

Über den Mechanismus der Potentialeinstellung von Platin in Silbersalzlösungen

Von *A. Obrutschewa*

Einleitung

Die Frage über den Mechanismus der Ausbildung des Potentialsprungs an Metallen in Fremdionenlösungen ist in den letzten Jahren mehrfach diskutiert worden. Einige Autoren¹ waren der Meinung, dass die Potentialdifferenz in diesen Fällen durch einen Adsorptionsprozess bestimmt wird.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass im allgemeinen die Adsorption das Potential an der Grenze Metall/Lösung nicht eindeutig festlegt, denn einerseits hängt das Potential auch von der Ladung der Oberfläche ab, und bei beliebigen Werten der Oberflächenladung kann sich andererseits ein entsprechendes Adsorptionsgleichgewicht einstellen. Daher darf man nicht den Adsorptionsprozess als einen Mechanismus betrachten, der von sich aus zu einem bestimmten Wert des Elektrodenpotentials führt, welcher nur von der Zusammensetzung der Lösung und nicht von der Vorgeschichte der Elektrode abhängt. Nur in den Fällen, wo die Oberflächenladung aus irgendwelchen Gründen gleich Null ist, wie z. B. bei der Tropf-elektrode, oder ein Ionenaustausch überhaupt unmöglich ist, wie an der Trennungsfläche Luft/Lösung, können wir von einem reinen Adsorptionsmechanismus der Potentialausbildung sprechen.

¹ O. Essin u. M. Lozmanowa, Z. physik. Chem., (A) **167**, 209 (1933). O. Essin u. T. Beklemyschewa, J. Physic. Chem., **39**, 372 (1935). A. Schmid u. W. Winkelmann, Helv. chim. Acta, **13**, 304 (1930). A. Schmid, Vögele u. W. Winkelmann, Helv. chim. Acta, **15**, 1393 (1932); **16**, 20, 92 (1933). B. Kamiensky, Z. physik. Chem., (A) **147**, 288 (1930).

Die Adsorptionstheorie der Entstehung des Potentialsprungs wurde neuerdings von Erdey-Gruz ² zur Erklärung des Verhaltens des Quecksilbers in Lösungen, die keine Quecksilberionen enthalten, vorgeschlagen. In NaBr-, NaJ-, NaCN-, NaCNS- und Na₂S-Lösungen beobachtete Erdey-Gruz stabile Potentialwerte, welche er durch die Adsorption des Anions erklärte. Jedoch führt eine Analyse seiner Ergebnisse zu dem Schluss, dass die beobachteten Quecksilberpotentialwerte erklärt werden können, wenn man annimmt, dass die von ihm untersuchten Lösungen noch Sauerstoffspuren von einer Konzentration von 10^{-6} bis 10^{-7} N enthielten und dass in Anwesenheit von Anionen, welche komplexe Verbindungen mit Quecksilber geben, diese Sauerstoffspuren das Quecksilber unter Bildung der entsprechenden Quecksilbersalze oxydieren. Diese Annahme führt zumindestens bei den Halogenanionen zu einer richtigen Form der Konzentrationsabhängigkeit.

Im allgemeinen kann man behaupten, dass wenn in irgendeinem System Metall/Lösung stabile Potentialwerte beobachtet werden, welche sich nach einer Verschiebung durch künstliche Eingriffe in das System spontan wieder einstellen, eine Wechselwirkung zwischen beiden Phasen existiert, welche diesen und nur diesen Potentialwert konstant aufrecht erhält.

Der Prozess der Ionenadsorption besitzt nach dem oben Gesagten derartige Eigenschaften nicht.

Dieser Standpunkt wurde schon in der vorläufigen Mitteilung zu dieser Arbeit formuliert ³. Morkowko und Smatzinski ⁴ haben in einer vor kurzem erschienenen Arbeit auch die Meinung ausgedrückt, dass der Prozess, welcher zum Auftreten des Potentialsprungs in fremdionigen Lösungen führt, mit einer chemischen Wechselwirkung zwischen beiden Phasen zusammenhängen muss. Diese Autoren haben gefunden, dass Silber in Halogensalzlösungen Potentiale annimmt, welche denjenigen Potentialen nahe liegen, die in Anwesenheit eines entsprechenden unlöslichen Silbersalzes beobachtet werden, und erklären diese Tatsache durch eine Reaktion zwischen

² Erdey-Gruz u. Szervas, Z. physik. Chem., (A) **177**, 277 (1936).

³ A. Obrutschewa u. A. Frumkin, C. R. de l'Acad. Sci. URSS, **13**, 11 (1935).

⁴ A. Morkowko u. E. Smatzinski, C. R. de l'Acad. Sci. URSS, **17**, 209, 211 (1937).

Silber und der Lösung unter Wasserstoffentwicklung. Jedoch ist eine derartige Reaktion energetisch unmöglich. Tatsächlich wird das Silber während der längeren Zeit, welche für die Einstellung des Potentialsprunges nötig war, durch die in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffreste oxidiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Systeme: Gold/Silbernitrat, Platin/Silbernitrat und Sulfat und platinisiertes Platin/Silbernitrat und Sulfat untersucht. Das erstere System wurde schon von Essin und Lozmanowa⁵, welche ein sehr wertvolles experimentelles Material erhielten, vom Standpunkte des Adsorptionsmechanismus der Potentialeinstellung behandelt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Mechanismus der Potentialeinstellung an diesen Objekten aufzuklären.

