

Über den Nullpunkt der Ladung von Silber.

Von

M. Proskurnin und A. Frumkin.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 31.)

Es wurden zwei Methoden ausgearbeitet, welche die unmittelbare Beobachtung der bei der Berührung von einer entgasten Silberoberfläche mit einer wässrigen Lösung eintretenden Adsorptionseffekte erlauben. Der Nullpunkt der Ladung einer angeätzten Silberoberfläche ergab sich dabei bei einem $\varepsilon_h = 0.51$ in angenäherter Übereinstimmung mit den Resultaten von BILLITZER und BENNEWITZ.

Der Nullpunkt der Ladung der Trennungsfläche Quecksilber/wässrige Lösung liegt bekanntlich, wenn die Lösung keine kapillaraktiven Substanzen enthält, bei einer kathodischen Polarisierung von etwa 0,5 Volt gegen eine Normalkalomelektrode gemessen ($\varepsilon_h \sim -0.22$).

Die Theorie der kapillarelektischen Methoden, welche bei der Ermittlung dieses Nullpunktes zur Verwendung kommen, ist in der letzten Zeit mehrfach diskutiert worden¹⁾, und wir brauchen hier nicht weiter auf sie einzugehen.

Unter „Ladung“ der Metalloberfläche verstehen wir im folgenden die Elektrizitätsmenge, welche durch die Oberfläche in die Lösung

¹⁾ FRUMKIN, Erg. exakt. Naturwiss. 7, 235. 1928. Colloid symposium Annual 7, 89. 1930. KÖNIG und LANGE, Z. Elektrochem. 35, 686. 1929. Vgl. auch BENNEWITZ und DELJANNIS, Z. physikal. Ch. 125, 144. 1927; dagegen FRUMKIN und OBRUTSCHEWA, Z. physikal. Ch. 138, 246. 1928. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit (Monatsh. Ch. 53/54, 813. 1929) erhebt BILLITZER gegen die Bestimmung des Nullpunktes der Ladung einer Hg-Oberfläche mittels einer Tropfelektrode den Einwand, dass die Hg-Oberfläche bei den in Betracht kommenden Potentialwerten mit einer Wasserstoffscheicht bedeckt ist, welche die Resultate der Versuche fälschen soll. Aus der weitgehenden Unabhängigkeit der Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber vom p_H der Lösung folgt aber eindeutig, dass die Oberflächendichte des Wasserstoffs an der Hg-Oberfläche zu vernachlässigen ist, was diesen Einwand hinfällig macht. Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit (Z. physikal. Ch. (A) 153, 443. 1931) versuchen BENNEWITZ und KÜCHLER, anknüpfend an die Arbeit von BENNEWITZ und DELJANNIS, loc. cit., die Unrichtigkeit der üblichen kapillarelektischen Bestimmungsmethoden des Nullpunktes der Ladung einer Hg-Oberfläche darzutun. Unserer Meinung nach ist aber das in dieser Arbeit angeführte Versuchsmaterial durchaus ungeeignet um derartige Schlüsse zu begründen, worauf demnächst an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden soll.

geschickt werden muss, um die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen in der Lösung konstant zu erhalten, wenn die Metalloberfläche um 1 cm^2 vergrössert wird. Die Konzentrationsänderungen bei der Oberflächenvergrösserung können durch die Entstehung und den Verbrauch der potentialbestimmenden Ionen bei der Ausbildung der Doppelschicht bedingt werden, sowie durch ihre spezifische Adsorption, welche wir von einer Entladung an der Oberfläche nicht zu unterscheiden brauchen¹⁾.

Der Nullpunkt der auf diese Weise definierten Ladung der Quecksilberoberfläche kann einwandfrei ermittelt werden, hat aber mit dem Nullpunkte der gesamten P. D. („absoluter Nullpunkt“), wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, nichts zu tun²⁾; experimentelle Methoden zur Ermittlung letzterer Grösse liegen überhaupt nicht vor und wir wollen in nachfolgenden uns nur mit dem Problem des Nullpunktes der Ladung beschäftigen.

Bestimmungen der Lage dieses Nullpunktes an Oberflächen von flüssigen Amalgamen und von flüssigem Gallium haben ergeben, dass diese von der Natur der Metalloberfläche stark abhängig ist, also durchaus nicht als eine universelle Konstante betrachtet werden kann³⁾.

