

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 Natriumchlorid + Natriumkarbonat

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

in Alkalilösung, d. h. bei sehr ungünstigen Verhältnissen infolge der kleinen Wasserstoffionkonzentration unter Wasserstoffentwicklung noch fast ebenso leicht zersetzen wie Alkalimetall, nämlich mit der Kraft von zwei hintereinander geschalteten Daniellelementen

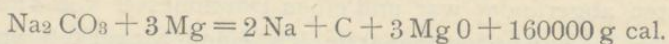
[2,53 — 0,57 (H_2 in Alkali) = 2 Volt].

Wenn das gefärbte Kathodenprodukt sich weder mit Alkohol noch mit gesättigter Chlorkaliumlösung entfärbt, so ist der Grund offenbar, dass diese Stoffe das Chlorkalium nicht lösen und keinen Zutritt zu den Subchloridteilchen finden, welche tiefer in der Masse sich befinden.

Versuche mit dem Gemische von Natriumchlorid + Natriumkarbonat.

Der Schmelzpunkt des angewandten Gemisches lag in verschiedenen Fällen zwischen 615 und 625°. Bei meiner Anordnung brachten 10 Volt bei 400° eine eben merkliche Ablenkung des Milliampermeterzeigers und bei 485° einen Strom von 6 Milliampere hervor. Mehr als 25—35 Milliampere wurden nicht zur Elektrolyse verwandt und die für diese Stromstärke erforderliche Temperatur überschritt nicht 565° C. Als Kathode diente bei allen Versuchen ein ausgeglühter Graphitstab, der unten abgerundet war und einen Durchmesser von 4 mm hatte. Als Anoden benutzte ich einen Nickelstab von 1 mm Durchmesser oder einen Kupferstab von 2 mm Durchmesser oder einen Eisenstab von 3 mm. Nach jedem Versuche musste das Rohr zerschlagen werden um die Schmelze herauszunehmen, die sich in anderer Weise nicht sicher unverändert absondern liess; denn Behandlung mit Wasser oder Herausschmelzen des Rohrinhalt konnte Zersetzungen hervorrufen. Das Rohr war oft angegriffen und zeigte dabei schöne blaue Färbungen auf der inneren Oberfläche der Glaswände. Aber in

denjenigen Fällen, in denen diese Glasfärbung bedeutend war, waren auch die gemessenen Potentiale sehr schwankend und wurden darum nicht in Betracht gezogen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Färbungen vom Natriumdampf stammen; wenn bei ungünstigem Erstarren im Innern der Masse Poren und Kanäle sich bilden, so ist der Zutritt des Metaldampfes zum Glas sehr begreiflich. Das herausgenommene Salzstück wurde in zwei Hälften zer schlagen. Die Masse um die Kathode hatte immer dasselbe Aussehen; sie war ganz dunkelgrau, manchmal von sehr wenigen gelbbraun gefärbten Teilchen durchsetzt. Brachte man ein Stück dieser Masse in ein Glasrohr und erhitzte es, so traten beim Schmelzen in der Masse verbreitete glühende Punkte auf, welche beim Erstarren die ursprüngliche schwarze Farbe wieder annahmen. Im Mikroskop betrachtet erwiesen sie sich als amorphe schwarze Teilchen von russartigem Aussehen. Auf einem Platinblech in die Bunsenflamme gebracht, verbrannten sie und hinterliessen einen farblosen Aschenrest. Es bildete sich also um die Kathode in allen Fällen bei der Elektrolyse hauptsächlich Kohlenstoff. Die Eigenschaft der Alkalikarbonate bei höheren Temperaturen durch Metalle bis zur Kohle reduziert zu werden ist schon bekannt. Winkler¹⁾ hat das Auftreten derselben bei der Einwirkung von Magnesium auf Soda nach der Reaktion



bewiesen und Frank²⁾ hat mit Aluminium die analoge Reaktion erhalten. Auch die Bildung von Kohle bei der Electrolyse von geschmolzenem Natriumkarbonat ist schon von Burckardt³⁾ beobachtet worden. Durch einen qualitativen Versuch konnte ich mich überzeugen, dass eine ähnliche Reduktion auch mit Natrium vor sich

¹⁾ Ber. 23, S. 46.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1898, S. 236.