Experimenteller Teil

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die stabilen Potentialwerte für die aufgezählten Systeme bestimmt. Die Goldelektrode wurde aus einer Goldplatte, an welche ein Platindraht angeschweisst wurde, hergestellt, worauf die Elektrode in einer Cyanidlösung vergoldet wurde. Die glatten Platinelektroden wurden mit Königswasser etwas geätzt. Die platinierten Elektroden wurden in einer 2%-igen Platinchloridlösung bei einer Stromstärke von $6 \cdot 10^{-3}$ A/cm² mit Platin überzogen und in zweifach destilliertem Wasser, welches mit Wasserstoff gesättigt war, zur Entfernung der Säurereste längere Zeit abgewaschen. In diesem Teil der Arbeit betrug die sichtbare Elektrodenoberfläche ca. 0,5 cm². In Tabelle 1 sind die Endwerte der Potentiale für alle untersuchten Systeme zusammengestellt. Die Nitratlösungen waren 0,1 N bezüglich HNO₃, die Sulfatlösungen — 0,1 N bezüglich H₂SO₄. Die Lösungen wurden angesäuert, um einen Vergleich des Potentials mit dem Potential in der gleichen Lösung ohne Silber zu ermöglichen. Die Potentiale wurden in Bezug auf eine normale Kalomelektrode, mit NH₄NO₃ in einem Zwischengefäße, gemessen. Die Messungen wurden nach der Kompensationsmethode mit einem Quadrantelektrometer als Nullinstrument durchgeführt.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, zwingen die Silbersalzlösungen dem Gold und dem Platin ein Potential auf, das in der

⁵ O. Essin u. M. Lozmanowa, l. c.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Lösung	Elektrode	Endwert des Potentials der Elektrode V
1 N AgNO ₃	Gold	0,502
0,1 N AgNO ₃	"	0,466
0,01 N AgNO ₃	"	0,408
1 N AgNO ₃	glattes Platin	0,507
0,1 N AgNO ₃	"	0,465
0,01 N AgNO ₃	"	0,408
1 N AgNO ₃	platiniertes Platin	0,503
0,1 N AgNO ₃	"	0,463
0,01 N AgNO ₃	"	0,406
0,05 N Ag ₂ SO ₄	"	0,442
0,1 N H ₂ SO ₄	"	0,663
0,1 N HNO ₃	"	0,676
1 N AgNO ₃	Silber *	0,496
0,1 N AgNO ₃	"	0,450
0,01 N AgNO ₃	"	0,395

* Nach Literaturangaben, siehe Kre mann und Müller „Elektromotorische Kräfte“ S. 496; diese Angaben beziehen sich auf nicht angesäuerte Lösungen.

Nähe des Potentials des metallischen Silbers liegt — was im Falle des Goldes in voller Übereinstimmung mit den Versuchen von Essin und Lozmanowa steht. In einem grossen Teil der Versuche mit Gold und platiniertem Platin traten auf den Elektroden dem unbewaffneten Auge sichtbare Silberkriställchen in Form feiner Drusen auf. Damit ist auch die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Konzentration der Silberionen zu erklären. Das Potential stellt sich nicht sofort und gleichmässig bei allen Elektroden ein: bei glattem Platin und Gold nach einigen Minuten, bei platiniertem Platin — nach Tagen. In allen Versuchen mit platinieren Elektroden konnte man wegen des langsamen Erreichens des Endwertes des Potentials leicht eine Verschiebung des Potentials von den anfänglichen, nahe bei 0,8 V liegenden Werten nach negativeren Werten beobachten. Tabelle 1 enthält in Silbersulfat ausgeführte Messungen, welche auf die Unabhängigkeit des beobachteten Effektes von

dem Anion hinweisen, sowie auch die Potentiale in reinen Säuren, welche auf eine Verschiebung des Potentials unter dem Einfluss des Silbers nach der negativen Seite hinweisen. Bei Annäherung an den Endwert geht das Potential erst um einige Zentivolt über ihn hinaus und kehrt dann nach einiger Zeit zu ihm zurück.

Da wir die Untersuchung der Kinetik der Potentialeinstellung zum Ziele hatten, gingen wir zu grossen stark platinieren Elektroden über. Die geometrische Oberfläche der Elektrode betrug in diesen Versuchen 48 cm^2 . Auf einer solchen Elektrode wurden 2 g metallischen Platins abgesetzt. Solche Elektroden verhielten sich ganz anders als die früher untersuchten. Nämlich, das Potential einer solchen in 25 cm^3 Silbernitratlösung eingetauchten Elektrode geht gewöhnlich nicht über 0,65 V hinaus und verbleibt auch während eines ganzen Monats in der Nähe dieses Wertes. Wenn jedoch diese 25 cm^3 Silbernitrat durch eine frische Lösung ersetzt werden, so verschiebt sich das Potential etwas nach der negativen Seite hin, worauf es wieder stehen bleibt. Wenn nochmals frische Lösung hinzugegeben wird, verschiebt sich das Potential wieder und kann durch derartige wiederholte Verschiebungen bis auf das Silberpotential gebracht werden. Diese Erscheinungen können folgendermassen erklärt werden. Die Oberfläche der platinieren Elektrode ist mit einer Schicht adsorbierten Sauerstoffs bedeckt. Die Verschiebung des Potentials vom Sauerstoffwert nach negativeren Werten weist auf die Ablösung des Sauerstoffs von der Oberfläche hin, d. h. auf eine Reduktion der Oberflächenoxyde durch die Lösung.

