Schabeinflüsse auf die Silberjodid-Elektrode.

Von Kurt Nagel.

Vorgetragen in der Sitzung am 8. Oktober 1940.

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

1. Problemstellung: Die allgemeinere Bedeutung der Schabversuche besteht in der Möglichkeit, aus den Schabeffekten auf den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht[1]) zu schließen.

2. Die Grundversuche des Schabeffekts: Es werden zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten angegeben, den Schabeffekt zu messen, nämlich die Messung als stromlose Spannungsänderung und die Messung als spannungsloser Stromfluß.

3. Die Änderungen $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ des Galvanipotentials $\Delta\varphi_G$ beim Schaben der AgJ-Elektrode:

31. Zur Entstehung des Schabeffekts $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$: Es wird erläutert, in welcher Weise sich die Hemmung der Ionenadsorption als Potentialverschiebung $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ beim Schaben bemerkbar macht. Für die Abhängigkeit des $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$-Wertes von der Ag^+- bzw. J^--Konzentration wird eine „ideale" und eine bei den praktischen Schabversuchen zu erwartende Form abgeleitet.

32. Experimentelle Ergebnisse: Die zu den Schabversuchen benutzte Meßapparatur wird beschrieben. Als Hauptergebnis wird die Abhängigkeit des $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$-Wertes von der Konzentration der Ag^+- bzw. J^--Ionen graphisch dargestellt. Der Nullpunkt des Schabeffekts liegt bei einer Konzentration $c_{Ag^+} \sim 10^{-6}$ n.

33. Deutung der Meßergebnisse: Die experimentellen Ergebnisse der Schabversuche lassen sich deuten, wenn man die Hemmung der Ionenadsorption als maßgebende Ursache der Potentialverschiebung $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ annimmt. Die verschiedenen Möglichkeiten für Art und Ort der Hemmung werden erörtert.

---

1) Die Zweckmäßigkeit der Bezeichnung: „elektrochemische" Doppelschicht wird näher begründet bei A. Kellermann und E. Lange, Kolloid Z. **88** (1939), 347.

4. Bedeutung und weiterer Ausbau der Schabeffekt-Messungen: Messungen des Schabeffekts sind geeignet, Aufschluß über den Aufbau der Doppelschicht zu geben, insbesondere wenn die weiteren Ausbaumöglichkeiten berücksichtigt werden.

Benutzte Bezeichnungen:

$_{\mathrm{I}}\varphi$: Inneres elektrisches Potential einer Phase I.

$^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$: Galvanipotential eines elektrochemischen Zweiphasensystems I/II $\equiv$ Differenz der inneren elektrischen Potentiale der Phasen I und II $\equiv {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{II}}\varphi$.

$^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi_{\mathrm{G}}$: Galvanipotential bei eingestelltem elektrochemischen Gleichgewicht (Ruhewert).

$^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi_{\mathrm{Sch}}$: Galvanipotential beim Schaben.

$^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi_{\mathrm{Dip}}$: Dipolanteil des Galvanipotentials.

$\Delta^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi_{\mathrm{Sch}}$: Änderung des Galvanipotentials beim Schaben $\equiv {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi_{\mathrm{Sch}} - {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi_{\mathrm{G}}$.

Der Einfachheit halber wird teilweise $\Delta\varphi$ statt $^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ und $\Delta\Delta\varphi$ statt $\Delta^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ benutzt.

c_i (a_i): Konzentration (Aktivität) einer Ionenart i.

Γ_i: Adsorbierte Menge einer Ionenart i.

1. Problemstellung.

Bei der Beeinflussung einer Elektrode, z. B. des elektrochemischen Zweiphasensystems AgJ (Phase I)/Lösung (Phase II), durch Schaben wird ein Eingriff in die an der Phasengrenze befindliche elektrochemische Doppelschicht vorgenommen. Es kann deshalb angenommen werden, daß man aus den beim Schaben auftretenden Effekten Aufschlüsse über den Bau der elektrochemischen Doppelschicht und über den Mechanismus des potentialbestimmenden Ionenüberganges erhalten kann. In der Tat wurden bereits mehrfach zu diesem Zwecke Schabversuche an verschiedenen Elektroden angestellt, z. B. an der Silberjodidelektrode [2]), der Silberelektrode [3]) und an anderen allerdings meist sehr undefinierten Metallelektroden [4]). Bisher

2) E. Lange u. R. Berger, Zeitschr. Elektrochem. **36** (1930), 980.

3) K. Bennewitz u. J. Schulz, Z. physikal. Chem. **124** (1926), 115. — K. Bennewitz u. J. Bigalke, Z. physikal. Chem. A **154** (1931), 113.

4) S. Bodforss, Die elektrolytischen Metallpotentiale in reinen Pufferlösungen, Lund 1933. — Erich Müller u. J. Janitzki, Z. physikal.

ist jedoch noch nicht einwandfrei erwiesen, ob und wie weit Schabversuche tatsächlich eine brauchbare Methode darstellen, um Aufschlüsse über den Aufbau der Doppelschicht zu erhalten. Die im folgenden beschriebenen Schabversuche an der AgJ-Elektrode sollen einen weiteren Beitrag im Rahmen dieser allgemeineren Fragestellung liefern.

