Veränderung der Elektrodenpolarisation mit der Zeit.

I. Überpolarisation bei der Cu-Abscheidung an der Kupferkathode

Von *O. Essin*, *L. Antropov* und *A. Levin*

I. Einleitung

In einer vorhergehenden Mitteilung[1] wurde eine eigentümliche Erscheinung konstatiert: die gesamte Polarisation bei der Kupferentladung nimmt sofort nach Stromschluss einen etwas höheren Betrag an, als dem stabilen Wert bei gegebenen Bedingungen entspricht. Diese „Überpolarisation" ist insbesondere bei der Abscheidung gewisser Metalle an fremder Unterlage verhältnismässig schon lange bekannt. Zuerst hat Le Blanc[2] dieses Phänomen bei dem oszillographischen Studium der Elektrodenpolarisation beobachtet. Unter anderem konstatierte er die Überpolarisation auch bei der Kupferentladung an einer Platinelektrode.

Im Jahre 1931 haben Erdey-Gruz und Volmer[3] auf die sogenannten Überschreitungserscheinungen bei der Abscheidung einer Reihe von Metallen (Ag, Bi, Cu, Pb) an Inertelektroden (Pt, Ta, Au, C) hingewiesen. Die aufgenommenen Stromspannungskurven zeigten dabei einen anormalen Verlauf mit mehreren Knicken. Der Grund der Überschreitungserscheinungen liegt nach den Verfassern in der für die Bildung der ersten Elemente der neuen Phase (der ersten Kristallkeimbildung) erforderlichen Arbeit.

In derselben Abhandlung aber haben Erdey-Gruz und Volmer ein analoges Bild auch für die Abscheidung von Cu und Ag an einer Goldelektrode beobachtet, obwohl diese Metalle mit Gold in festem Zustande vollständig mischbar sind. Eine Erklä-

[1] O. Essin u. A. Levin, J. allgem. Chem. (russ.), **5**, 1302 (1935).
[2] Le Blanc, Abh. Dtsch. Buns. Ges., Nr. 3, 76 (1910).

rung der letzteren Tatsache ist nach ihnen unter Annahme eines Oxydfilms an der Trennungsfläche Metall-Lösung möglich. „Dann sollte man aber solche Keimbildungssprünge auch bei der Abscheidung an einer Unterlage aus eigenem Metall beobachten, die natürlich auch eine Sauerstoffhaut tragen kann“ [3].

Eine weitere Bestätigung der Existenz der Überpolarisation wird in der Arbeit von Samarcev und Evstropiev [4] gegeben. Letztere stellten fest, dass das Entladungspotential bei der Abscheidung gewisser Metalle (Cd, Cu, Ag, Pb und Hg) aus den Lösungen ihrer einfachen Salzen an Inertelektroden (Pt) folgenderweise mit der Zeit geändert wird. Sofort nach dem Stromschluss steigt das Potential sehr rasch zu elektronegativen Werten an, erreicht dann sein Maximum und sinkt schliesslich zu dem stabilen, der gegebenen Stromdichte entsprechenden, Potential ab. Der Unterschied zwischen dem maximalen und dem stabilen Werte betrug bei $0{,}1 \cdot 10^{-5}$—$6 \cdot 10^{-5}$ Amp/cm^2 etwa 15—25 mV. Samarcev und Evstropiev brachten die Ursache der Überpolarisation in Zusammenhang mit der Bildung einer übersättigten Metallösung neben der Elektrode. „Man kann annehmen, dass die Neutralisation von Metallionen etwas früher beginnt als das Maximum (im Original — Minimum) erreicht wird. Die entladenen Atome bleiben entweder in der Lösung neben der Elektrode oder bilden eine Adsorptionsschicht an der Elektrodenoberfläche“. Die Verfasser ziehen die erste Annahme vor [5].

Neben einer Reihe von Arbeiten, die die Existenz der Überpolarisation bei der Abscheidung an der Inertelektrode bestätigen, sind in der Literatur auch einige Angaben über diese Erscheinung in den Fällen bekannt, die nicht mit der Entstehung einer neuen Phase verbunden sind. Ausser der schon vorher zitierten Abscheidung von Cu und Ag an Gold und der Entladung von Cu an einer Cu-Kathode sind noch einige Fälle dieser Art bekannt. So hat

[3] Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., **157**, 182 (1931); vgl. auch Erdey-Gruz u. Wick, ibid., **162**, 63 (1932). In der letzten Arbeit wurde gezeigt, dass die Hg-Abscheidung an Glanzkohlenstoff ebenfalls von Überschreitungserscheinungen begleitet ist und dass man die Elektrodenpotentiale, bei denen die Abscheidung einsetzte, aus der Theorie der Keimbildung abschätzen kann.