³⁾ Zeitschrift für Chemie 1870, 13, S. 213.

geht. Das Gemisch von Chlornatrium und Natriumkarbonat, innig mit metallischem Natrium durchsetzt, wurde in einem schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt; die Masse wurde ganz schwarz und lieferte beim Auflösen in Wasser einen Rückstand amorphen Kohlestoffes. Ich stellte weitere Versuche an, um das Faraday'sche Gesetz hinsichtlich der Abscheidung der Kohle zu prüfen. Ich benutzte zu diesem Zwecke grosse Tiegel um einen geringen Widerstand zu haben, fand aber Schwierigkeiten darin, dass Kupfer- und Eisentiegel durch das schmelzende Salzgemisch, grosse Nickeltiegel durch die Flamme bei dem lang dauernden Einschmelzen angegriffen wurden. Bei Benutzung von Kupfertiegeln war danach Kupfer in der Schmelze, das sich kathodisch abschied. Bei Benutzung von Eisentiegeln zeigte sich nahe der Anode eine dunkle (graphitische) Masse, die der Anode entstammte. Der Nickeltiegel wurde spröde und rissig. Deshalb wurde der Nickeltiegel in einen Eisentiegel gebracht und das Einschmelzen und Erhitzen in einem Rösslerofen vorgenommen. In einem solchen Nickeltiegel (65/75 mm) wurden 500 g Natriumchlorid mit Natriumkarbonat während 40 Minuten eingeschmolzen und dann der Elektrolyse unterworfen. Im Stromkreis befand sich ein Silber-Coulombmeter. Als Kathode diente Graphit. Nach dem Versuche zeigte das Coulombmeters eine Ausfällung von 7,683 g Silber; dies entspricht

$$\frac{7,683 \cdot 3}{107,93} = 0,213 \text{ g Kohle.}$$

Die Schmelze wurde nach der Elektrolyse herausgenommen, in Salzsäure gelöst, abfiltriert, gewaschen, der Rückstand in einem Platintiegel bei 155° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, schwach geglüht, damit etwa vorhandene Graphitteilchen, die von der Kathode stammen mochten, nicht mitverbrannten und dann wieder gewogen. Der Gewichtsverlust stellt den leicht verbrennlichen Kohlenstoff dar, der abgeschieden war.

Anfangsgewicht des getrockneten Platintiegels	10,3310 g
Gewicht des Platintiegels + Substanz . . .	10,3730 g
Gewicht des Tiegels + Substanz nach 2 stünd-	
lichem Glühen	10,3450 g
Dasselbe nach 4stündlichem Glühen	10,3448 g

Daraus folgt

Gesamtsubstanz	0,042 g
Leicht Verbrennbares	0,028 g
Ausbeute	0,028
	$= \frac{0,028}{0,213} \times 100 = 13,14\%$

Die geringe Ausbeute ist dem Umstand zuzuschreiben, dass der Zutritt des Luftsauerstoffs nicht ausgeschlossen war.

Bei der Nickelanode, welche ca. 1 cm tief in die Schmelze tauchte, war am oberen Ende ca. 4—5 mm eine grüne Substanz merkbar, während am unteren Ende eine gelbe Masse von Nickelchlorür vorhanden war. Beim Behandeln der isolierten Anodenmasse mit 100 ccm siedendem Wasser resultierte eine grüne Lösung nebst einem grünen Niederschlag, der sich sehr langsam in konzentrierter Salzsäure löste. Der Umstand, dass das grüne Nickeloxyd sich immer in der Nähe der Schmelzoberfläche befindet, spricht dafür, dass ihre Bildung sekundärer Natur ist und unter der Mitwirkung des Luftzutritts vor sich geht. Leitete ich während der Elektrolyse Stickstoff im Anodenraum durch, so wurde die Menge des grünen Nickeloxyds kleiner, ohne dass es vollständig verschwand. Auch beim Benutzen der Kupferanode war der aus der Schmelze herausragende Teil immer oxydiert, 2—3 mm in der Schmelze war noch auf der Anode die Oxydschicht merkbar. Der tiefere Teil war mit einer farblosen Substanz bedeckt. Die von der Anode abgeschabte Substanz wurde zunächst zur Aufnahme des eventuell vorhandenen Kupferchlorids mit siedendem Alkohol behandelt; der Rückstand teils mit einer konzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat, teils mit Ammoniak aufgenommen. Die Alkohollösung blieb

