

Polarisation bei der Abscheidung der Alkalimetalle an der Quecksilberkathode

Von *O. Essin, M. Loschkarev und K. Sofiysky*

Einleitung

Die Natur der chemischen Polarisation bei der Entladung der Oxoniumionen wurde in der letzten Zeit vielseitig experimentell und theoretisch untersucht. In einer Reihe von Arbeiten, insbesondere von M. Volmer¹, A. Frumkin², R. Gurney³ und M. Polanyi⁴, wurde festgestellt, dass die H_3O^+ -Überspannung in den meisten Fällen⁵ durch verzögerte Entladung bedingt wird. Abgesehen von verschiedenen Betrachtungsmöglichkeiten dieses Schemas (Elektronen- oder Protonenübertritt, Aktivierungsenergie oder Tunneleffekt usw.), können die Grundlinien dieser Theorie zur Entladung der anderen Ionensorten angewandt werden. So kommt z. B. Naray-Szabo⁶ zu dem Schluss, dass die Abscheidung der NH_4^+ -Ionen an der Quecksilberkathode auch mit der verzögerten Entladung verbunden ist. Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen NH_4^+ - und H_3O^+ -Ionen einerseits und zwischen NH_4^+ und Ionen der Alkalimetalle andererseits lässt vielleicht die verzögerte Entladung der letzteren Ionen an der Hg-Kathode vermuten. In der Tat haben

¹ Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem. (A), **150**, 209 (1930); M. Volmer, Sow. Phys., **4**, 358 (1933).

² A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) **160**, 116 (1932); **164**, 121 (1933).

³ R. Gurney, Proc. Roy. Soc., **134**, 137 (1931).

⁴ J. Horiuti u. M. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, **2**, 505 (1935); vgl. auch Butler, Proc. Roy. Soc., **157**, 423 (1936).

⁵ Vgl. aber Kendler u. Knorr, Z. Elektrochem., **42**, 669 (1936); Z. physik. Chem., (A) **176**, 161 (1936).

⁶ Naray-Szabo u. Szatinay, Z. physik. Chem., (A) **173**, 89 (1935).

Stender⁷ und Mitarbeiter darauf hingewiesen, dass die Stromdichte-Potentialkurve für Na^+ -Entladung an der Hg-Kathode der Gleichung für die Wasserstoffüberspannung unterliegt. Ausserdem muss bemerkt werden, dass einer der anderen möglichen Gründe

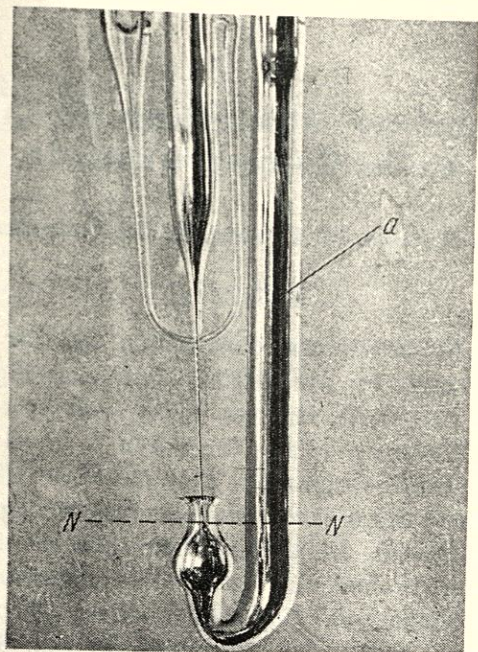


Fig. 1. Kathodenkonstruktion.

der Metallüberspannung, nämlich verzögertes Kristallwachstum an der Hg-Kathode, wahrscheinlich fortfällt. Es schien deshalb von Interesse, die Natur der Polarisation beider Entladung der Na^+ - und K^+ -Ionen an der Hg-Kathode etwas näher zu untersuchen.

Versuchsbedingungen

Als Kathode diente ein Quecksilberstrahl $d = 0,2$ mm, $h = 2$ cm und wirksame Oberfläche ca. $0,15$ cm², der aus einer Kapillare herausfloss und mittels eines Siphons aus dem Elektrolyseur entfernt wurde (Fig. 1). Die

⁷ Stender, Stroganov u. Zivotinsky, Trans. Am. Electrochem. Soc., 68, 23 (1935).

