

Beiträge zur Kenntnis periodischer Erscheinungen in der Chemie

von

R. Kremann.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Es ist bei den allermeisten chemischen Vorgängen die Regel, daß der Reaktionsverlauf asymptotisch dem Endzustand sich nähert. Ausnahmen hiervon bilden die Fälle, in denen eine periodische Folge von Reaktionsmaximum und -minimum beobachtet wurde. Diese Fälle lassen sich in mehrere Gruppen teilen. Man beobachtet einmal, daß die rein chemische, beziehungsweise anodische Auflösung bei gewissen Metallen mit periodisch sich ändernder Geschwindigkeit erfolgen kann. Solche Metalle sind vor allen das Eisen und das Chrom, Metalle, die in einem aktiven und einem passiven Zustand vorkommen.

Diese Eigenschaft ist besonders beim Eisen stark ausgeprägt und es ist nach Versuchen von Adler¹ wahrscheinlich, daß ein geringerer oder höherer Eisengehalt stets die Ursache der Erscheinung der periodischen Auflösung anderer Metalle ist. Einer anderen Gruppe periodischer Erscheinungen gehört die von Bredig und seinen Schülern² aufgefundene und genau studierte periodische Kontaktkatalyse des Hydroperoxyds an Quecksilberfläche dar, die nach Antropoff³ eine intermittierende Elektrolyse des Hydroperoxyds darstellt. Sieht man von

¹ Zs. für phys. Chem., 80, 385 bis 411.

² Bredig u. Weinmayer. Zs. für phys. Chem., 42, 602, Wilke, Dissertation, Heidelberg.

³ Zs. für phys. Chem., 62, 513 bis 588.

der von Wedekind beobachteten periodischen Zerstäubungserscheinung beim Waschen des Zirkonnitrids Zr_2N_3 ab,¹ so gehören alle übrigen Beobachtungen periodischer Erscheinungen in der Chemie in eine dritte Gruppe, und zwar der periodischen Erscheinung bei der Elektrolyse, wobei es sich um die periodisch wiederkehrende Bildung und Lösung eines Stoffes durch Elektrolyse handelt. Hierher gehören vor allen die sogenannte schwingende Schwefelektrode,² die sich bei der Elektrolyse von Alkalisulfidlösungen ausbildet, die schwingende Jodelektrode bei der Elektrolyse von Alkalijodiden³ und die schwingende Sauerstoff(oxyd)elektrode, die Thiel, Windelschmidt und Dietrich⁴ auffanden, beziehungsweise untersuchten. Andere hierher gehörige Phänomene sind teils weniger ausführlich untersucht worden, teils soll im folgenden über solche zusammenfassend berichtet werden, wie sie gelegentlich anderer, später mitzuteilender Versuche beobachtet worden waren. Alle Erscheinungen dieser Gruppe sind zweifelsohne darauf zurückzuführen, daß bei der periodischen Abscheidung und Lösung von Stoffen an der betreffenden Elektrode ein periodisch wechselnder Übergangswiderstand sich ausbildet oder das Elektrodenpotential als solches einen periodisch wechselnden Wert aufweist. Hand in Hand gehen damit periodische Schwankungen der Stromstärke, beziehungsweise der Badspannung.

I. Der Temperatureinfluß auf das Phänomen der schwingenden Schwefelektrode.

Bei allen oben erwähnten periodischen Erscheinungen macht sich der Einfluß der Temperatur dahin bemerkbar, daß innerhalb gewisser Grenzen ceteris paribus Temperatursteigerung die Schwingungszahl erhöht, sinkende Temperatur dieselbe vermindert. Daher ist das Temperaturintervall, innerhalb dessen

¹ Zs. für anorg. Chem., 45, 387.

² F. W. Küster. Zs. für anorg. Chem., 46, 113.

³ R. Kremann u. R. Schoultz, Monatshefte 33, 1291.

