

Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide.

II. Mitteilung.

Die periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalijodid- lösungen

von

R. Kremann und R. Schoulz.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Vor einiger Zeit hatte F. W. Küster¹ über das Auftreten von periodischen Stromintensitäts- und synchronen Stromspannungsänderungen bei der ruhenden Elektrolyse von Natriumsulfidlösungen berichtet. Diese periodischen Erscheinungen treten erst einige Zeit nach der Elektrolyse auf, sobald sich in der Lösung eine entsprechende Menge Polysulfidionen gebildet hat, beziehungsweise dann, wenn man von vorneherein durch Auflösung von etwas Schwefel in den Natriumsulfidlösungen eine nicht zu große Konzentration von Polyjodidionen erzeugt. Der genannte Autor erklärt ungemein sinnreich die Ursache dieser Erscheinung dahin, daß, solange nur einfache Schwefelionen zur Abscheidung gelangen, der anodisch abgeschiedene Schwefel sofort durch die Natriumsulfidlösung unter Polysulfidbildung aufgelöst wird. Sind nun vorneherein oder nach einiger Zeit der Elektrolyse Polysulfidionen in Lösung, so

¹ Zs. anorg. Chem. 46, 113; 1905.

werden je nach der Zusammensetzung des in Lösung befindlichen Polysulfids Na S_n , in der Zeiteinheit auch S_n' Ionen — d. h. in der Zeiteinheit immer mehr Schwefel — abgeschieden. Es kommt nun zur Abscheidung von festen Schwefelschichten an der Anode, die eine Abnahme der Stromstärke und eine Zunahme der Spannung bedingen. Bei ruhenden Elektrolyten tritt die erwähnte Polysulfidbildung zunächst nur in der unmittelbaren Nähe der Anode ein, die Hauptmasse des Elektrolyten enthält das Monosulfid im Überschuß. Die Polysulfidionen werden durch den maximalen Strom schneller gebildet, als durch Diffusion fortgeschafft.

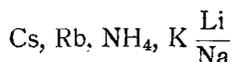
Ist der Strom durch die Schwefelhaut geschwächt, bilden sich infolge verminderter Schwefelabscheidung weniger Polyjodidionen als früher in der Zeiteinheit, es wandern Monosulfidionen zu und lösen den abgeschiedenen Schwefel, wodurch nach einiger Zeit wieder die Stromstärke steigt. Es wird dann wieder mehr Schwefel abgeschieden und dieses Spiel wiederholt sich periodisch.

Die von Küster beobachtete »schwingende Schwefelanode« ist ein Analogon des von Ostwald entdeckten schwingenden Chroms¹ und der von Bredig und Wilke² untersuchten »periodischen Kontaktkatalyse«. Da also die »schwingende Schwefelelektrode« ihre Ursache in der Polysulfidbildung hat, war es naheliegend, daß sich auch eine »schwingende Jodelektrode« realisieren lassen würde, da ja bekanntermaßen die Alkalijodide zur Polyjodidbildung neigen; und zwar werden sich die verschiedenen Alkalipolyjodide verschieden verhalten müssen, je nach ihrer Tendenz zur Polyjodidbildung. Nimmt man die Küster'sche Erklärungsweise als zutreffend an, so wird man sagen dürfen, daß solche Alkalijodide, die wenig zur Polyjodidbildung neigen, zur Ausbildung einer schwingenden Jodelektrode sich nicht, oder nur in untergeordnetem Maße eignen werden. Solche Alkalijodide, die große Tendenz zur Polyjodidbildung zeigen und besonders solche, die jodreichere Polyjodide liefern, werden dagegen am ehesten die Vorbedingungen zur

¹ Zs. phys. Chem. 35, 212.

² Dissertation Wilke, Heidelberg 1905.