Im Falle von festen Metallen bereitet die Bestimmung dieses Nullpunktes viel grössere Schwierigkeiten. Wenn wir von den Arbeiten von MÖLLER⁴⁾ absehen, auf die an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden soll, so können die anderen Methoden die für feste Metalle vorgeschlagen wurden im wesentlichen in zwei Gruppen eingeteilt werden: die elektrokinetischen und die Adsorptionsmethoden. Bekanntlich haben zahlreiche Messungen, welche nach diesen Methoden mit festen Metallen und insbesondere mit Silber angestellt wurden⁵⁾ einen Nullpunkt ergeben, welcher bei einem ϵ_h gleich 0.4 bis 0.5 Volt liegt. FREUNDLICH und seine Mitarbeiter haben dann die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der elektrokinetischen und der kapillarelektischen Methoden durch die Einführung des Begriffes des ζ -Potential-

¹⁾ Vgl. FRUMKIN und GORODETZKAYA, Z. physikal. Ch. 136, 464. 1928. Die Beeinflussung der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen durch die COULOMBSchen Kräfte seitens der Ladung der Oberfläche braucht man nicht zu berücksichtigen, solange ihre Konzentration in der Lösung klein ist im Vergleiche mit der Konzentration anderer Ionensorten. ²⁾ Vgl. z. B. FRUMKIN, Erg. exakt. Naturwiss. loc. cit. S. 272. ³⁾ FRUMKIN und GORODETZKAYA, loc. cit. und Z. physikal. Ch. 136, 215. 1928. FRUMKIN und CIRVES, J. physical Chem. 34, 74. 1930. ⁴⁾ MÖLLER, Z. physikal. Ch. 65, 226. 1908. ⁵⁾ Literaturangaben bei BILLITZER, Monatsh. Ch. 53/54, 813. 1929.

sprunges geklärt¹⁾. Wie einer von uns schon bemerkt hat, kann aber die Verschiedenheit zwischen den Resultaten, welche mit festen Metallen und mit Quecksilber erhalten wurden zum Teil auch dadurch bedingt sein, dass der Nullpunkt der Ladung für die in Betracht kommenden festen Metalle tatsächlich bei einem vom Hg-Nullpunkte gänzlich verschiedenem Potentialwerte liegt²⁾.

Diese Voraussetzung wird dadurch bestätigt, dass auch die unmittelbare Bestimmung der Adsorptionseffekte, welche bei der Berührung von dispersen festen Körpern mit wässrigen Lösungen auftreten, im Falle von Platin und Kohle³⁾ zu Resultaten führt, welche keine Zweifel darüber lassen, dass der Nullpunkt der Ladung für diese Systeme nicht bei demselben Potential wie der Hg-Nullpunkt liegen kann⁴⁾.

Unter allen festen Metallen ist Silber besonders oft untersucht worden. Die Ladung der Silberoberfläche wurde nach verschiedenen elektrokinetischen Methoden bestimmt (Strömungsströme, Ströme durch fallende Teilchen, Kataphorese), wobei eine Umkehr der Ladung im Gebiete des BILLITZERschen Nullpunktes beobachtet wurde⁵⁾.

In der letzten Zeit hat schliesslich BENNEWITZ⁶⁾ ausführliche Versuche mit Silber nach der „Schabmethode“ angestellt, wobei ein Nullpunkt der Ladung ebenfalls bei $\epsilon_h = 0.475$ gefunden wurde. Trotzdem diese Arbeit zweifellos mit grosser Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt worden ist, schien uns dieses Resultat kaum beweisend, da die physikalischen Grundlagen der Schabmethode sicherlich noch einer Klärung bedürfen⁷⁾.

Es schien uns daher wünschenswert, die Ladung der Silberoberfläche auf Grund direkter Messungen der Adsorptionseffekte, welche

¹⁾ FREUNDLICH, Kapillarchemie S. 356, 1930. ²⁾ Colloid symposium Annual 7, 103. 1930. ³⁾ Vgl. BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. 141, 155. 1929. BILLITZER, Z. physikal. Ch. 45, 327. 1903. ⁴⁾ In diesem Zusammenhange wollen wir noch darauf hinweisen, dass Quecksilbersole, im Gegensatz z. B. zu Silbersolen, sich bei kataphoretischen Messungen als positiv geladen erweisen (NORDLUND, Diss. Upsala 1918). Es besteht also im Falle von Hg, soweit man zur Zeit beurteilen kann, keine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Methoden. Eine ausführliche Untersuchung des elektrokinetischen Verhaltens von Quecksilber ist in unserem Laboratorium im Gange. ⁵⁾ BILLITZER, loc. cit. ⁶⁾ BENNEWITZ, Z. physikal. Ch. 124, 115. 1926. ⁷⁾ Vgl. auch LANGE und BERGER, Z. Elektrochem. 36, 980. 1930. In der mehrfach zitierten Arbeit von BILLITZER sind noch einige Angaben über Ströme, die bei der Dehnung von Metalldrähten beobachtet werden, angeführt, deren Ergebnisse aber zu verwickelt erscheinen als dass es möglich wäre zu diesen Versuchen eine Stellung zu nehmen.

