

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

Methode und Apparate

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

Methode und Apparate.

Bei Elektrolyse fester Stoffe sind die störenden Wirkungen der Konvektionsströme und Metallnebel, welche bei Elektrolyse geschmolzener Salze auftreten, sehr beschränkt, so dass die Schwierigkeiten wegfallen, welche aus diesen beiden Erscheinungen bei der Schmelzflusselektrolyse sich herleiten. Dafür bringen geringes Wärmeleit- und Stromleitvermögen und Kontaktstörungen durch Risse in der Masse andere Schwierigkeiten. Sobald man feste Alkalisalze benutzt, deren Leitvermögen erst bei Temperaturen für die Elektrolyse genügt, bei denen der Dampfdruck des Metalls schon merklich ist, wird die Ermittlung bleibender Polarisationswerte besonders schwierig. Deshalb wurde von reinem Chlorkalium, das anfänglich als Elektrolyt benutzt wurde, später abgegangen und mit Alkalisalzgemischen gearbeitet, die bei niedriger Temperatur genügend leiteten. Als solche wurden gewählt, das eutektische Gemisch von Chlornatrium und Natriumkarbonat, (34,7 Gew.-Prozent Chlornatrium) und das entsprechende Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium (56 Gew.-Prozent Chlorkalium).

Es wurden chemisch reine Handelspräparate verwandt. Sie wurden gemischt, portionsweise eingeschmolzen, die einzelnen Schmelzmassen zerschlagen, gepulvert und schliesslich das Pulver im Versuchsgefäss zum klaren Flusse erhitzt; dann wurden die entsprechenden Elektroden eingetaucht, die Masse der Erkaltung bis auf 200—250° C überlassen, damit sie von Schmelzkanälen sicher frei war und dann wieder erhitzt bis zur Temperatur, bei der die Elektrolyse ausgeführt wurde. Man ist bei der Elektrolyse der festen Stoffe auf sehr kleine Stromdichten angewiesen. Wenn bei der Elektrolyse der an der Elektrode abgeladene Stoff nur eine unveränderliche Konzentration haben kann, wie z. B. Kupfer, das aus Kupfersulfat abgeschieden wird, so wird die Polarisation bei kleinster wie bei grösster Stromstärke denselben Wert haben

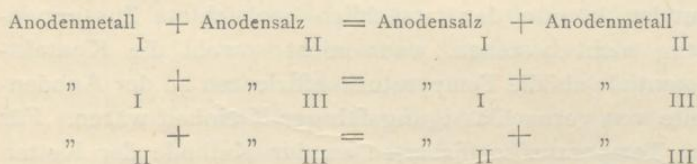
müssen, vorausgesetzt, dass die Beschaffenheit des Elektrolyten und der Elektrode unveränderlich bleibt. Bei festen Elektrolyten müssen wir also mit einer kleinen Stromdichte denselben Wert, wie mit einer grossen erwarten, falls es keinen sekundären Vorgang gibt, welcher das abgeschiedene Metall zum Verschwinden bringt; besteht aber ein solcher Vorgang, so werden wir immer voraussehen können, dass sich die Verhältnisse ähnlich gestalten, wie bei der Elektrolyse wässriger Lösungen, bei der ein Maximum der Polarisation erst bei einer relativ hohen Stromdichte eintritt, und die bei einer niedrigen Stromdichte gemessenen Werte geringer sind, indem der Elektrodenzustand durch die Konkurrenz des elektrischen Abladevorgangs mit dem sekundären Vorgange bestimmt wird, welcher den abgeladenen Stoff verbraucht.¹⁾ In den wässrigen Lösungen findet man im allgemeinen viel zu niedere Polarisationswerte, wenn man die Polarisation nach Unterbrechen des Stromes misst, weil der Abfall derselben im ersten Momente der stärkste ist; man misst deshalb unter Strom. Bei einem festen Elektrolyten ist diese Messweise nicht auszuführen. Potentiale, welche rasch abklingen, sind deshalb schwierig sicher zu ermitteln. Bei der vorliegenden Untersuchung ist darum ein grösseres Gewicht auf Feststellung der sehr rasch veränderlichen Anfangswerte nicht gelegt worden; vielmehr wurde gesucht mit möglichster Sicherheit die Dauerwerte der Polarisation zu finden, die sich längere Zeit nach Stromunterbrechung halten und dem Elektrodenzustand entsprechen, welcher sich zufolge der bleibenden Veränderungen an der Elektrode bleibend erhält. Durch kräftigen und dauernden Stromfluss wurde die Menge der abgeschiedenen Produkte möglichst gross gemacht, um nach dem Stromunterbrechen sichere Dauerzustände zu erhalten. Das Hauptgewicht fiel auf die Kathoden-

