

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

Versuche mit reinem Chlorkalium

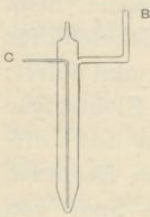
[urn:nbn:de:bsz:31-274735](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274735)

Versuche mit reinem Chlorkalium.

(Schmelzpunkt 790° .)

Die Leitfähigkeit von festem Chlorkalium ist sehr gering. Bei meiner Anordnung zeigte sich die erste Leitfähigkeit unter 10 Volt Spannung bei 560°C . Mehr als 10–12 Milliampere wurden zur Elektrolyse nicht benutzt, da schon für 16 Milliampere meistens ein Erhitzen bis zu 705° d. h. 25° unter dem Siedepunkt des metallischen Kaliums (730°) nötig war. Bei den ersten Versuchen dieser Reihe, in der immer der Nickeltiegel als Anode diente, wurde eine Graphitkathode von 4 mm Durchmesser benutzt. Beim Entfernen durch Klopfen der Schmelze aus dem Tiegel zeigte sich immer an den Tiegelwänden eine grün-gelbe Substanz, welche beim Auflösen in Wasser eine grüne Lösung von Nickelchlorür neben einem grünen Niederschlag von Nickeloxydul liefert; das letztere bildet sich unabhängig von der Elektrolyse schon beim Einschmelzen des Salzes infolge des Luftzutritts. Die Kathodenmasse war immer beim Benutzen der Graphitkathode ganz farblos ohne jede Spur von gefärbten Teilchen; in Wasser aufgelöst oder bei Aufnahme mit Alkohol, wobei keine Gasentwicklung merkbar ist, liefert sie alkalische Lösungen. Es war das abgeschiedene Kalium zu Kaliumoxyd oxydiert; es genügte also bei den minimalen Stromstärken der Luftzutritt, welcher durch Luftabsorption seitens der porösen Graphitkathode eintrat, um das abgeschiedene Metall zu oxydieren. Dadurch erklärt sich, dass auch die gemessenen Potentiale von den theoretisch berechenbaren verschieden und ganz inkonstant sind. Um die Luftstörung möglichst auszuschließen, wurde dann als Kathode ein Eisenstab von 1,5 mm Durchmesser benutzt; aber auch bei dieser Arbeitsweise waren die aufgenommenen Potentiale inkonstant, und als die Kathodenmasse aus der herausgenommenen Schmelze isoliert wurde, zeigten sich hier einige gelbbraune Teilchen, die beim Auflösen in Wasser, wenn

auch in sehr kleinen Mengen, einen hellbraunen, in Salzsäure löslichen Niederschlag bildeten. In der salzsauren Lösung, sowie auch in der ursprünglichen abfiltrierten wässrigen Lösung, liessen sich Ferri- und Ferroionen mit den üblichen Reaktionen nachweisen. Es hatte sich offenbar Eisen schon beim Einschmelzen während der dreiminütlichen Erstarrungsdauer gelöst und in der schmelzflüssigen Masse verbreitet; diese Verunreinigung wirkte depolarisierend, indem das kathodisch gebildete Kali das Eisensalz in der festen Schmelze zerlegte. Zur Verhinderung dieser Störung war es offenbar notwendig die Berührungszeit der eingetauchten Kathode mit dem geschmolzenen Salze möglichst zu beschränken, zu welchem Zwecke folgende Elektrode konstruiert wurde.

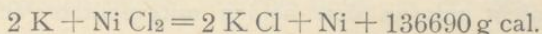


No. 4.

Das Ansatzrohr B wurde in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe gesetzt. Kräftiges Durchsaugen von Zimmerluft durch Rohr C gestattete eine rasche innere Kühlung der Elektrode herbeizuführen, infolge welcher sie sich beim Eintauchen in die Schmelze sofort mit festem Salz überzog, so dass die Möglichkeit des Angriffs durch vereinigte Wirkung von Luftsauerstoff und Chlorid beseitigt wurde. Bei den Versuchen mit der gekühlten Kathode zeigte sich nach Beendigung der Elektrolyse, als die Masse abgekühlt und zerschlagen war, dicht um die Kathode eine violette Masse. Diese Masse änderte sich beim Kochen mit entwässertem Alkohol nicht. Der Alkohol blieb neutral. Die gefärbte Substanz löste sich in Wasser unter einer merklichen Wasserstoffentwicklung zu einer alkalischen Lösung, dagegen trat mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung keine Veränderung ein. Beim Erhitzen in einem schwer schmelzbaren Glasrohr geht die Farbe der Masse durch blau in weiss über. Es kann kein Zweifel darin bestehen, dass diese Masse mit dem von Goldschmidt, Giesel, Wiedemann u. a. beschriebenen sogenannten Kalium-

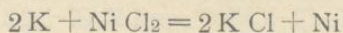
subchlorid identisch war. Bei der Benutzung der beschriebenen Eisenkathode wurden auch nach Stromumdrehung Polarisierungen gefunden, deren Grösse den Erwartungen, die man hegen durfte, entsprach.