Die AgJ-Elektrode bietet gegenüber einer Metallelektrode, d. h. gegenüber dem System Metall/Lösung, insofern Vorteile, als man erwarten kann, daß an der AgJ-Oberfläche definiertere Verhältnisse vorliegen als bei einer Metallelektrode und daß insbesondere der Einfluß des Sauerstoffs[5]) zu vernachlässigen ist. Vor allem ist es aber bei der AgJ-Elektrode möglich, den sogenannten Nullpunkt der Ionenadsorption, d. h. denjenigen Zustand der Elektrode, bei dem weder Ag^+- noch J^--Ionen überschüssig adsorbiert sind, sowohl von der Silber- als auch von der Jodseite her experimentell zu erreichen.

Nachdem die oben erwähnten Schabversuche an der AgJ-Elektrode zu keinem theoretisch befriedigenden Ergebnis geführt hatten, wurde versucht, unter Benutzung verbesserter Arbeitsmethoden[6]) die durch das Schaben einer AgJ-Elektrode verursachten Änderungen der Doppelschicht in experimentell meßbarer, theoretisch zwanglos deutbarer Form zu erfassen.

2. Die Grundversuche des Schabeffekts.

Stellt man die Schabelektrode mit einer gleichen, unbeeinflußten Elektrode zu einer elektrochemischen Kette zusammen, so hat diese Kette, solange kein Schaben erfolgt, im idealen

---

Chem. A **160** (1932), 245 u. **162** (1932), 385. — J. Hoekstra, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas **50** (1931), 339. — Weiteres Schrifttum über den Schabeffekt ist in den zitierten Arbeiten angegeben.

5) Ein gewisser Einfluß des Sauerstoffs ist jedoch auch bei Silberhalogeniden festzustellen. Siehe z. B. bei E. Güntelberg, Z. physikal. Chem. A **123** (1926), 206, G. Bodländer u. W. Eberlein, Z. anorg. Chem. **39** (1904), 197, J. N. Brönstedt, D. kgl. danske Videnskabernes Selskabs math.-fys. Meddelelser III, Nr. 9 (1920).

6) Wichtigste Unterschiede: Statt mit einer Gummiwalze wurde mit einem Quarzschaber geschabt; außerdem wurde praktisch stromlos gemessen.

Falle die EMK 0, und bei Kurzschluß der Kette fließt kein Strom. Die Schabwirkung läßt sich dann in zwei verschiedenen Formen[7]) experimentell erfassen:

1. als Änderung $\Delta\Delta\varphi$ des Galvanipotentials $\Delta\varphi$ der Schabelektrode beim Schaben, meßbar als EMK der Kette: Schabelektrode/Ruheelektrode;

2. als Stromfluß, der beim Schaben der Schabelektrode in der kurzgeschlossenen Kette fließt.

Bei der Durchführung der Schabversuche wird man vor allem anstreben, die theoretisch einfacher zu deutenden Grenzfälle einer stromlosen Spannungsmessung bzw. einer spannungslosen Strommessung zu verwirklichen. Für die Messung der Potentialänderung $\Delta\Delta\varphi$ beim Schaben empfiehlt sich deshalb die Verwendung eines Elektrometers oder eines Röhrenpotentiometers, während die praktisch spannungslose Stromflußmessung voraussetzt, daß man den Ohmschen Widerstand der Meßanordnung möglichst klein hält und daß man die Ruheelektrode durch Verwendung einer entsprechend großen Oberfläche zu einer möglichst wenig polarisierbaren Gegenelektrode macht.

Außerdem kann die Durchführung der Schabversuche noch insofern verschieden gestaltet werden, als man die Elektrode durch einmaliges Schaben beeinflussen oder durch kontinuierliches Schaben einen gewissen stationären Zustand einstellen kann. In jedem Falle wird es für die theoretische Auswertung der Schabversuche wertvoll sein, wenn auch die zeitlichen Änderungen der Schabeffekte aufgenommen werden, die beim Übergang vom stationären Zustand der geschabten Elektrode in den Gleichgewichtszustand oder beim umgekehrten Übergang auftreten, indem man z. B. das Abklingen des $\Delta\Delta\varphi$-Wertes nach dem Aufhören des Schabens verfolgt.

---

7) Vgl. hierzu die entsprechenden bei der Quecksilber-Tropfelektrode angewandten Methoden. Näheres bei E. Lange, Elektrochemie der Phasengrenzen im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII/2, im folgenden als „Handbuchartikel" zitiert.

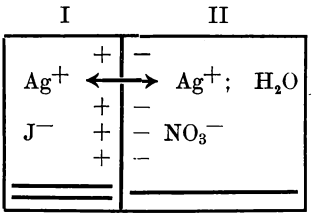
3. Die Änderungen $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ des Galvanipotentials $\Delta\varphi$ beim Schaben der AgJ-Elektrode.