Realisierung der schwingenden Jodelektrode aufweisen. Nach Abegg und Hamburger¹ lassen sich die Alkalien nach ihrer Neigung zur Polyjodidbildung in die folgende Reihe ordnen:



Dieselbe Reihenfolge müßte also die Tendenz zum Auftreten periodischer Erscheinungen bei der Elektrolyse der betreffenden wässrigen Jodidlösungen einnehmen. Es soll gleich an dieser Stelle bemerkt werden, daß unsere Versuche in der Tat diese theoretischen Forderungen bestätigen, indem es uns unter vergleichbaren äußeren Versuchsbedingungen nur gelang, bei der Elektrolyse von Cs- und Rb-Jodidlösungen deutliche periodische Erscheinungen zu beobachten und zu registrieren. Bei Ammonjodidlösungen kann man das Auftreten von Änderungen der Stromstärken während der Elektrolyse wohl noch beobachten. Bei Kaliumjodid ist diese Erscheinung nur mehr ganz minimal angedeutet, während bei Lithium- und Natriumjodid trotz weitestgehender Variation der Versuchsbedingungen periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse wohl durch Vibrieren des Ampèremeters angedeutet erscheinen, aber mit unserem Registrierapparat nicht mehr aufzuzeichnen waren. Unsere Versuche, die wir im experimentellen Teil näher ausführen werden, können also einerseits zur Bestätigung der F. W. Küster'schen Theorie der periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Natriumsulfidlösungen dienen, andererseits stehen sie mit der Abegg-Hamburger'schen Reihenfolge für die Tendenz der Alkalimetalle zur Polyjodidbildung in der besten Übereinstimmung.

Experimenteller Teil.

Zur Aufzeichnung der Stromstärkekurven bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen der verschiedenen Alkalijodide bedienen wir uns des von Küster² modifizierten Ostwald'schen Chemographen,³ dessen Anordnung in beistehender Figur

¹ Zs. anorg. Chem. 50, 403.

² Zs. anorg. Chem. 46, 115; 1905.

³ Zs. phys. Chem. 35, 212.

schematisch skizziert ist. Einer Walze *W* wird durch ein Uhrwerk *U* eine bestimmte Geschwindigkeit erteilt. Über dieselbe läuft ein Papierstreifen *P*, der durch ein mitlaufendes Gummirädchen *R* an die Walze gepreßt wird und von der Walze *W* mitgeführt wird. An dem, über eine Schreibunterlage *S* geführten Papierstreifen *P* liegt der mit roter Tinte gefüllte Schreibhebel *H*, der am oberen Ende mit einem Messingdraht verbunden ist. Letzterer führt nach der Mitte eines

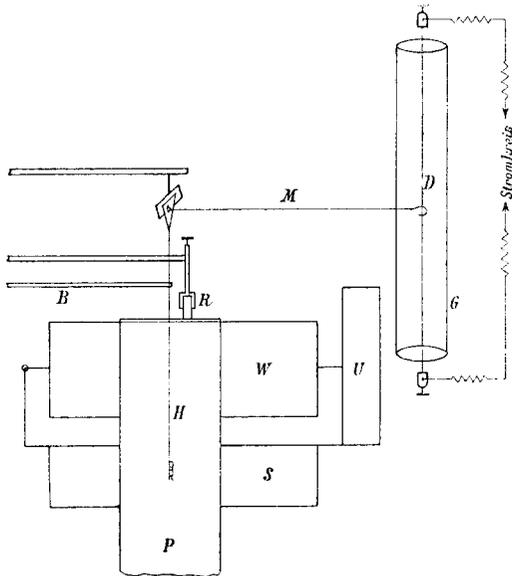


Fig. 1.

zwischen zwei Klemmschrauben straff vertikal ausgespannten, dünnen Eisendrahtes von 21 *cm* Länge *D*. Zum Schutz gegen unregelmäßigen Luftzug war der Hitzdraht zentrisch von einem oben und unten offenen Glasrohr *G* von 1·2 *cm* lichter Weite umgeben, das in der Mitte ein seitliches Loch enthielt, um den Zugdraht hindurch zu lassen. Nach links erlitt der Schreibhebel durch ein gespanntes Gummiband bestimmter Länge einen bestimmten Zug. Stromänderungen des durch den Hitzdraht *D* gehenden Stromes bewirken verschiedene Erwärmungen und damit Ausdehnungen des Hitzdrahtes, die infolge der Hebelübertragung Ausschläge der Schreibfeder *H* verursachten und aufgezeichnet wurden, und zwar entspricht eine Stromschwä-

chung einem Ausschlag nach rechts, Stromsteigerung einem solchen nach links.