[4] Samarcev u. Evstropiev, Isvestia Akad. Nauk (OMEN, russ.), No. 4, 603 (1934).

[5] Vgl. z. B. V. Kohlschutter, Trans. Am. Elektrochem. Soc., **45**, 230 (1924); Fröhlich u. Clark, Z. Elektrochem., **31**, 649 (1925); Volmer, Z. physik. Chem., **139**, 597 (1928).

z. B. F. Foerster [6] im Jahre 1913 eine ähnliche Erscheinung bei der Ni-Abscheidung an einer Ni-Kathode und einige Jahre früher auch bei der Ag-Entladung an einer Silberelektrode beobachtet. Allmand und Cocks [7] haben gefunden, dass das Potential einer Zn-Kathode in einer $ZnSO_4$-Lösung sofort nach dem Stromschluss (ca. 50 mA) einen Wert annimmt, der um etwa 80 mV grösser ist als das Ruhepotential. Nach einer bestimmten Zeit fällt die Polarisation ab und der Unterschied beträgt nur 60 mV. Einen ähnlichen Verlauf der Polarisation konstatierten sie bei einer amalgamierten Zinkelektrode, aber nicht in so ausgeprägter Form. Schliesslich berichteten Samarcev und Evstropiev in der schon zitierten Arbeit auch über das Auftreten der Überpolarisation bei der Ag-Abscheidung an einer Silberkathode.

Man sieht also, dass die elektrolytische Abscheidung einer Reihe von Metallen (fast aller, die unter diesem Gesichtspunkt untersucht wurden) unabhängig von der Natur der Unterlage von einer anormal hohen anfänglichen Polarisation (Überpolarisation) begleitet ist. Die Untersuchung der Überpolarisation in Fällen, die nicht durch die Entstehung einer neuen Phase kompliziert werden, dürfte vielleicht die genauere Charakterisierung dieser Erscheinung ermöglichen. In der vorliegenden Mitteilung wird die Abhängigkeit der Überpolarisation von den Elektrolysebedingungen für den speziellen Fall der Cu-Abscheidung an einer Kupferelektrode einer eingehenderen Untersuchung unterzogen.

II. Experimenteller Teil

1. Untersuchungsmethoden und Apparatur. Die Veränderung des Potentials der Cu-Kathode wurde folgendermassen bestimmt. Zuerst wurde der Unterschied zwischen Kupfer- und Tastelektrode bei reversiblen Bedingungen ($D = 0$) gemessen. Da das Cu-Potential nicht genügend konstant ist [8], war es notwendig, diese Messungen vor jedem neuen Stromschluss zu wiederholen, weshalb wir bei allen hier mitgeteilten Kurven als Ordinate nicht das gesamte Potential der Cu-Kathode, sondern nur die Polarisation gewählt haben.

[6] F. Foerster, Z. Elektrochem., **22**, 85 (1916); **19**, 161 (1913).
[7] Allmand u. Cocks, Proc. Roy. Soc., **112**, 259 (1926).
[8] Vgl. z. B. Getman, J. phys. Chem., **34**, 6, 1444 (1930).

Die Bestimmung der Kurven erfolgt unter Registrierung der Zeit mit einem Chronometer. Eine Kurve, die bestimmten Bedingungen (Stromdichte, Konzentration, Temperatur u. s. w.) entspricht, wurde erst auf Grund von nicht weniger als drei nacheinander vorgenommenen Messungsreihen gezeichnet (Fig. 1).

