Chlorkalium + Chlornatrium lässt sich dahin zusammenfassen, dass

1. die Ketten:

kathodisch polarisierte Elektrode-Kohle \leftarrow — Nickelchlorür-Nickel, Kupferchlorür-Kupfer, Silberchlorid-Silber, Kräfte aufweisen, die von einander fast genau um die Werte abweichen, welche gleich den Wärmetönungsunterschieden sind. Alle Werte liegen übereinstimmend ca. 0.5 Volt tiefer als die Werte

Natrium-Natriumchlorid \leftarrow — etc.

Diese Angaben beziehen sich auf den Dauerzustand, die Anfangswerte sind höher. Die Dauerwerte liefern die Vorstellung, dass sich kathodisch Natriumsubchlorid mit einer berechenbaren Bildungswärme aus den Elementen von ca. 110 000 g cal. bildet, welches in Ge-

meinschaft mit Natriumchlorid für den Zustand an der Kathode massgebend ist,

2. dass die Thomson'sche Regel zur Berechnung der Gegenkräfte Anwendung finden darf. Für den besonderen Fall der Silber-Silberchloridanode wurde bewiesen, dass der Temperaturkoeffizient praktisch gleich Null ist; bei Nickel dagegen scheint in gewissen Temperaturgebieten ein Temperaturkoeffizient aufzutreten.

Beim Verwenden einer Vergleichsanode aus Silber-Silbersulfat hat sich das überraschende Resultat herausgestellt, dass die Gegenkraft in diesem Falle um ca. $\frac{1}{2}$ Volt höher ist als bei Silber-Silberchlorid. Es folgt unmittelbar daraus, dass die Kette:

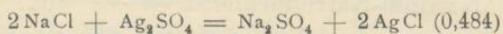
Silber / Silberchlorid / Natriumchlorid / Silbersulfat / Silber
ebenfalls eine Kraft von ca. $\frac{1}{2}$ Volt haben muss. Da andererseits theoretisch die Kette

Silber / Silberchlorid / Silbersulfat / Silber,
in welcher die Stromarbeit bloss im räumlichen Verschieben der Salze von einer Elektrode zur zweiten besteht, die Kraft Null haben muss, was neuerdings von Lorenz und Katajama¹⁾ für

Silber / Silberchlorid / Silberjodid / Silber
bestätigt wurde, so folgt daraus, dass in der Kette

Silber / Silberchlorid / Natriumchlorid / Silbersulfat / Silber
elektromotorische Kräfte chemischen Ursprungs an der Berührungsstelle von Chlornatrium und den Silbersalzen sitzen müssen.

Da aber die Kraft von $\frac{1}{2}$ Volt fast genau der Wärmetönung der Reaktion



gleich ist, so ergibt sich daraus eine sehr wichtige Vorstellung, dass an der Berührungsstelle von zwei festen Salzen mit verschiedenen Anionen und Kationen Kontakt-

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 61 u. 62, Heft 6 u. 1.

potentiale entstehen, die der Wärmetönung ihres Umsatzes gleich sind.

Ich wurde dadurch veranlasst, die elektromotorische Kraft der Kette



zu messen. Die Versuchsanordnung war folgende: In das im Porzellantiegel geschmolzene Gemisch von Chlorkalium + Clornatrium wurde das Silber/Silberchlorid, Silber/Silbersulfat in engen, an einem Ende gebogenen Röhren¹⁾ oder in Lochröhren²⁾ eingetragen.

Die dargestellten Elemente wurden in einem Sandbad erwärmt. Das Sandbad bestand aus einem mit Asbest umhüllten und mit Sand gefüllten Eisentrichter, in dem ein ebenfalls mit Sand gefüllter Eisentiegel sich befand; in letzteren wurde die Kette eingebracht. Die elektromotorischen Kräfte wurden mittels Kompensation (mit Kapillarelektrometer hoher Form) bestimmt.