bei der Berührung von einer reinen Silberoberfläche mit einer wässrigen Lösung beobachtet werden können, zu ermitteln. Solche Adsorptionseffekte sind schon von RUDBERG und EULER¹⁾ untersucht worden; ihre Messungen erstrecken sich aber nur auf verhältnismässig hohe Konzentrationen von Ag -Ionen und können zur Ermittlung der Lage des Nullpunktes nicht verwertet werden. Nach einigen Vorversuchen fanden wir, dass das aufgestellte Problem nach zwei etwas verschiedenen Methoden gelöst werden kann.

Experimenteller Teil.

Bei der ersten Methode werden die Konzentrationsänderungen, welche bei der Berührung von Silber und Lösung auftreten, potentiometrisch ermittelt. Wir bemühten uns, diese Versuche unter möglichstem Ausschluss von Gasen auszuführen, da die Anwesenheit einer adsor-

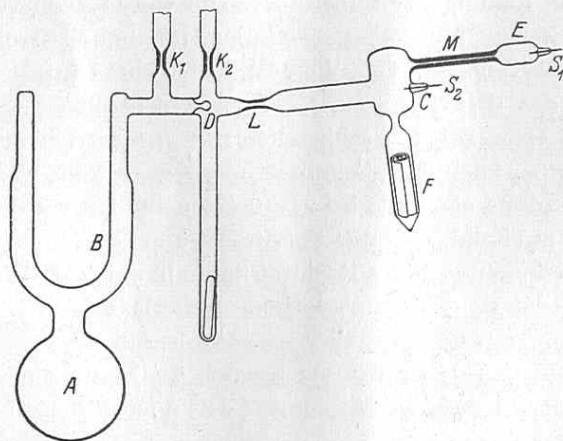


Fig. 1.

bierten Gasschicht auf der Metalloberfläche, sowie die von Gasmolekülen in der Lösung einen tiefgehenden Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Metall und Lösung ausüben können. Die Anordnung, welche bei diesen Versuchen zur Verwendung kam, ist auf Fig. 1 abgebildet.

Der adsorbierende Silberkörper befand sich in F . Er wurde durch Zusammenrollen eines Stückes von Silberblech „Kahlbaum“ hergestellt; die Grösse der aus den geometrischen Dimensionen ermittelten

¹⁾ RUDBERG und EULER, Z. Physik 13, 275. 1923.

Oberfläche war etwa 100 cm^2 gleich. Das Silber wurde vor dem Versuche in 25% HNO_3 bei 60° 2 Minuten angeätzt und hatte nach dem Ätzen eine gleichmässige matte Oberfläche. Um den Silberkörper zu entgasen, wurde das Rohr K_2 an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen. Das Gefäss C wurde zuerst mit Wasserstoff gefüllt, das Silber mittels eines elektrischen Ofens auf $400^\circ C$ erhitzt, der Wasserstoff bei dieser Temperatur nach Möglichkeit abgepumpt, und das Rohr K_2 sodann abgeschmolzen¹⁾. Während dieser Operation war das System gegen Eindringen von Hg -Dämpfen mittels einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle geschützt.