31. Zur Entstehung des Schabeffektes $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$.

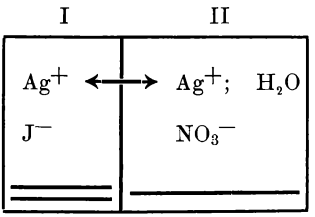
Das experimentell untersuchte Stoffsystem war die AgJ-Elektrode, die dadurch entsteht, daß mit AgJ überzogenes Silber in eine Ag^+- oder J^--Ionen enthaltende Lösung eintaucht. Da beim Schaben der Elektrode nur die Doppelschicht an der Phasengrenze AgJ/Lösung geändert wird, so erstrecken sich die folgenden Betrachtungen nur auf das Zweiphasensystem AgJ/Lösung, das zu den bestuntersuchten elektrochemischen Zweiphasensystemen gehört. Der Aufbau der Doppelschicht an der Phasengrenze AgJ/Lösung erfolgt dadurch, daß je nach der Zusammensetzung der Lösung an der festen AgJ-Phase Ag^+- oder J^--Ionen überschüssig adsorbiert[8]) werden, denen sich eine Schicht von Gegenionen gegenüberstellt. Bei einer gewissen Konzentration der Ag^+- bzw. J^--Ionen, dem sogenannten Nullpunkt der Ionenadsorption, findet weder eine überschüssige Adsorption von Ag^+- noch eine solche von J^--Ionen und damit auch kein Aufbau einer Ionendoppelschicht statt. Bei höheren Ag^+-Konzentrationen werden Ag^+-Ionen, bei höheren J^--Konzentrationen werden J^--Ionen überschüssig adsorbiert. Der elektrochemische Aufbau der Phasengrenze AgJ/Lösung läßt sich also in schematischer, übersichtlicher Weise durch folgende drei Phasenbilder darstellen:

---

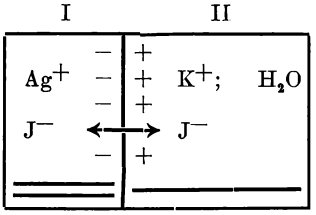
8) Um die Adsorption der Ionenart i quantitativ zu kennzeichnen, benutzt man üblicherweise den Buchstaben Γ_i und versteht darunter die Menge adsorbierter Ionen in Äqu., die bei der Neubildung von 1 qcm Berührungsfläche aus dem Innern der Lösungsphase verschwindet. Falls die Größe der Berührungsfläche nicht genau bekannt ist, bezieht man die Adsorption auf eine Gewichtseinheit der festen adsorbierenden Phase. Näheres über die Adsorption potentialbestimmender Ionen findet sich bei A. Kellermann und E. Lange, Kolloid Z. **81** (1937), 88, Kolloid Z. **88** (1939), 341. Vgl. auch J. Kaspar, Helv. chim. Acta **21** (1938), 650.



Adsorption
von Ag^+-Ionen (+)



Nullpunkt der Ionenadsorption



Adsorption
von J^--Ionen (—)

Die potentialbestimmenden Ionenübergänge sind durch Doppelpfeile angedeutet.

Feste Phasen sind durch zweimaliges, flüssige Phasen durch einmaliges Unterstreichen gekennzeichnet. Näheres bei E. Lange, Z. Elektrochem. **40** (1934), 655.

Mittels verschiedenartiger Meßmethoden ist festgestellt worden, daß der Adsorptionsnullpunkt des Systems AgJ/Lösung bei einer Konzentration der Silberionen von etwa 10^{-6} n [9]) liegt. Bemerkenswert ist, daß der Adsorptionsnullpunkt nicht mit dem Äquivalenzpunkt zusammenfällt, daß vielmehr bei der Äquivalenzkonzentration $c_{Ag^+} = c_{J^-} = 10^{-8}$ noch Jodionen adsorbiert sind.

Da am Aufbau der elektrischen Potentialdifferenz ${}^{I}\Delta^{II}\varphi$ zwischen den beiden Phasen I (Silberjodid) und II (Lösung) nicht nur Ionen, sondern auch Dipole beteiligt sind, kann man nicht den Nullpunkt der Ionenadsorption mit dem Nullpunkt des Galvanipotentials gleichsetzen, wie es längere Zeit hindurch geschehen ist (Versuche zur Messung des sogenannten absoluten Nullpotentials).[10]). Vielmehr muß man annehmen, daß am Adsorptionsnullpunkt ein gewisser Wert des Galvanipotentials be-

9) Näheres bei A. Kellermann und E. Lange, a. a. O.

10) Siehe z. B. E. Lange, „Handbuchartikel", S. 371.

steht, den man als Dipolanteil ${}^{I}\Delta^{II}\varphi_{Dip}$ des Galvanipotentials bezeichnen kann.

Geht man davon aus, daß beim Schaben die Doppelschicht vollständig[11]) beseitigt wird und daß sich als Schabeffekt die Hemmung der Adsorption der potentialbestimmenden Ionen beim Wiederaufbau der Doppelschicht äußert[12]), so kann man zunächst für das Vorzeichen des Schabeffekts

$$\Delta\Delta\varphi_{Sch} = {}^{I}\Delta^{II}\varphi_{Sch} - {}^{I}\Delta^{II}\varphi_{G}$$ [13])

erwarten, daß die Änderung $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ des Galvanipotentials beim Schaben positiv ist, solange Jodionen zum Wiederaufbau der Doppelschicht (überschüssig) adsorbiert werden, und daß $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ negativ ist, solange Silberionen adsorbiert werden. Im Adsorptionsnullpunkt muß $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ Null werden, so daß es also möglich sein muß, durch Bestimmung des Vorzeichens von $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ bei verschiedenen J^-- bzw. Ag^+-Konzentrationen die Konzentration des Adsorptionsnullpunktes festzulegen.