⁴ Dissertation Windelschmidt, Münster 1907 u. Dietrich, Dissertation Münster 1910.

in den verschiedensten Fällen periodische Erscheinungen auftreten, ein ziemlich enges, indem einerseits bei zu hoher Temperatur die Perioden so schnell, andererseits bei zu niedriger Temperatur so langsam erfolgen, daß man des periodischen Charakters der Reaktion in beiden Fällen aus entgegengesetzten Gründen nicht mehr gewahr wird.

Ähnliche Erscheinungen sind von F. W. Küster bei der schwingenden Schwefelektrode gleichfalls beobachtet worden. Wie oben erwähnt bildet sich dieses Phänomen bei der Elektrolyse von Alkalisulfidlösungen aus und ist auf eine periodisch abwechselnde Abscheidung von Schwefel und Lösung desselben unter Polysulfidbildung an der Anode zurückzuführen. In den Zeitmomenten, in denen die Anode schwefelbedeckt ist, bildet sich dort ein Übergangswiderstand aus, der stromschwächend wirkt. Derselbe wird wieder aufgehoben dadurch, daß nach einiger Zeit der Schwefel durch die zugewanderten Sulfidionen unter Polysulfidbildung gelöst wird. Damit steigt die Stromstärke wieder an und das Spiel wiederholt sich periodisch. Die am angegebenen Orte mitgeteilten Beobachtungen über den Temperatureinfluß auf dieses Phänomen beziehen sich aber auf Bedingungen, bei denen gleichzeitig die Spannung und Stromstärke geändert worden waren, indem festgestellt werden konnte, daß je höher die Temperatur ist, desto größer die Stromdichte sein muß, um Schwingungen hervorzurufen. Es schien aber von Interesse, den Temperatureinfluß auf das Schwingungsphänomen für sich, d. h. unter gleichen äußeren Bedingungen zu untersuchen. Es war nach früher Gesagtem von vornherein zu erwarten, daß unter Versuchsbedingungen, bei denen periodische Schwingungen der Stromstärke und der Badspannung bei der Elektrolyse von Natriumsulfidlösung eintreten, mit steigender Temperatur die Schwingungszahl immer mehr zunehmen würde, bis die Schwingungen bei einer bestimmten Maximaltemperatur wieder aufhören würden. Beim Absinken der Temperatur müßten dann die Schwingungen sich wieder einstellen, indem sich deren Schwingungszahl allmählich verringert. Zur Prüfung der obwaltenden Umstände wurde eine 5n. Natriumsulfidlösung mit einer Stromstärke von 1·5 Ampère bei Zimmer-

temperatur elektrolysiert, bis periodische Änderungen der Stromstärke auftraten. Als Elektroden dienten eine rauhe Platinanode von 5 cm^2 zwischen zwei Platinkathoden. Die Badspannung betrug 1.75 Volt. Die Registrierung der Stromstärke erfolgte mittels des Küster'schen Hitzdrahtinstrumentes, das in der Arbeit von mir und R. Schoulz (Monatsheft für Chemie, 33, 1291) ausführlich beschrieben wurde. Bemerket sei nur noch nachträglich, daß die Geschwindigkeit n der Walze und damit des Papierstreifens zur Registrierung bei diesem Versuch sowie denen von mir und Schoulz 2 cm in der Minute betrug. Sobald die Schwingungen eingetreten waren, wurde die Temperatur der Elektrolysezelle allmählich gesteigert. Wie man aus dem in beistehender Fig. 1 wiedergegebenen, durch das Hitzdrahtinstrument aufgezeichneten Zeit-Stromstärkediagramm sieht, folgen mit steigender Temperatur die Schwingungen immer rascher aufeinander, indem die Amplitude gleichzeitig kleiner wird, und hören bei 55° auf. Läßt man nun die Temperatur wieder absinken, treten die Schwingungen wieder auf. Sie folgen mit sinkender Temperatur in immer größeren Intervallen aufeinander, bis schließlich nach einiger Zeit, wie stets in diesen Fällen, »Einschlafen« eintritt. Die eingangs vermutete Erscheinung ließ sich also realisieren und zeigt, daß bei der schwingenden Schwefelektrode der Temperatureinfluß ein ganz gleicher ist, wie bei allen anderen periodischen Erscheinungen in der Chemie. Denselben Gang des Temperatureinflusses beobachteten wir auch bei zahlreichen physiologischen Prozessen, die periodisch verlaufen, die, wie dies Bredig so schön ausführt, überhaupt eine große Analogie zu den rein chemischen periodischen Erscheinungen zeigen.