auch beim Eindampfen farblos, beim Hinzufügen von Ammoniak tritt eine sehr schwache blaue Färbung auf. Die anfangs braune Thiosulfatlösung wurde bei längerem Stehen intensiv blau; die ammoniakalische Lösung färbte sich viel rascher blau. Es bildete sich also bei Benutzung der Kupferanode hauptsächlich Kupferchlorür neben Spuren von Kupferchlorid. Berücksichtigt man, dass schon bei 344° Kupferchlorid zu dissoziieren anfängt, so ist es begreiflich, dass bei den Temperaturen meiner Versuche (372 — 580°) sich meistens Kupferchlorür bildete. Schliesslich wurde bei Anwendung der Eisenanode eine ebenfalls farblose Anodenmasse erhalten, die in Wasser gelöst mit Ferricyankalium eine dunkelblaue Fällung von Turnbells-Blau gab; mit Rhodankalium tritt keine Reaktion ein, so dass Ferrichlorid nicht vorhanden war.

Das präparative Resultat der Elektrolyse eines festen Gemisches von Chlornatrium und Natriumkarbonat besteht also in kathodischer Bildung der Kohle und anodischer Bildung der entsprechenden Metallchlorüre. Es ist selbstverständlich, dass der kathodische Endzustand sekundärer Natur sein muss, da eine direkte Entladung der Kohlenstoffionen unmöglich ist. Eine deutliche Übersicht der Vorgänge bei der Elektrolyse liefern uns die aufgenommenen Potentiale, welche in den Versuchstabellen No. 2—25 ausführlich angegeben sind und hier in tabellarischer Zusammenstellung (siehe Seite 45) und graphischer Erläuterung angeführt sind.

Betrachten wir die Kurventafel No. 2. Diese Tafel stellt die Ergebnisse der Beobachtung dar, die unten in den späteren Versuchstabellen No. 2—25 angegeben sind. Die einzelnen Versuche, die bei derselben Anordnung ausgeführt sind, stimmen in den Ergebnissen nicht genau überein, die aufgetragenen Werte stellen jeweils den Gang eines Versuches dar, der für die betreffende Kombination besonders kennzeichnend und im Verlaufe störungsfrei war. Die Abweichungen der einzelnen Versuche nimmt man aus den Tabellen. Die Ordinaten

geben die Spannungen an, die zwischen der Graphitkathode und den einzelnen an den Enden der Kurven angegebenen Anoden beobachtet wurden, nachdem eine längere Elektrolyse vorangegangen war; auf die Abszisse ist die Zeit in Minuten aufgetragen, die vom Unterbrechen des Stromes verfloss. Die Temperaturen sind an den Enden der Kurven bezeichnet. Wenn gegen Nickel, Kupfer und Eisen gemessen wurde, so dienten sie als Anoden; Silber, Silberchlorid diente als Vergleichsanode. Man erkennt aus der Tafel deutlich, dass die Gegenkräfte beim Benutzen verschiedener Anoden einen gleichbleibenden von der Zeit unabhängigen Wert annehmen, der sich längstens 2 Minuten nach Stromunterbrechung hergestellt hat. Dieser einfache Sachverhalt zeigt sich beim Kupfer als Anode nicht. Bei 450° fallen die Kupferwerte dauernd, wenn auch sehr langsam. 70° höher zeigen sie den einigermaßen unregelmässigen Verlauf den man der Tafel entnimmt. Der Umstand, dass zwei Verbindungsstufen (CuCl u. CuCl_2) möglich sind, mag dabei mitspielen. Die Eisenkurve beruht nur auf dem Versuche No. 21. Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Werte sei folgendes gesagt. Die 10 Versuche mit Nickel zeigen Dauerwerte der Polarisation, die innerhalb 120 Millivolt variieren, ohne dass zwischen 400° und 500° sich irgend ein deutlicher Einfluss der Temperatur zu erkennen gäbe. Die gegen Silber gemessenen Werte schwanken sogar innerhalb 176 Millivolt, aber die beiden niedersten (Versuch 19 und 20) erscheinen mir minder sicher als die anderen, weil bei denselben Versuchen, bei denen sie gewonnen wurden, zugleich gegen Kupfer abnorm niedrigere Werte gefunden wurden. Lässt man diese beiden Versuche weg, so liegen die Werte auch beim Silber innerhalb 120 Millivolt, ohne erkennbaren Temperaturgang zwischen 372° und 518° C. Einen deutlichen Temperaturgang finden wir nur beim Kupfer, wie sich aus dem Vergleich mit Silber/Silberchlorid ergibt. Hier wird die Kraft mit