Da die Ausdehnung des Hitzdrahtes der Stromstärke nicht direkt proportional ist, haben wir in den von uns angewendeten Intervallen der Stromstärke die Ausschläge, die ganz bestimmten Stromintensitäten entsprechen, aufgezeichnet und die diesbezüglichen Versuchsdaten als Eichungsversuche in Fig. 2 mitgeteilt.

Als Elektrolyisiergefäß kamen die verschiedensten Versuchsanordnungen zur Verwendung, deren Mannigfaltigkeit folgende Zusammenstellung zeigen möge.

Anode	Kathode
1. Mattierte Platinschale <i>A</i> vom Durchmesser 9 <i>cm</i>	Platiniertes Platinblech
2. Glatte Platinschale <i>B</i> vom Durchmesser 10 <i>cm</i>	Platiniertes Platinblech
3. Winkler'sches Drahtnetz	Schraubige Platinspirale
4. Mattiertes oder blankes Platinblech 5 <i>cm</i> ²	Platinschale <i>A</i>
5. Blanke Platinscheibe von Durchmesser 5 <i>cm</i>	Schale <i>A</i>
6. Ebene Platinspirale Durchmesser 5 <i>cm</i>	Schale <i>A</i>
7. 2 Platinbleche von 5 <i>cm</i> ²	1 Platinblech von 5 <i>cm</i> ² zwischen den beiden Anoden
8. 1 Platinblech 5 <i>cm</i> ²	2 Platinbleche von 5 <i>cm</i> ²
9. Schale <i>A</i>	Ebene Platinspirale vom Durchmesser 5 <i>cm</i>

Am geeignetsten erwiesen sich im allgemeinen die Versuchsanordnungen 5 und 6.

Die Wahl der Versuchsbedingungen ist in folgenden Tabellen wiedergegeben. Desgleichen sind die am Ampèremeter abgelesenen Stromstärken, Klemmspannung und meist auch Badspannung in den folgenden Tabellen mitgeteilt. Die Versuchstemperatur war stets Zimmertemperatur. Die verwendeten Lösungen waren fast in allen Fällen anfänglich zweimolekular, wurden aber fallweise, eventuell auch nach dem Gebrauche auf das doppelte Volumen verdünnt. Diese Vorgeschichte der Lösung ist für das Auftreten von periodischen Erscheinungen von großem Einfluß, wie ja auch F. W. Küster bei den Natriumsulfidlösungen beobachtet hatte. Diese Vorgeschichte der zur Elektrolyse verwendeten Lösungen ist in den folgenden Tabellen in der zweiten Spalte angegeben. Die unter den verschiedenen Versuchsbedingungen bei den sechs untersuchten Alkalijodiden erhaltenen Resultate geben die folgenden Tabellen wieder:

Tabelle I.
Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Jodkalium.¹

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung und Vorgeschichte der Lösungen	Anode ²	Kathode ³	Klemmen- spannung in Volt	Elektroden- spannung in Volt	Stromstärke in Ampère	Anmerkung
Ia	Frische Lösung 2molekular	matt, Schale	Blech	10	—	1.3	keine Periode
Ib	Lösung vom vor- hergehenden Versuch	»	»	10	—	2.2	»
Ic	»	»	»	10	—	1.7	»
Id	»	»	»	10	—	—	»
Ie	»	»	»	10	—	0.9	»
IIa	»	Draht- netz	Schraub- spirale	10	—	ca. 2.1	»
IIb	»	»	»	10	—	1.8	»
IIc	»	»	»	10	—	0.2	»
II d	»	»	»	6	—	1.4	»
IIIa	Eine schon län- gere Zeit hin- durch elektroly- sierte Lösung, die etwas mit H Cl angesäuert wurde	Blech	Schale	10	—	1.9	»
IIIb				10	—	1.9	»
IIIc				10	—	1.9	»
III d				10	—	1.9	»
IV	»Alte« Lösung, ³ auf das Doppelte verdünnt	runde Scheibe	Matte Schale	6	—	0.7	siehe Fig. 2
IVa	Lösung vom vor- hergehenden Versuch	»	»	6	—	1.2	keine Perioden siehe Fig. 2
IVb	»	»	»	6	—	1.8	
V	»	ebene Spirale	»	6	—	1.2	keine Perioden
Va	»	»	»	6	—	1.7	»
Vb	»	»	»	6	—	0.7	»
A	Schwach mit H Cl angesäuerte Lö- sung	Drahtnetz blankes Blech	Schraub- spirale	—	—	ca. —	»
B	»	»	Schale	—	—	0.8	»
C	»	»	»	—	—	0.8	»
D	»	2 Bleche	1 Blech	—	—	0.8	»