II. Die schwingende Wasserstoffelektrode.

Periodische Erscheinungen, die auf der kathodischen Wasserstoffabscheidung bei der Elektrolyse beruhen, hat als Erster Coehn¹ bei der elektrolytischen Herstellung von Amalgamen beobachtet und mitgeteilt. Er hat die Beobachtung gemacht, daß das als Kathode in einer Alkalisalzlösung dienende

¹ Zs. für Elek., 7, 633.

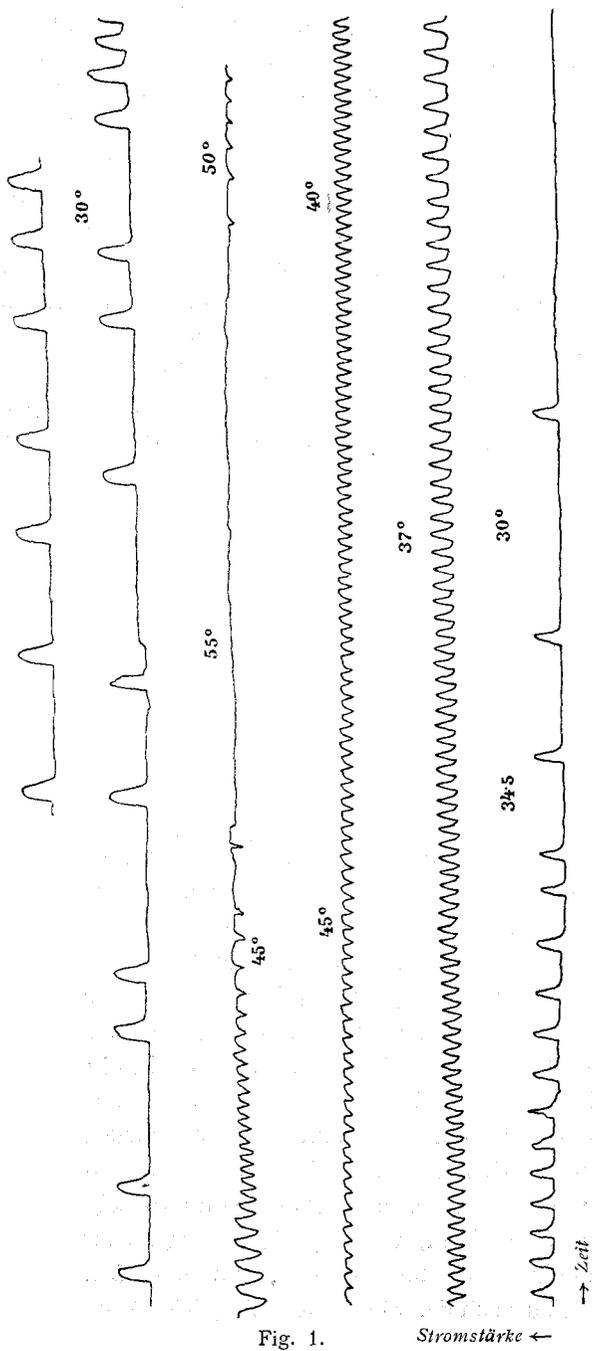


Fig. 1.

Stromstärke ←

Quecksilber sich zunächst bei der Aufnahme des Alkalimetalles grau färbt. Dann tritt plötzlich Gasentwicklung ein, das vorher entstandene Amalgam zerfällt, worauf die Amalgambildung von neuem einsetzt. Coehn hat acht- bis zehnmahlige Schwankungen bei diesem Vorgang bemerken können bei etwa vier- bis fünfmaligem Wechsel in der Minute. Er deutet diesen Fall von Periodizität dahin, daß zunächst die Amalgambildung bis zu bestimmter, von der Spannung an der Kathode abhängiger Konzentration fortschreitet. Die darauf eintretende Wasserstoffentwicklung bringt einen Übergangswiderstand hervor, der bei gleichbleibender Spannung der Stromquelle an der Entstehungsstelle des Amalgams das Potential sinken läßt. So tritt stürmische Wasserstoffentwicklung ein; dadurch ist der Strom