Höhe des Meniskus in $N-N$ (Fig. 1) wurde mit einem Hahn reguliert. Zu beiden Seiten, dicht bis an den Strahl, befanden sich die zwei Enden des elektrolytischen Hebers, der den Kontakt zwischen der Kathode und Bezugselektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl gesättigt) sicherte. Das ganze System (Strahlkathode, Siphon, elektrolytischer Heber und das Druckgefäß mit Hg) wurde in die obere Öffnung des Elektrolyseurs (am Hg -Verschluss) eingeführt (Fig. 2). Zwei Pt -Anoden, die sich mit der Strahlkathode in demselben Querschnitt des Elektrolyseurs befanden, wurden in spezielle Gefäße untergebracht, um die Diffusion der Anodenprodukte zur Kathode hin zu erschweren. Im unteren Teil des Elektrolyseurs (Inhalt ca. 1,5 l) war eine Glasröhre für die Wasserstoffeinführung und ein Hahn für die Entfernung der Lösung, bzw. der zufällig hierher geratenen Quecksilbermenge eingeschmolzen. Diese Kathodenkonstruktion sicherte eine ununterbrochene und intensive Umrührung der Kathalyschicht, dass die Grenzstromdichte sogar bei 10 Amp/cm^2 nicht erreicht werden konnte. Deswegen vernachlässigten wir bei den benutzten Stromdichten die Werte der Konzentrationspolarisation in der Lösung. Die K - und Na -Amalgame wurden elektrolytisch in dem Apparat, der in Fig. 2 (rechts) angegeben ist, bereitet. Der Anodenraum war durch ein Glasdiaphragma getrennt. Vor jedem Versuch liess man elektrolytisch erhaltenen und getrockneten Wasserstoff eine Stunde lang durch den Elektrolyseur hindurchgehen. Die Lösungen wurden aus hemisch reinem NaCl , bzw. KCl und NaOH bereitet, und ihre Zusammensetzung (OH' - und Cl' -Konzentrationen) wurde wie gewöhnlich bestimmt. Die Konzentration der Alkalimetalle im Amalgam wurde durch Titration der nach der Zersetzung des Amalgams erhaltenen Lösung mittels 0,75 norm. HCl und Rosal säure, bzw. Methylrot als Indikator ermittelt. Das metallische Quecksilber wurde sorgfältig gereinigt; zuerst wurde es mit CrO_3 -Lösung gewaschen, dann 24 Stunden mit durchströmender Luft in schwach angesäuerter $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung durchgerührt, dann durch dieselbe Lösung und dreimal durch destilliertes Wasser getropft.

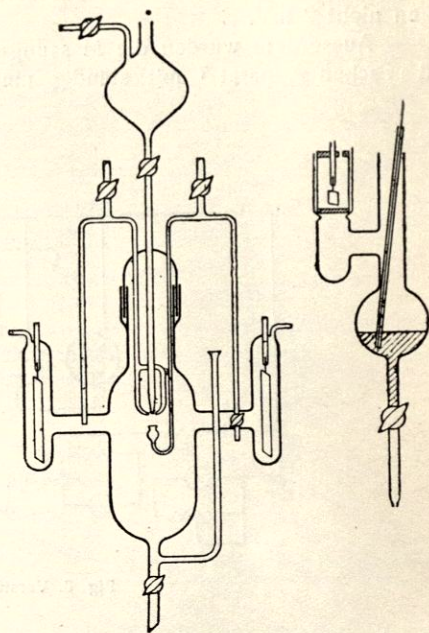


Fig. 2.

Elektrolyseur (links) und Gerät zur Bereitung des Amalgams (rechts). Der Strom wird durch den oberen Trichter an die Strahlkathode herangeführt.

Die Kathodenpotentiale wurden nach der direkten Kompensationsmethode mittels eines 3-Lampenverstärkers (s. Fig. 3) (zwei — UB 132 und eine UB 152) gemessen. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer, von ca. 10^{-6} A Empfindlichkeit. Die Brückenlänge betrug ca. 18 m. Die Diffusionspotentiale wurden wie gewöhnlich eliminiert. Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Potentialwerte war befriedigend und Abweichungen überstiegen nicht 2 mV.

Ausserdem wurden die Messungen in dem etwas modifizierten Stenderschen Apparat ⁷ mit ständig umrührender Quecksilberkathode (arbei-

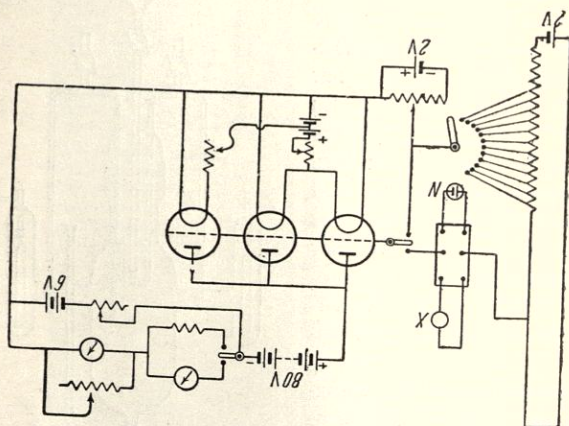


Fig. 3. Verstärkerschema.

tende Oberfläche ca. 5 cm^2) durchgeführt (s. Fig. 4). Infolge der grossen Stromstärken wurden hier die Anoden nicht nur in speziellen Gefässen untergebracht, sondern noch durch ein Diaphragma von den Kathalyten getrennt. In diesen Versuchen wurde die Konstanz der Umdrehungszahl sorgfältig reguliert.

Experimentelle Ergebnisse

1. Versuchsdaten für Na^+ -Entladung

Als Kathode diente entweder reines Quecksilber oder das ca. $8 \cdot 10^{-3}$ Gewichtsprozente Natrium enthaltende Amalgam. Um die Stromdichte-Potentialkurve, die eigentlich der Na^+ -Entladung entspricht, zu erhalten, wurden die Na -Stromausbeuten gemessen. Wie die Versuche zeigten, hängen die Stromausbeuten von der Na -Konzentration im Amalgam ab und ändern sich für unseren Bereich der

Stromdichten und c_{NaCl} nur sehr wenig mit der NaCl-Konzentration in der Lösung. In der folgenden Tabelle 1 (S. 439) sind die Stromausbeuten für die Kathode aus reinem Quecksilber und aus dem Amalgam angegeben.