Das Vorhandensein irgendwelcher zufälliger Reduktionsmittel in der Lösung in beträchtlichen Mengen war ausgeschlossen, denn der erste Tropfen einer 0,01 N Permanganatlösung färbte die Lösung. Es bleibt nur die Annahme übrig, dass das Reduktionsmittel in einer Konzentration vorhanden ist, die durch Titration nicht zu erfassen ist. Von einer Reihe von Autoren wurde darauf hingewiesen, dass in Silbersalzlösungen neben den Ag^+ -Ionen in geringen Mengen auch Ag_2^+ -Ionen⁶ existieren können. Fischer hat auch

⁶ Th. Richards, E. Collins u. G. W. Heimrod, Z. physik. Chem., **32**, 331 (1900). Th. Richards u. G. Heimrod, ebenda **41**, 302 (1902). E. Bose, Z. Elektrochem., **13**, 499 (1907). K. Jellinek, Z. physik. Chem., **71**, 513 (1908). E. Eisenreich, Z. physik. Chem., **76**, 643 (1911). A. Fischer, Z. physik. Chem., **52**, 56 (1905).

die Existenz dieser Ionen zur Deutung der Tatsache herangezogen, dass Platin in Silbersalzlösungen in Gegenwart von Silber das Silberpotential annimmt. Die Ag_2^+ -Ionen können bei der Wechselwirkung von Ag^+ mit metallischem Silber oder infolge der Reduktion des Silbernitrats durch Staubteilchen auftreten. Es schien naheliegend anzunehmen, dass gerade die Ag_2^+ -Ionen die Potentialverschiebung hervorrufen. Indem die Ag_2^+ -Ionen von der Elektrode allmählich die positive Ladung entfernen, und die aus der Oberflächenschicht freiwerdenden Anionen binden, bringen sie die Elektrode auf den Wert des Silberpotentials, und wenn hierbei noch ein Überschuss an Ag_2^+ in der betreffenden Lösungsmenge vorhanden ist, dieselbe also bezüglich des metallischen Silbers übersättigt ist, kann sich Silber auf der Elektrode ausscheiden. Wenn in der Lösung wirklich Ag_2^+ -Ionen vorhanden sind, welche von dem Sauerstoff der platinieren Elektrode leicht oxydiert werden, so kann man der Lösung die Fähigkeit entziehen, dem Platin das Silberpotential aufzuzwingen, nachdem man das ganze halbwertige Silber auf einer platinieren Elektrode mit grosser Kapazität oxydiert hat. Eine solche, bis zu einer starken Herabsetzung der Aktivität oxydierte Lösung werden wir als „verarmt“ bezeichnen. Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen wurde ein H-förmiges Gefäss benutzt. Jeder Schenkel war von einem angeschliffenen Pfropfen abgeschlossen, in welchem die Elektrode eingeschmolzen war. Es wurden zwei vollkommen gleiche kleine schwachplatinieren Elektroden und eine grosse stark platinieren Elektrode hergestellt. Für den Versuch kam eine $N \text{ AgNO}_3$ -Lösung zur Verwendung. Die kleine Elektrode wurde in einen Schenkel des Gefässes getaucht und zeigte nach einer Stunde ein konstantes Silberpotential. Hierauf wurde die Lösung in den anderen Schenkel übergeführt, in welchem sich die grosse Elektrode befand. Das Gefäss wurde so lange geschüttelt, bis das Potential der grossen Elektrode einen konstanten Wert, welcher bei 0,686 V lag, annahm. Dann wurde die Lösung in den ersten Schenkel des Gefässes, in welchem jetzt die zweite kleine Elektrode tauchte, zurückgeleitet. Nach 5 Stunden gab die kleine Elektrode immer noch 0,554 V, was auf eine Verarmung der Lösung am Reduktionsmittel hinweist. Drei Tage waren nötig, ehe die kleine Elektrode das Silberpotential annahm. Nach nochmals drei Tagen

wurde die Lösung wieder in den zweiten Schenkel übergeführt, wo sich eine neue kleine Elektrode befand. Diese zeigte nach einer Stunde das Potential von 0,520 V. Der letztere Versuch weist darauf hin, dass in der Lösung das Reduktionsmittel, welches fast vollständig vom Sauerstoff des Platins oxydiert worden war, beständig regeneriert, wahrscheinlich auf Kosten der bei unseren Bedingungen unvermeidlich in der Lösung vorhandenen Staubeilchen.

Es folgen einige quantitative Angaben über die Potentialeinstellung in verschiedenen Lösungen (Tabelle 2).

Diese Daten weisen darauf hin, dass die Fähigkeit der Lösung, das Silberpotential der Platinelektrode aufzuzwingen, systematisch mit der Entfernung des Reduktionsmittels aus der Lösung zurückgeht.

