

Die Polarisationskapazität der Quecksilberelektrode

Von *T. Borissowa* und *M. Proskurnin*

In dieser Arbeit wurden die Kapazitäten der Doppelschicht auf Quecksilber in Lösungen von HCl, KCl und CsCl gemessen. In allen Fällen wurde ein Maximum im Gebiete von $\varphi = -0,4 - 0,5$ V gegen Hg norm. KCl, Hg_2Cl_2 und ein Anstieg der Kurve bei grossen kathodischen Polarisationen beobachtet.

In einer Arbeit aus unserem Laboratorium¹ wurde gezeigt, dass bei Einhaltung der nötigen Vorsichtsmassregeln gegen Verunreinigung der Oberfläche die bei Polarisation mit Wechselstrom gemessenen Kapazitätswerte des Quecksilbers sehr nahe bei den aus der Elektrokapillarkurve berechneten Werten liegen.

Kürzlich wurde eine Arbeit von Thon² veröffentlicht, der die Kapazitäten einer Quecksilberelektrode gemessen hat. Die von ihm erhaltenen Werte weichen nur wenig von den unsrigen ab.

Die Versuche von Porfyrow³, der mit grossen Amplituden arbeitete, ergaben zu kleine Kapazitäten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war eine detailliertere Untersuchung der Abhängigkeit der Kapazität von der Polarisation der Quecksilberelektrode in Lösungen von HCl, KCl und CsCl.

Methode

Das Schema der Apparatur ist in Fig. 1 abgebildet. Die Oberfläche des Quecksilbers, das sich in einem Glasschälchen *H* befindet, kann mittels einer Hilfselektrode *C*, die mit dem Schieber eines Potentiometers *P*₂ verbunden ist, polarisiert werden. Zur Messung des

¹ M. Proskurnina, A. Frumkin, Trans. Farad. Soc., **31**, 110 (1935).

² Thon, C. R., **200**, 54 (1935).

³ Porfyrow, Doklady Akademii Nauk S. S. S. R., **2**, 8—9 (1935).

Quecksilberpotentials bezüglich einer Kalomelektrode $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ dient das Potentiometer P_1 . Durch die gleiche Elektrode C wurde die veränderliche Polarisation bewirkt. Der Wechselstromkreis war von den Potentiometern durch die Drosseln Dr_1 und Dr_2 getrennt.

Als Wechselstromquelle diente das Stadtnetz mit einer Frequenz von 50 Hertz.

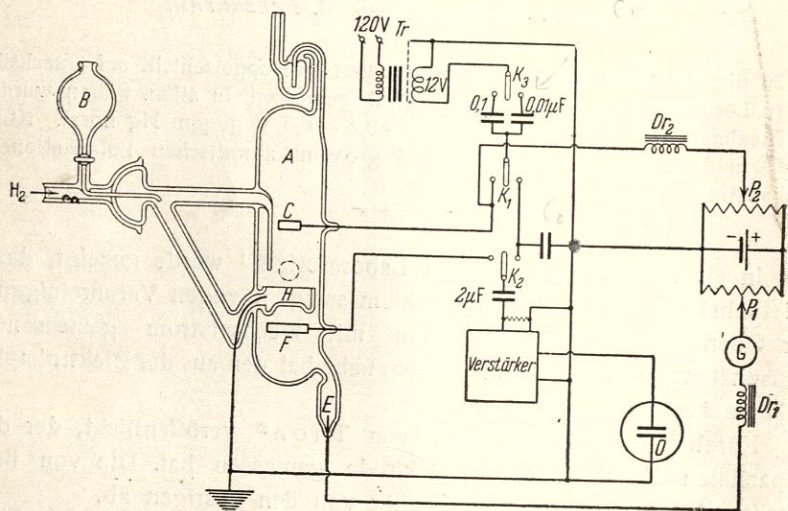


Fig. 1.

Die Wechselspannungskomponente der Quecksilberpolarisation wurde über die Elektrode F und das Filter R , das die Gleichspannungskomponente nicht hindurchlässt, an den Eingang eines 2-Lampenverstärkers geführt.

Nach 3000-facher Verstärkung wurde die veränderliche Potentialdifferenz an die Steuerelektroden eines Kathodenoszillographen mit elektrostatischer Steuerung gelegt („КОП“ 4 Fabrik „Swetlana“).

