

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

Gegenstand dieser Untersuchung

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

Nernst¹⁾ vertritt die Anschauung, dass lediglich ein quadratisches Glied $\delta''T^2$ zu Q_0 hinzutritt, während das Glied $\delta''T$ ebenso wie const. T mit Strenge Null sind:

$$A = Q_0 - \delta''T^2$$

Nach Abschluss dieser Arbeit ist eine Untersuchung von Lorenz und Katajama²⁾ über feste chemische und Daniell'sche Ketten erschienen, bei denen messbare Temperaturkoeffizienten (0,0006 und 0,0002 Volt pro Grad) festgestellt wurden. Da die beobachteten Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur sich nicht ändern, so schliessen sie, dass die Annahme über die Gültigkeit der Kopp'schen Regel auf grossen Temperaturgebieten berechtigt ist, und dass der Unterschied von Wärme und Arbeit darin begründet ist, dass das dritte Glied von 4 von 0 verschieden ist. Bei dieser Sachlage wird man Rechnungen, welche die Thomson'sche Regel als Ausgangspunkt benutzen, auch bei festen Reaktionen stets kontrollieren müssen, indem die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur verfolgt und nachweist, dass sie in der Tat sehr klein ist. Diesem Gesichtspunkt habe ich bei meinen Untersuchungen Rechnung getragen.

Gegenstand dieser Untersuchung.

Die Absicht dieser Arbeit ging dahin, das Verhalten der festen Alkalisalze bei Elektrolyse zu verfolgen. Ähnliche Versuche sind früher von Braun³⁾ gelegentlich seiner Studien „Über die galvanische Leitfähigkeit geschmolzener Salze“ und von Gockel⁴⁾ bei seinen Untersuchungen über das Polarisationsmaximum in Zusammenhang mit der Ab-

¹⁾ Gottinger Nachrichten Mat.-phys. Kl. 1906 Heft I.

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 61 und 62, Heft 6 und 1

³⁾ Pogg. Ann. d. Phys. u. Ch. 54 (1875) S. 161

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 34 S. 529 (1900)

hängigkeit der Polarisation von der Stromstärke ausgeführt worden. Die in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes beobachteten Gegenkräfte waren sehr schwankend und kaum messbar. Ich habe mich bemüht, in möglichster Entfernung vom Schmelzpunkt die Elektrolyse und Polarisationsmessungen auszuführen, um aus den auftretenden Polarisationswerten in analoger Weise, wie das von Haber und Tolloczko¹⁾ bei Bariumchlorid mit Erfolg gemacht worden ist, über die Natur und Zusammensetzung der sich elektrolytisch bildenden Stoffe und verlaufenden Prozesse Aufklärung zu erhalten und damit auch zu der Frage der Subchloride, welche unten kurz besprochen werden soll, möglichst beizutragen.

Die Bildung der gefärbten Substanzen bei den Alkalichloriden ist bei Wirkung der Kathodenstrahlen²⁾, Radiumstrahlen, bei Einwirkung der Alkalimetalldämpfe auf die betreffenden Haloidsalze³⁾ und als Kathodenprodukt bei Elektrolyse geschmolzener Haloidsalze beobachtet worden⁴⁾. Die mit Kathodenstrahlen und die chemisch gefärbten Substanzen sind näher untersucht worden, wobei festgestellt wurde⁵⁾, dass bei einer ganzen Reihe gemeinschaftlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften auch Unterschiede und zwar in Bezug auf Lichtempfindlichkeit und Siedebeständigkeit in gesättigter Lösung der entsprechenden Salze vorhanden sind. Diese Differenzen sind aber nicht prinzipieller Natur und lassen sich vielleicht dadurch erklären, dass in beiden Fällen die färbende Substanz sich in verschiedenen Mengen befindet und zwar bei den chemisch erhaltenen immer in grösseren Mengen, weil das Salz vom Metaldampf durchdrungen wird, was bei den Kathodenstrahlen nicht der Fall ist.

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 41, 1904

²⁾ Goldst. Ber. 76, 1876

³⁾ Giesel, Ber. 30, 156

⁴⁾ Bunsen, Pogg. Ann. 336, 1861

⁵⁾ Wiedem. u. Schmidt, Wied. Ann. d. Phys. Bd. 54 S. 618, 1895

Siehe auch Cowper, J. Chem. Soc. 43, 153, Chem. N. 47, 1883, 70
Cohen (Chem. N. 54, 1886, 17).