¹⁾ Vergleiche über Formulierung solcher Zustände z. B.: Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 29, S. 77; Wiedeburg (Wied. Ann. Bd. 51, S. 302); Gockel, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 34, S. 529.

prozesse; deshalb suchte ich den Einfluss der anodischen Polarisation aufzuheben, indem ich gegen die umkehrbare Anode oder eine umkehrbare Hilfelektrode mass. Indem ich verschiedene Anoden und Hilfelektroden benutzte, erhielt ich Werte, deren Unterschiede den Kraftdifferenzen der Ketten

- 1) Kathode/Kathodensalz : Anodensalz
I/ Anode
I
- 2) " " : Anodensalz
II/ Anode
II
- 3) " " : Anodensalz
III/ Anode
III

etc. entsprachen. Bildet man die Differenzen 1, 2 bzw. 1, 3, 2, 3 etc., so ergeben sich Werte, welche für die Reaktionen



etc. charakteristisch sein müssen und mit deren Wärmetönungen an der Hand der Thomson'schen Regel verglichen werden können, welche für den Zusammenhang der elektromotorischen Kraft in Volt (E) und der Wärmetönung (Q) in Grammcalthorien den Ausdruck liefert

$$Q = E \cdot n \cdot 23042,$$

wo n die Wertigkeit bedeutet. In der Tat ergibt sich eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen diesen Paarwerten bei den meisten meiner Versuche mit Ausnahme derjenigen, die mit Nickelanoden in einer carbonathaltigen Schmelze angestellt sind, und der mit Kupferanoden bei niederen Temperaturen angestellten Versuche, bei welchen man durch die Möglichkeit zweier Oxydationsstufen über die Anodenprozesse nicht ganz im klaren ist. Bei der Benutzung der Silber/Sulfat-Vergleichselektrode

statt der Silber/Silberchlorid-Elektrode in festen Elektrolyten die weder Silber- noch Sulfationen, sondern nur Alkalimetallionen und -chlorionen enthielten, zeigte sich die sehr bemerkenswerte Eigentümlichkeit, dass die Differenz

Silber-Silberchlorid Silber-Sulfat Silber,
welche nach der Wärmetönung gleich Null sein sollte, einen Wert hatte, der sehr nahe dem thermochemisch berechenbaren Werte der Reaktion



war. Dieser Umstand scheint dahin zu deuten, dass an der Berührungsstelle von Chlornatrium und Silber-Sulfat ein Potential auftritt, der seine Quelle in der sich dabei abspielenden Reaktion hat. In den anderen Fällen, in welchen die Übereinstimmung der Paarwerte ziemlich gut ist, könnte der tatsächlich beobachtete Zusammenhang nicht bestehen, wenn nicht sowohl die Kontaktpotentiale als die Temperaturkoeffizienten an der Anodenseite von vernachlässigungsfähiger Kleinheit wären. Für die Temperaturkoeffizienten an der Kathode der Ketten 1—3 etc. und damit für deren gesamten Temperaturkoeffizient folgt damit unmittelbar nichts. Der Ermittlung dieses Temperaturkoeffizienten der Ketten wurden deswegen besondere Versuche gewidmet, bei denen sich mit einer später näher erörterten Ausnahme sehr wahrscheinlich machen liess, dass auch diese Grösse sehr gering war.