¹ Die Lösung war 2molekular, falls nicht in Spalte 2 anders bemerkt.
² Unter »Spirale« ist, wo nicht als »Schraubenspirale« bemerkt, stets die ebene Pt-Spirale verstanden.
 Unter »Schale« ist, wo nicht als »glatte« bezeichnet, immer die matten Pt-Schale verstanden.
³ »Alte« Lösung ist eine schon lange Zeit hindurch elektrolysierte.

Tabelle II.
 Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Ammoniumjodid.¹

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung und Vorgeschichte der Lösungen	Anode	Kathode	Klemmen- spannung in Volt	Elektroden- spannung in Volt	Stromstärke in Ampère	Anmerkung
I	Frische Lösung 2molekular	matt. Scheibe	ebene Spirale	10	—	1·8	keine Periode
A	Lösung vom vor- hergehenden Versuch	» ebene Spirale	»	6	—	—	»
B	»	»	Schale	6	—	—	»
C	»	»	»	10	—	—	»
II	Frische Lösung ..	2 Bleche	1 Blech	6	—	1·0	»
III	Lösung vom vor- hergehenden Versuch	1 Blech	2 Bleche	6	—	1·0	»
IV	»	2 Bleche	1 Blech	10	—	2·0	»
V	»	1 Blech	2 Bleche	10	4	1·8	siehe Fig. 2
VI	»	»	»	10	4	1·3	keine Perioden
VII	Frische Lösung ..	runde Schale	matt. Schale	6	—	ca. 0·7	»
VIIa	Lösung vom vor- hergehenden Versuch	»	»	6	—	0·5	siehe Fig. 2
VIIb	»	»	»	6	—	1·8	»
VIIc	»	»	»	6	—	0·7	keine Perioden
VIII	»	ebene Spirale	»	6	—	0·7	»
IX	»Alte« Lösung auf das doppelte Vo- lumen verdünnt	»	»	6	—	0·7	»
IXa	Lösung vom vor- hergehenden Versuch	»	»	6	—	1·2	»
IXb	»	»	»	6	—	1·6	»
X	»	Scheibe	»	6	—	1·8	siehe Fig. 2
Xa	»	»	»	6	—	1·0	keine Perioden
Xb	»	»	»	6	—	0·9	»
Xc	»	»	»	6	—	0·7	»

¹ 2 normal, wo nicht anders bemerkt.

Tabelle III.

Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Rubidiumjodid.¹

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung und Vorgeschichte der Lösungen	Anode	Kathode	Klemmen- spannung in Volt	Elektroden- spannung in Volt	Stromstärke in Ampère	Anmerkung
I	Frische Lösung ..	matt. Schale	ebene Spirale	6	3	0·8	keine Perioden
Ia	Lösung vom vor- hergehenden Versuch	>	>	10	—	2·0	>
Ib	>	>	>	10	—	2·0	unregelmäßige Perioden. Fig.2
Ic	Lösung vom vor- hergehenden Versuch nach Umrühren	>	>	10	—	1·5	keine Periode
Id	>	>	Blech	10	4	1·2	>
Ie	Lösung vom vor- hergehenden Versuch aufs doppelte Volu- men verdünnt..	>	>	10	—	1·4	>
If	Lösung vom vor- hergehenden Versuch nach Umrühren	>	ebene Spirale	10	—	1·4	>
II	Lösung vom vor- hergehenden Versuch	ebene Spirale	Schale	6	—	0·5 -0·7	regelmäßige Periode Fig.2
III	>	Scheibe	>	6	—	0·5	keine Perioden
IIIa	>	>	>	6	—	1·2	>
IIIb	>	>	>	6	—	0·7	>
IIIc	>	>	>	6	—	1·0	>

¹ 2 normal, wenn nicht anders bemerkt.

Tabelle IV.

Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Cäsiumjodid.¹

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung und Vorgeschichte der Lösungen	Anode	Kathode	Klemmenspannung in Volt	Elektroden-spannung in Volt	Stromstärke in Ampère	Anmerkung
I	Frische Lösung ..	Schale	ebene Spirale	10	—	1·8	keine Periode
Ib	Lösung vom vorhergehenden Versuch	>	>	10	—	1·0	>
Ic	Lösung vom vorhergehenden Versuch nach Umrühren...	>	>	10	—	1·5	>
Id	>	Spirale	Schale	10	—	0·7	unregelmäßige Perioden siehe Fig. 2.
II	>	Schale	Blech	10	—	1·2	keine Periode
III	Lösung von vorhergehendem Versuch aufs doppelte Volumen verdünnt..	Spirale	Schale	6	—	0·5 -0·7	>
IIIa	Lösung vom vorhergehenden Versuch	>	>	6	—	0·1	>
IV	>	>	>	6	—	0·4	>
IVa	>	>	>	6	—	0·5	>
V	>	Scheibe	>	6	—	0·6 -1·0	regelmäßige Perioden siehe Fig. 2.
VI	>	Spirale	>	6	—	0·5	keine Periode
VIa	>	>	>	6	—	0·7	>
VIb	>	>	>	6	—	1·2	>
VIc	>	>	>	6	—	0·9	>
VII	>	>	>	6	—	0·9	>

¹ 2 normal, wenn nicht anders bemerkt.

Tabelle V.

Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Natriumjodid.¹

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung und Vorgeschichte der Lösungen	Anode	Kathode	Klemmen- spannung in Volt	Elektroden- spannung in Volt	Stromstärke in Ampère	Anmerkung
I	Frische Lösung ..	Spirale	Schale	6	--	0·7	keine Periode
I a	Lösung vom vorhergehenden Versuch	>	>	6	—	1·6	>
II	>	Scheibe	>	6	—	1·2	>
II a	>	>	>	6	—	2·0	>
II b	>	>	>	6	—	0·7	>
III	>Alte< Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt	>	>	6	—	1·1	>
III a	Lösung vom vorhergehenden Versuch	>	>	6	—	0·7	>
III b	>	>	>	6	—	1·9	>
IV	>	Spirale	>	6	—	1·9	>
IV a	>	>	>	6	—	1·1	>
IV b	>	>	>	6	—	0·7	>

¹ 2 normal, wo nicht anders bemerkt.

Tabelle VI.

Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Lithiumjodid.¹

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung und Vorgeschichte der Lösungen	Anode	Kathode	Klemmen- spannung in Volt	Elektroden- spannung in Volt	Stromstärke in Ampère	Anmerkung
I	Frische Lösung ..	Spirale	Schale	6	—	0·8	keine Periode
Ia	Lösung vom vorhergehenden Versuch	»	»	6	—	1·6	»
II	»	Schale	Spirale	6	—	1·6	»
III	»	Scheibe	Schale	6	—	1·8	»
IIIa	»	»	»	6	—	0·9	»
IV	»Alte« Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt	»	»	6	—	1·8	»
IVa	Lösung vom vorhergehenden Versuch	»	»	6	—	1·1	»
IVb	»	»	»	6	—	0·7	»
V	»	Spirale	»	6	—	0·7	»
Va	»	»	»	6	—	1·8	»
Vb	»	»	»	6	—	1·1	»

¹ 2 normal, wenn nicht anders bemerkt.