Aus dem hohen Schmelzpunkt des Salzgemisches erhebt sich insofern eine Schwierigkeit, als schon beim Eintragen des Silberchlorids es zum Schmelzen kommt, wodurch oft Störungen (Diffusion etc.) hervorgerufen werden. Das wesentliche Resultat dieser orientierenden Versuche war, dass in dem öfters durchmessenen Temperaturintervalle von 400—480⁰ bei ungestörten Versuchen Werte beobachtet wurden, die dem nach der Thomson'schen Regel erwarteten Betrage (0,524) sehr nahe kamen. Ich nehme an, dass die kleinen Schwankungen bei sorgfältigem Studium verschwinden werden.

Einige dieser Messungen sind nebenan angeführt.

No. 1.

Zeit	Temperatur in Graden (Celsius)	EMK in Volt
3 Uhr 10 Min.	410	0,482
3 „ 15 „	410	0,484
3 „ 23 „	431	0,484

¹⁾ Lorenz, Elektr. geschm. Salze, III, T. S. 109.

²⁾ Desgl. III, T. S. 115.

Zeit	Temperatur in Graden (Celsius)	EMK in Volt
3 Uhr 30 Min.	443	0,497
3 " 39 "	454	0,505
3 " 45 "	465	0,505
3 " 57 "	460	0,497
4 " — "	459	0,501

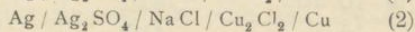
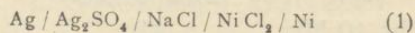
No. 2.

4 Uhr 07 Min.	400	0,526
4 " 11 "	400	0,526
4 " 18 "	403	0,526
4 " 37 "	428	0,526
4 " 44 "	430	0,526
5 " 14 "	464	0,539
5 " 41 "	497	0,539

abgekühlt

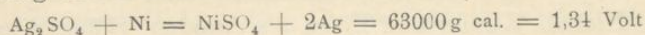
6 Uhr 14 Min.	400	0,530
6 " 16 "	400	0,530
6 " 25 "	411	0,532
6 " 44 "	448	0,519
6 " 51 "	467	0,523
7 " — "	478	0,544
7 " 04 "	487	0,544
7 " 12 "	487	0,539
7 " 15 "	467	0,532
7 " 20 "	421	0,539

Die Differenzen zwischen den Silber-Silbersulfat-potentialen und den Nickel- und Kupferwerten zeigen ebenfalls, dass in den Ketten

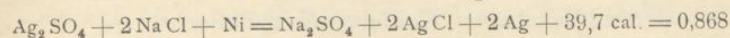


dem Natriumchlorid nicht bloss die Rolle eines Stromleiters zukommt, sondern dass es sich an der elektromotorisch wirksamen Reaktion beteiligt. Andernfalls

sollte die Kette (1) einen Wert, welcher der Wärmetönung der Reaktion



besitzen, während die tatsächlich aus den gemessenen Werten sich ergebende Differenz 0,769 ist, ein Wert, welcher sehr nahe der Wärmetönung der Reaktion



liegt. In ähnlicher Weise berechnet sich die Kraft der zweiten Kette zu einem Werte, welcher der Wärmetönung der Reaktion



entspricht¹⁾.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung sind in kurzer Zusammenstellung die folgenden:

1. Es wurden Chlorkalium und die eutektischen Gemische von Chlornatrium + Natriumkarbonat, Chlornatrium + Chlorkalium im festen Zustande ca. 100^o unter dem Schmelzpunkt elektrolysiert.
2. Bei Chlorkalium entsteht kathodisch beim Benutzen einer gekühlten Eisenkathode eine violette Masse, die mit auf anderen Wegen dargestelltem sogenannten Kaliumsubchlorid identisch ist, dessen Natur ich als zweifelhaft ansehe. Bei der Natrium + Kaliumchlorid-Schmelze bildet sich eine gelbbraune Natriumverbindung, in der ich ein Subchlorid erkenne. Dagegen, in der Karbonatschmelze entsteht kathodisch Kohle, indem das Karbonat reduziert wird.
3. Die kathodischen Veränderungen sind aufzufassen als Umsetzungen des vom Strom zuerst kathodisch gebildeten Alkalimetall einerseits mit Alkalichlorid, andererseits mit Natriumkarbonat. Die Abscheidung von Kohlenstoff aus Natriumkarbonat habe ich rein chemisch mit Natrium verwirklichen können.

¹⁾ Haber, Ann. d. Phys., Bd. 26, 1908.