Für die Potentialbestimmung diente die direkte Kompensationsmethode mit einer Zylinderbrücke. Als Nullinstrument wurde ein

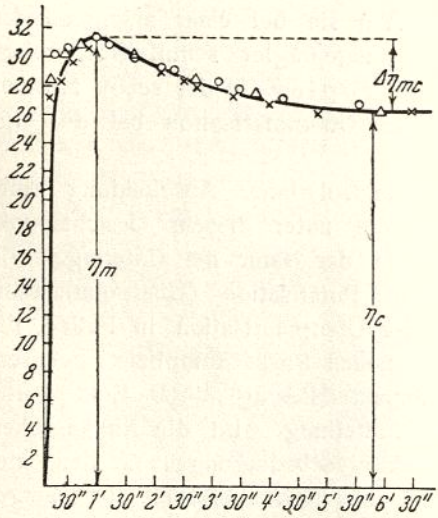


Fig. 1.

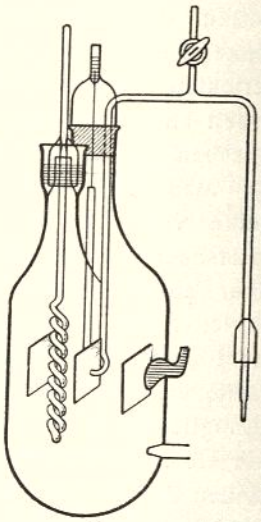


Fig. 2.

präzises Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit ca. 10^{-9} A/mm) verwendet. Die Wasserstoffelektrode mit einer Standardacetatlösung wurde als Vergleichselektrode gewählt. Die Diffusionspotentiale wurden nach der Michaelisschen Methode eliminiert. Vor jedem Versuch wurde Wasserstoff durch den Apparat stundenlang durchgeleitet. Die elektrolytische Zelle (Fig. 2) stellte ein Gefäss von ca. 2 Liter Inhalt dar. Von zwei entgegengesetzten Seiten wurden die Platinanoden angelötet. Die Stromzufuhr zu den Anoden und zu der sich in der Mitte befindenden Cu-Kathode wurde durch Quecksilberkontakte bewerkstelligt. Die wirksame Kathodenoberfläche war ca. 6 cm^2. Eine Luggin sche Kapillare von geeigneter Form (Fig. 2) sicherte einen guten, beständigen Kontakt mit beiden Kathodenseiten. Das ganze System (elektrolytische Zelle, Zwischengefässe, Wasser-

stoffelektrode u. s. w.) befand sich in einem Thermostat mit automatischer Temperaturregulierung ($\pm 0{,}2°$ C). Die untersuchten Lösungen wurden aus chemisch reinen Reagenzien bereitet. Das Kupfersulfat wurde ausserdem dreimal umkristallisiert. Die infolge der Elektrolyse stattfindenden Cu-Konzentrationsänderungen waren bei den verwendeten Elektrolytvolumen und Stromstärken (bis 12 mA) zu klein, um sich bemerkbar zu machen.

Die $Cu^{\cdot}$-Ionenkonzentration wurde indirekt bestimmt [9]. Herrscht nämlich in der Lösung Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cupriionen, so muss der Potentialunterschied zwischen Cu- und Au-Elektrode ($\Delta\varphi_{Au\text{-}Cu}$) gleich Null sein; weicht $\Delta\varphi_{Au\text{-}Cu}$ von Null ab, so ist das darauf zurückzuführen, dass die $Cu^{\cdot}$-Konzentration (bei gegebenem $Cu^{\cdot\cdot}$-Gehalt) verändert ist. Die Grösse $\Delta\varphi_{Au\text{-}Cu}$ wurde von uns als Mass der $Cu^{\cdot}$-Konzentration gewählt.

2. Versuchsergebnisse

a) Einfluss der $Cu^{\cdot}$-Konzentration. In der Fig. 3 wird die Abhängigkeit der verschiedenen, die Polarisationskur-

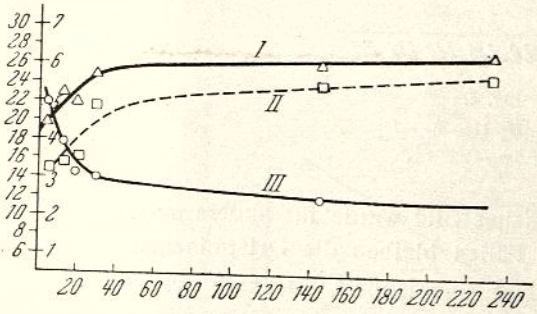


Fig. 3.
I — $\eta_m - \Delta\varphi_{Au/Cu}$; II — $\eta_c - \Delta\varphi_{Au/Cu}$; III — $\Delta\eta_{m-c} - \Delta\varphi_{Au/Cu}$.