Die Hauptansichten über die Natur der gefärbten Substanz sind folgende: Goldstein, darauf gestützt, dass eine Reihe von organischen Substanzen, die alle Halogenen aber gar kein Metall enthalten, auch solche Färbungen annehmen, kommt zum Schluss, dass sowohl das Metall als auch das Halogen als färbendes Prinzip auftreten könne. Er denkt sich, dass bei der Wirkung der Kathodenstrahlen ausser der Zersetzung des Salzes und der Lösung der resultierenden Komponente in der Masse des Salzes noch eine Versetzung der Komponente in einen allotropen Zustand, der durch ein sehr gesteigertes Lichtabsorptionsvermögen des betreffenden Elementes charakterisiert ist, vor sich geht. Dieser Erklärung durch Färbung gekennzeichneter Änderung der Salze als rein physikalischer Natur stellen sich die Ansichten von Wiedemann und Schmidt¹⁾ gegenüber, die eine chemische Zersetzung unter Bildung von Subhaloiden R_2X anerkennen; weil grössere Mengen des gefärbten Salzes in wässriger Lösung nachweisbare Spuren von Alkalität erzeugen. Die Vermutung von Kreuz, dass die Färbung durch den Gehalt eines fremden Stoffes — einer Eisenverbindung — verursacht wird, ist durch die Untersuchungen von Wiedemann widerlegt worden. Diese Frage ist ferner von Siedentopf²⁾ behandelt worden. Auf seine ultramikroskopischen Untersuchungen gestützt, nimmt er an, dass es sich bei diesen Färbungen im wesentlichen um Ausscheidung von ultramikroskopischen meist nadel- und blättchenförmigen Alkalimetallkrystallchen handelt. Zur Erklärung der reversiblen und irreversiblen Farbenänderungen, deren die Farbteilchen im Steinsalz in so hohem Maasse fähig sind, wird vermutet, dass ein solches Teilchen in Gruppen zu schwingen vermag, die eine grössere Anzahl Moleküle enthalten. Eine ähnliche Anschauung, dass es sich bei den gefärbten Salzen um eine feste Lösung von freien

¹⁾ Wiedemann, Wied. Ann. Bd. 64 S. 78; siehe auch Abegg Wied. Ann. Bd. 62, S. 425

²⁾ Ber. Bd. 30 S. 156 Lorenz „Die Elektrolyse geschm. Salze“ II. Teil S. 70–72.

Metall in dem Salze handelt, analog den Erscheinungen der Metallnebel bei geschmolzenen Salzen ist von F. Giesel und R. Lorenz vertreten worden und durch die Untersuchung von The Svedberg¹⁾ gestützt worden; The Svedberg gelang es mittels elektrischer Kathodenzerstäubung, die Alkalimetalle in colloidaler Lösung zu erhalten, aber nur in ausserordentlich instabilem Zustande. Das colloidale Natrium ist violett, das colloidale Kalium blauviolett in Ligroin und anderen indifferenten organischen Flüssigkeiten.

Es kann kaum ein Zweifel daran bestehen, dass die gefärbten Alkalisalze das Alkalimetall in grösseren Mengen enthalten, als dem Chlor äquivalent ist. So hat Wiedemann²⁾ bei den gefärbten Alkalisalzen eine ausgeprägte Alkalität wahrgenommen. Für das analoge blaue Ca Fl_2 ist dies von Wöhler und Kazarnowski³⁾ bewiesen worden. Strittig ist, ob in den gefärbten Salzen dieser Überschuss als Metall oder Subchlorid vorhanden ist. Es war zu erwarten, dass die eine oder die andere Möglichkeit ihren Ausdruck in den auftretenden Potentialen finden würde, so dass man näherungsweise mit Hilfe der Thomson'schen Regel genauer durch Messung der Temperaturkoefficienten, aus den Gegenkräften der Polarisation bei elektrolytischer Darstellung der gefärbten Substanzen Schlüsse auf die Natur derselben ziehen konnte.

¹⁾ Ber. Bd. 38, S. 3618

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 47, 1905

³⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 47, S. 353 1905