---

11) Wird die Doppelschicht nur teilweise beseitigt, so sind weniger eindeutige Effekte zu erwarten. Vielleicht lag dieser Fall bei den Untersuchungen von E. Lange und R. Berger (a. a. O.) vor.

12) Es wird dabei angenommen, daß beim Dipolanteil des Galvanipotentials praktisch keine Hemmungen vorhanden sind, daß sich also $\Delta\varphi_{Dip}$ in unmeßbar kurzer Zeit einstellt.

Als vernachlässigbar klein werden in den folgenden Betrachtungen die durch das Schaben verursachten Änderungen in der Struktur und Temperatur der Oberfläche angesehen (siehe hierzu S. 143).

Außerdem wird vorausgesetzt, daß außer den in Betracht gezogenen Übergängen der Ag^+- und J^--Ionen keine anderen potentialbestimmenden Ionenübergänge bei der Einstellung des Galvanipotentials mitwirken, daß insbesondere keinerlei Reaktionsbindung (siehe hierzu E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochem. **44** [1938], 793) im Sinne der Bildung eines Komplexsalzes erfolgt, wie es z. B. bei hohen KJ-Konzentrationen der Fall ist.

13) Es bedeutet: ${}^{I}\Delta^{II}{}_{Sch}$ das beim Schaben sich einstellende Galvanipotential,

${}^{I}\Delta^{II}\varphi_{G}$ der Gleichgewichts- (Ruhe-) Wert des Galvanipotentials.

${}^{I}\Delta^{II}\varphi_{G}$ wird bestimmt durch die Differenz der chemischen Potentiale der potentialbestimmenden Ionen i nach:

$${}^{I}\Delta^{II}\varphi_{G} = \frac{{}_{II}\mu_i - {}_{I}\mu_i}{z_i \cdot F}.$$

Näheres im „Handbuchartikel".

Im idealen Grenzfall, d. h. wenn tatsächlich das sich im Augenblick des Schabens an der Elektrode einstellende Galvanipotential in reiner Form zur Messung kommt, sollte die geschabte Elektrode unabhängig von der Konzentration der in der Lösung vorhandenen Ionen das Potential ${}^{I}\Delta^{II}\varphi_{Dip}$ annehmen. Der $|\Delta\Delta\varphi_{Sch}|$-Wert würde dann auf der Silber- bzw. Jodseite, vom Adsorptionsnullpunkt aus gerechnet, linear mit dem Logarithmus der Ag^{+}- bzw. J^{-}-Ionenkonzentration (genauer Ionenaktivität) zunehmen, wie es in Fig. 1 durch die gestrichelten Pfeile angedeutet ist. Nach dem Aufhören des Schabens würde man

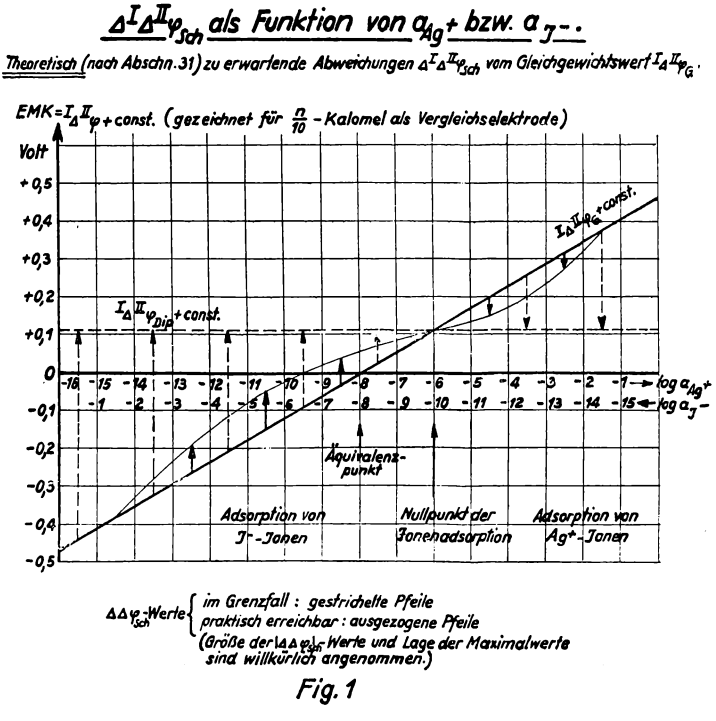


Fig. 1

verfolgen können, wie das Potential der Elektrode nach einem bestimmten Zeitgesetz, in dem die Größe der Hemmung der Ionenadsorption zum Ausdruck kommt, vom idealen Schabwert $\Delta\varphi_{Dip}$ aus dem Gleichgewichtswert $\Delta\varphi_{G}$ zustrebt.