Die allgemeine Versuchsanordnung ist aus der hinzugefügten Zeichnung sichtbar. (Siehe Tafel No. 1.) Das Einschmelzen und Elektrolysieren wurde im Nickeltiegel oder in einem U-Rohr ausgeführt. Der Tiegel von 38 mm Durchmesser und 15 mm Höhe wurde mit zwei an den Wänden angenieteten Nickeldrähten versehen, die als anodische Stromzuleitung dienten. In anderen Fällen wurde der Tiegel nur als Gefäss benutzt, und eine Anode aus anderem Metall eingesetzt. In

diesem Falle machte aber die Isolierung der Elektroden und die Schmelzpunktverschiedenheit der Salze gewisse Schwierigkeiten. Deshalb wurde anstatt des Nickeltiegels ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas gebraucht, ähnlich den Zersetzungsröhren, die von Lorenz zu Untersuchungen der Polarisierung geschmolzener Salze verwendet wurden. Abweichend von Lorenz benutzte ich dreischenkligte Röhren statt zweisehenkliger. Zwei Schenkel hatten eine lichte Weite von 16 mm, der dritte eine solche von 6 mm. Jeder Schenkel dieser Röhren war 160—180 mm lang. (Siehe Zeichnung No. 1.)



No. 1.

Durch den Schenkel A wurde die Vergleichselektrode gebracht. Es konnte festgestellt werden, dass die Tiegelmethode, wenngleich sie schwieriger in der Ausführung beim Benutzen der Vergleichselektroden war, doch hinsichtlich der numerischen Ergebnisse ganz dasselbe lieferte, wie die Arbeit im Dreischenkelrohr. Bei den Versuchen im Nickeltiegel geschah das Erhitzen in einem elektrischen Kryptolofen (Durchmesser 15 cm), in dessen Chamottiegel der Nickeltiegel frei hing; der Ofen wurde mit 110 Volt gespeist und zum

Regulieren der Stromstärke, sowie zum Messen derselben waren Regulierungswiderstände und ein Amperemeter eingeschaltet. Für die Dimensionen der Röhren passte der elektrische Ofen nicht mehr und er musste durch einen Fletschetofen mit Gebläsebrenner ersetzt werden. Nahe am Boden besass dieser Ofen eine kreisrunde Mündung, in welche die Flammenöffnung des Brenners hineinpasste. Der Abfluss der Verbrennungsprodukte geschieht am oberen Rande des Ofens. Als Bad benutzte ich einen Tiegel aus feuerfestem Ton, der mit feinem Sand gefüllt wurde. Das Zersetzungsrohr wurde mit einem Streifen dünnen Asbestpapiers umwickelt, um die Feuergase von dem Glas-

rohr abzuhalten. Um eine gleichmässige Durchwärmung der Sandmasse im Tiegel zu erzielen, wurde die Erwärmung möglichst langsam und allmählich eingeleitet. Die Erwärmung bis zu 700°C dauerte ungefähr eine Stunde; in dieser Weise liess sich im angewandten Sandbad die Temperatur mit Schwankungen von $10\text{--}15^{\circ}$ konstant halten.

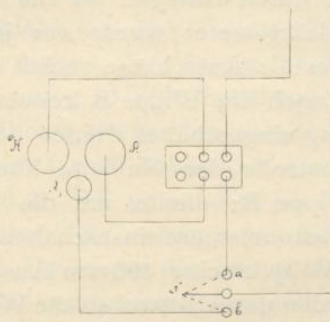
Die Elektrolyse wurde mit einer Stromquelle von 10 Volt Spannung ausgeführt. In diesem Stromkreis war ausser einem Regulierungswiderstand und einem Milliampereometer noch eine Wippe eingeschaltet; die letztere erlaubte sehr rasch nach Unterbrechen des Electrolysestromes die Zelle in den Messungsstrom einzuschalten. Die Polarisationswerte wurden nach der Kompensationsmethode mit einem Lippmann'schen Kapillarelektrometer hoher Form als Nullinstrument bestimmt. Der geaichte Gefällsdraht hatte die von Luggin¹⁾ angegebene Anordnung. Auf ihm lag die Spannung von zwei hintereinander geschalteten Akkumulatoren. Die elektromotorische Kraft der letzteren wurde mit einem Westonnormalelement nach der Kompensationsmethode bestimmt. Vor jeder Polarisationsmessung und nach derselben, bei längerer Versuchsdauer auch zwischen hinein, wurden solche Messungen ausgeführt.