Die Schwingungsamplitude des Lichtflecks wurde mit einer durchsichtigen Skala bestimmt, die auf den fluoreszierenden Schirm des Oszillographen aufgelegt wurde.

Die Messung der polarisierenden Wechselstromstärke ist nicht notwendig. Es genügt, das Verhältnis dieser Ströme bei der Arbeit mit einer Normalkapazität und mit der Elektrode zu kennen.

Als Normalkapazität diente der Kondensator C_0 von 9 μF , durch den man mittels des Umschalters K_1 den Wechselstrom durchgehen lassen kann. Zum Anschluss der Normalkapazität oder der Elektrode F an den Verstärker diente der Umschalter K_2 .

Um den Vergleich der Normalkapazität mit der Kapazität der Quecksilberoberfläche zu erleichtern, wurde in den Wechselstromkreis noch eine Kapazität C_v eingeschaltet. Der Widerstand der Kapazität C_v , die von 0,01 bis 0,1 μF variierte, war mindestens 800 mal grösser als der Kapazitätswiderstand der Doppelschicht und einige tausend mal grösser als der Widerstand der Lösung; daher kann man die Stromstärken den Werten dieser Kapazität C_v proportional setzen.

Die Kapazität der Quecksilberoberfläche wurde nach der Formel

$$C = \frac{C_0 a_0 C_m}{a \cdot S \cdot C_n}$$

berechnet, wo C die Kapazität von 1 cm^2 der Quecksilberoberfläche ist, a_0 und a — die Amplituden beim Einschalten der Normalkapazität und der Quecksilberelektrode, C_n — der Wert der Kapazität, „ C_v “ bei der Messung mit dem Normalkondensator und C_m — die Kapazität von „ C_v “ bei der Messung mit der Elektrode, S — die Oberfläche des Quecksilbers.

Die Oberfläche des Quecksilbers wurde unter Berücksichtigung der Krümmung des Meniskus berechnet und erwies sich gleich 5,6 cm^2 bei einem Querschnitt des Schälchens von 5,1 cm^2 . Diese Bestimmung wurde mittels graphischer Integration an Hand der Aufzeichnung des Meniskus ausgeführt, die mit einem Kathetometer mit horizontal aufgestellter Skala des Okularmikrometers aufgenommen wurde.

Die Spannung an der Sekundärwicklung des Transformators Tr wurde so gewählt, dass die veränderliche Polarisation der Elektrode 12 mV nicht übertraf. Eine solche Polarisation gibt zumindestens auf einem grösseren Teil der Kurve ein symmetrisches Oszillogramm. Zur Kontrolle dieses Umstands wurde die Wechselspannung auch an das zweite Paar der Steuerelektroden des Oszillographen gelegt. Wenn die erhaltene Lissajou-Figur Ellipsenform hat, ist die Form des Wechselstroms nicht verzerrt. Verzerrungen wurden nur bei den äussersten negativen und positiven Werten der Polarisation bemerkt.

Die Konstruktion des Gerätes erlaubte, ohne Verwendung irgendwelcher Fette und Gummi zu arbeiten.

Die Lösung wurde mit Wasserstoff, der sorgfältig in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle gereinigt wurde, gesättigt.

Ausserdem wurde nach dem von Aten und Zieren⁴ benutzten Verfahren eine grosse platinierete Platinelektrode in das Gerät eingeführt, welche aus der Lösung Verunreinigungen adsorbierte und welche, wie die Versuche zeigten, wirklich notwendig war.

Vor jeder Messung wird die Quecksilberfläche vollständig erneuert. Durch Umkippen des Gerätes konnte man das Quecksilber aus dem Schälchen *H* entfernen, woraufhin aus dem Reservoir *B* neues Quecksilber durch die Kapillare eingeführt wurde. Zur Verbindung des Gerätes *A* mit der Wasserstoffapparatur diente ein sphärischer Schliff, der sogar bei nicht genauer Einstellung der Drehachse das Gerät zu drehen gestattete und die Benutzung von Verbindungspiralen aus Glas erübrigte.

Versuchsergebnisse

HCl

Das Arbeiten mit vielen Proben von Salzsäure zeigte eine starke Veränderlichkeit der Kapazität mit der Zeit, was offenbar auf die ungenügende Reinheit der Salzsäureproben zurückzuführen ist. Schliesslich gelang es, eine Reihe von Präparaten herzustellen, die sich als völlig verwendungsfähig erwiesen. Die Kapazität der Quecksilberelektrode blieb in solchen Lösungen während des Versuches fast konstant und die Versuche mit einer Reihe von Präparaten gaben nahe beieinander liegende Werte.