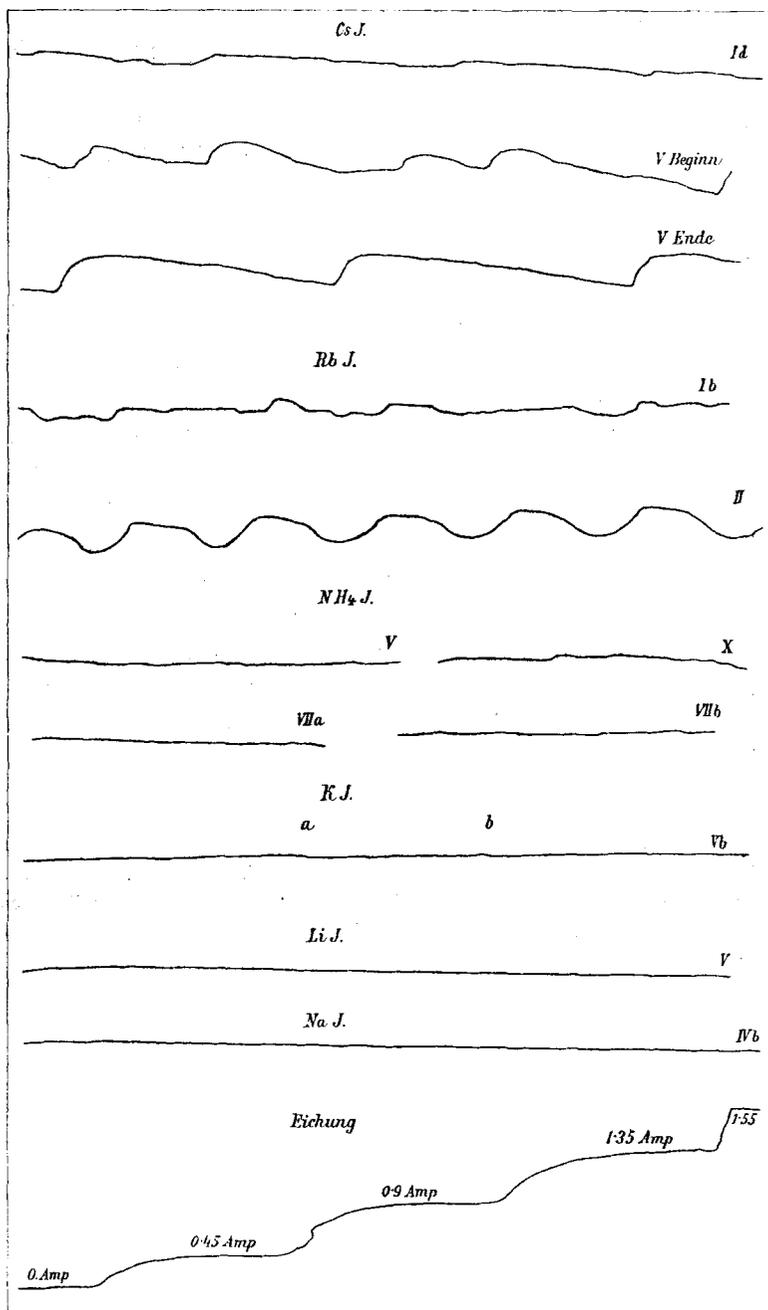


Fig. 2.

Wie man aus den in den Tabellen mitgeteilten Versuchen und den in Fig. 2 wiedergegebenen, vom eingangs beschriebenen Registrierapparat aufgezeichneten Kurven sieht, gelingt es unter bestimmten Versuchsbedingungen bei Cäsiumjodid unregelmäßige (Id) und auch regelmäßige (V)¹ Perioden der Stromintensität zu erhalten; desgleichen bei Rubidiumjodid (siehe Versuch I b unregelmäßige Stromschwankungen, Versuch II regelmäßige Perioden).

Bei Ammoniumjodid konnten noch deutlich bei den Versuchsanordnungen V, VII a, VII b und X Stromschwankungen registriert werden, wegen deren Kleinheit man aber kaum eine Entscheidung bezüglich des periodischen Charakters treffen kann. Bei Kaliumjodid konnten bei einem Versuch V b nur mehr ganz geringe Stromschwankungen registriert werden, während bei Natrium- und Lithiumjodid bei allen Versuchen die Aufzeichnungen der Stromintensität während der Elektrolyse nur gerade Linien ergeben. Hand in Hand damit geht die mit bloßem Auge sichtbare Erscheinung, daß bei den letztgenannten beiden Jodiden eine vorübergehende Jodabscheidung nicht zu beobachten war, wie selbe bei Kalium- und Ammonium-, in weit stärkerem Maße bei Cäsium- und Rubidiumjodidlösungen erfolgte.

¹ Bei Versuch V sind am Anfang des Versuches deutlich zwei Perioden, eine kurze und eine längere zu beobachten (siehe Fig. 2, V. Beginn, deren erste im weiteren Verlaufe des Versuches immer mehr mit der längeren Periode verschmilzt, so daß am Ende des Versuches nur eine längere Periode resultiert (siehe Fig. 2, V. Ende).