Es war von Interesse, die Ag_2 -Konzentration in den AgNO_3 -Lösungen abzuschätzen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die

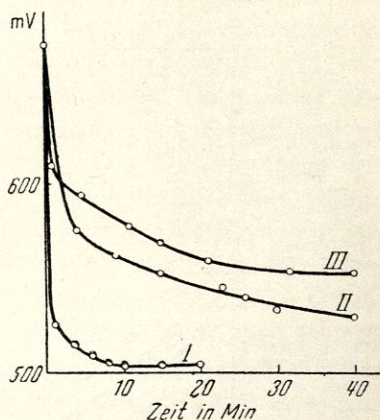


Fig. 1.

Tabelle 2
Glatte Platinelektrode (48 cm²)

In der ursprünglichen Lösung (Fig. 1 Kurve I)		In der Lösung, welche an platinisiertem Platin während 30 Min. oxydiert wurde (Fig. 1 Kurve II)		Nach der Oxydation der Lösung an platinisiertem Platin während 60 Min. (Fig. 1 Kurve III)	
Zeit in Min.	Potential V	Zeit in Min.	Potential V	Zeit in Min.	Potential V
1	0,525	4	0,577	2	0,610
4	0,517	9	0,561	5	0,594
6	0,510	15	0,557	11	0,578
7	0,504	23	0,546	15	0,569
8	0,504	26	0,540	21	0,560
10	0,504	30	0,535	32	0,556
16	0,504	40	0,530	40	0,552
20	0,504				

Sauerstoffmenge bestimmt, welche sich auf der Oberfläche der platinieren Elektrode befand, nachdem sie unter bestimmten Bedingungen oxydiert wurde — nämlich 20 Stunden lang sich in feuchter Luft befand. Zur Bestimmung der Sauerstoffmenge wurde die Kurve für

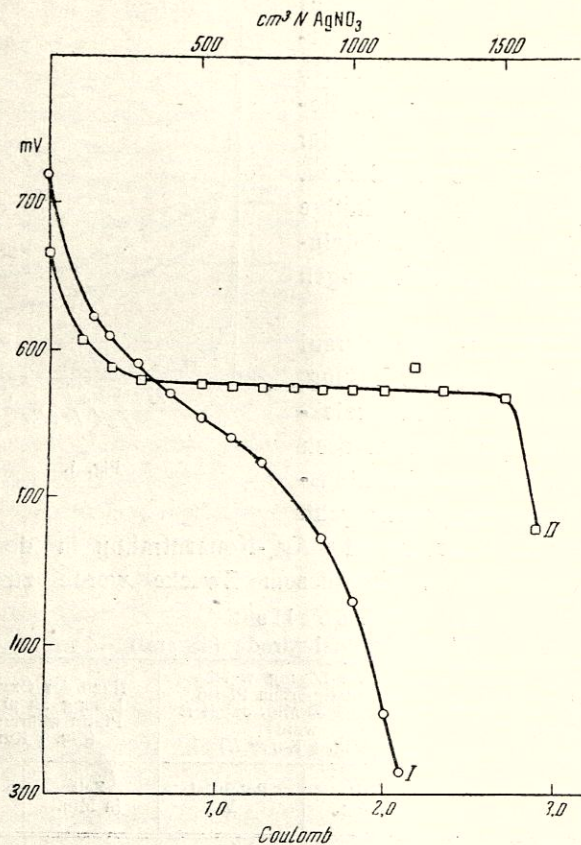


Fig. 2.

die Abhängigkeit des Potentials von der durchgegangenen Elektrizitätsmenge („Ladungskurve“), wie dies Frumkin und Šlygin ⁷

⁷ A. Frumkin u. A. Šlygin, C. R. de l'Acad. Sci. URSS, **2**, 176 (1934). A. Šlygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **3**, 731 (1935). A. Šlygin, A. Frumkin u. Medwedowsky, Acta Physicochimica URSS, **4**, 911 (1936).

getan haben, aufgenommen. Eine derartige Ladungskurve ist in Fig. 2 angeführt (Kurve I). Bei der Berechnung nahmen wir an, dass die Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs bei 0,42 V abgeschlossen ist; eine Korrektur auf die Ladung der Doppelschicht wurde nicht angebracht, d. h. die Sauerstoffmenge wurde einfach aus der Elektrizitätsmenge berechnet, die zur Verschiebung des Potentials vom Anfangswert auf 0,42 V nötig ist. Vor der Aufnahme der Kurve wurde der in dem Elektrolyt gelöste Sauerstoff durch einen Stickstoffstrom verdrängt, der durch einen Ofen mit Kupfer und eine Falle mit flüssiger Luft zur Befreiung von Beimischungen ging. Nach der Aufnahme der Ladungskurve wurde die Elektrode nochmals mit Luft bei den gleichen Bedingungen oxydiert, woraufhin sie schon nicht mehr durch Strom, sondern durch normale Silbernitratlösung reduziert wurde, mit deren Hilfe die Elektrode bis auf das Silberpotential gebracht wurde. Die Lösung wurde in getrennten Portionen hinzugegeben, und das Potential nach der Zugabe jeder Portion nach Erreichen eines konstanten Wertes fixiert. Solch eine Kurve der potentiometrischen Titration der platinieren Elektrode mit dem Silbersalz wurde entweder in Luft unter Schütteln oder in einem Stickstoffstrom, welcher gleichzeitig die Lösung umrührte (s. w. u.), aufgenommen. Durch Vergleich der zur Aufnahme der Ladungskurve verbrauchten Elektrizitätsmenge mit der Menge der Silberlösung, die zur Einstellung des Silberpotentials auf Platin zugegeben werden muss, können wir die Ag_2^- -Ionenkonzentration bestimmen. Fig. 2 gibt die Ladungskurve (I) und die Kurve für die Abhängigkeit des Potentials von der hinzugegebenen Silbersulfatmenge (II) für dieselbe Elektrode wieder. Diese Kurven haben eine ähnliche Form aber der mittlere Teil der ersten Kurve verläuft steiler (s. w. u.). Wenn die oxydierte Elektrode 1,8 Coul. verbraucht, bis sie auf das Silberpotential gebracht wird und die gleiche Elektrode zur Erreichung desselben Potentials 1400 cm^3 Silbernitrat benötigt, so ist die Ag_2^- -Ionenkonzentration im Liter ca. $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ N}$.