Die Entgasung der Lösung erfolgte in A . Etwa 2 cm^3 einer 0.9 norm. KNO_3 -Lösung, welche eine kleine Beimengung von $AgNO_3$ enthielt, wurden vor dem Versuche in A eingeführt. Das Rohr K_1 wurde mit einer Vakuumleitung verbunden und die Flüssigkeit unter vermindertem Druck zum Sieden gebracht. Um die Menge der abdestillierten Flüssigkeit zu ermitteln und eine entsprechende Korrektur an der Konzentration der Flüssigkeit anzubringen, wurden die Dämpfe mittels einer mit flüssigen Luft gekühlten Falle abgehalten. Die Entgasung wurde dann noch weiter geführt, indem das Gefäss B mit flüssiger Luft gefüllt wurde. Die Flüssigkeit verdampfte jetzt unter ständigem Abpumpen, wobei die Wasserdämpfe sich auf der gekühlten Glasoberfläche kondensierten. Diese Operation wurde fortgesetzt bis der Boden des Gefässes A trocken wurde. Das Rohr K_1 wurde dann abgeschmolzen und nach Entfernen der flüssigen Luft und Auftauen der kondensierten Dämpfe die Lösung in A gut durchgemischt. Sodann wurde das Glaskügelchen D zertrümmert, etwa 10 cm^3 der Lösung in C und E eingeführt und das Gefäss C bei L abgeschmolzen. Während dieser Operation befand sich das Gefäss C ständig in einer solchen

¹⁾ Nach den Angaben von CHAPMAN und HALL [Pr. Roy. Soc. (A) 124, 478. 1929] muss bei der verwendeten Temperatur eine vollkommene Reduktion der Sauerstoffbelegung der Silberoberfläche mit Sicherheit eintreten. Wasserstoff wird nach BENTON und ELGIN (J. Am. chem. Soc. 51, 7. 1929) von Silber nur schwach adsorbiert, so dass merkliche Mengen Wasserstoff unter diesen Bedingungen auf der Silberoberfläche nicht hinterbleiben können. Nach SUHRMAN (Z. Elektrochem. 35, 681. 1929) ist die langwellige Grenze des Photoeffektes an Silber gegen Spuren von Wasserstoff sehr empfindlich, dieses dürfte aber von den Eigenschaften einzelner isolierter Punkte der Oberfläche abhängen; auf den Vorgang der Ausbildung der Doppelschicht sollten aber Wasserstoffmengen, die wesentlich geringer sind als die Menge, welche zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht notwendig ist, keinen merklichen Einfluss ausüben.

Lage, dass die Lösung mit dem Silberkörper in *F* nicht in Berührung kommen konnte. Die Lösung wurde mehrmals durch das Kapillarrohr *M* aus *E* nach *C* und rückwärts umgegossen, so dass etwaige vorhandene kleine Konzentrationsunterschiede ausgeglichen wurden. Dann wurden die beiden Silberelektroden mit der Lösung bedeckt und kurzgeschlossen, bis sich keine Potentialverschiedenheiten zwischen ihnen mehr nachweisen liessen. Die kurzen Stücke eingeschmolzener Silberdrähte, welche als Elektroden dienten, hatten eine ganz kleine und ungeätzte Oberfläche (0.1 cm^2) und konnten keine merklichen

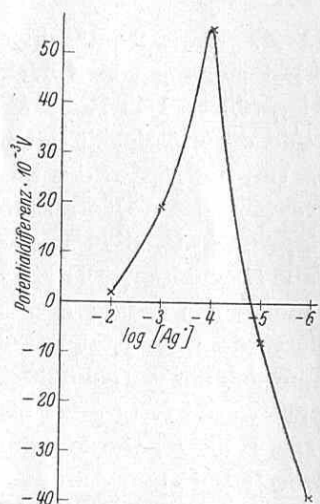


Fig. 2.

Adsorptionseffekte hervorrufen. Nachdem diese vorläufigen Operationen ausgeführt waren, wurde die Lösung (2.5 bis 3 cm^3) mit dem Silberkörper in Berührung gebracht und zur Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes etwa 1 Stunde geschüttelt. Die Kugel *E* und das Kapillarrohr *M* blieben dabei mit der ursprünglichen Lösung gefüllt. Nach dem Schütteln wurde die Lösung in *F* mit der Silberelektrode *S*₂ in Berührung gebracht und die Veränderung der Konzentration der Silberionen aus der Potentialdifferenz zwischen *S*₁ und *S*₂ ermittelt. Letztere wurde nach der Kompensationsmethode gemessen, wobei als Nullinstrument ein hochempfindliches Galvanometer mit einem vorgeschalteten Widerstande von $3 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$ zur Verwendung kam. Wir konnten uns überzeugen, dass ein merklicher Ausgleich der Silberionenkonzentration durch das Kapillarrohr *M* während der Versuchsdauer nicht stattfand. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 1 angegeben (Fig. 2).