Die Herstellung der Präparate erfolgte z. B. aus HCl, das aus frisch geglühtem NaCl und H₂SO₄ gewonnen, verflüssigt, destilliert, in Wasser gelöst und wieder destilliert wurde.

Ein anderes Präparat wurde analog erhalten, nur wurde HCl zunächst einfach aus käuflicher konzentrierter Salzsäure abdestilliert und dann wie angegeben gereinigt (befriedigende Resultate ergab als Ausgangsmaterial eine Probe von Kahlbaum und eine vom Insti-

⁴ Aten u. Zieren, Trans. Am. Elektrochem. Soc., 58, 153 (1930).

tut für reine Reaktive). Gute Resultate gab eine langsame Destillation des Ebulliohydrats von HCl , mit nachfolgender Reinigung mit platinisiertem Platin in einer Wasserstoffatmosphäre.

Alle genannten Präparate ermöglichten konstante und reproduzierbare Werte für die Quecksilberkapazität zu erhalten. Die Ergebnisse der Messungen mit einer 1 norm. HCl -Lösung sind in Fig. 2 dargestellt.

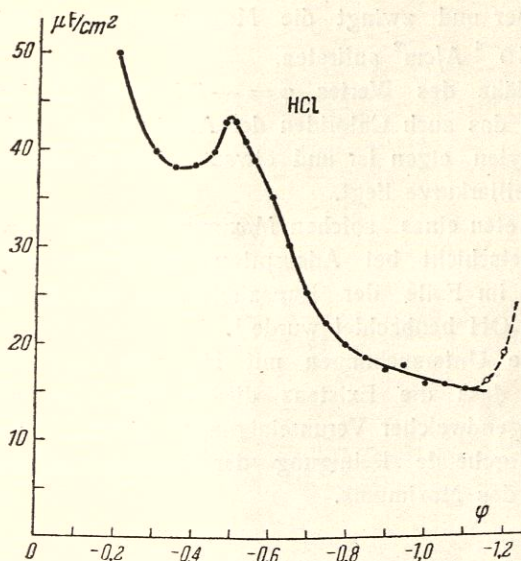


Fig. 2.

Die aufgetragenen Punkte entsprechen den Mittelwerten aus 4 Versuchen. Bei negativen Polarisationen unter $-1,15$ V steigt die Kurve an; die Messungen sind hier aber unzuverlässig, da im Gebiete der Überspannung zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Polarisation ein gewisser Strom verbraucht wird, welcher mit zunehmender Polarisation wächst. Dies führt dazu, dass ein Teil des Wechselstroms nicht als Ladungsstrom, sondern als Leitungsstrom verbraucht wird, was in der oben beschriebenen Methode zu einer Vergrößerung der scheinbaren Kapazität führt. Aus der Kenntnis der Stromabhängigkeit von der Polarisation und der Frequenz des

Wechselstromes kann man die Korrektion C_{Δ} berechnen:

$$C_{\Delta} = \frac{di}{d\varphi} \cdot \frac{\tau}{2\pi},$$

wo τ , die Schwingungszeit ist.

Die Ausrechnung zeigt, dass nach Anbringung der Korrektion die Kurve keinen Anstieg hat; aber die Berechnung dieser Korrektion ist unsicher und zwingt die Messungen dort abubrechen, wo Ströme von 10^{-4} A/cm² auftreten.

In der Nähe des Wertes $\varphi = -0,5$ tritt auf der Kurve ein Maximum auf, das auch Chloriden der Alkalimetalle und einigen anderen Elektrolyten eigen ist und etwas positiver als das Maximum der Elektrokapillarkurve liegt.

Das Auftreten eines solchen Maximums könnte von einem Umbau der Doppelschicht bei Adsorption organischer Moleküle herühren, wie es im Falle der Kapazitätskurve des Hg in Anwesenheit von $C_8H_{17}OH$ beobachtet wurde ¹.

Sorgfältige Untersuchungen mit HCl und einer Reihe Chloride zeigten aber, dass die Existenz dieses Maximums nicht von der Adsorption irgendwelcher Verunreinigungen abhängen kann.