In den Fällen, wo 3,6 norm. NaOH als Elektrolyt benutzt wurde, waren die Stromausbeuten für die Hg- und Amalgamkathode gleich und fast dieselben wie in konzentrierten NaCl-Lösungen an der Hg-Kathode. Die Na-Stromausbeuten für andere Versuche wurden aus den in Tabelle 1 angegebenen Werten graphisch ermittelt.

Die Resultate der Potentialmessungen für verschiedene Stromdichten der NaCl- und NaOH-Konzentrationen und für beide Kathoden sind in den folgenden Tabellen (2,3, S. 440—441) angeführt. Die Potentialwerte sind hier nicht in der Wasserstoffskala, sondern gegen eine gesättigte Kalomelelektrode angegeben.

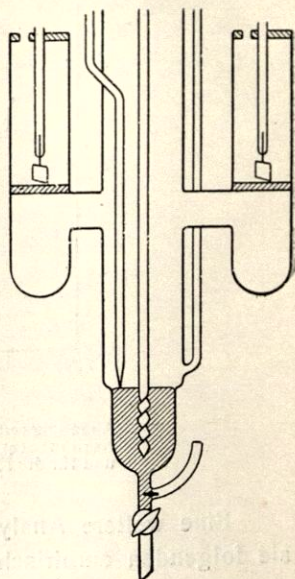


Fig. 4.

Einige Abänderungen des Stenderschen Elektrolyseurs.

2. Diskussion der Versuchsergebnisse

a) Abhängigkeit der Stromdichte vom Kathodenpotential. Die erhaltenen Resultate wurden hauptsächlich vom Standpunkt der Anwesenheit der chemischen Polarisation, nämlich der verzögerten Entladung der Na^+ -Ionen diskutiert, da das verzögerte Kristallwachstum⁸ oder verzögerter Materialtransport zu den Kristallisationszentren⁹ hier kaum realisierbar sind.

In Fig. 5 sind die gefundenen Beziehungen zwischen E bzw. η und $\log D'$ ($D' = AD$) für die Hg- und Amalgamkathoden (Versuche 1 und 4) angegeben. Man sieht, dass die geradlinige Beziehung, die die Theorie der verzögerten Entladung zwischen E bzw.

⁸ Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., (A), 157, 165 (1931).

⁹ Brandes, Z. physik. Chem., (A), 142, 92 (1929).

η und D' fordert, hier nicht zutrifft. Ähnliche Resultate erhält man für andere Versuche.

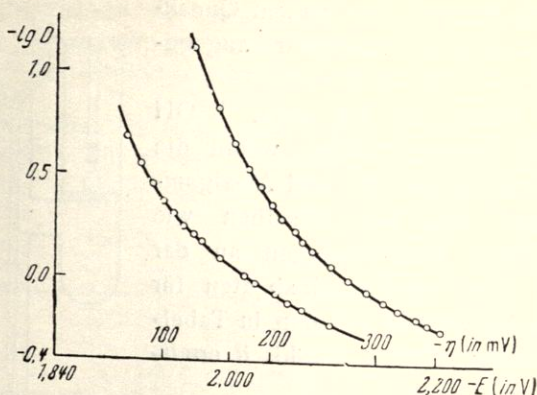


Fig. 5.
Abhängigkeit des Kathodenpotentials E und der „Polarisation“ (η) von $\log D'$ für die Amalgamkathode a und für die Kathode aus reinem Quecksilber b , Versuche No. 1 u. 4.

Eine weitere Analyse der Versuchsergebnisse hat gezeigt, dass sie folgenden empirischen Gleichungen für die Amalgamkathode:

$$\eta = -0,058 \log \left(1 + \frac{D'}{K_1} \right) - K_2 D \quad (1)$$

und für die Hg-Kathode:

$$E = a_1 - 0,058 \log D' - K_2 D \quad (2)$$

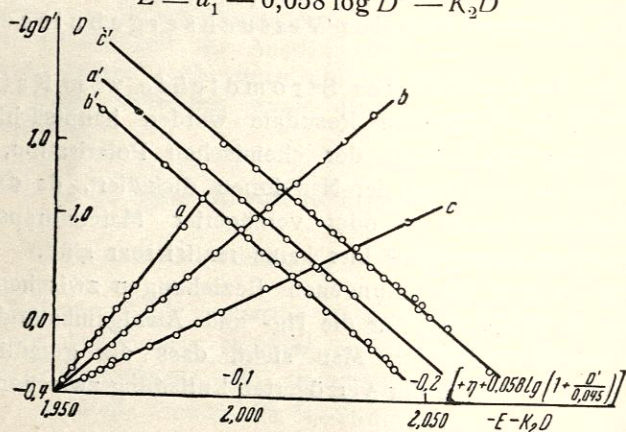


Fig. 6.
Die Geraden a , b , c , a' , b' und c' entsprechen den Versuchen 2, 1, 3, 5, 4 und 6.

genügen. Theoretisch kann man diese Gleichungen z. B. unter der Annahme einer Konzentrationspolarisation in der Quecksilberkathode selbst (d. h. wenn die Na-Konzentration in der äusseren Schicht der Kathode infolge der verzögerten Diffusion grösser als innerhalb des Quecksilberstrahls ist) und aus dem Ohmschen Widerstand der Lösung zwischen dem elektrolytischen Heber und der Kathodenober-

