

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

Freie Energie fester galvanischer Elemente

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

und auch Gemische von Chlorbaryum und Baryumkarbonat im festen Zustande zu elektrolysieren, die kathodisch entstandenen Produkte quantitativ zu bestimmen und die dabei auftretenden Gegenkräfte noch 700° unter dem Schmelzpunkt nach der Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument zu messen. Beim Salzgemisch entsteht kathodisch Kohlenstoff, indem das Karbonat reduziert wird; ist der Elektrolyt karbonatfrei, so entsteht quantitativ Bariumchlorür. Das wurde einerseits in Einklang mit dem Faraday'schen Gesetze gefunden, anderseits thermodynamisch durch Messung der Gegenkräfte begründet. Mit diesem Beweis der Erfüllung des Faraday'schen Gesetzes bei Stromdurchgang durch feste krystallisierte Salze ist auch die elektrolytische Natur der Leitfähigkeit derselben festgestellt worden.

Freie Energie fester galvanischer Elemente.

Die erste theoretische Auffassung der galvanischen Elemente wurde von Helmholtz und W. Thomson auf Grund des Prinzipes der Erhaltung der Energie entwickelt. Sie ging dahin, dass die Arbeit, welche der galvanische Strom leisten kann, das mechanische Äquivalent der Wärmetönung ist. Für das Daniэлеlement trifft das sehr nahe zu und darin fand die Thomson'sche Regel lange Zeit eine Bestätigung. Diese Regel wäre aber nur dann allgemein richtig, wenn jedes Element ohne Temperaturänderung wirken würde, also beim einfachen Schluss ausser der Joule'schen Wärme keine andere Wärmeänderung eintreten würde. Schon Favre¹⁾ konstatierte bei seinen Untersuchungen über die thermischen Verhältnisse der Ketten, dass in der Kette $Zn/H_2SO_4/Pd$ nicht alle entwickelte Wärme in elektrische Energie verwandelt wird. Im Jahre 1878 wurde dieselbe Frage von

¹⁾ C. R. 68, 1306, 1869

Braun¹⁾ angegriffen. Braun hat eine grosse Zahl von Ketten²⁾, welche nach dem Typus von Daniel gebaut worden waren, auf ihre elektromotorische Kraft hin untersucht. Dabei ergab sich in vielen Fällen, dass die Thomson'sche Regel den Tatsachen nicht entspricht; es giebt Elemente, welche sich bei Stromlieferung erwärmen und andere, welche sich abkühlen. Mit solchen Elementen kann man sich nun einen thermodynamischen Kreisprozess ausgeführt denken und kann den Carnot'schen Satz auf dieselben anwenden. Die erste Anwendung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik auf die elektrochemischen Vorgänge der galvanischen Ketten in physikalischer Richtung (theoretisch-mathematisch wurde das Problem schon im Jahre 1878 von Gibbs behandelt) ist von Helmholtz³⁾ gemacht worden. Von allgemeineren Entwicklungen ausgehend, hat er folgende Grundformeln der umkehrbaren galvanischen Ketten festgestellt:

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}, \quad (1)$$

wo A die freie Energie bei T Grad der absoluten Skala und Q die Wärmetönung bei derselben Temperatur ist. Setzt sich im Element ein Gramm Moleküle der aktiven Stoffe um, so ist

$$A = n \cdot 96540 \cdot E,$$

wo n die Wertigkeit der reagierenden Stoffe, 96540 die mit einem Gramm Moleküle des Stoffes sich bewegende Elektrizitätsmenge und E die elektromotorische Kraft des Elementes bedeuten; es ergibt sich dann:

$$n \cdot 96540 \cdot E = Q + T \cdot n \cdot 96540 \cdot \frac{dE}{dT}$$

Da 1 Volt-coulomb gleich 10^7 im absoluten Mass ist 1 Zimmertemperaturcalorie = $419 \cdot 10^5$, so ist

$$E \text{ (Volt)} = \frac{Q \cdot (\text{cal.})}{n \cdot 23041} + T \frac{dE}{dT} \quad (2)$$

¹⁾ Wied. Ann. 5, 182, 1878.

²⁾ Ibid. 16, 561, 1881.

³⁾ Berl. Ber. 1882, 825.

Diese Gleichung wurde zuerst von Czapski¹⁾ geprüft, dessen Resultate im Verein mit den Arbeiten von Jahn²⁾ und Gockel³⁾, der die Temperaturkoeffizienten der ganzen Elemente aus den thermischen Veränderlichkeiten der einzelnen im Elemente vorkommenden Kontaktstellen berechnete, ihre Richtigkeit erwiesen. Poincaré⁴⁾ und hauptsächlich Lorenz⁵⁾ haben die Helmholtz'sche Relation für Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten verifiziert.

Die obige Gleichung besagt, dass allgemein die freie Energie einer Kette grösser oder kleiner als die Wärmetönung sein kann. Sie werden gleich, wenn entweder $T = 0$ - beim absoluten Nullpunkt- oder wenn $\frac{dE}{dT} = 0$. Im letzteren Falle muss offenbar auch Q von der Temperatur unabhängig sein, d. h. $\frac{dQ}{dT} = 0$.