Ein Versuch mit der gleichen Lösung nach 2 Monaten: Die Sauerstoffmenge ist 0,57 Coul. äquivalent, zur Erreichung des Silberpotentials wird 280 cm^3 der Lösung erfordert, also beträgt die Ag_2^- -Konzentration $2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$.

Ein Versuch mit der gleichen Lösung nach 3 Monaten: Elektrizitätsmenge 0,54 Coul; verbrauchte Silbersalzlösung 300 cm^3 ; Kon-

zentration $1,7 \cdot 10^{-5} N$ (Fig. 3, II). In diesem Versuche wurde die Titrationskurve in einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Alle drei Versuche weisen auf eine angenähert unveränderte Ag_2^- -Konzentration in der Lösung hin; hieraus folgt, dass die Anhäufung

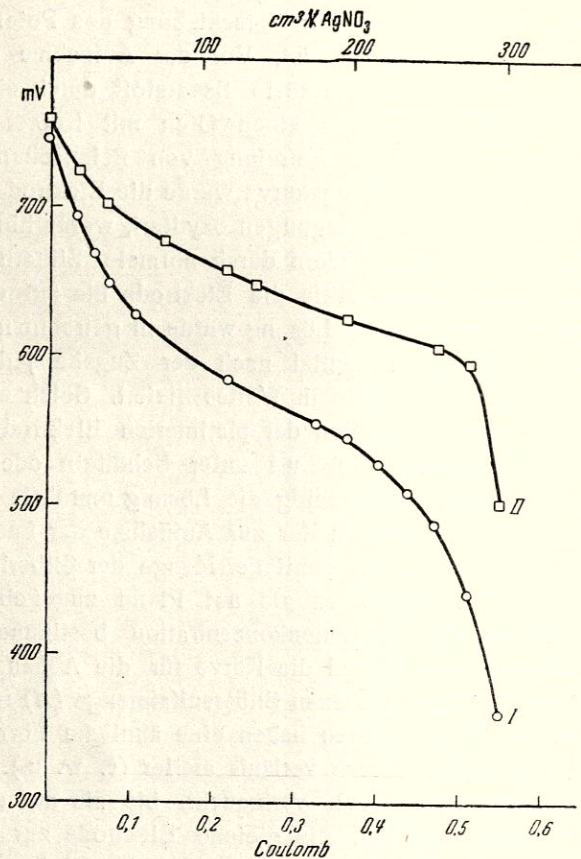
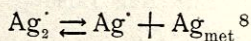


Fig. 3.

dieser Ionen eine Grenze hat, was durch den Zerfall der Ag_2^- -Ionen unter Ausscheidung metallischen Silbers nach der Gleichung

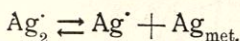


zu erklären ist.

^s K. Eisenreich u. K. Jellineck, l. c.

Die Kurve für die Abhängigkeit des Potentials von der durchgegangenen Elektrizitätsmenge (Fig. 2, Kurve I) hat eine etwas andere Form als die Kurve für die Abhängigkeit des Potentials von der zugegebenen Silbermenge (Kurve II). Dass die Form der Kurven nicht übereinstimmt, hängt wahrscheinlich von der Einwirkung des Sauerstoffs ab, welcher während des Versuchs die Elektrode oxydiert, das Potential auf positive Werte zurückführt und somit den Kurvenabfall verzögert. Dies wird dadurch bestätigt, dass die Form der in der Stickstoffatmosphäre aufgenommenen Kurve (Fig. 3, II) der Form der Ladungskurve (Fig. 3, I) viel ähnlicher ist.

