

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande

Birstein, Gustav

1909

Einleitung

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

Einleitung.

Das Gebiet der Elektrolyse der festen Stoffe hat nach verschiedener Hinsicht erhebliche theoretische Bedeutung. Zunächst belehrt uns das Studium der hierher gehörigen Erscheinungen über die Art der Elektrizitätsleitung in festen Stoffen und trägt dadurch zur Bereicherung unserer Vorstellungen über die Struktur der Materie im festen Zustande bei. Auch ist die Natur dieses Leitvermögens darum von Interesse, weil feste stromdurchflossene Leiter bei hoher Temperatur als Lichtquelle dienen (Nernstlampe). Weiter bietet sich dabei die Möglichkeit, Reaktionen zu studieren, welche im gelösten Zustande durch die Mitwirkung des Lösungsmittels, in geschmolzenem durch die höhere Temperatur und Diffusion verdeckt werden. Schliesslich treten die Verhältnisse zwischen Reaktionsenergie und Wärme bei der Elektrolyse der festen Stoffe in ihrer einfachsten Form hervor. Die besondere Stellung, welche die festen Systeme in der Energetik einnehmen, hat ihre Gründe erstens darin, dass bei den festen Reaktionen die Einflüsse der veränderlichen Konzentrationen, d. h. die Massenwirkungen, entfallen; zweitens darin, dass für ein gegebenes System fester Atome die spezifische Wärme, mindestens in erster Annäherung, unabhängig ist von der Anordnung dieser Atome zu Molekülen. (Gesetz von Neumann & Kopp.)

Dadurch fällt, wiederum mindestens in erster Annäherung, der Einfluss der spezifischen Wärmen auf die Reaktionsenergie weg. Durch diese Umstände lässt sich die allgemeine Gleichung:

$$A = Tf(v) - T \int \frac{Q}{T^2} dT, \text{ } ^1)$$

wo A die Reaktionsenergie, Q die Wärmetönung bei der Temperatur T und $f(v)$ eine Volumenfunktion bedeuten, auf eine sehr vereinfachte Form bringen, worauf wir noch bei näherer Betrachtung der oben angedeuteten Standpunkte zurückkommen werden.

Metallisches und elektrolytisches Leitvermögen.

Der Transport der Elektrizität in leitenden Stoffen kann mit oder ohne gleichzeitigen Transport von Materie erfolgen; letzteres wird als metallisches, ersteres als elektrolytisches Leitvermögen bezeichnet. Während über die Natur der metallischen Leitfähigkeit uns noch wenig bekannt ist, ist dagegen der Mechanismus der elektrolytischen Leitfähigkeit, durch ihre Zerlegung nach zwei Faktoren — dem Dissociationsgrad und der Reibung der Ionen aufgeklärt worden, sodass die Fähigkeit eines Stoffes elektrolytisch zu leiten immer eine polare Spaltung, einen Zerfall in positiv und negativ geladene Teilchen voraussetzt. Zum Unterscheiden der elektrolytischen Leitfähigkeit von der metallischen sind folgende Kriterien benutzt worden: Die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur, die Lichtabsorption, bzw. die dadurch nach dem Kirchhoffschen Gesetze bedingte Lichtemission des leitenden Stoffes und, schliesslich, das Auftreten von chemischen Umsetzungen und Polarisationskräften bei Anwendung von Gleichstrom.

¹⁾ Haber, Thermodynamik techn. Gasreakt. S. 23.