Die Genauigkeit der Resultate ist am grössten für nicht zu grosse und auch nicht zu kleine Werte der *Ag*-Ionenkonzentration. Aus dem Effekte welcher $x=10^{-3}$ entspricht, berechnet sich die adsorbierte Menge von Silberionen zu $2.5 \cdot 10^{-3} (10^{-3} - 7 \cdot 10^{-4}) = 7.5 \cdot 10^{-7}$ Molen ($2.5 \cdot 10^{-3}$ Volumen der Lösung in Litern, $7 \cdot 10^{-4}$ Endkonzentration der Lösung). Der Adsorptionseffekt pro Quadratcentimeter der adsorbierenden Silberoberfläche ergibt sich daraus zu $7.5 \cdot 10^{-9}$ Molen. RUDBERG und EULER fanden bei einer Anfangskonzentration von *AgNO*₃

gleich $5 \cdot 10^{-3}$ norm. einen $4 \cdot 10^{-9}$ Molen pro Quadratcentimeter gleichen Adsorptionseffekt, ihre Lösung enthielt aber kein *KNO*₃.

Tabelle 1.

Anfangskonzentration der Lösung norm. <i>KNO</i> ₃ + <i>x AgNO</i> ₃	Potentialdifferenz zwischen <i>S</i> ₁ und <i>S</i> ₂
$x = 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ Volt}$
$x = 10^{-3}$	$19 \cdot 10^{-3} \text{ „}$
$x = 10^{-4}$	$55 \cdot 10^{-3} \text{ „}$
$x = 10^{-5}$	$-8 \cdot 10^{-3} \text{ „}$
$x = 10^{-6}$	$-39 \cdot 10^{-3} \text{ „}$
Norm. <i>KNO</i> ₃ mit <i>Ag</i> ₂ <i>O</i> gesättigt	$-14 \cdot 10^{-3} \text{ „}$
Dieselbe Lösung + 0.003 norm. <i>HNO</i> ₃ .	$-12 \cdot 10^{-3} \text{ „}$

Die zweite Methode, welche wir zur Ermittlung der Ladung der Silberoberfläche verwendeten, bestand in der direkten Bestimmung der Elektrizitätsmenge, welche zur Aufladung einer Silberelektrode notwendig ist, wenn diese mit einer Lösung von gegebener Zusammensetzung in Berührung kommt. Die experimentelle Anordnung ist auf

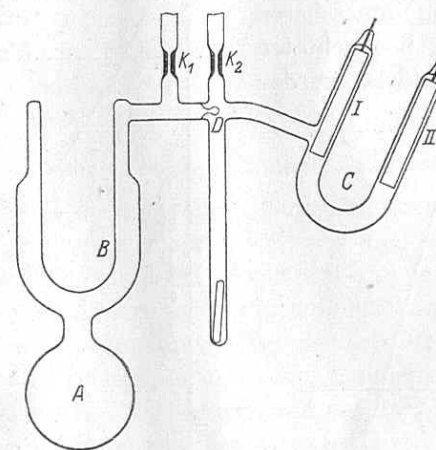


Fig. 3.

Fig. 3 abgebildet. I und II sind zwei Silberelektroden, deren Oberfläche je 100 cm^2 gleich war. Die Vorbehandlung der Silberoberfläche und der Lösung war dieselbe wie bei der ersten Versuchsserie. Nach dem Zerschlagen der Kugel *D* wurde die Flüssigkeit mit der Elektrode I in Berührung gebracht; das Gefäss *C* hatte dabei eine solche Lage, dass die Elektrode II mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kam.

Tabelle 2.

Anfangskonzentration der Lösung norm. $KNO_3 + x AgNO_3$	Elektrizitätsmenge pro cm^2 der scheinbaren Oberfläche
$x = 10^{-2}$	$270 \cdot 10^{-6}$ Coulomb
$x = 10^{-3}$	$900 \cdot 10^{-6}$ "
$x = 3 \cdot 10^{-4}$	$740 \cdot 10^{-6}$ "
$x = 10^{-5}$	$-170 \cdot 10^{-6}$ "
$x = 10^{-6}$	$-215 \cdot 10^{-6}$ "

Nach Abschmelzen des Rohres K_2 wurde das Gefäß C längere Zeit geschüttelt, so dass ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen der Oberfläche der Elektrode I und der Lösung sich einstellen musste. Das Gefäß C wurde dann umgekippt, so dass die Lösung auch mit der Elektrode II in Berührung kam, die Elektroden I und II wurden kurzgeschlossen und die Stromstärke im äusseren Kreise mittels eines Galvanometers (Empfindlichkeit $0.8 \cdot 10^{-6} A$, innerer Widerstand 6Ω) gemessen. Die Beobachtung der Stromstärke dauerte gewöhnlich 2 Stunden. Nach dem Verlaufe dieses Zeitintervalls fiel die Stromstärke bis zu einem unmessbaren Werte ab. Die beobachteten Werte der Stromstärke wurden