Tabelle 1

Stromdichte D A/cm ²	Na-Stromaus- beute für die Hg-Kathode bei 18° C A	D A/cm ²	A — für die Amalgam- kathode bei 18° C
0,015	0,802	0,034	0,10
0,038	0,94	0,072	0,75
0,076	0,99	0,183	0,923
0,080	0,98	0,245	0,96
0,125	0,98	0,333	0,98
0,160	0,994	0,40	0,995
0,213	0,985	0,437	0,975
0,315	0,98	0,60	0,97
0,461	0,99	0,734	0,955
0,489	0,996	1,0	0,94
0,711	0,998	1,2	0,935
1,64	0,987	1,7	0,93
2,0	0,995		
2,9	0,986		
6,9	0,96		

fläche ableiten. Bei dieser Annahme muss die Grösse K_1 (wie aus der Theorie der Konzentrationspolarisation folgt) direkt proportional der Anfangskonzentration des Natriums im Amalgam und von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig sein. In der Tat war K_1 in allen unseren Versuchen mit der Amalgamkathode konstant und gleich 0,045. Weiter muss K_1 für die Kathode aus reinem Quecksilber sehr gross (theoretisch unendlich gross) sein. Dann fällt 1 neben $\frac{D}{K_1}$ in der Klammer weg, und die Gleichung (1) geht in Gleichung (2) über.

b) Der Ohmsche Widerstand. Um festzustellen, ob der Koeffizient K_2 wirklich dem Ohmschen Widerstand der Lösung entspricht, wurden die Grössen $0,058 \log \left(1 + \frac{D'}{K_1}\right)$ von den Werten von η für die Versuche 1, 2 und 3 subtrahiert und die erhaltenen Werte als

Tabelle 2

Abhängigkeit der Polarisation ($\eta = E - E_r$) an der Amalgamkathode von der Stromdichte (D) bei 18° C.

Für gesätt. NaCl $E_r = -1,965$ V (Versuch 1)		Für 3,6 norm. NaOH $E_r = -1,974$ V (Versuch 2)		Für 3 norm. NaCl $E_r = -1,980$ V (Versuch 3)	
D A/cm ²	η mV	D A/cm ²	η mV	D A/cm ²	η mV
0,200	-63,5	0,067	-27,4	0,067	-34,0
0,267	-77,7	0,133	-43,8	0,093	-44,1
0,333	-89,5	0,200	-56,5	0,120	-53,6
0,400	-99,5	0,267	-66,6	0,147	-64,3
0,467	-110,2	0,33	-76,1	0,173	-68,4
0,533	-119,8	0,40	-84,7	0,200	-79,6
0,600	-129,2	0,468	-93,1	0,267	-97,9
0,667	-137,7	0,535	-101,0	0,333	-117,0
0,800	-155,2	0,600	-108,4	0,400	-131,6
0,933	-172,5	0,800	-130	0,467	-147,6
1,000	-181,4	0,936	-143,5	0,600	-177,0
1,067	-190,1			0,733	-267,5
1,200	-206,3			0,853	-231,8
1,330	-222,2			1,000	-260,4
1,453	-236,6				
1,692	-264,6				

Funktion der Stromdichte (Fig. 6) dargestellt. Die auf diese Weise gefundene geradlinige Abhängigkeit zwischen $\left[\eta - 0,058 \log \left(1 + \frac{D'}{0,045}\right)\right]$ und D geht, wie dies im Falle des Ohmschen Widerstandes sein muss, durch den Ursprung des Koordinatensystems und zeigt ausserdem die Übereinstimmung der Gleichung (1) mit dem Versuchsmaterial. Für diese drei Versuche sind die entsprechenden

K_2 -Werte 0,069; 0,102 und 0,182. Da die anderen Versuche mit der Hg-Kathode in derselben Lösung durchgeführt wurden, so müssen die K_2 -Werte auch hier dieselben sein. In der Tat erhält man eine geradlinige Abhängigkeit zwischen $E + K_2 D$ und $\log D'$ mit

Tabelle 3

Abhängigkeit des Potentials (E) der Hg-Kathode von der Stromdichte bei 18°C

Für gesätt. NaCl (Versuch 4)		Für 3,6 norm. NaOH (Versuch 5)		Für 3 norm. NaCl (Versuch 6)	
$D \text{ A/cm}^2$	$E \text{ V}$	$D \text{ A/cm}^2$	$E \text{ V}$	$D \text{ A/cm}^2$	$E \text{ V}$
0,067	—1,968	0,067	—1,976	0,100	—2,011
0,133	—1,992	0,133	—1,997	0,133	—2,026
0,200	—2,008	0,200	—2,012	0,167	—2,038
0,267	—2,022	0,267	—2,023	0,200	—2,049
0,333	—2,034	0,333	—2,033	0,230	—2,059
0,400	—2,045	0,400	—2,042	0,267	—2,069
0,468	—2,056	0,468	—2,051	0,300	—2,078
0,535	—2,067	0,535	—2,059	0,333	—2,087
0,600	—2,075	0,600	—2,067	0,400	—2,103
0,667	—2,085	0,667	—2,075	0,461	—2,117
0,800	—2,104	0,733	—2,082	0,501	—2,127
0,936	—2,121	0,800	—2,089	0,561	—2,142
1,070	—2,138			0,605	—2,151
1,200	—2,155			0,653	—2,164
1,333	—2,187			0,727	—2,179
1,560	—2,198			0,760	—2,184
1,693	—2,213			0,860	—2,206
				0,980	—2,232
				0,693	—2,374