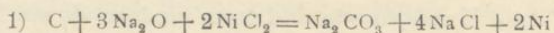
steigender Temperatur entschieden kleiner, was damit in Zusammenhang stehen dürfte, dass Kupfer in verschiedenen Formen bei verschiedenen Temperaturen vorliegen mag. Da die Werte nicht völlig scharf bestimmt sind, so ist es nicht ganz leicht, sichere Differenzen für die anodischen Paarwerte abzuleiten, indessen ist jedenfalls sicher, dass die Silberelektrode stets höhere Werte gibt als die Kupferanode und stets niedere als die Nickelanode, während die kleinsten Werte dem Eisen zugehören. Die thermochemische Berechnung liefert für eine kathodische Natriumentladung folgende Reihe von Gegenkräften:

- 1) $2\text{Na} + \text{NiCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Ni}$, $E_1 = 2,62$ Volt.
- 2) $2\text{Na} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + 2\text{Cu}$, $E_2 = 2,77$ Volt.
- 3) $2\text{Na} + \text{FeCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Fe}$, $E_3 = 2,46$ Volt.
- 4) $2\text{Na} + 2\text{AgCl} = 2\text{NaCl} + 2\text{Ag}$, $E_4 = 2,96$ Volt.

Die Unterschiede dieser Werte müssen erhalten bleiben, wenn das Natrium sekundäre, in allen Fällen gleiche Veränderungen erleidet. In der Tat finden wir $E_4 - E_2 = +0,19$, während die Versuche 17, 18, 19 und 20 im Mittel dafür $+0,164$ Volt ergeben. Ferner folgt $E_4 - E_3 = +0,50$ Volt, während Versuch 21 dafür $+0,32$ Volt gibt.

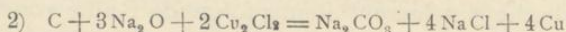
Fassen wir ins Auge, dass an der Kathode Kohle bei der Elektrolyse entsteht, so müssen wir als wahrscheinlich betrachten, dass die Kraft in der Kette bestimmt ist durch die drei Stoffe Kohle, Natriumoxyd und Natriumkarbonat, von denen das letztere durch kathodische Reduktion in die beiden ersteren übergeht und durch anodische Oxydation aus ihnen entsteht. Machen wir diese Annahme und berechnen nunmehr auf Grund der Thomson'schen Regel die zu erwartenden Gegenkräfte, so erhalten wir eine Reihe von Werten, die mit der Beobachtung überraschend gut stimmen, wenn wir als Dauerpotentiale für die einzelnen Anoden diejenigen Werte wählen, die sich durch öfteres ungestörtes Auf-

treten als charakteristische ergeben. So kann man mit Recht als Dauerkraft für Silber/Silberchlorid den in mehreren Versuchen auftretenden Wert von 2,61 Volt anerkennen; in ähnlicher Weise ist für Kupfer/Kupferchlorür der Wert 2,418 charakteristisch. Bei Ausführung dieser Berechnung ergibt sich folgendes:



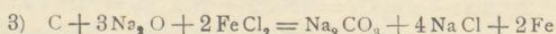
E_1 ber. = 2,28 Volt

E_1 gef. = 3,16 Volt



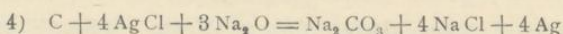
E_2 ber. = 2,442 Volt

E_2 gef. = 2,418 Volt



E_4 ber. = 2,13 Volt

E_4 gef. = 2,19 Volt



E_5 ber. = 2,638 Volt

E_5 gef. = 2,61 Volt

Das Verhalten des Nickels, welches vom Verhalten dieses Metalles in Baryumchlorid -- Baryumcarbonat ¹⁾ verschieden ist, ist sehr überraschend; um es zu deuten, muss man eine Verbindungsform desselben an der Anode annehmen, deren Bildungswärme wenig von Null verschieden ist. Nickeloxyd und Nickelchlorür sind ausgeschlossen, die Bildungswärme der höheren Oxydationsstufe ist unbekannt.