Eine weitgehende Reinigung der Präparate führte zu keiner Verkleinerung des Maximums.

KCl.

Durch Erhitzen bis zur Rotglut kann man leicht das Kaliumchlorid von organischen kapillaraktiven Beimengungen befreien.

In Fig. 3 ist die Kurve der Kapazität des Quecksilbers in 1 norm. KCl gegeben (Mittelwerte aus 3—4 Versuchen).

Das Maximum liegt in der Nähe des Nullpunktes der Ladung und ist dem der HCl-Kurve analog.

Die gemessenen stationären Stromwerte der Polarisation bis zum äusserstem negativen Kurvenende sind in diesem Falle so klein, dass der Anstieg des negativen Kurvenendes durch die Anbringung der oben angegebenen Korrektion nicht erklärt werden kann. Da diese Korrektion einen nichtumkehrbaren Vorgang voraussetzt, ist ihre Anwendung in diesem Falle übrigens theoretisch nicht berech-

tigt. Richtiger wäre durch Anwendung der Warburg-Krügerschen⁵ Theorie auf den Grenzfall der Entstehung einer reinen Konzentrationspolarisation infolge der Bildung des K-Amalgams in der an die Oberfläche anschliessenden Hg-Schicht den maximalen Wert der Korrektur zu berechnen, die die scheinbare Vergrößerung der

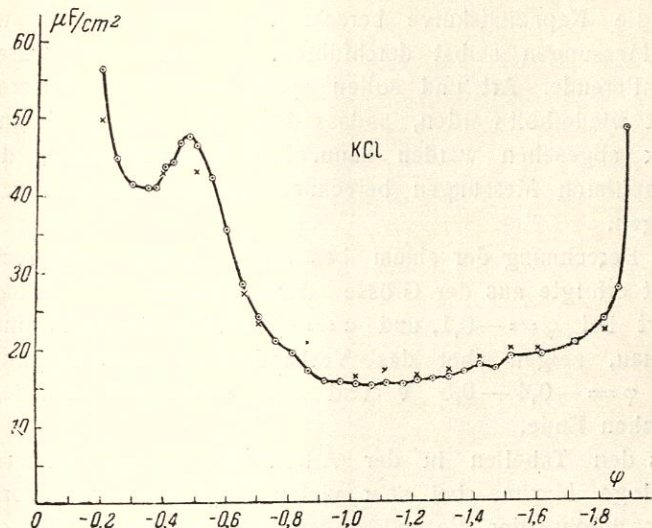


Fig. 3.

Kapazität verursachen kann, als Folge dessen, dass ein Teil des Stromes bei veränderlicher Polarisation zur Ausscheidung von Atomen des Metalls verbraucht wird, die dann in das Innere der Elektrode diffundieren. Die Rechnung wurde auch in dieser Weise ausgeführt, wobei für den Diffusionskoeffizienten von K in Hg der Wert für Na in Hg benutzt wurde.

Es ergab sich, dass die gemessenen Kapazitäten im Falle der KCl-Kurve praktisch gleich den wahren sind, und dass der Anstieg beim negativen Kurvenende dementsprechend real ist. Der Wert

⁵ Warburg, Z. physik. Chem., 45, 1 (1903).

der Korrektur bei $\varphi = -1,9$ war z. B. ca. $0,3 \mu\text{F}$. Um sich von der Realität des Maximums und des Anstieges am kathodischen Ende der Kurve zu vergewissern, wollten wir noch die berechneten Kapazitätswerte mit denen aus der Elektrokapillarkurve berechneten vergleichen.

Da in der Literatur keine Daten über elektrokapillare Messungen in KCl-Lösungen vorhanden sind, die so genau sind, dass man daraus die Kapazitätskurve berechnen könnte, mussten wir die nötigen Messungen selbst durchführen. Diese Versuche waren aber nur orientierender Art und sollen später mit einer grösseren Genauigkeit wiederholt werden, sodass hier von einer Wiedergabe der Methodik abgesehen werden kann. Die Kapazitätswerte, die aus elektrokapillaren Messungen berechnet wurden, sind in Fig. 3 (xxx) aufgetragen.

Die Berechnung der einem bestimmten φ -Wert entsprechenden Kapazität erfolgte aus der Grösse der Grenzflächenspannung Hg-Elektrolyt bei $\varphi = -0,1$, und $\varphi = +0,1$. Die Resultate sind nicht sehr genau, zeigen aber das Vorhandensein eines Maximums im Gebiete $\varphi = -0,4 - 0,5$ V und einen deutlichen Anstieg am kathodischen Ende.