Bei der experimentellen Durchführung des Schabversuches werden mit einem geeigneten Schaber, der stoff-

lich keinerlei Einfluß auf den Aufbau der Doppelschicht ausüben darf, nacheinander Teile der Oberfläche entfernt. Je nach der Schnelligkeit des Schabens und je nach der Schnelligkeit, mit der das Schabpotential dem Gleichgewichtswert zustrebt, wird sich während des Schabens ein gewisser Durchschnittswert $\Delta\varphi_{Sch}$ einstellen. Verwendet man eine kontinuierlich geschabte Elektrode, indem man z. B. die Elektrode rotieren läßt, so kann man diesen stationären Wert $\Delta\varphi_{Sch}$ aufrechterhalten, solange die Schabvorrichtung arbeitet. Durch Erhöhung der Schabgeschwindigkeit, z. B. durch Steigerung der Drehzahl der rotierenden Elektrode, muß sich der $\Delta\varphi_{Sch}$-Wert nach dem $\Delta\varphi_{Dip}$-Wert zu verschieben, falls tatsächlich, wie oben vorausgesetzt wurde, in der Potentialverschiebung $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ die Hemmung der Ionenadsorption zum Ausdruck kommt.

Beim dauernden Schaben liegen an der Schabelektrode ähnliche Verhältnisse vor wie an der Quecksilber-Tropfelektrode, bei der die Oberfläche durch dauerndes Tropfen erneuert wird [14]). Dem $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ entspricht bei der Tropfelektrode die Abweichung des Tropfpotentials vom Gleichgewichtswert. Um das bei dieser Elektrode beobachtete Anwachsen des $\Delta\Delta\varphi$-Wertes mit abnehmender Hg^+-Konzentration zu deuten, wurde angenommen [15]), daß die Adsorption jedes Ions in gewissem Grade gehemmt ist, daß also mit abnehmender Ionenkonzentration die in der Zeiteinheit adsorbierte Ionenmenge abnimmt. Überträgt man diese Annahme auf die kontinuierlich geschabte AgJ-Elektrode, so muß bei hohen Werten von c_{Ag^+} bzw. c_{J^-} das Potential einer geschabten Stelle der Elektrode, sobald die Wirkung des Schabers aufhört, sehr schnell wieder dem Gleichgewichtswert zustreben. Infolgedessen wird das sich stationär bei der Rotation der Elektrode einstellende Galvanipotential $\Delta\varphi_{Sch}$ nur wenig

---

14) Auch zu den an einer korrodierenden Metallelektrode auftretenden stationären Galvanipotentialen („Mischpotentialen"), die in einer früheren Arbeit, E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochem. **44** (1938), 856, mit $\Delta\varphi_b$ bezeichnet wurden, bestehen Beziehungen, die hier nicht näher erörtert werden sollen. Vgl. O. Gatty und E. C. R. Spooner, The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions, Oxford 1938.

15) Vgl. M. Andauer und E. Lange, Z. physikal. Chem. A **162** (1932), 241.

vom Gleichgewichtswert $\Delta\varphi_G$ abweichen, d.h. $|\Delta\Delta\varphi_{Sch}|$ wird klein sein. Mit abnehmender Ionenkonzentration wird der $|\Delta\Delta\varphi_{Sch}|$-Wert zunächst zunehmen, bei einer gewissen Ionenkonzentration ein Maximum erreichen, um bei weiterer Herabsetzung der Ionenkonzentration nach dem durch $\Delta\Delta\varphi_{Sch} = 0$ gekennzeichneten Adsorptionsnullpunkt zu wieder abzunehmen. Die graphische Darstellung des $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$-Wertes als Funktion von a_{Ag^+} bzw. a_{J^-} bei gleichbleibender Rotationsgeschwindigkeit muß also eine Form haben, wie sie in Fig. 1 als ausgezogene Kurve eingezeichnet ist.

32. Experimentelle Ergebnisse.

Alles Nähere über den Aufbau der AgJ-Elektrode, die zur Messung des Schabeffektes benutzt wurde, findet sich in Fig. 2. Die AgJ-Schicht wurde hergestellt, indem eine elektrolytisch auf ein Glasrohr aufgebrachte Ag-Schicht durch Joddampf bei etwa 150° C bis zu einer gewissen Tiefe jodiert wurde. Nur ein schmaler ringförmiger Teil der rotierenden Elektrode wurde mit einem entsprechend geformten Quarzschaber geschabt, der mit verschieden starkem Druck an die Elektrode angelegt werden konnte. Die restliche Oberfläche der Elektrode war mit Paraffin überzogen.

Gemessen wurde die EMK einer Kette, die aus der untersuchten Elektrode und einer n/10 Kalomel-Elektrode bestand. Zeigte diese Kette bei unbeeinflußter AgJ-Elektrode den EMK-Wert E_G, bei geschabter Elektrode den Wert E_{Sch}, so ergab sich als Schabeffekt

$$\Delta^I\Delta^{II}\varphi_{Sch} = E_{Sch} - E_G = {}^I\Delta^{II}\varphi_{Sch} - {}^I\Delta^{II}\varphi_G.$$

Der Wert E_G stellte zugleich ein Maß für die jeweils eingestellte Konzentration der Ag^+- bzw. J^--Ionen dar.

