

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande**

**Birstein, Gustav**

**1909**

Versuche mit dem Gemische von KCl + NaCl

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

um den absoluten Wert der Schmelzwärme des Silberchlorids  $S$  grösser, so dass  $AB = -S$ ; 2. die Gerade des flüssigen Systems schneidet diejenige des geschmolzenen im Schmelzpunkt  $K$ . Betrachten wir die Differenz der freien Energien ab bei irgendwelcher Temperatur  $T_x$ , so ergibt sich aus der Ähnlichkeit der Dreiecke  $KAB$  und  $Kab$  folgendes:

$$\frac{ab}{AB} = \frac{Kb}{KB} = \frac{mb}{nm} = \frac{T_s T_x}{OT_s} = \frac{T_x - T_s}{T_s}; \quad ab = \Delta E; \quad AB = -S;$$

$$-\frac{\Delta E}{S} = \frac{T_x - T_s}{T_s}; \quad \Delta E = -S \left( \frac{T_x}{T_s} - 1 \right) = -\frac{S T_x}{T_s} + S;$$

$$\Delta E = S + T_s \left( \frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) = -\frac{S T_x}{T_s} + S; \quad \frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} = -\frac{S}{T_s}$$

Unter Benutzung des Lorenz'schen Wertes für die Schmelzwärme des Silberchlorids ergibt sich für

$$\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT}$$

ein so kleiner Wert (ca. 0,0002 Volt pro Grad), dass er unter der Genauigkeitsgrenze meiner Messungen liegt.

## Versuche mit dem Gemische von $KCl + NaCl$ .

Es wurden Gemische benutzt, deren Schmelzpunkt stets zwischen  $635^{\circ}$  und  $545^{\circ}$  lag. Bei meiner Anordnung brachten 10 Volt bei  $465^{\circ}$  einen Strom von 1 bis 2 M.A. hervor; mehr als 18—20 M.A. wurden zur Elektrolyse nicht verwandt, meistens 12—15 M.A. und die zu dieser Stromstärke erforderliche Temperatur liegt bei  $550^{\circ}$ . Die Versuche mit diesem Salzgemische wurden teils im Nickeltiegel, teils im U-Rohr ausgeführt, ohne dass sich dabei in den Resultaten merkbare Unterschiede zeigen. Der Bruchteil der gestörten Versuche war grösser als bei Benutzung von  $NaCl + Na_2CO_3$ ; es mag dabei der Umstand mitspielen,

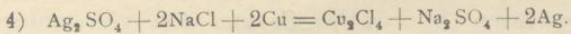
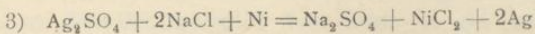
dass die Kathodenprodukte, welche sich hier bilden, weniger beständig sind, als Kohle, die bei den Karbonatschmelzen kathodisch entsteht. Nur diejenigen Versuche wurden benutzt, bei denen der Gang der Gegenkraft nach Stromunterbrechung regelmässig war und zu konstantem Dauerwert führte und bei denen weder sichtbare sekundäre Erscheinungen (Glasangriff) auf der Kathodenseite, welche einen Verlust an Kathodenprodukten durch Folgereaktionen verraten, noch Konvektionsstörungen durch Durchwachsen der Kathodenprodukte zur Anode wahrgenommen wurden. Ein solches Durchwachsen entdeckt man beim Zerschlagen der Masse, wobei es sich dadurch verrät, dass gefärbte Salzfäden von der Kathode zur Anode reichen. Als Kathode diente in allen Fällen ein ausgeglühter Graphitstab, der unten abgerundet war und einen Durchmesser von 4 mm hatte; als Anoden Nickel- und Kupferstäbe von den früher bei  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  angeführten Dimensionen und einen Silberstab von 1,5 mm Durchmesser; als Vergleichselektroden Silber/Silberchlorid und Silber/Silbersulfat. Nach jedem Versuche wurde die Schmelze in die Anoden- und Kathodenhälfte zerschlagen. Die Anodensubstanz, welche in ähnlicher Weise, wie beim Gemische von  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  untersucht wurde, bestand an der Nickelanode aus gelbem Nickelchlorür, an der Kupferanode aus Kupferchlorür mit Spuren von Kupferchlorid und an der Silberanode aus farblosem Silberchlorid. Die Kathode war immer von einer Schicht gelbbraun gefärbter Substanz umgeben, die ich als Natriumsubchlorid anspreche. In einzelnen Fällen wurden auch einige dunkelblaue Teilchen vereinzelt und zwar niemals dicht an der Kathode beobachtet. Diese blauen Teilchen spreche ich für kolloidales Natrium oder Kalium an. Die braunen Teile verhielten sich Alkohol gegenüber in ähnlicher Weise wie das oben früher beschriebene blaue Produkt der Chlorkalium-Elektrolyse. Beim Auflösen der mit Alkohol gewaschenen Masse in Wasser entsteht eine alkalische Reaktion. Beim