den Neigungskoeffizienten 0,057; 0,058 und 0,059 (s. Fig. 6), wenn man die entsprechenden K_2 -Werte aus den Versuchen 1, 2, und 4 benutzt. Endlich müssen die K_2 -Koeffizienten annähernd umgekehrt proportional den spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen sein. Ein Vergleich der K_2 -Werte für die gesättigte NaCl- und 3,6 norm. NaOH-Lösung ($0,102 : 0,069 = 1,49$) mit ihren spezifischen Leitfä-

higkeiten ¹⁰ $(0,21 : 0,32 = \frac{1}{1,53})$ bestätigt diese Forderung. Geht man ferner von der einfachsten Form des Ohmschen Gesetzes: $K_2 D = \frac{l}{X} D$ (es ist kaum notwendig, bei dieser Berechnung die exakte Form anzuwenden) aus, so kann man den Abstand zwischen Heber und Kathodenoberfläche abschätzen. Man erhält ca. 0,02 cm, was mit der direkten Ermittlung übereinstimmt. Auf diese Weise wurde festgestellt, dass das Glied $K_2 D$ in unseren Gleichungen nur durch den Ohmschen Widerstand bedingt wird.

c) Konzentrationspolarisation in der Quecksilberkathode. Die Kathodenpolarisation selbst hängt also folgendermassen von der Stromdichte ab:

$$\pi = -0,058 \log \left(1 + \frac{D'}{K_1} \right). \quad (3)$$

Diese Abhängigkeit braucht im allgemeinen nicht nur die Folge der Konzentrationspolarisation im Quecksilber zu sein, sondern kann auch als Resultat der einfachen, gleichmässigen Vergrösserung der Na-Konzentration in einem beliebigen horizontalen Querschnitt des Strahls oder als ein spezieller Fall der verzögerten Entladung der Na⁺-Ionen (nämlich bei $\alpha_1 \rightarrow 1$ und $\alpha_2 \rightarrow 0$) betrachtet werden. Ein solcher Wert für α_1 ist vielleicht nicht völlig ausgeschlossen. Vom Standpunkt der Gurneyschen Theorie (Elektronenübertritt, Tunneleffekt) wird α_1 sich der Null (bzw. γ der 1) nähern, wenn z. B. die Abstossungskräfte zwischen den Entladungsprodukten (d. h. Atom und Solvathülle) im entsprechenden Abstand sehr klein sind. Nach der Theorie von Frumkin — Polanyi (Protonen- bzw. Ionenübertritt) trifft dies zu, wenn eine der beiden Potentialenergiekurven, nämlich die Kurve für die Wechselwirkung von Na⁺-Ion und H₂O-Molekül fast senkrecht die andere (Wechselwirkung von Na⁺ und Hg) schneidet. Diese Kurvenanordnung ist bei der Na⁺-Entladung unter Umständen möglich, da das reversible Potential des Natriums sehr negativ ist.

Betrachten wir die erste Möglichkeit. Nimmt man also an, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Na-Atome im Quecksilber genü-

¹⁰ Vgl. Kohlrausch „Das Leitvermögen der Elektrolyte“, 1916. Man darf nicht den K_2 -Wert für 3,0 norm. NaCl-Lösung mit den anderen K_2 -Werten vergleichen, da er mit einer anderen Heberstellung erhalten worden ist.

gend gross ist, um die Na-Konzentration in einem horizontalen Querschnitt der Kathode gleichmässig zu machen, so kann man folgende Beziehung für die einfache Vergrösserung der Na-Konzentration im Hg schreiben:

$$C_h = C_0 + \frac{l-h}{l} \frac{S}{FV} D', \quad (4)$$

wo C_h — die Na-Konzentration im Quecksilber in der Höhe h vom unteren Ende des Strahls bis zur Heberlage, C_0 — die Anfangskonzentration des Natriums im Hg, l — die Länge und S die Oberfläche des Strahls, $F = 96500$ Coul. und V — die Volumengeschwindigkeit der Hg-Kathode ($\text{cm}^3/\text{sec.}$) sind. In diesem Falle kann die Abhängigkeit der „Polarisation“ von der Stromdichte folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \pi &= E - E_p - K_2 D = -0,058 \log \frac{C_h}{C_0} = \\ &= -0,058 \log \left(1 + \frac{l-h}{l} \frac{S}{FVC_0} D' \right). \end{aligned}$$

Da die Grössen $S = 0,15 \text{ cm}^2$, F , C_0 und $V = \frac{0,629}{13,6} \text{ cm}^3/\text{sec.}$ bekannt sind, so kann man $\frac{1}{K_1}$ aus der Gleichung (3) berechnen. Man erhält $0,7 \frac{l-h}{l}$, wo $\frac{l-h}{l} > 1$ ist. Vergleicht man diese Grösse mit dem experimentell gefundenen $\frac{1}{K_1} = \frac{1}{0,045} = 22$, so sieht man, dass diese Erklärung für die Polarisation unmöglich ist. Die gleichmässige Vergrösserung der Na-Konzentration im Hg durch den Strom spielt hier also praktisch keine Rolle.