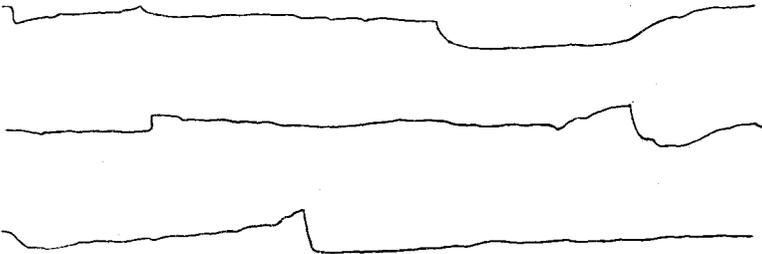


Fig. 2.

unterbrochen und die Zersetzung geht solange weiter, bis wieder eine metallische Oberfläche vorhanden ist und der Strom unter erneuter Amalgambildung einsetzen kann. Coehn hatte diese interessante Beobachtung leider nicht durch ein Registrierverfahren festgelegt. Ich hatte schon vor einiger Zeit versucht, diese Stromschwankungen zu registrieren, indem in den Stromkreis einer Natriumhydroxydelektrolyse mit einer Quecksilberkathode das früher erwähnte Hitzdrahtinstrument eingeschaltet wurde. Die erhaltenen Stromstärkekurven wiesen jedoch unter den von mir damals eingehaltenen Versuchsbedingungen keine Periodizität auf, sondern zeigten eine ganz unregelmäßige Form, wie Fig. 2 es zeigt. Diese Kurve war beispielsweise erhalten worden, als eine 2n. Natronlauge in einer Platinschale, die gleichzeitig als Anode diente, mit

einer durchschnittlichen Stromstärke von 1·1 Ampère elektrolysiert wurde. Als Kathode diente ein mit Quecksilber gefülltes flaches Glasgefäß, in welchem die Quecksilberoberfläche 1 cm^2 betrug und das freihängend in der Mitte der Platinschale und damit des Elektrolyten angebracht war. Die Badspannung schwankte zwischen 5 bis 6·5 Volt. Die Registrierung erfolgte ohne Anwendung eines Hilfsstromes. Die Geschwindigkeit des Registrierstreifens betrug 2 cm in der Minute. Zufälligerweise konnte ich jedoch gemeinsam mit Herrn J. Lorber gelegentlich von Versuchen, die auf einem andern Gebiet lagen, die Versuchsbedingungen festlegen, bei denen sich vom Hitzdrahtinstrument periodisch erfolgende Schwankungen der Stromstärke aufschreiben ließen. Es wurde versucht, aus einer alkalischen Tatrathaltigen Lösung an Quecksilberkathoden ein zirkonhaltiges Amalgam zu erhalten. In Parenthese sei bemerkt, daß hierbei die gleichzeitige Abscheidung von



Fig. 3.

Zirkon nicht gelang, sondern lediglich Alkali amalgam erhalten worden war. Bei diesem Versuch, bei welchem eine Lösung, die 0·25 Mol Zirkonsulfat, 0·25 Mol Weinsäure und 3 Mol NaOH im Liter enthielt, in einem Elektrolysiertrog mit einer Badspannung von 5·7 Volt und einer Stromstärke von 0·2 Ampère auf eine Quecksilberfläche von 1 cm^2 bei Zimmertemperatur elektrolysiert wurde, konnte man deutlich periodische Stromschwankungen beobachten. Die Stromstärke sinkt abwechselnd auf Null herab und erreicht wieder den ursprünglichen Wert. Die vom gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten, im Hinblick auf die geringen Stromstärken mit einem konstanten Hilfsstrom von 1·5 Ampère beschickten Hitzdrahtinstrument aufgezeichnete Stromstärkekurve zeigt, wie Fig. 3 es wiedergibt, deutlich die Periodizität der Stromschwankungen. Die Geschwindigkeit des Papierstreifens betrug hier 0·2 cm in der Minute, da die Schwingungen in relativ großen Zeitabständen aufeinander folgten. Über die Größe der