Die Meßapparatur bestand aus einer Kompensationseinrichtung mit einem Röhrenpotentiometer als Nullinstrument. Die verwendete Elektrometerröhre war die Röhre T 113 der AEG. Teilweise wurde auch der Schabeffekt nach Kompensierung des E_G-Wertes unmittelbar als Ausschlag des den Anodenstrom des Röhrenpotentiometers anzeigenden, in mV geeichten Meßinstruments gemessen. Es war auf diese Weise möglich,

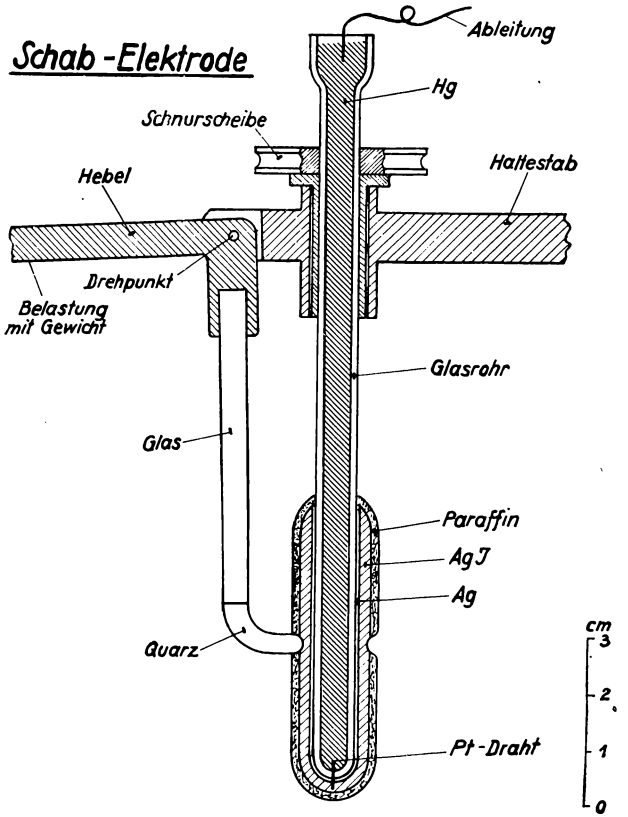


Fig. 2

unter Benutzung einer halbautomatischen Registriervorrichtung[16]) praktisch stromlos den zeitlichen Verlauf der $\Delta\varphi$-Änderungen aufzunehmen, die beim Einschalten oder Ausschalten des Schabers auftraten.

Näher untersucht wurde insbesondere die Abhängigkeit des Schabeffektes von der Konzentration der potentialbestimmenden Ag^+- bzw. J^--Ionen. Es ergaben sich dabei eindeutige[17]) Werte für $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$, die in den Grenzen re-

16) Eine Beschreibung dieser Registriervorrichtung findet sich bei E. Lange und H. Streeck, Z. physikal. Chem. A **157** (1931), 6.

17) Nur in unmittelbarer Nähe des Adsorptionsnullpunkts traten gewisse Abweichungen und zeitliche Gänge von $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ auf.

produzierbar waren, in denen es gelang, die Wirkung des Schabers definiert zu gestalten. Trägt man die bei gleicher Drehzahl der Elektrode gefundenen $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$-Werte als Funktion von log $\alpha_{Ag}+$ bzw. log a_J- auf, so ergibt sich die in Fig. 3 wiedergegebene Kurve. Der Nullpunkt des Schabeffekts liegt danach bei einer Silberionen-Konzentration von etwa 10^{-6} n. Bei höheren Ag^+-Konzentrationen, also auf der Silberseite, ist $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ negativ, bei höheren J^--Konzentrationen positiv.