Betrachten wir die zweite Möglichkeit. Die Beziehung zwischen Stromdichte und Potential kann für die verzögerte Entladung der Na^+ -Ionen unter der Voraussetzung, dass α_1 nach 1 und α_2 nach Null streben, durch folgende Gleichung wiedergegeben werden. (Da unsere Lösungen sehr konzentriert sind, so fällt das ζ -Potential aus der Gleichung heraus):

$$D' = K_1 C_{\text{Na}^+}^\circ e^{-\frac{EF}{RT}} - K_{\text{II}} C_0$$

oder

$$E = +0,058 \log \frac{K_1 C_{\text{Na}^+}^\circ}{K_{\text{II}} C_0} - 0,058 \log \left(1 + \frac{1}{K_{\text{II}} C_0} D' \right), \quad (5)$$

wo $C_{\text{Na}^+}^\circ$ — die Na^+ -Konzentration in der Lösung und C_0 — die Na -Konzentration im Quecksilber sind. Die Gleichung (5) ist also völlig analog der Gleichung (2), und der Koeffizient neben der Stromdichte ist auch der Anfangskonzentration des Natriums im Hg umgekehrt proportional. Aber die Geschwindigkeitskonstante der Gegenreaktion (K_{II}) in der Gleichung (5) hängt nicht von der Strömungsgeschwindigkeit des Hg-Strahls ab, während diese Abhängigkeit für K_1 im Falle der Konzentrationspolarisation vorliegen muss. Da die entsprechenden Versuche gezeigt haben, dass sich das Potential mit der Strömungsgeschwindigkeit ändert, so ist die Annahme der verzögerten Entladung allein nicht imstande, das Versuchsmaterial zu erklären.

Endlich kann man annehmen, dass die verzögerte Entladung und Konzentrationspolarisation im Quecksilber gleichzeitig existieren. Dann erhält man unter gewissen Annahmen folgende Beziehung zwischen Stromdichte und Potential:

$$D' = K_1 C_{\text{Na}^+}^\circ e^{-\frac{EF}{RT}} - K_{\text{II}} C_0 \left(1 + \frac{K}{C_0} D'\right). \quad (6)$$

(Diese Abhängigkeit geht bei sehr grossem, aber K_{II} vergleichbarem K_1 in den Ausdruck für die reine Konzentrationspolarisation im Hg und umgekehrt, bei sehr kleinem K in die rein verzögerte Entladung über).

Aus der Gleichung (6) folgt, dass

$$E = -0,058 \log \frac{[K_{\text{II}} C_0 + D' (1 + K K_{\text{II}})]}{K_1 C_{\text{Na}^+}^\circ}. \quad (7)$$

Die Gleichung (7) zeigt, dass E hier von der Strömungsgeschwindigkeit V des Strahls abhängen muss. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurden die Versuche bei konstanter Stromdichte und mit reiner Quecksilberkathode durchgeführt. Da die Anfangskonzentration (C_0) hier Null (und deshalb $K > C_0$) ist, so fällt die Grösse $K_{\text{II}} C_0$ in der Gleichung (7) weg, wenn sogar K_{II} gross ist. Ausserdem kann man in erster Annäherung annehmen, dass K umgekehrt proportional der Strömungsgeschwindigkeit ist, d. h.

$$K = \frac{K'}{V};$$

dann ist

$$E = a' - 0,058 \log \left(1 + \frac{K' K_{\text{II}}}{V}\right). \quad (8)$$

Wenn die verzögerte Entladung hier keine merkliche Rolle spielt, d. h. wenn K_{II} genügend gross ist, so kann man die 1 in der Klammer vernachlässigen. Dann erhält man eine geradlinige Beziehung zwischen E und $\log V$ mit dem Neigungskoeffizient von 0,058. Wie aus der Fig. 7 folgt, bestätigen die Versuche diese Abhängigkeit. Auf diese Weise findet bei der Na^+ -Entladung

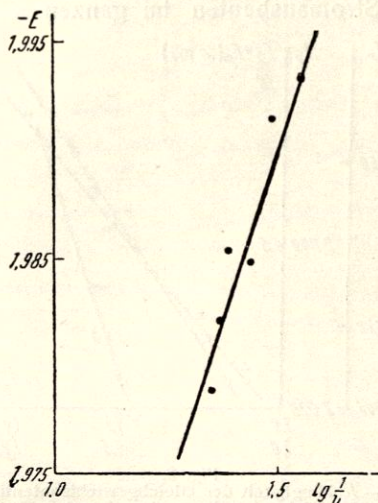


Fig. 7.
Abhängigkeit des Potentials von der
Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers.

an einer Kathode aus reinem Quecksilber und einem Amalgam aus Lösungen einfacher Salze nur die Konzentrationspolarisation statt.