Da aber
$$\frac{dQ}{dT} = c - c_1,$$

wo c und c_1 die Wärmekapazitäten der reagierenden und gebildeten Stoffe bedeuten, so muss auch $c = c_1$ sein. Andererseits, wenn Q von der Temperatur abhängig ist, so muss Wärme und Arbeit verschieden sein; wenn Q von der Temperatur unabhängig ist, so kann Wärme und Arbeit verschieden sein. Es wird dadurch bloss bedingt, dass der Temperaturkoeffizient der freien Energie von der Temperatur unabhängig sein muss, d. h.

$$\frac{d^2E}{dT^2} = 0.$$

Dies ergibt sich beim Differenzieren der Gleichung (2) nach T .

$$E = \frac{Q}{23041} + T \frac{dE}{dT}$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{1}{23041} + T \frac{d^2E}{dT^2} + \frac{dE}{dT}$$

$$\frac{dQ}{dT} \cdot \frac{1}{23041} = -T \frac{d^2E}{dT^2};$$

ist $\frac{dQ}{dT} = 0$, so ist auch $\frac{d^2E}{dT^2} = 0$,

¹⁾ Wied. Ann. 21, 209, 1884

²⁾ Ibid. 34, 785, 1888

³⁾ Ibid. 40, 450, 1885

⁴⁾ Ann. de Chem. et de Phys. Bd. 21, 344, 1890

⁵⁾ Elektrolyse geschmolzener Salze III. Teil.

d. h. die elektromotorische Kraft wird in diesem Falle als lineare Funktion der absoluten Temperatur auftreten.

Zur Übersicht der Verhältnisse zwischen freier Energie und Wärmetönung bei festen Ketten ist es zweckmässig, die integrierte Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung zu benutzen. Indem er die Wärmetönung als Funktion der Temperatur ausdrückte, und die Annahme einführte, dass alle am Umsatz teilnehmenden Stoffe dem Gasgrundgesetz folgen, brachte Haber die obige Gleichung zu folgender Form:

$$A = Q_0 - \delta' T \ln T - \delta'' T^2 - RT \sum V' \ln c' + \text{konst. } T^2 \quad (3)$$

Wo $\delta' + \delta'' T$ die Differenz der mittleren spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe, Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt bedeuten.

Bei festen Stoffen verschwindet der Einfluss der veränderlichen Konzentration d. h. die Massenwirkungen und vernachlässigt man auch das quadratische Glied, so ergibt sich aus Gleichung (3) ²⁾

$$A = Q_0 - \delta' T \ln T + \text{konst. } T \quad (4)$$

Was das zweite Glied dieser Gleichung (4) anbelangt, so verschwindet es bei festen Ketten, wenn das Kopp'sche Gesetz von der Konstanz der Atomwärmen in den Verbindungen gilt; aber auch das 3. Glied kann man mit Wahrscheinlichkeit näherungsweise gleich Null setzen. Van't Hoff ³⁾ machte diese Annahme für eine in seiner Ableitung der Konstanten bei T entsprechende Grösse bei der Aufstellung einer Gleichung über den Einfluss der Änderung der spezifischen Wärmen auf die Umwandlungsarbeit galvanischer Elemente mit Lösungen von ausgeglichenen Konzentrationen (ohne Konzentrationsarbeit) und hat eine Beziehung erhalten, die in Übereinstimmung mit den schon früher von Richard ⁴⁾ empirisch

¹⁾ Haber und Tolloczko Ztschr. f. anorg. Chem. 41, 1904, 437; siehe auch Haber Thermodynamik technischer Gasreaktionen Seite 50

²⁾ Haber und Tolloczko, Ztschr. f. anorgan. Chem. Bd. 41, 1904, 438

³⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 10, 1904, 640

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 42, 129, 154.

gefundenen Zahlen ist. Wenn sowohl das zweite wie das dritte Glied der Gleichung (4) mit Wahrscheinlichkeit gleich Null sind, so ergibt sich dann

$$A = Q,$$

das heisst, dass bei festen Systemen Wärmetönung und freie Energie gleich sind. Ein theoretischer Grund bindender Art ist für diese Relation nicht vorhanden, denn wie schon bemerkt wurde, die tatsächliche Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur bei festen Reaktionen bildet nur eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für die Gültigkeit der Thomson'schen Regel. Wir besitzen aber Erfahrungen, welche diesen Satz plausibel machen. Bodländer¹⁾ hat ihn in sehr anschaulicher Weise auf Grund folgender Überlegung einer experimentellen Prüfung unterzogen. Wenn man eine gesättigte Lösung eines Elektrolyten in Gegenwart des wasserfreien Bodenkörpers elektrolysiert, so besteht die Arbeit des Stromes lediglich in der Spaltung des festen Elektrolyten in die elektrolytisch entstehenden Produkte. Diese Zersetzungsarbeit muss also bei Gültigkeit der Thomson'schen Regel der Bildungswärme der Verbindung proportional sein. Diese Zersetzungsarbeit lässt sich aber bei Benutzung der Nernst'schen Gleichung leicht als Summe zweier Entladungsarbeiten der beiden Ionen berechnen. Auf diese Art kann man die Löslichkeiten mit Hilfe des Satzes über die festen Reaktionen aus den Bildungswärmen der festen Stoffe und aus den Zersetzungsspannungen des Anions und Kations für $\frac{1}{1}$ Normal-Ionen-Konzentration berechnen, was auch Bodländer mit Erfolg getan hat. Diese Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte liefert eine wichtige Stütze dafür, dass bei festen Stoffen die bei gewöhnlichen Temperaturen gemessenen Wärmetönungen ein genaues Mass der freien Energie geben.

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 27 Seite 26.

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)