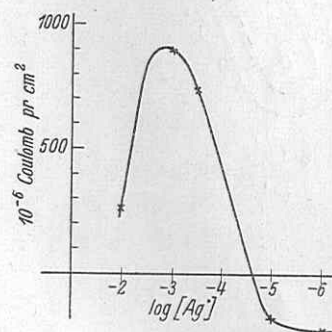


Fig. 4.

in ihrer zeitlichen Abhängigkeit auf Millimeterpapier aufgetragen und das Stromintegral aus der erhaltenen Kurve ermittelt. Die Elektrizitätsmengen, die auf diese Weise berechnet wurden, wurden verdoppelt (siehe weiter unten) und durch die Grösse der Oberfläche der Elektroden ($100 cm^2$) dividiert. Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 2 angegeben (Fig. 4).

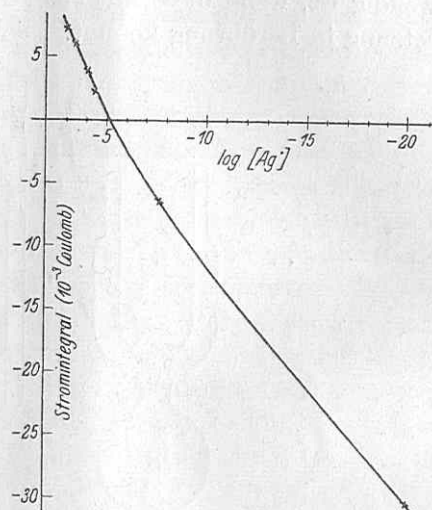


Fig. 5.

In einer anderen Versuchsserie wurde die adsorbierende Silberoberfläche durch Zerstäuben von Silberelektroden unter vermindertem Drucke in Wasserstoff hergestellt und der Wasserstoff dann bei etwa 400° abgepumpt. Die ursprüngliche Oberfläche der Elektroden war in diesem Falle nur $4 cm^2$ gleich. Das zerstäubte Silber bedeckte die Wandoberfläche mit einer zusammenhängenden Schicht, welche mit den Silberelektroden leitend verbunden war. Im übrigen war die Versuchsanordnung mit der auf Fig. 3 abgebildeten nahezu identisch. In dieser Serie kamen Lösungen zur Verwendung, in denen die Silberionenkonzentration nicht einfach durch Verdünnung, sondern auch durch Bildung von schwerlöslichen Salzen und durch Komplexbildung heruntergedrückt wurde.

Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben (Fig. 5).

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Lösung	Stromintegral
Norm. $KNO_3 + 10^{-3}$ norm. $AgNO_3$	$7.1 \cdot 10^{-3}$ Coulomb
" $KNO_3 + 5 \cdot 10^{-4}$ " $AgNO_3$	$6.0 \cdot 10^{-3}$ "
" $KNO_3 + 10^{-4}$ " $AgNO_3$	$3.9 \cdot 10^{-3}$ "
" $KNO_3 + 5 \cdot 10^{-5}$ " $AgNO_3$	$2.25 \cdot 10^{-3}$ "
" $KOH + Ag_2O$ (gesättigt)	$-6.4 \cdot 10^{-3}$ "
" $KNO_3 + 0.1$ norm. $KCN + 0.001$ norm. $AgNO_3$. .	$\sim -30.0 \cdot 10^{-3}$ "

Diskussion der erhaltenen Resultate.

Die erste Methode ergibt einen Nullpunkt der Ladung bei einer Silberionenkonzentration gleich $1.5 \cdot 10^{-5}$ norm. Dieses entspricht einem ε_h -Werte, welcher 0.51 Volt gleich ist, also nahe an den BENNEWITZschen Nullpunkt liegt. Bei höheren Silberionenkonzentrationen werden bei der Berührung von Lösung und Silber der letzteren Ionen entzogen, dieses ladet sich also positiv auf und zieht Anionen aus der Lösung an, bei niedrigeren $[Ag^+]$ -Werten sendet dagegen die Elektrode Ag^+ -Ionen in die Lösung und nimmt eine negative Ladung auf.