Wenn das Gleichgewicht



wirklich möglich ist, so kann man die Silbersalzlösung mit dem Ag^+ -Ion anreichern, indem man sie, wie dies von einer Reihe von Autoren behauptet wurde, mit metallischem Silber erwärmt⁹. Silberblechstückchen mit einer Gesamtfläche von 50—60 cm² wurden durch Abbeizen in Salpetersäure gereinigt, lange mit Wasser gewaschen, mit Silbernitrat eine halbe Stunde lang gekocht, worauf zur Entfernung der kleinen Metallstückchen die Lösung durch ein Glasfilter filtriert wurde. Diese Lösung wurde noch vor ihrer Abkühlung auf ihre Fähigkeit dem Platin das Silberpotential aufzudrängen untersucht; dabei wurden Parallelversuche mit der ebenfalls erwärmten Ausgangslösung angestellt. Die Verschiebungsgeschwindigkeit des Potentials in den angereicherten Lösungen war beträchtlich grösser als in den Ausgangslösungen. Die Fig. 4 gibt die Kurven für die Potentialveränderung mit der Zeit in diesen Lösungen für eine glatte Elektrode von 4 cm² Oberfläche. In der angereicherten Lösung schieden sich manchmal nach deren Abkühlung Silberkriställchen aus.

Eine mit halbwertigem Silber angereicherte Lösung kann man auch erhalten, wenn man dieselbe mit dispersem Silber, das aus Silbernitrat oder Sulfat durch metallisches Zink reduziert wurde, erwärmt. Das metallische Silber wurde durch Einwirkung einer Silbersalzlösung sorgfältig von überschüssigem Zink befreit, mit viel Leitfähigkeitswasser gewaschen, getrocknet, und dann in eine Duranglasröhre mit Silbersulfatlösung gebracht.

⁹ E. Bose u. K. Jeřlinek, l. c.

Die Röhre wurde zugeschmolzen und bei 90—95° 40 Stunden lang geschüttelt. Eine derartige Behandlung der Lösung beschleunigte beträchtlich die Potentialverschiebung durch dieselbe, wie dies aus den folgenden Daten herforgeht: 2 Elektroden, die auf der Oberfläche eine 0,6 Coul. äquivalente Sauerstoffmenge enthielten, wurden in

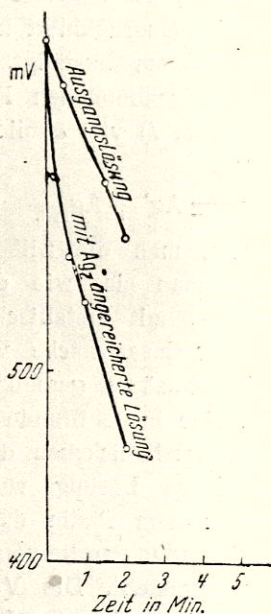


Fig. 4.

eine 0,5 N Ag_2SO_4 -Lösung gebracht, wobei die Lösung, in welche die 2. Elektrode eingeführt wurde, wie oben beschrieben, angereichert worden war.

1. Elektrode
Potential nach Hinzugabe
von 42 cm³ Ausgangslösung
0,902 V

2. Elektrode
Potential nach Hinzugabe
von 42 cm³ angereicherter
Lösung 0,510 V

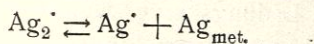
Die Menge der angereicherten Lösung reichte nicht aus, um das Elektrodenpotential auf den Silberwert zu bringen; aber ein Vergleich mit anderen Versuchen, in welchen bei identischer Oberfläche der Elektrode 500 cm³ der Lösung erforderlich waren, um das Potential auf den entsprechenden Wert zu bringen, weist

auf eine bedeutende Anreicherung hin; eine angenäherte Rechnung ergibt eine $\text{Ag}_2^{\cdot}$ -Konzentration von der Grössenordnung von $10^{-4} N$. Diese Angaben sind durch Titration mit Permanganat quantitativ bestätigt worden: 10 cm^3 der angereicherten Lösung entfärbten 0,1 cm^3 0,01 N KMnO_4 .

Um den Einfluss anderer Reduktionsmittel, welche das aus AgNO_3 erhaltene Silber enthalten konnte (Nitrit), völlig auszuschliessen, wurde ein Versuch ausgeführt, in welchem das disperse Silber aus Silbersulfat erhalten wurde. 2 Elektroden, die je auf der Oberfläche eine 0,15 Coul. äquivalente Sauerstoffmenge enthielten, wurden wie in dem vorhergehenden Versuche untersucht:

1. Elektrode	2. Elektrode
Elektrodenpotential in der Ausgangslösung 0,880 V	Elektrodenpotential in der angereicherten Lösung 0,511 V

Die $\text{Ag}_2^{\cdot}$ -Konzentration in der angereicherten Lösung war auch in diesem Falle ca. $10^{-4} N$. Die beschriebenen Versuche weisen deutlich auf eine $\text{Ag}_2^{\cdot}$ -Anhäufung bei Erwärmung der Lösung mit metallischem Silber hin. Auf Grund derartiger Messungen könnte man versuchen, die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



zu bestimmen; es ist jedoch zweifelhaft, ob die beobachteten Werte einem Gleichgewicht in Bezug auf kompaktes metallisches Silber entsprechen, denn die in der Lösung sich anhäufende $\text{Ag}_2^{\cdot}$ -Menge hängt stark von der Menge und besonders von dem Dispersitätsgrad der festen Phase ab. So ergaben Versuche mit Silberblech niemals eine so grosse Anhäufung wie Versuche mit pulverförmigem Silber. Offenbar geht die $\text{Ag}_2^{\cdot}$ -Bildung hauptsächlich auf Kosten der Auflösung der hochdispersen Silberteilechen vor sich. Andererseits stellt sich das betreffende Gleichgewicht ohne Anwesenheit der Platinelektrode auch nicht in der entgegengesetzten Richtung ein, da die Systeme, die beim Stehen der AgNO_3 -Lösung bei Zimmer-temperatur und bei der Auflösung des käuflichen AgNO_3 in Wasser sich bilden, gewöhnlich in Bezug auf metallisches Silber übersättigt sind. Dies folgt aus der Tatsache, dass das Potential der Platinelektrode zunächst über das Gleichgewichtspotential des Silbers nach negativeren Werten geht.