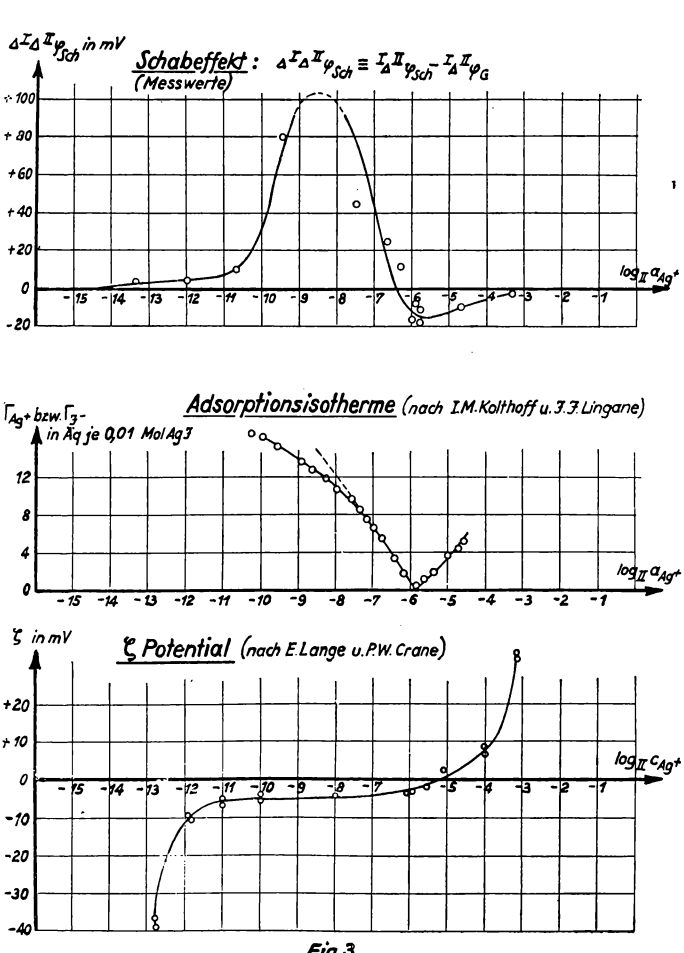


Fig. 3

Qualitativ wurde auch der Einfluß der Rotationsgeschwindigkeit auf die Größe von $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ geprüft und eine Vergrößerung des $|\Delta\Delta\varphi_{Sch}|$-Wertes mit wachsender Drehzahl festgestellt.

33. Deutung der Meßergebnisse.

Die experimentellen Ergebnisse, insbesondere die Abhängigkeit der $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$-Werte von der Konzentration der Ag^+- bzw. J^--Ionen, lassen sich zwanglos deuten, wenn man nach den theoretischen Ausführungen des Abschnittes 31 annimmt, daß im Schabeffekt die Hemmung der Adsorption dieser Ionen zum Ausdruck kommt. Der Nullpunkt des Schabeffekts stellt danach zugleich auch den Nullpunkt der Ionenadsorption dar.

Weiteren Aufschluß über die Natur der Adsorptionshemmung kann man erwarten, wenn man den Adsorptionsvorgang in Teilvorgänge zerlegt und die Hemmungen dieser Teilvorgänge untersucht. Der Gesamtvorgang der Ionenadsorption ist dadurch gekennzeichnet, daß sich im Anfangszustand das betreffende Ion im Innern der flüssigen Phase als gelöstes Ion befindet, während es im Endzustand im Gitter der festen AgJ-Phase eingebaut ist. Bevor der eigentliche Ionenübergang von der Lösungsphase in die feste Phase erfolgen kann, muß das Ion durch Diffusion oder Konvektion aus dem Innern der Lösungsphase an die Phasengrenze herantransportiert werden. Es empfiehlt sich also, als Teilvorgänge zunächst den Transport zur Phasengrenze und den Ionenübergang in die Nachbarphase zu unterscheiden [18]).

---

18) Bei einer weiteren Zerlegung des Adsorptionsvorganges kann man als Teilvorgänge betrachten: die Dehydratation der Ionen, den Durchtritt der dehydratisierten Ionen durch die Phasengrenze und den Einbau ins AgJ-Gitter. Daß sich beim Ionenübergang auch spezif. Gitterkräfte bemerkbar machen können, geht aus Untersuchungen über die elektrolytische Metallabscheidung hervor. Vgl. z. B. T. Erdey-Gruz und M. Volmer, Z. physikal. Chem. A **157** (1931), 165, T. Erdey-Gruz und R. F. Kardos, physikal. Chem. A **178** (1936), 255, und T. Erdey-Gruz und E. Frankl, Z. physikal. Chem. A **178** (1936), 266. Siehe auch die entsprechenden Abschnitte bei M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, „Die chemische Reaktion" Bd. IV, Dresden und Leipzig 1939.

Ist die Nachlieferung von Ionen aus dem Inneren der Lösungsphase überwiegend gehemmt, so wird an der Phasengrenze beim Schaben eine wesentlich kleinere Konzentration an adsorbierbaren Ionen herrschen als im Phaseninnern. Der dadurch entstehende Schabeffekt $\Delta\Delta\varphi$ entspricht der sogenannten Konzentrationspolarisation einer Elektrode im Stromfluß.

Ist der Ionenübergang überwiegend gehemmt, wird er also zum geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgang, so macht sich als Schabeffekt $\Delta\Delta\varphi$ bemerkbar, daß der Aufbau der Doppelschicht und damit des an der Phasengrenze herrschenden Galvanipotentials[19]) eine gewisse Zeit erfordert. Der auf diese Weise entstehende Schabeffekt entspricht der sogenannten „chemischen" Polarisation oder „Aktivierungs-Überspannung" einer Elektrode im Stromfluß.

Auf Grund der bisher vorliegenden Versuchsergebnisse läßt sich noch nicht entscheiden, wo die größte, das $\Delta\Delta\varphi$ maßgebend verursachende Hemmung der Ionenadsorption liegt. Man kann nämlich die in Abb. 3 dargestellte Abhängigkeit des Schabeffektes $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ von der Konzentration der adsorbierbaren Ionen qualitativ sowohl mit der Diffusionshemmung als auch mit der Übergangshemmung erklären[20]). Es ist auch möglich, daß je nach den Versuchsbedingungen beide Hemmungen in gewissem Maße an der Entstehung des $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ beteiligt sind.