Erhitzen in einem schwer schmelzbaren Rohr wird das braune Salz hellgelb und danach beim Erkalten grau. Erhitzt man ohne abzukühlen weiter, so geht die Farbe in der Nähe des Schmelzpunktes des Salzgemisches durch Rot um beim Schmelzen völliger Farblosigkeit zu weichen. Beim Erstarren bleibt das Geschmolzene farblos (weiss). Im allgemeinen war das Verhalten dieser Stoffe dasselbe, wie das für mit Natriumdampf künstlich gefärbte Natriumchlorid von Giesel, Schmidt, Wöhler beschrieben worden ist, mit Ausnahme, dass in der Farbenskala, welche das Kathodenprodukt passierte, die blaue Stufe nicht beobachtet wurde. Einen Aufschluss über die Natur dieser gefärbten Substanz liefern uns die bei der Polarisation aufgenommenen Gegenkräfte, welche in den Versuchstabellen No. 28—37 ausführlich dargestellt sind. An dieser Stelle seien nun eine tabellarische Zusammenstellung (Seite 53) und graphische Verdeutlichung erläutert.

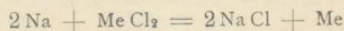
Betrachten wir zunächst die Kurventafel No. 4, wo die Kurven in derselben Weise, wie das früher bei  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  angegeben wurde, aufgetragen sind. Auch hier zeigt sich der einfache Zusammenhang, den wir bei der Elektrolyte der Karbonatschmelze gefunden haben, indem die Gegenkräfte, je nach der benutzten Anode, verschiedene, aber gleich bleibende Werte annehmen, die sich ca. 3—4 Minuten nach Stromunterbrechung hergestellt haben. Beim Kupfer ist auch hier dieser einfache Sachverhalt etwas getrübt, indem eine langsamere Herstellung des Gleichgewichtszustandes und ein deutlicher Einfluss der Temperatur sich zeigt. Die früher gegebene Erklärung dieses Umstandes durch die Möglichkeit von zwei anodischen Verbindungsstufen wird dadurch gestützt. Die Genauigkeit mit der sich die Dauerwerte reproduzieren lassen (siehe Zusammenstellung) ist relativ gut; nur die Werte mit  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  zeigen sich innerhalb 0,09 Volt verschieden, wenn man Resultate mit einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  Vergleichselektrode und einem anodisch polarisierten Silberstab vergleicht.

Tab. No.	Temp. ° C.	Dauerwert gegen Ni	Dauerwert gegen Cu	Dauerwert gegen Ag/Ag Cl	Dauerwert gegen Ag/Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
30	535	2,169	—	—	—
31	570	2,175	—	—	2,934
32	526	2,18	—	—	—
33	450	—	2,298	—	—
34	540	—	2,151	—	—
35	520	—	2,174	—	—
36	460	—	—	2,47	—
37	410	—	—	2,5	—
38	525	—	—	2,41	—
39	518	—	—	2,42	—
Mittelwert =		2,175	2,163 (2,208)	2,45	2,934
Ber. Gegenkraft nach Thomson-Regel (s. S. 56)		2,62	2,77	2,96	3,49 <sup>1)</sup>
Differenz		-0,45	-0,61	-0,51	-0,54 (Volt)

Die Werte der dritten und vierten Reihe sind nach folgenden Reaktionen berechnet:



Die Abweichung der gefundenen Werte von denen, die aus den Wärmetönungen der Reaktionen



sich berechnen, beträgt, wie die Tabelle lehrt, durchgängig 0,5 Volt. Dabei ist auf die Cu-Werte, deren starkem Temperaturgang wegen, kein grösseres Gewicht zu legen. Man könnte annehmen, dass das Herunterdrücken der Dauerwerte um ca. 0,5 Volt unter das Natriumpotential seinen Grund in der kleinen Konzentration des metallischen Natriums hat. Überlegen wir

<sup>1)</sup> Diese Differenz zwischen Silberchlorid und Sulfatwerten sollte eigentlich gleich Null sein. Der Wert 0,53 ergibt sich aus der Wärmetönung der Reaktion  $\text{NaCl} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgCl}$ , welche durch Anwesenheit von NaCl verursacht, in diesem Falle sich abspielt, während sie im anderen fehlt.

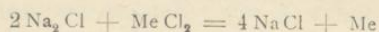
aber, dass bei der mittleren Versuchstemperatur von rund  $873^{\circ}\text{C}$  in absoluter Zählung jeder Zehnerpotenz des Verhältnisses der Lösungsdrucke resp. Konzentrationen der einwertigen Stoffe eine elektromotorische Kraft von

$$\frac{R}{F} \cdot 873 = 0,0001983 \cdot 873 \text{ Volt} = 0,1632 \text{ Volt},$$

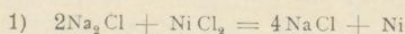
so ist auch diese Annahme fast ausgeschlossen, da für die gefundene Abweichung von rund 0,5 Volt notwendig ist, dass die Konzentrationen des Natriums an der Kathode zur Konzentration der gesättigten Lösung desselben im Verhältnis von

$$1 : 10^{\frac{0,5}{0,16}} = 1 : 1000$$

steht. Eine so kleine Konzentration würde aber kaum eine dauernde Polarisation aufrecht erhalten, da sie durch Luftspuren rasch vermindert werden wird. Es ergibt sich dadurch die Wahrscheinlichkeit, diese Dauerwerte den Reaktionen

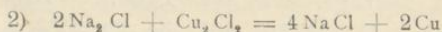


beizulegen. Wenden wir wieder die Thomson'sche Regel an, so ergeben sich folgende Werte für die Bildungswärme ( $x$ ) von  $\text{Na}_2\text{Cl}$  aus den vier untersuchten Ketten:



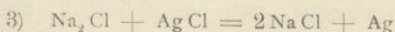
$$E_1 = 2,175 = 6,86 - \frac{x}{23041}$$

$$x = 107947 \text{ g cal.}$$



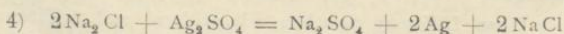
$$E_2 = 2,163 = (2,208) = 7,01 - \frac{x}{23041}$$

$$x = 111680 \text{ g cal. (110597 g cal.)}$$



$$E_3 = 2,45 = 7,2 - \frac{x}{23041}$$

$$x = 109445$$



$$E_4 = 2,934 = 7,73 - \frac{x}{23041}$$

$$x = 110565 \text{ g cal.}$$

Bei der letzten Berechnung sind für die Bildungswärme von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  die Zahlen:

167300 (Thomsen, Landolt's Tab. S. 442)

328100 (Berthelot, Landolt's Tab. S. 434)

benutzt.

Es ergeben sich also aus vier von einander unabhängigen Versuchsreihen für die Bildungswärme von  $\text{Na}_2\text{Cl}$  gut übereinstimmende Zahlen, die einen Mittelwert von 109900 g cal. liefern. In den ausgeführten Rechnungen wurde für das Subchlorid willkürlich die Formel  $\text{Na}_2\text{Cl}$  gesetzt. Genauer ausgedrückt bezieht sich diese Bildungswärme auf jene Masse von Subchlorid, die aus der Einsetzung von 1 Atom-Gewicht-Natrium auf Chlor-natrium entsteht, gleichviel, wieviel Mole  $\text{ClNa}$  damit reagieren. Sie kennzeichnet also die Zusammensetzung  $\text{Na}_{n+1}\text{Cl}_n$ . Setzen wir für das Subchlorid die allgemeine Formel  $\text{Na}_n\text{Cl}_n$ , so wird sich zwar der absolute Wert seiner Wärmetönung ändern, aber die Übereinstimmung der Werte für die Wärmetönung aus den vier Versuchsreihen bleibt bestehen. Das lässt sich in folgender Weise zeigen: ( $x$  = Wärmetönung)