Es scheint uns, dass es kaum möglich ist die nach dieser Methode erhaltenen Resultate anders zu deuten als es hier getan wurde. Man könnte höchstens noch an eine reduzierende bzw. oxydierende Wirkung von Gasresten denken, welche an der Silberoberfläche noch haften konnten. In diesem Falle mussten aber die beobachteten Effekte in alkalischer und saurer Lösung ganz verschieden sein, was nicht zutrifft (Tabelle 1). Die Mengen der Silberionen, welche aus der Lösung ver-

schwinden bzw. in die Lösung geschickt werden, sollten als Funktion des Logarithmus der Endkonzentration der Lösung aufgetragen, eine gerade Linie ergeben. Dieses stimmt allerdings für den Fall der in Tabelle 1 angegebenen Versuchsserie gar nicht. Wir glauben, dass die Diskrepanz hauptsächlich davon herrührt, dass die Silberoberfläche in den verschiedenen Versuchen nicht vollkommen identische Eigenschaften hatte. Dieses konnte von kleinen Verschiedenheiten in den Bedingungen der Vorbehandlung herrühren, die wir bei der angewandten Versuchsmethodik bis jetzt nicht beseitigen konnten. Zur Zeit sind wir bemüht eine Methodik der Bearbeitung der Silberoberfläche auszuarbeiten, welche es ermöglichen würde diese in einem vollkommen reproduzierbaren Zustande zu erhalten. Der Versuch mit der 10^{-6} norm. gleichen Ag^+ -Ionenkonzentration ergab einen kleineren Effekt, als man erwarten könnte, bei diesen niedrigen Konzentrationen müssen aber alle Fehlerquellen einen grösseren Einfluss auf die Versuchsergebnisse ausüben.

Im Versuche, in dem die Anfangskonzentration der Ag^+ -Ionen 10^{-3} norm. war, betrug die Ladung der Silberoberfläche pro Quadratzentimeter $7.5 \cdot 10^{-9} \cdot 96540 = 7.2 \cdot 10^{-4}$ Coulomb und die Endkonzentration war $7 \cdot 10^{-4}$ norm. (Tabelle 1). Andererseits, da der Nullpunkt bei etwa $1.5 \cdot 10^{-5}$ liegt, ergibt sich der Potentialsprung in der Doppelschicht zu etwa 0.1 Volt. Unter der Annahme, dass die Kapazität der Doppelschicht 27 Mikrofara/cm² gleich ist, also denselben Wert hat, welcher für eine Hg-Oberfläche in norm. KNO_3 aus kapillarelektischen Daten berechnet wird¹⁾, ergibt sich, dass die wirkliche Oberfläche des geätzten Silbers im Verhältnis $\frac{7.2 \cdot 10^{-4}}{27 \cdot 10^{-6} \cdot 0.1} = 270$ grösser ist, als die scheinbare.

Dieser Wert erscheint, verglichen mit dem von BOWDEN und RIDEAL (etwa 50)²⁾ etwas hoch. Die Verschiedenheit könnte aber durch die verschiedenen Bedingungen der Ätzung bedingt sein. Es ist auch zu beachten, dass die zerklüftete Metalloberfläche eine grössere Kapazität besitzen kann, als eine glatte.

¹⁾ Direkte Messungen der Polarisationskapazität, welche vor kurzem von RIDEAL und BOWDEN [Pr. Roy. Soc. (A) 120, 70. 1928] ausgeführt wurden, ergeben Werte, die merklich niedriger liegen als die aus kapillarelektischen Daten berechneten. Da es uns aber noch nicht ganz klar ist, ob es sich in diesem Falle um wirkliche Gleichgewichtsverhältnisse handelt, zogen wir es vor, von dem berechneten Werte Gebrauch zu machen. ²⁾ Loc. cit. S. 82 und BOWDEN und O'CONNOR, Pr. Roy. Soc. (A) 128, 317. 1930.

Die Ergebnisse der zweiten Methode, welche übrigens nahezu denselben Wert für die Lage des Nullpunktes ergeben ($2 \cdot 10^{-5}$ norm. aus Tabelle 2 und $1 \cdot 10^{-5}$ norm. aus Tabelle 3), scheinen uns nicht so unzweideutig zu sein, als die der ersten, wenigstens was die absolute Grösse des Effektes betrifft.