Aus den Tabellen in der Arbeit von Gouy⁶ ist zu sehen, dass analoge Maxima bei sehr vielen Kapazitätskurven vorhanden sind, aber infolge der Besonderheiten der Berechnung aus elektrokapillaren Daten kommen diese Maxima nur schwach zum Ausdruck und tragen einen etwas unbestimmten Charakter. In diesem Sinne ist die von uns verwendete Kapazitätsmethode bequemer und vollkommener.

Es muss nämlich bemerkt werden, dass die Bestimmung der Kapazität aus elektrokapillaren Messungen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die berechneten Werte stellen Mittelwerte in einem ziemlich grossen Intervall dar, wobei die Ungenauigkeit der Berechnung sehr schnell mit der Verkleinerung dieses Intervalls zunimmt.

Aus diesen Gründen könnte man die Einzelheiten der Kapazitätskurve nicht verfolgen, wenn man nur über Material aus elektrokapillaren Messungen verfügen würde.

⁶ Gouy, Ann. physique (7) 29, 145 (1903).

CsCl.

Die Kapazitätskurve des Quecksilbers in einer CsCl-Lösung ist in Fig. 4 dargestellt.

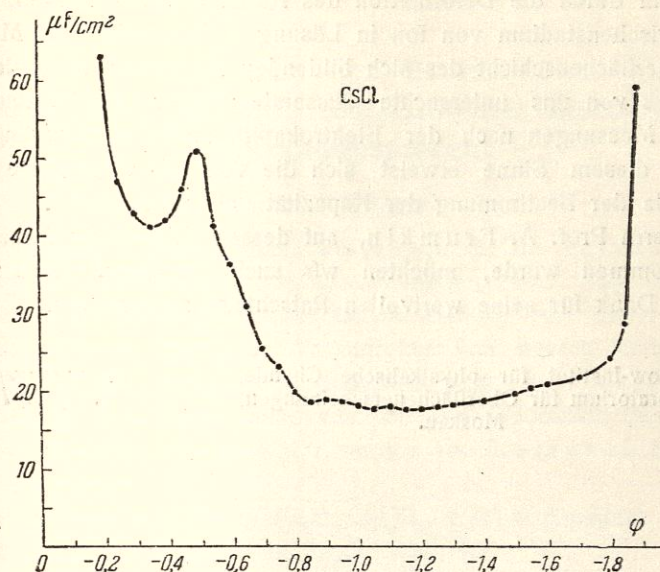


Fig. 4.

Der Gang der Kurve ist analog dem in KCl; die den Anstieg am Ende der KCl-Kurve betreffenden Bemerkungen bleiben auch für CsCl gültig.

Diskussion

Die in der Nähe des Nullpunktes der Ladung beobachteten Maxima auf den Kapazitätskurven können am besten durch eine bei kleinen positiven Potentialen der Metalloberfläche fast sprunghaft auftretende Deformation (oder Dehydratation) des Anions erklärt werden. Diese Deformation müsste am schnellsten bei einem Potentiale $\simeq +0,07$ V vor sich gehen und etwa bei $\simeq +0,2$ V

gegen den Nullpunkt der Ladung zum Abschluss kommen. Der gut bekannte Anstieg der Kapazitätskurve, der im positiveren Teile der Elektrokapillarkurve einsetzt, zeugt von einer weiteren gleichmässigen Deformation des Anions.

Der Kurvenanstieg bei grossen kathodischen Polarisationen kann nur durch die Deformation des Kations erklärt werden, das in ein Zwischenstadium von Ion in Lösung und adsorbiertem Metall in der Oberflächenschicht des sich bildenden Amalgams übergeht.

Das von uns untersuchte äusserste negative Gebiet der Kurve ist für Messungen nach der Elektrokapillarmethode unzugänglich — und in diesem Sinne erweist sich die von uns verwendete direkte Methode der Bestimmung der Kapazität als vorteilhafter.

Herrn Prof. A. Frumkin, auf dessen Vorschlag diese Arbeit vorgenommen wurde, möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Laboratorium für Oberflächenerscheinungen,
Moskau.

*Eingegangen am
4. April 1936.*