ve charakterisierenden Grössen (die stabile Polarisation — η_c, die maximale Polarisation — η_m, die Überpolarisation — $\Delta\eta_{m-c}$ s. Fig. 1 und die der maximalen Polarisation entsprechende

[9] Besondere Schwierigkeiten begegnet man bekanntermassen bei Metallen, die verschiedenwertige Ionen bilden. Wir wollen nur z. B. auf die schlechte Reproduzierbarkeit, die Erdey-Gruz und Volmer in der schon zitierten Arbeit konstatiert haben, hinweisen.

Zeit — τ_m, im weiteren „Determinanten" der Kurve) von der Cu$^{\cdot}$-Konzentration in der Lösung dargestellt.

Man sieht, dass η_c, η_m und τ_m, wenigstens im untersuchten Gebiete mit der Vergrösserung $\Delta\varphi_{Cu\text{-}Au}$ zuerst (bis $\Delta\varphi_{Au\text{-}Cu} = 40—60$ mV) schnell ansteigen und dann sich allmählich einem Grenzwert nähern. Die Überpolarisation $\Delta\eta_{m-c}$ fällt zuerst ab und nimmt dann einen konstanten Wert an.

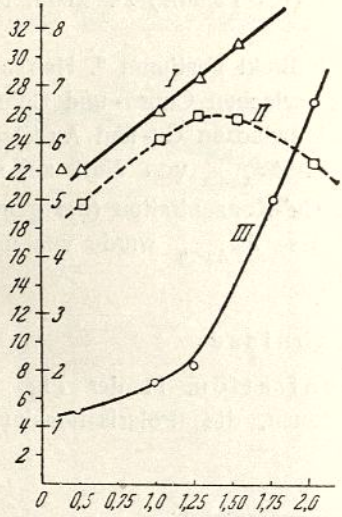


Fig. 4.
I — η_m — D; II — η_c — D;
III — $\Delta\eta_{m-c}$ — D.

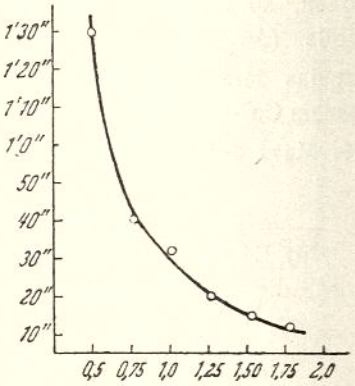


Fig. 5.

Ein ähnliches Bild wurde für andere untersuchte Lösungen erhalten. In allen Fällen bleiben die Determinanten schon bei $\Delta\varphi_{Au\text{-}Cu} = 100$ mV fast unverändert. Deshalb wurden die weiteren Kurven meistens bei $\Delta\varphi_{Au\text{-}Cu} > 100$ mV aufgenommen.

b) Einfluss der Stromdichte. Die Veränderung der Determinanten mit der Stromdichte ist in den Figg. 4 und 5 wiedergegeben.

Aus den Abbildungen sieht man, dass die maximale Polarisation (η_m) und die Überpolarisation ($\Delta\eta_{m-c}$) mit der Vergrösserung der Stromdichte zunehmen, während τ_m sinkt und asymptotisch einem Grenzwert zustrebt.

Direkte Proportionalität zwischen der Überpolarisation und dem Logarithmus der Stromdichte, die Samarcev und Evstropiev konstatiert haben, wurde hier nicht gefunden.

Die stabile Polarisation (η_c s. Fig. 4) steigt zuerst mit der Stromdichte, erreicht ihr Maximum und nimmt dann ab. Dieser eigentümliche Kurvengang, der vom üblichen Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve stark abweicht, steht nicht allein da. Die aus den Versuchsergebnissen von Samarcev und Evstropiev [10] angegebene $D - \eta_c$-Kurve (s. Fig. 6) unterscheidet sich ebenfalls von gewöhnlichen Stromdichte-Potentialkurven.

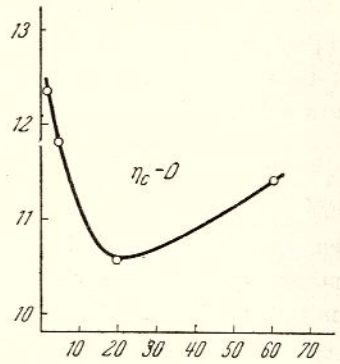


Fig. 6.