Die Anreicherungsversuche mit Silberblech oder dem Silberpulver, das aus Sulfat erhalten wurde, beweisen eindeutig, dass nicht zufällige Beimischungen fremder Reduktionsmittel eine unmittelbare Wirkung auf das Elektrodenpotential in Silbersalzlösungen ausüben, sondern dass dieser Effekt von Ag_2^+ -Ionen herrührt. Wir befürchteten besonders, dass in Silbernitratlösungen die Potentialverschiebung durch Nitritspuren hervorgerufen werden könnte. Jedoch zeigten spezielle Versuche, wo geringe KNO_2 -Mengen zu AgNO_3 -Lösungen hinzugegeben wurden, den entsprechenden Effekt der Potentialverschiebung nicht.

Adsorptionsversuche

Es war weiterhin von Interesse, festzustellen, in welchem Masse eine Adsorption der Silberionen auf der platinieren Elektrode stattfindet. Für diese Versuche wurden grosse, stark platinieren Elektroden verwendet, die nach der schon beschriebenen Methode hergestellt wurden. Die Adsorption erfolgte aus einer 0,01 N AgNO_3 -Lösung. In allen Versuchen wurde vorher die sich auf der Elektrodenoberfläche befindende Sauerstoffmenge bestimmt. Nach der Aufnahme der Ladungskurve wurde die Elektrode nochmals wie oben beschrieben oxydiert, in die Adsorptionszelle gebracht und die Adsorption auf der Elektrode gemessen. Das Adsorptionsgleichgewicht wurde in 2 Stunden erreicht. Die Ag^+ -Konzentration wurde durch potentiometrische Titration mit KBr und einer Silber-elektrode, die Ansäuerung der Lösung nach Fällung des Silbers durch Titration mit Ba(OH)_2 und Phenolrot bestimmt.

1. Versuch. Die Sauerstoffmenge auf der Elektrode entsprach 9,6 Coul., d. h. 10^{-4} Äquiv. Die adsorbierte Silbermenge betrug $2,03 \cdot 10^{-5}$ Äquiv. Bei der Deutung dieser Resultate ist zu beachten, dass ein Teil des Sauerstoffs auf der Platinoberfläche hydratiert ist und die mit ihm verbundenen H-Atome sauren Charakter besitzen, d. h. durch Ag^+ -Ionen ersetzt werden können. Wenn alle Sauerstoffatome vollständig hydratiert wären und alle H-Atome ausgewechselt würden, so würde das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Silber in Äquivalenten 1:1 betragen. In diesem Versuche traten in der Lösung $1,56 \cdot 10^{-5}$ Äquiv. Säure auf, d. h. gleichzeitig mit der Austauschadsorption des Silberions findet auch eine Adsorption

der Säure statt, wie dies auch nach den Ergebnissen der Arbeit von Šlygin, Frumkin und Medwedowsky⁷ zu erwarten war.

2. Versuch. Die Sauerstoffmenge beträgt $1,77 \cdot 10^{-4}$ Äquiv., Adsorption von Ag — $4 \cdot 10^{-5}$ Äquiv., Säuregehalt $3 \cdot 10^{-5}$ Äquiv. Wie ersichtlich bleiben die Verhältnisse ungefähr gleich.

Alle Kurven der Potentialveränderung der Platinelektrode mit der Zeit in Lösungen von Silbersalzen zeigen am Anfang bei der ersten Zugabe der Silbersalzlösung eine gewisse Verschiebung nach der positiven Seite hin. Es ist anzunehmen, dass diese Erscheinung mit der Adsorption der Silberionen zusammenhängt.

Die Verschiebung nach der Seite positiver Werte ist umso grösser, je verdünnter die hinzugegebene Silberlösung ist. Das maximale beobachtete Potential betrug für

$$1\text{ N AgNO}_3 - 0,720\text{ V; } 0,05\text{ N Ag}_2\text{SO}_4 - 0,902\text{ V.}$$

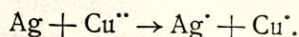
Offensichtlich sind diese Potentialwerte das Ergebnis der Überlagerung zweier Effekte — der Adsorption der Ag⁺-Ionen und der Reduktion der Oberflächenoxyde. In schwachen Lösungen ist die Ag⁺-Konzentration gering; daher bekommen wir am Anfang der Kurve eine beträchtliche Verschiebung nach der Seite positiver Potentiale, wenn aber auf einmal eine grosse Silbersalzmenge hinzugegeben wird, erfolgt eine bedeutende Reduktion der Oxyde und damit eine Potentialverschiebung nach der negativen Seite hin, welche die Verschiebung in der entgegengesetzten Richtung verdeckt. Offenbar muss der Prozess, der mit der Adsorption der Silberionen verknüpft ist, streng von dem Prozess, der mit der Einstellung des Silberpotentials zusammenhängt, geschieden werden.