Vorausgesetzt, dass festes Chlorkalium zur Zersetzung eine Kraft braucht, welche sich nach der Thomson'schen Regel aus der Wärmetönung berechnen lässt, so dürfen wir für Bildung von Kalium und Nickelchlorür bei der Elektrolyse vom festen Chlorkalium mit Nickelanode und unangreifbarer Kathode entsprechend der Reaktion



eine Gegenkraft von $\frac{136690}{46082} = 2,97$ Volt erwarten.

Dabei sind für die Bildungswärme von Chlorkalium¹⁾ und Nickelchlorür²⁾ die Zahlen 105610 und 74530 g cal. benutzt. Ich fand in der Tat bei 610° 10 Sekunden nach Stromunterbrechung die Gegenkraft von 2,966 Volt, bei 560° 20 Sekunden nach Stromunterbrechung 2,683 Volt (Siehe Tabelle No. 1). Diese Werte stellen aber in keiner Weise in der Kurve des Potentialfalls (siehe Tafel No. 3) einen Haltepunkt dar, wie es der Fall sein müsste, wenn sich bei diesem Punkte die umkehrbare Verwandlung

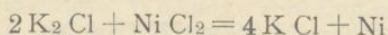


abspielt. Dieser Anfangswert sinkt rasch in einem Falle bei 610° während 5 Minuten bis 2,414 Volt, im zweiten Falle während 3 Minuten bis 2,53 Volt, um bei diesen Werten mit unerheblichen Schwankungen konstant zu bleiben. Gegen den aus der Wärmetönung berechneten Wert 2,966 Volt ist der Unterschied zu gross, als man ihn allein durch den geschmolzenen Zustand des Kalis erklären könnte, da dessen Schmelzwärme (0,6 g cal.) winzig ist. Die Deutung dieses Umstandes durch Annahme eines Subchlorides liegt nahe. Indessen ist diese Deutung unverkennbar im vorliegenden Falle gewagt.

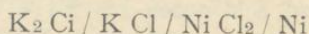
¹⁾ Thomsen, thermochemische Untersuchungen, S. 247.

²⁾ Desgleichen.

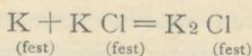
Die Anwendbarkeit der Thomson'schen Regel wird durch die Messung des Temperaturkoeffizienten nicht bestätigt. Wenn der beobachtete Unterschied des Dauerwertes bei 610⁰ und 560⁰ auch wahrscheinlich durch sekundäre Einflüsse bedingt sein dürfte, so hindert uns sein Auftreten doch immerhin die Thomson'sche Regel zu benutzen. Bemerkenswert erscheint die aus den Tabellen hervorgehende Tatsache, dass die Gegenkraft der Polarisation bei der höheren Temperatur von ca. 3 Volt relativ viel langsamer abfällt als bei der tieferen Temperatur. Diese nicht nur in den beiden mitgeteilten Versuchsreihen, sondern auch in zahlreichen analogen Versuchen beobachtete Erscheinung kann dahin gedeutet werden, dass ein Subchlorür auftritt, welches um so leichter dissoziiert, je höher die Temperatur ist. Diese Vorstellung kann man weiter verfolgen indem man annimmt, dass bei der Dissociation auftretendes Metall die metallische blauviolette Färbungen hervorbringt, die dem Kathodenprodukt eigen ist, aber diese Vorstellung ist hypothetisch und diese Beobachtungen erlauben lediglich die Aussage, dass wenn die Kraft von 2,53 Volt bei 560⁰ für die umkehrbare Reaktion



entsprechend der Kette



kennzeichnend sein sollte, dann verläuft gemäss der Thomson'schen Regel und der schon benutzten Bildungswärmen von Nickelchlorür und Chlorkalium die Bildung von Kaliumsubchlorid nach



unter einer positiven Wärmeentwicklung von 10010 g cal. Die chemischen Beobachtungen würden mit einer solchen kleinen Bildungswärme und Bildungsenergie gut in Einklang sein. Denn darnach würde das Subchlorid Wasser

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