Die Aufladung der frischen Oberfläche kann nämlich nur bei ganz kleinen Silberionenkonzentrationen in der Lösung mit der eines Kondensators verglichen werden. Bei höheren Silberionenkonzentrationen werden die für die Aufladung notwendigen Ionen zunächst den an die Elektrode grenzenden Schichten der Lösung entzogen (wir beschränken uns hier auf den Fall einer positiven Ladung der Oberfläche), es entstehen dabei Konzentrationsunterschiede, welche mit der Zeit zum Teil durch den Strom ausgeglichen werden, zum Teil aber durch Diffusion von Ionen aus der Lösung und Durchmischung der letzteren infolge von Konvektionsströmen sich auf ein grösseres Volumen verbreiten. Es ist klar, dass die Grösse der Stromstärke bei gegebener Ladung mit steigender Konzentration abfallen muss, da die relative Veränderung der Anfangskonzentration durch den Adsorptionsvorgang kleiner wird und gleichzeitig der Einfluss der Diffusion immer mehr hervortritt. Die Verhältnisse liegen übrigens ganz ähnlich, wie im Falle des Tropfelektrodenstromes beim Quecksilber, welcher bekanntlich in Lösungen, die Quecksilbersalze in höheren Konzentrationen enthalten praktisch auf Null heruntergeht¹⁾, und brauchen hier nicht eingehender diskutiert zu werden. Vergrössert man daher ausgehend vom Nullpunkte der Ladung die Konzentration der Lösung, so steigt das über ein gewisses Zeitintervall gemessene Stromintegral zunächst an, erreicht ein Maximum um dann praktisch auf Null herunterzugehen (Fig. 4). In einiger Entfernung vom Maximum kann der Einfluss der Diffusion vernachlässigt werden; in diesem Falle muss der Wert des Stromintegrals gleich der Hälfte der Ladung einer Elektrode sein, da der Effekt sich auf zwei Elektroden gleicher Kapazität verteilt.

Unter diesen Beschränkungen kann man, ähnlich wie dieses schon auseinandergesetzt wurde, auch aus den nach dieser Methode erhaltenen Daten die Grösse der wahren Oberfläche der Silberelektrode berechnen. Bei einer 10^{-3} norm. Konzentration ist die pro Quadratzentimeter der wahren Oberfläche unter denselben Voraussetzungen wie oben angegeben berechnete Ladung etwa $2.7 \cdot 10^{-6}$ Coulomb gleich, während der experimentelle Wert $9 \cdot 10^{-4}$ beträgt, also 330mal grösser ist.

¹⁾ Vgl. die von FRUMKIN und CIRVES aufgenommenen Kurven; loc. cit. S. 82.

Alle drei Versuchsserien ergeben trotz der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen einen Nullpunkt der Ladung der Silberoberfläche, welcher um etwa 0.51 positiver als der Wasserstoffnullpunkt liegt, in genügender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrokinetischen Methoden. Wir können also vorläufig diesen Wert als ebenso gesichert betrachten, wie den am Anfange dieser Arbeit zitierten Quecksilberwert. Es ist höchst merkwürdig, dass *Hg* und *Ag*, deren Normalpotentiale so nahe beieinander liegen, so grosse Verschiedenheiten im Baue der Doppelschicht aufweisen.

Aus den angeführten Daten folgt es, dass aus einer *Hg* und einer *Ag*-Elektrode in wässrigen Lösungen eine Kette aufgebaut werden kann, welche eine P. D. gleich etwa 0.7 Volt aufweisen wird, trotzdem beide Elektroden im üblichen Sinne nicht aufgeladen sind. Diese P. D. kann also nur von Kontaktpotentialsprüngen herrühren, welche in den Grenzflächen Metall/Lösung oder aber zwischen beiden Metallen liegen. Leider konnten wir diese P. D. nicht mit dem Kontaktpotentialsprünge zwischen *Ag* und *Hg* im Vakuum vergleichen, da wir zuverlässige Bestimmungen der Austrittsarbeit für *Ag* in der Literatur nicht finden konnten. Beide Grössen brauchen übrigens nicht zusammenzufallen.

Wir möchten nochmals betonen, dass die angegebenen Grössen sich nur auf eine geätzte, bzw. stark aufgerauhte *Ag*-Oberfläche beziehen. Wir sind noch im unklaren, wie sich eine glatte Silberoberfläche verhalten wird. Versuche mit ungeätztem Silberblech sind im Gange, haben aber noch keine eindeutigen Resultate ergeben.

Diese Versuche sollen auch auf andere Metalle ausgedehnt werden.

Moskau, Karpow Institut für Chemie; Laboratorium für physikal. Chemie.
März 1931.