3. Versuche mit der umrührenden Kathode

Um zu zeigen, dass man dieselben Abhängigkeiten mit anderer Kathodenkonstruktion, nämlich im Stenderschen Apparat (Fig. 4) erhalten kann, wurden die folgenden Versuche durchgeführt. Das Quecksilbervolumen war ca. 20 cm^3 und die arbeitende Kathodenoberfläche ca. 5 cm^2 . Um die Amalgamkorrosion zu erschweren und die Stromausbeuten ca. 100%-ig zu machen, wurde die 3 norm. NaOH-Lösung als Elektrolyt verwandt. Es wurde das gewöhnliche Kompensationsschema ohne Verstärker benutzt. 50 Minuten lang wurde das Potential E unter Strom (die Stromstärke betrug ca. 0,32 A) und das Potential E_r ohne Strom abwechselnd als Funktion

der Zeit, als Funktion der Na-Konzentration im Hg gemessen. Dann wurde die Stromdichte-Potentialkurve rasch, aber mit gleichzeitigen Messungen der E_r -Werte aufgenommen. In Fig. 8 sind die Beziehungen zwischen den E_r -Werten und $\log t$, E und $\log (K+t)$ und $(E-E_r)$ und $[\log (1+K'D) + \log (1-K''D)]$ angegeben.

Die geradlinige Beziehung zwischen E_r und $\log t$ (s. a -Kurve) zeigt, dass die Na-Stromausbeuten im ganzen Messbereich konstant

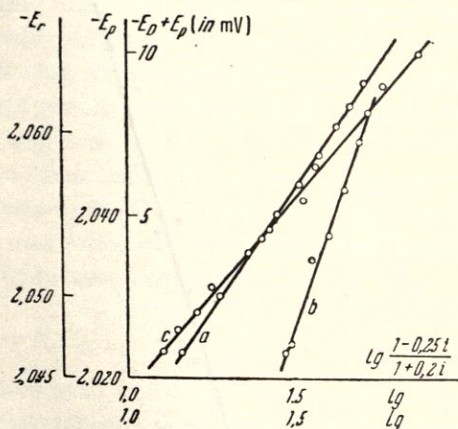


Fig. 8.
 a — Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von der Elektrolysedauer; b — dasselbe für das Potential bei gegebener Stromstärke; c — Zusammenhang zwischen Kathodenpotential und Stromstärke.

waren. Die zweite geradlinige Beziehung (b -Kurve) zwischen E und $\log (K+t)$ entspricht völlig der Konzentrationspolarisation im Hg. Endlich weist die letzte Gerade (c) darauf hin, dass in diesem Versuche (d. h. mit dieser Kathodenkonstruktion) ausser Konzentrationspolarisation im Hg $[\log (1+0,2 i)]$ Konzentrationspolarisation auch in der Lösung $[\log (1-0,25 i)]$ vorhanden ist. Die hier gefundenen Resultate bestätigen also völlig die obengemachten Schlussfolgerungen über den Charakter der Polarisation bei der Na^+ -Entladung an der Hg-Kathode.

4. Polarisation bei der K^+ -Entladung an der Hg-Kathode

Die Messungen wurden an der Strahlkathode in KCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen für die Amalgame in der 3 norm.

KOH-Lösung für reines Quecksilber gemacht. Die Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse werden analog wie bei der Na^+ -Entladung durch die Gleichungen (1) und (2) dargestellt. Die Koeffizienten K_2 sind hier für die 1 norm., 2 norm. und 3,55 norm. KCl-Lösungen entsprechend 0,522; 0,279 und 0,216 und den spezifischen Leitfähigkeiten (0,09; 0,17 und 0,28) umgekehrt propor-

Tabelle 4

Stromstärke i in A	Amalgamkathode mit K-Konzentration $C_K = 5 \cdot 10^{-4} \%$, 1 norm. KCl		Hg-Kathode, 3 norm. KOH	
	Stromausbeute: A	$\eta = E - E_r$ mV	A	E V
0,01	0,95	-102	—	—
0,02	0,95	-149	0,98	-2,008
0,03	0,95	-185	0,98	-2,025
0,04	0,95	-221	0,98	-2,039
0,05	0,95	-250	0,98	-2,053
0,06	0,95	-277	0,98	-2,064
0,07	0,95	-306	0,98	-2,074
0,08	0,95	-331	0,98	-2,086
0,09	0,95	-360	0,98	-2,096 ($i = 0,9$)
0,10	0,95	-392 ($i = 0,103$)	0,98	-2,103

tional. Was die Koeffizienten K_2 anbetrifft, so sind sie, wie es die Konzentrationspolarisation im Hg fordert, von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig und der Anfangskonzentration des Kaliums im Amalgam direkt proportional. In der Tat ist K_1 für das ca. $30 \cdot 10^{-4}$ gewichtsprozentige K-Amalgam gleich 0,012—0,013 (für 2 norm. und 3,55 norm. KCl-Lösungen) und für ca. $5 \cdot 10^{-4}$ prozentiges Amalgam ca. 0,0022 (1 norm. KCl). In Fig. 9 sind die Geraden a , b und c für die Amalgamkathode (1 norm., 2 norm. und 3,55 norm. KCl) und d für die Hg-Kathode (3 norm. KOH), die das Gesagte illustrieren, angeführt.

Bei der K^+ -Entladung an der Strahlkathode existierte also auch wie bei Natrium nur Konzentrationspolarisation.