¹⁾ Bei den ausgeführten thermochemischen Berechnungen wurden für die Bildungswärmen der in Betracht kommenden Verbindungen folgende Zahlen benutzt:

Na Cl	97690 g cal.	Thomsen, Thermochem. Unters. S. 198.
Na ₂ O	100300 g "	Becketoff, Landolt Tab. S. 433.
Na ₂ CO ₃	270800 g "	Thomsen, " " S. 434.
Cu ₂ Cl ₂	65750 g "	" Thermochem. Unters. S. 207.
Cu Cl ₂	51630 g "	" " " S. 206.
Fe Cl ₂	82050 g "	" " " S. 202.
Ag Cl	29380 g "	" " " S. 219.

Tabellarische Zusammenstellung.

Tab. No.	Temperatur Grad Cels.	Dauerwert gegen Ni	Dauerwert gegen Cu	Dauerwert gegen Ag/AgCl
2	400	3,10	—	2,513
3	432	3,198	—	—
4	443	3,094	—	—
5	454	3,198	—	—
6	415	3,077	—	—
7	454	3,17	—	—
8	464	3,079	—	—
9	454	3,164	—	—
10	486	3,12	—	—
11	497	3,115	—	—
12	372	—	2,562	—
13	449	—	2,536	2,570
14	464	—	2,50	2,553
15	497	—	2,396	2,506
16	508	—	2,419	—
17	508	—	2,419	2,548
18	508	—	2,418	2,542
19	524	—	2,23	2,44
20	518	—	2,281	2,47
		Dauerwert gegen Fe		
21	472	2,19	—	2,51
22	518	—	—	2,613
23	395	—	—	2,622
24	383	—	—	2,626
25	518	—	—	2,535

Zur Kontrolle der bei den ausgeführten Berechnungen gemachten Voraussetzungen über die Gültigkeit der Thomson'schen Regel wurden spezielle Versuche angestellt, bei denen die Änderung der Polarisation mit der Temperatur verfolgt wurde. Zu diesem Zwecke wurde das gleiche eutektische Gemisch von Soda und Chlornatrium, welches in einem Nickeltiegel eingeschmolzen war, gegen einen Silberstab von 1,5 mm Durchmesser polarisiert. Es bildete sich dabei an der Anode Silberchlorid

und der Verlauf der Kräfte mit der Zeit (Tabellen No. 26 u. 27) ist derselbe, wie bei den früher benutzten Silber/Silberchlorid-Vergleichselektroden. Die Ergebnisse dieser Messungen veranschaulicht Tafel No. 3; in diesen Kurven sind als Ordinaten die Gegenkräfte, als Abszissen die Temperaturen aufgetragen.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die Veränderungen der Kraft bei A mit der Temperatur, die man aus der graphischen Darstellung entnimmt, nicht einem Temperaturgang, sondern sekundären Strömungen zur Last fällt, denn sie sind nicht reproduzierbar und werden insbesondere beim Wiedererwärmen der abgekühlten Zelle (A¹) nicht rückwärts durchlaufen. Bei der Anstellung der Versuche wurde berücksichtigt, dass die Polarisationszelle sich selber nach Erreichen des Dauerwertes bei konstanter Temperatur überlassen eine freiwillige Depolarisation erleidet. Es wurde deshalb so verfahren, dass die polarisierte Zelle, nachdem bereits ein Dauerwert erreicht war, bei konstanter Temperatur noch einige Zeit — bei B volle 3 Stunden — sich selber überlassen wurde. Die freiwillige Depolarisation besass in der letzten Stunde den Wert von 0,03 Volt; danach wurde abgekühlt und die Kraft bei fallender Temperatur verfolgt. Während 50 Minuten, welche diese Messung in Anspruch nahm, änderte sich die Kraft bei einem Temperaturfall von 271⁰ um 0,023 Volt im Versuch B. Aber der wirkliche Wert muss noch viel kleiner sein, denn in der Änderung von 0,023 Volt ist auch der Einfluss der freiwilligen Depolarisation während 50 Minuten eingeschlossen, der nach den Ergebnissen der vorangehenden Beobachtung nicht viel von 0,023 Volt abweichen kann.