Die Vergleichselektrode bestand aus einem Silberdraht, der mit einem Silbersalz, chemisch reinen Silberchlorid oder Silbersulfat umschmolzen war; das liess sich leicht durch Eintauchen des Drahtes in das geschmolzene Salz erreichen. Um die Messung gegen eine wie die zweite Elektrode leicht auszuführen wurde die Schaltung in folgender Weise modifiziert. (Siehe No. 2.)

Entsprechend der Kurbellage Na oder Nb konnte rasch und bequem die eine oder die zweite, d. h. die Elektrolysieranode A oder die Vergleichselektrode A, im Messtrom eingeschaltet werden.

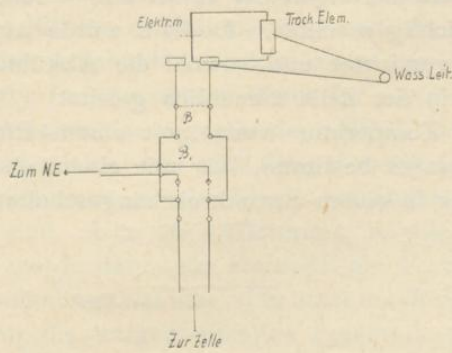
¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie No. 1, 1900, Haber.

Bei den Untersuchungen über die Temperaturkoeffizienten der Gegenkräfte wurde das Erhitzen nur



No. 2.

in einem elektrischen Kryptolofen vorgenommen, da bei einem Fletscherofen eine genaue Temperaturkonstanz und eine leichte Temperaturvariation in sinkender und steigender Richtung nicht leicht erreichbar sind. Um auch bei relativ niederen Temperaturen die elektromotorische Kraft zu verfolgen, wurde anstatt des Lippmann'schen Kapillarelektrometers ein Binantelektrometer von Dolezalek¹⁾ zur direkten Messung der Polarisationskraft benutzt. Die Schaltung ist in der Zeichnung No. 3 dargestellt.



No. 3.

¹⁾ Ann. d. Physik 1908.

Die Nadel wurde mit einer Trockensäule von ca. 150 Volt geladen; die Mitte der Säule und eine Elektrode der Zelle werden durch Anlegen an die Wasserleitung geerdet. Das Elektrometer wurde vor jeder Messung so eingestellt, dass die Ausschläge rechts und links dieselben waren. Durch die Wippe B konnte das Elektrometer zur Messung eingeschaltet werden oder die beiden Binanten zur Kontrolle der Nulllage kurz geschlossen werden. Die Wippe B₁ diente, um die Pole von der Zelle oder vom Westonelement einzuschalten. Ein Westonelement (1,0186 Volt) brachte 490 mm Ausschlag hervor. Zur Messung wurden deshalb zwei solche Westonelemente der Zelle entgegen geschaltet, damit die Nadel durch die zu messende Kraft nicht aus der Skala herausgeführt werde. Die Aichung des Elektrometers wurde mit einem dritten Westonelement ausgeführt. Bei den Vorversuchen wurde die Heizvorrichtung so eingerichtet, dass dem Ofen leicht eine senkrechte Bewegung erteilt werden konnte; das schien wünschenswert zu sein um in möglichst kurzer Zeit grosse Temperaturdifferenzen zu erreichen. Es erwies sich aber, dass diese raschen Temperaturänderungen auf die Potentialwerte störend einwirken; sofort beim Herunterlassen des Ofens traten immer Veränderungen der Kraft ein, welche die Werte undurchsichtig machten. Deshalb wurde auf diese Anordnung verzichtet und sowohl die Abkühlung wie das Erhitzen in der Zelle allmählich geleitet.

Die Temperatur wurde mit einem Platinrhodiumthermoelement bestimmt, das mit einem geaichten Galvanometer in einem Stromkreis eingeschaltet war.