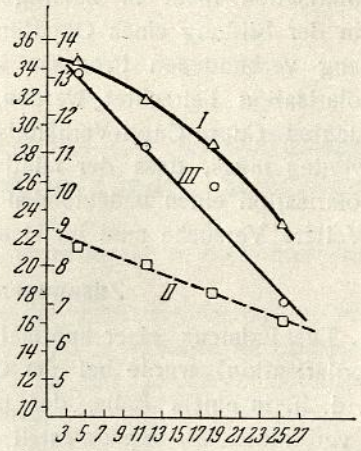


Fig. 7.
I — $\eta_m - t°$; II — $\eta_c - t°$;
III — $\Delta\eta_{m-c} - t°$.

Man kann vielleicht vermuten, dass die stabile Polarisation in beiden Fällen nicht ganz korrekt bestimmt wurde.

c) Einfluss der Temperatur. Wie man aus der Fig. 7 sieht, wachsen η_m, η_c und $\Delta\eta_{m-c}$ mit Temperaturverminderung.

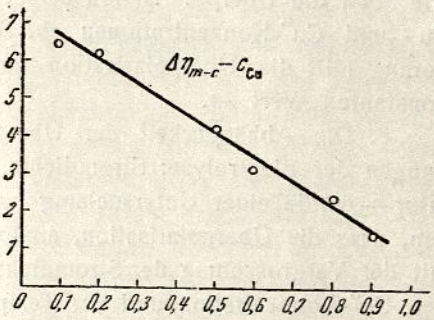


Fig. 8.

d) Einfluss der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration. Die Fig. 8 zeigt, dass die Überpolarisation bei einer Vergrösserung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration abfällt.

[10] Samarcev u. Evstropiev, loc. cit., S. 607 (Fig. 5 im Original).

Die Überpolarisation verändert sich also mit der Stromdichte, der Temperatur u. s. w. in derselben Richtung wie die gewöhnliche Polarisation. Es lässt sich deshalb vermuten, dass die Ursache der Überpolarisation nicht in zufälligen Umständen und vielleicht auch nicht in der Bildung eines Oxydfilms liegt. Die mit dem $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}$-Übergang verbundenen Prozesse können auch nicht als Grund der Überpolarisation betrachtet werden, da die letztere bei beliebigen untersuchten Cupro-Cupri-Verhältnissen auftritt, wobei allerdings betont werden muss, dass der relative $Cu^{\cdot}$-Gehalt auf die Grösse der Überpolarisation einen bedeutenden Einfluss ausübt.

Weitere Versuche sind im Gange.

Zusammenfassung

1. Die Existenz einer anormal hohen anfänglichen Polarisation (Überpolarisation) wurde bei der Cu-Abscheidung an der Kupferkathode, d. h. in einem Falle, der nicht mit der Bildung der neuen Phase verbunden ist, experimentell bestätigt.

2. Es wurde festgestellt, dass die Überpolarisation bei beliebigen Cu-Konzentrationen (von sehr kleinen bis zu dem Gleichgewicht entsprechenden) stattfindet. Die verschiedenen, mit ihr zusammenhängenden Grössen: die maximale Polarisation, die stabile Polarisation und die für die Erreichung der maximalen Polarisation nötige Zeit, wie auch die Überpolarisation selbst hängen von dem Verhältnis der $Cu^{\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen ab. Bei der $Cu^{\cdot}$-Konzentrationsverminderung fällt die Überpolarisation zuerst ab und strebt dann einem konstanten Wert zu.

3. Die Abhängigkeit der Überpolarisation von anderen Bedingungen der Elektrolyse: Stromdichte, $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration und Temperatur — wurde einer Untersuchung unterzogen. Es wurde dabei gefunden, dass die Überpolarisation, analog der gewöhnlichen Polarisation, mit der Vergrösserung der Stromdichte ansteigt und mit der Erhöhung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration und der Temperatur abnimmt.

Elektrochemisches Laboratorium des
Uralischen Industriellen Instituts,
Swerdlowsk.

Eingegangen am
28. Oktober 1936.