Tabelle 5

i	Amalgamkathode, $C_K = 3 \cdot 10^{-3} \%$ 2 norm. KCl		Amalgamkathode, $C_K = 3 \cdot 10^{-3} \%$ 3,55 norm. KCl	
	A	η m V	A	η m V
0,010	0,75	-47	0,75	-44
0,014	0,80	-60	—	—
0,020	0,92	-79 ($i = 0,021$)	0,80	-68
0,026	0,92	-95	0,90	-90 ($i = 0,03$)
0,035	0,93	-108	—	—
0,040	0,93	-122 ($i = 0,042$)	0,93	-109
0,049	0,95	-134	—	—
0,056	0,95	-146	—	—
0,060	0,95	-158 ($i = 0,063$)	0,95	-143
0,070	0,95	-171	0,95	-158
0,081	0,95	-190	0,95	-191 ($i = 0,095$)
0,100	0,95	—	0,95	-198
0,115	0,95	-233 ($i = 0,111$)	0,95	-214
0,122	0,95	-246	0,95	-228 ($i = 0,126$)
0,132	0,95	—	0,95	-235
0,142	0,95	-285 ($i = 0,144$)	0,95	-249

5. Versuche mit CH_3OH enthaltenden Lösungen

Um festzustellen, ob die Konstante K_1 der Gleichung (1) von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist, wurden die Potentialmessungen an der umrührenden Kathode für eine 1,5 norm. NaCl-Lösung in reinem Wasser und in einem Gemisch mit Methylalkohol (50% Volumenprozent) durchgeführt. Die Umdrehungszahl, Temperatur, Hg-Volumen und die anderen Bedingungen wurden konstant gehalten. In Fig. 10 sind die geradlinigen Beziehungen zwischen E und $\log(t + K)$ für reines Wasser (b) und für das Gemisch mit Me-

thylalkohol (*a*) angegeben. Ein Vergleich dieser Abhängigkeiten weist darauf hin, dass K_1 in beiden Fällen gleich und von der Natur des Lösungsmittels wahrscheinlich überhaupt unabhängig ist.

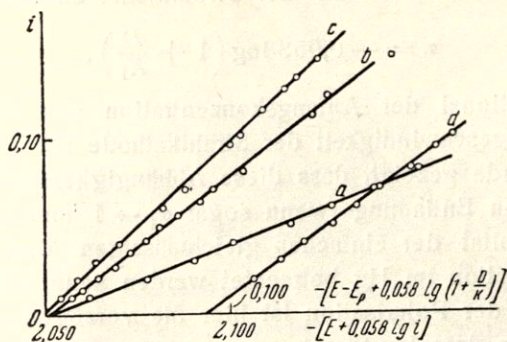


Fig. 9.

Die Geraden *a*, *b*, *c* und *d* entsprechen den Lösungen 1 norm., 2 norm., 3,5 norm. KCl und 3 norm. KOH.

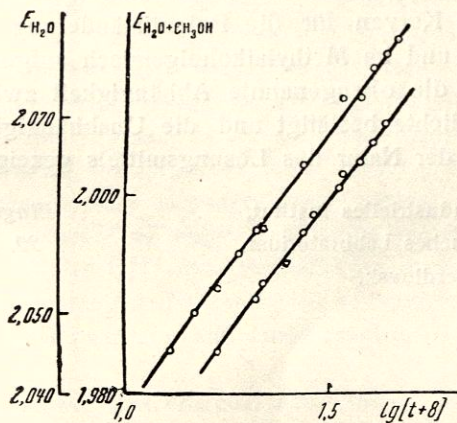


Fig. 10.

Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Zeit für die alkoholwässrige (*a*) und die wässrige (*b*) Lösung von NaCl.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Stromdichtepotentialkurve für die Na⁺- und K⁺-Entladung an einer Strahlkathode (Quecksilber mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des Alkalimetalls) aus konzentrierten

wässrigen Lösungen der Chloride und Hydrate der entsprechenden Metalloxyde aufgenommen.

2. Es wurde festgestellt, dass die hier stattfindende Polarisation sich folgendermassen mit der Stromdichte ändert:

$$\pi = -0,058 \log \left(1 + \frac{D}{K_1} \right),$$

wo K_1 proportional der Anfangskonzentration des Amalgams und der Strömungsgeschwindigkeit der Strahlkathode ist.

3. Es wurde gezeigt, dass diese Abhängigkeit weder als Folge der verzögerten Entladung (wenn sogar $\alpha_1 \rightarrow 1$ und $\alpha_2 \rightarrow 0$ gehen), noch als Resultat der einfachen gleichmässigen Vergrösserung der Metallkonzentration im Hg betrachtet werden kann. Der wahrscheinlichste Grund der Polarisation ist hier die verzögerte Diffusion der Metallatome in dem Hg-Strahl.

4. Die an der Strahlkathode erhaltenen Ergebnisse wurden mit anderer Kathodenkonstruktion, nämlich in einem Apparate mit ständig umrührender Hg-Kathode geprüft. Ausser den Stromdichtepotentialkurven wurden hier die Kurven für die Potentialänderung mit der Zeit in reinem Wasser und im Methylalkoholgemisch aufgenommen. Diese Versuche haben die obengenannte Abhängigkeit zwischen Polarisation und Stromdichte bestätigt und die Unabhängigkeit des Koeffizienten K_1 von der Natur des Lösungsmittels gezeigt.

Uralisches Industrielles Institut,
Elektrochemisches Laboratorium,
Sverdlovsk.

Eingegangen am
20. April 1937.