Stromstärkeänderungen, wie sie diese Figur wie die beiden folgenden zeigen, gibt das Eichungsdiagramm der Fig. 4 Aufschluß, das die Ausschläge des Schreibhebels bei stufenweiser Steigerung, beziehungsweise stufenweisem Rückgang der Stromstärke über den dem Hilfsstrom entsprechenden Wert von 1·5 Ampère in Intervallen von je 0·1 Ampère wiedergibt.

Es ist nun auf der Hand liegend, daß diese beobachteten periodischen Erscheinungen, zumal eine Zirkonabscheidung im Amalgam nicht zu beobachten war, mit dem von Coehn beschriebenen Phänomen identisch ist. Daß dies in der Tat zutreffend war, zeigte der Umstand, daß sowohl eine Lösung, die kein Zirkonsulfat, sondern nur 0·25 Mol Weinsäure und 3 Mol NaOH im Liter, aber auch eine solche, die nur 3 Mol NaOH im Liter enthielt, unter den gleichen Versuchsbedingungen gleichfalls periodische Änderungen der Stromstärke aufweisen, wie Fig. 5 und Fig 6 es zeigen. Besonders der in Fig. 6 gegebene Kurvenverlauf, welcher der Elektolyse einer bloß NaOH enthaltenden Lösung entspricht, beweist deutlich, daß das beobachtete Phänomen nur auf

wechselnde Bildung und wechselnden Zerfall von Natriumamalgam im Sinne Coehn's zurückzuführen ist. Vergleicht man jedoch die drei genannten Stromstärkekurven, so sieht man,

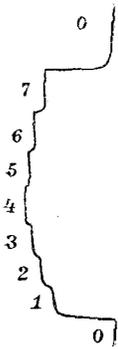


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

daß die früher erwähnten Zusätze 0·25 Mol Weinsäure im Liter und in weitaus stärkerem Maße der gleichzeitige Gehalt von Zirkonsulfat von 0·25 Mol im Liter in der 3 molekularen NaOH-Lösung einen Einfluß auf das Phänomen in der Richtung ausübt, daß die Schwingungsdauer verlängert wird, die

Kurven in die Länge gezogen erscheinen. Beachtenswert ist bei allen Kurven, daß sowohl der Abfall als auch der Anstieg der Stromstärke nicht allmählich sondern ruckweise erfolgt. Da es sich bei dieser Art von periodischen Erscheinungen, wie sie von Coehn und uns beschrieben wurde, um eine periodisch eintretende Entwicklung von Wasserstoff handelt, sei für dieses Phänomen aus Analogiegründen die Bezeichnung: »schwingende Wasserstoffelektrode« vorzuschlagen.

III. Die periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse einer Ferri-Nickelsulfat-Lösung.

Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse einer Ferri-Nickelsulfatlösung habe ich gemeinsam mit C. Th. Suchy beobachten können. Es war der Versuch angestellt worden, durch Elektrolyse einer 0·45 Mol Ferrisulfat und 0·6 Mol NiSO_4 im Liter enthaltenden Lösung in einem Glastrog von 20 cm Länge, je 9 cm Höhe und Breite unter Anwendung einer Kohleanode und einer graphitierten Eisenkathode von je 0·15 cm^2 und einer Stromstärke von 0·3 Ampère eine Eisen-Nickellegierung abzuscheiden. Die beiden Elektroden waren gleichzeitig mit weiten Glasröhren umgeben, die, sich nach oben verjüngend, zu Eudiometerröhren führten, um die Elektrodengase auffangen und messen zu können. Während die hauptsächlich Stromarbeit in der Reduktion von Ferrisalz bestand, gelang es in der Tat mit einer Stromausbeute von 12 bis 15% eine rund 50prozentige Eisen-Nickellegierung abzuscheiden, worüber später noch im Detail berichtet werden soll. Bemerkenswert im Hinblick auf vorliegende Mitteilung ist, daß stets etwa drei Stunden nach Beginn der Elektrolyse Stromschwankungen periodischer Natur eintraten, indem in periodisch wiederkehrender Reihenfolge die Stromstärke praktisch auf Null herabging und wieder auf 0·3 Ampère sich einstellte. Um den Sitz der Erscheinung festzustellen, haben wir das Potential an der Anode und der Kathode gegen eine 1 n-Kalomel-Normalelektrode im Strommaximum und im Stromminimum gemessen. Während das Anodenpotential ziemlich konstant blieb, änderte sich das Potential an der Kathode synchron mit der Stromstärke, wie folgende tabellarische Übersicht zeigt:

Zeit nach je Minuten	Stromstärke	Kathode $\bar{\quad}$ Normal- elektrode $\quad \dagger$	Potential an der Kathode (NE = -0.283 Volt)
3	0.3	0.426 Volt	0.143 Volt
7	— 0.0	0.457	0.174
6	0.3	0.424	0.143
6	— 0.0	0.460	0.177
5	0.3	0.440	0.157
7	— 0.0	0.466	0.183
7	0.3	0.443	0.160
6	— 0.0	0.470	0.187
6	0.3	0.449	0.166
8	— 0.0	0.478	0.195

Dem Stromminimum entspricht ein elektropositiverer Wert als dem Strommaximum. Dieses Verhalten ist ganz deutlich ausgeprägt, wie beistehende Fig. 7 es zeigt. Das Zeitstrom-

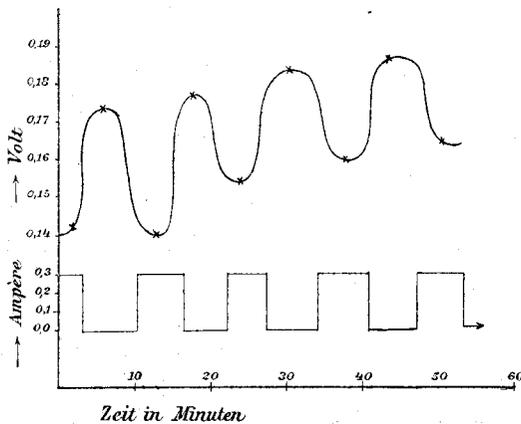


Fig. 7.

stärkediagramm ist nur ein ganz schematisches, da es sich auf rohe, makroskopische Zeit- und Stromintensitätsmessungen gründet, wie sie bei den ersten Versuchen beobachtet wurden. Bei öfterer Wiederholung des Versuches konnte gezeigt werden,

daß diese Stromschwankungen stets reproduzierbar waren. Bei den Versuchen, die Stromschwankungen mit dem Küster'schen Hitzdrahtinstrument zu registrieren, wobei mit einem Hilfsstrom von 1 Ampère und einer Geschwindigkeit der Walze von 0·2 *cm* in der Minute gearbeitet wurde, ergab sich, wie bestehende Fig. 8 zeigt, daß nach längerer Elektolysendauer die Stromschwankungen innerhalb einer gewissen Fehlergrenze als periodisch angesprochen werden können.

Ferner konnte festgestellt werden, daß diese periodischen Erscheinungen an die gleichzeitige Anwesenheit von Ferrisulfat



Fig. 8.

und Nickelsulfat in der Lösung gebunden ist, indem die beschriebenen periodischen Erscheinungen nicht eintreten, sobald unter sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen nur Ferrisalz allein oder Nickelsalz allein in Lösung ist. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die abgeschiedene Legierung als solche oder in Kombination mit der graphitierten Eisenelektrode die Ursache der Erscheinung ist, wenngleich eine Theorie der Erscheinung nicht zu geben ist. Man dürfte aber vermuten können, daß die beschriebene periodische Erscheinung möglicherweise in der abwechselnden Lösung und Niederschlagung der Nickel-Eisenlegierung, vielleicht infolge der Ausbildung einer Art Lokalelement an der Kathode zu erklären ist.