- 1)  $\text{Na}_n\text{Cl} + (n-1)\text{AgCl} = n\text{NaCl} + (n-1)\text{Ag} (E_1)$   
 $x_1 = n \cdot 97690 - (n-1) 29400 - E_1 \cdot 23041 \cdot (n-1)$
- 2)  $2\text{Na}_n\text{Cl} + (n-1)\text{NiCl}_2 = 2n\text{NaCl} + (n-1)\text{Ni} (E_2)$   
 $x_2 = n \cdot 97690 - (n-1) 37250 - E_2 \cdot (n-1) \text{Ni} (E_2)$
- 3)  $x_1 - x_2 = (n-1) \cdot (37250 - 29400 + 23041 E_2 - 23041 E_1)$

Ist  $x_1 = x_2$  bei  $n = 2$ , so bedeutet das, dass der Klammerausdruck gleich Null ist; da aber der letztere von  $n$  unabhängig ist, so wird  $x_1 - x_2$  bei jedem anderen  $n$  auch gleich Null sein. Obwohl diese Übereinstimmung der Werte  $x$  einen zweifellosen Beweis dafür liefert, dass wir immer bei der Bildung der gefärbten Substanz einen regelmässigen Kathodenprozess, der unter einem definierten Verlust an freier Energie verläuft, vor uns haben, so besagen sie nichts näheres

über die Zusammensetzung dieser Substanz. Aus den Versuchen von Wöhler und Kasarnowski<sup>1)</sup>, die immer einen viel kleineren Überschuss an Alkalimetall in den gefärbten Substanzen, als der Formel  $\text{Me}_2\text{Cl}$  entsprechend, fanden, folgt mit Wahrscheinlichkeit, dass  $n$  nicht grösser als 2 ist. Unter solcher Annahme ergibt sich für die Reaktion  $\text{Na} + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{Cl}$  eine positive Wärmetönung von rund 12200 g cal. In ähnlicher Weise wie das in dem Abschnitt über die Kaliumchloridelektrolyse gezeigt wurde, finden wir auch hier an der Hand der gefundenen Zahl für  $x$ , dass  $\text{Na}_2\text{Cl}$  in einer Wasserstoffione  $n$  sogar in kleinen Konzentrationen enthaltenden Lösung nicht existenzfähig sein kann.

Auch bei diesem Salzgemische sind in ähnlicher Weise wie bei  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  Untersuchungen über die Änderung der Gegenkraft mit der Temperatur ausgeführt worden, wobei sich bei Benutzung einer Silberanode kein merkbarer Temperaturkoeffizient ergab. Die Darstellung der Messungen mit der Silberanode in der Tafel No. 6 (siehe Tabelle No. 39) macht dies ohne weiteres deutlich. Dagegen lässt sich bei Benutzung der Nickelanode ein merkbarer Temperatureinfluss wahrnehmen (siehe Tabelle 38—39). Die Kurve AAB (Tafel No. 6) ist bei sinkenden Temperaturen aufgenommen und zeigt ein Ansteigen der Gegenkraft bei den niederen Temperaturen zwischen 360 und 223<sup>o</sup>; bei den höheren Temperaturen sind diese Änderungen viel kleiner und in einem Falle (CD) sogar von vernachlässigungsfähiger Grösse (zwischen 480 und 370<sup>o</sup> 0,0008 Volt), was umso wichtiger ist, als die Messungen hauptsächlich bei den höheren Temperaturen ausgeführt wurden. Die Änderungen beim Nickel sind also wohl nicht der Kathode sondern der Anode zuzuschreiben. Ich betrachte die Ergebnisse beim Silber als eine zureichende Stütze für die Anwendung der Thomson'schen Regel in diesem Falle und damit für die Existenz eines Subchlorides.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. 47, S. 353, 1905.



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-