

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

Schlussbetrachtung zur Elektrolyse von Chlornatrium + Natriumkarbonat

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

Schlussbetrachtung zur Elektrolyse von Chlornatrium + Natriumkarbonat.

Das Ergebnis der Polarisationsmessungen mit festem Natriumchlorid + Natriumkarbonat als Elektrolyten lässt sich also dahin zusammenfassen, dass Eisen, Kupfer und Silber als Anoden gegen Graphit als Kathode Dauerwerte der Polarisation liefern, welche der Vorstellung entsprechen, dass Kohle, Natriumoxyd und Natriumkarbonat den Zustand an der Kathode durch ihre gegenseitige Verwandelbarkeit kennzeichnen, und dass die Thomson'sche Regel zur Berechnung der Gegenkräfte Anwendung finden darf. Für den besonderen Fall des Benutzens von Silber/Silberchlorid als Anode wurde nachgewiesen, dass der Temperaturkoeffizient praktisch Null ist. Dieser Nachweis erscheint überraschend, weil bei den Versuchen das Gebiet durchschritten wird, in welchem das Silberchlorid schmilzt. Man sollte erwarten, dass der Wert des Temperaturkoeffizienten sich beim Schmelzpunkt sprunghaft ändert, wenn auch die Änderung der Kraft der Kette beim Durchschreiten des Schmelzpunktes naturgemäss stetig bleiben muss. Der Umstand, dass sich keine Änderung des Temperaturkoeffizienten ergibt, besagt theoretisch, dass der Dampfdruck des Silberchlorides im geschmolzenen Zustande nicht wesentlich kleiner ist, als der des festen Silberchlorides, wenn man dessen Dampfdruckkurve über den Schmelzpunkt hinaus extrapoliert. Da nun der Gang der Dampfdruckkurve praktisch ausschliesslich von der Verdampfungswärme regiert wird, so besagt dies weiter, dass die Verdampfungswärmen vom festen und flüssigen Silberchlorid einen kleinen Unterschied haben müssen. Nun unterscheiden sich die Verdampfungswärmen dieser beiden Stoffe nach dem ersten Hauptsatz um die Schmelzwärme des festen Silberchlorids, und so wird das Resultat nur verständlich, wenn die Schmelzwärme des Silberchlorids sehr klein ist. Messungen über ihren Wert

liegen nicht vor. Lorenz¹⁾ hat diesen Betrag aus der elektromotorischen Kraft der Kette Silber/Silberchlorid geschmolzen Chlor zu 4400 g berechnet.

Der Zusammenhang zwischen den elektromotorischen Kräften desselben Systems im geschmolzenen und festen Zustande lässt sich in folgender Weise rechnerisch verfolgen. Gehen wir von der Grundformel aus in ihrer Anwendung auf das geschmolzene und das feste System bei derselben Temperatur, so haben wir:

$$E = Q_1 + T \frac{dE}{dT} \quad (1) \text{ im geschmolzenen Zustande}$$

$$E + \Delta E_1 = Q_1' + T \frac{dE_1}{dT} \quad (2) \text{ im festen Zustande}$$

Die Differenz der Wärmetönungen derselben Reaktion bei verschiedenen Aggregatzuständen ist allgemein durch die Differenz der Schmelzwärmen verschwindender und entstehender Stoffe gegeben; in unserem Falle, in welchem nur ein Bestandteil — Silberchlorid — bei der elektromotorischen Betätigung des Systems in geschmolzenem Zustande verschwindet, ist

$$Q_1' - Q_1 = S$$

wo S die molekulare Schmelzwärme des Silberchlorids bedeutet.

Durch Subtraktion (1) von (2) ergibt sich dann

$$\Delta E = S + T \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) \quad (3)$$

Für denselben Arbeitsüberschuss dE erhält man andererseits mittelst eines isothermen Destillationsprozesses den Ausdruck:

$$\Delta E = RT \ln \frac{p}{p_1} \quad (4)$$

wo p und p₁ die Dampfspannungen der festen und ge-

¹⁾ Elektr. geschm. Salze, III. Teil, S. 211.

schmolzenen Silberchlorids bei der Temperatur T bezeichnen. Aus (3) und (4) ergibt sich dann

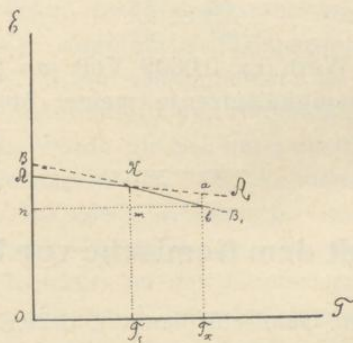
$$\ln \frac{p}{p_1} = \frac{S}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) \quad (5)$$

Bei Anwendung dieser Gleichung auf den Schnittpunkt der Dampfdruckkurven des festen und geschmolzenen Zustandes — bei der Schmelztemperatur T_s — wo $p = p_1$ und $\ln \frac{p}{p_1} = 0$ ergibt sich

$$0 = \frac{S}{RT_s} + \frac{1}{R} \left(\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} \right) \quad \text{und}$$

$$\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE}{dT} = -\frac{S}{T_s}$$

Derselbe Zusammenhang wird auch auf folgendem graphischen Wege klar gemacht.



Im Koordinatensystem EOT, in welchem die Ordinaten die Werte der freien Energie und die Abszissen die ihnen entsprechenden Temperaturen angeben, sei AA_1 die Änderung der freien Energie mit der Temperatur beim festen System. Dann ist die entsprechende Gerade

$$\left(\text{vorausgesetzt } \frac{d^2E}{dT^2} = 0 \right)$$

für das geschmolzene System durch folgende zwei Punkte bestimmt: 1. Beim absoluten Nullpunkt, wo Arbeit und Wärme übereinstimmen, ist der Wert der freien Energie

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° und 545° lag. Bei meiner Anordnung brachten 10 Volt bei 465° 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° . 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,