Potentialeinstellung von Silber in Kupfersalzlösungen

Essin und Mitarbeiter untersuchten ausser dem System Au/AgNO₃ auch noch andere ähnliche: Au/CuSO₄, Au/Cu(NO₃)₂, sowie Ag/Cu(NO₃)₂ und Ag/CuSO₄.

Morkowko und Smatzinski erklären die Ausbildung des Potentials in diesen Fällen durch die Reaktion zwischen dem Metall und der Lösung, wobei sich das Kation der Lösung entladet, z. B. $2\text{Ag} + \text{Cu}^{++} = \text{Cu} + 2\text{Ag}^+$. Wir wollen nicht auf das System Au/Cu eingehen, da dieses von Prof. Essin weiter unter-

sucht wird. Für Silber in Kupfersalzlösungen ist eine derartige Reaktion möglich, jedoch geben quantitative Berechnungen nach diesem Schema keine befriedigenden Resultate. Die Ergebnisse von Essin und Beklemyschewa für $\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ können bis zu Ende erklärt werden durch die Annahme, dass beim Berühren vom Metall mit der Lösung folgende Reaktion stattfindet:



Der Endwert des Potentials $E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ kann als das Potential einer Silberelektrode und das Potential eines Redoxsystems Cu'', Cu' betrachtet werden:

$$E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,799 + 0,058 \lg a_{\text{Ag}'} = 0,167 + 0,058 \lg a_{\text{Cu}''} - 0,058 \lg a_{\text{Cu}'} \quad (1)$$

wo $a_{\text{Ag}'}$, $a_{\text{Cu}''}$ und $a_{\text{Cu}'}$ die Aktivitäten der entsprechenden Ionen bezeichnen; der Wert des normalen Potentials für Cu'', Cu' ist der Arbeit von Fenwick¹⁰ entnommen.

Für eine Kupferelektrode in derselben Lösung hat man

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,345 + 0,029 \lg a_{\text{Cu}''} \quad (2)$$

Die Konzentrationen der Ionen Ag' und Cu' müssen nach den Bedingungen ihrer Bildung gleich sein; nimmt man an, dass ihre Aktivitäten auch gleich sind, so kann man ihre Grösse aus Gleichung (1) ausschliessen. Wir bekommen dann:

$$E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = \frac{1}{2} (0,799 + 0,058 \lg a_{\text{Ag}'}) + \frac{1}{2} (0,167 + 0,058 \lg a_{\text{Cu}''} - 0,058 \lg a_{\text{Cu}'}) = 0,483 + 0,029 \lg a_{\text{Cu}''} \text{ und mit Gleichung (2) zusammengestellt:}$$

$$E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} - E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,138.$$

Nach den Ergebnissen von Essin und Beklemyschewa schwankt diese Differenz zwischen 0,140 und 0,123. Der Mittelwert

¹⁰ Fenwick, J. Am. Chem. Soc., 48, 860 (1926).

von zehn Daten ist gleich 0,133, in einer ausgezeichneten Übereinstimmung mit dem berechneten Werte.

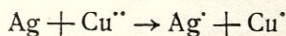
In CuSO_4 -Lösungen liegen die beobachteten Werte der Differenz zwischen den Potentialen der Silber- und der Kupferelektrode bedeutend höher, insbesondere in konzentrierten Lösungen, und sind konzentrationsabhängig; vielleicht hängt dieses von der Komplexbildung zwischen den Ionen Cu^+ und SO_4^{2-} ab, welche die Annahme der gleichen Aktivität von Cu^+ und Ag^+ hinfällig macht¹¹, doch bedarf diese Frage einer erneuten Untersuchung.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die Einstellung des Silberpotentials an Platin- und Goldelektroden in Silbersalzlösungen von dem Vorhandensein geringer Mengen Ag_2^+ -Ionen in diesen Lösungen abhängt. Letztere reduzieren zunächst den auf dem Metall adsorbierten Sauerstoff und zerfallen schliesslich, wenn ihre Menge ausreichend ist, an der Elektrode unter Ausscheidung von metallischem Silber. Gleichzeitig mit der Entfernung dieser Ionen durch Oxydation der Lösung mit dem auf Platin adsorbierten Sauerstoff nimmt die Fähigkeit der Silbersalzlösungen, diesen Elektroden das Silberpotential aufzudrängen, ab.

Es wurde die Adsorption der Silbersalze auf platinisiertem Platin untersucht, und es konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess nicht zur Entstehung des für die Silberelektrode charakteristischen Potentialsprungs führt.

Es wurde schliesslich bewiesen, dass die von Essin und Beklemyschewa beobachteten Silberpotentiale in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen quantitativ gedeutet werden können unter der Annahme, dass in der Lösung die Reaktion



vor sich geht.

¹¹ Abel, Z. anorg. Chem., **26**, 361 (1901).

Prof. A. Frumkin, auf dessen Anregung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch hier für seine Hilfe bei deren Ausführung meinen Dank aussprechen.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Moskau.

Eingegangen am
9. März 1938.