Bei der Hg-Tropfelektrode konnte auf Grund theoretischer Überlegungen die Diffusionshemmung als alleinige Ursache des $\Delta\Delta\varphi$ beim Tropfen ausgeschaltet werden[21]), da die Erklärung der $\Delta\Delta\varphi$-Werte unter dieser Annahme zu undefiniert kleinen Konzentrationen[22]) der potentialbestimmenden Ionen und zu un-

---

19) Es wird dabei vorausgesetzt, daß $\Delta\varphi$ eine eindeutige Funktion von Γ_i ist. Näheres bei M. Andauer und E. Lange, a. a. O.

20) Ob aus der Lage des Maximums bzw. Minimums von $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$ weitere Schlüsse auf die Art der Hemmung gezogen werden können, muß noch geprüft werden.

21) Nähere Angaben bei M. Andauer und E. Lange, a. a. O.

22) Als Grenzkonzentration der potentialbestimmenden Ionen, die noch zu einer definierten Einstellung des Galvanipotentials führt, kann man auf Grund experimenteller Untersuchungen etwa die Konz. 10^{-10} n annehmen. Siehe hierzu E. Lange und K. Nagel, Z. physikal. Chem. A **177** (1936), 321.

wahrscheinlich großen Konzentrationsgefällen zwischen Lösungsinnern und Phasengrenze führt. Diese Überlegungen können auf die Schabversuche an der AgJ-Elektrode nicht übertragen werden, da die beim Schaben auftretenden $\Delta\varphi_{Sch}$-Werte sich stets noch als Gleichgewichtswerte mit definierter Konzentration potentialbestimmender Ionen erklären lassen.

4. Bedeutung und weiterer Ausbau der Schabeffekt-Messungen.

Die Bedeutung von Schabeffektmessungen läßt sich am besten abschätzen, wenn man sie in Beziehung zu anderen experimentellen Methoden bringt, die geeignet sind, Aufschluß über den Aufbau der Doppelschicht und den Mechanismus des Ionenüberganges zu geben[23]). Hierbei sind vor allem zu erwähnen:

a) die Messung der Adsorption der potentialbestimmenden Ionen[24]),
b) kolloidchemische Eigenschaften des Zweiphasensystems AgJ/Lösung, falls die feste Phase AgJ als kolloides Teilchen vorliegt, und
c) die Messung des ζ-Potentials[25]), das seinerseits eng mit den kolloidchemischen Flockungserscheinungen zusammenhängt.

Bemerkenswert ist, daß die Nullpunkte der Ionenadsorption, des ζ-Potentials und des Schabeffektes beim Silberjodid praktisch zusammenfallen. Sie liegen nämlich, wie die Abb. 3 zeigt, sämtlich bei einer Konzentration der Ag^+-Ionen von etwa 10^{-6} n.

---

23) Eine Sammlung von neueren Arbeiten über den Bau der elektrochemischen Doppelschicht ist in einem Sonderheft der „Transactions of the Faraday Soc." veröffentlicht (Bd. **36** [1940], Heft 1).

24) Näheres bei A. Kellermann und E. Lange, a. a. O.

25) Das ζ-Potential des Systems AgJ/Lösung wurde gemessen von E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Chem. A **141** (1929), 225, und von G. N. Gorochovsky, Journ. of physic. Chem. **39** (1935), 465. Siehe auch G. N. Gorochovsky und J. R. Protaß, Z. physikal. Chem. A **174** (1935), 122. Die Meßergebnisse stimmen nicht vollständig überein. Vgl. hierzu A. Kellermann und E. Lange, Kolloid Z., a. a. O.

Auch bei der Messung von $\Delta\Delta\varphi$-Werten an Elektroden im Stromfluß (Fehlspannung, Überspannung) treten die Hemmungen von Ionenübergängen [26]) in Erscheinung. Auf den engen Zusammenhang dieser „Polarisationserscheinungen" im Stromfluß mit den Schabversuchen wurde bereits oben (Abschnitt 33) hingewiesen. Ebenso kommen in den stationären, mit $\Delta\varphi_b$ bezeichneten Werten des Galvanipotentials, die an nicht im elektrochemischen Gleichgewicht befindlichen mehrfachen Elektroden auftreten, spezifische Hemmungen von Ionenübergängen meßbar zum Ausdruck [27]).

Ein abschließendes Urteil über die Brauchbarkeit von Schabeffekt-Messungen als Ergänzung der eben genannten Meßmethoden wird sich erst fällen lassen, wenn die weiteren Ausbaumöglichkeiten der Schabmethode näher untersucht worden sind. Hierzu gehören vor allem: die spannungslose Stromflußmethode [28]), von deren Anwendung man weiteren quantitativen Aufschluß über den stofflichen Aufbau der Doppelschicht erwarten kann, weiterhin die Messung der Abhängigkeit des $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$-Wertes von der Drehzahl der Elektrode und von der Temperatur, und endlich die Aufnahme von $\Delta\Delta\varphi_{Sch}$-Zeit-Kurven. Es kann angenommen werden, daß auf Grund solcher Untersuchungen insbesondere nähere Aussagen über die Art der Adsorptionshemmung [29]) im Sinne von Abschnitt 33 gemacht werden können.

Es wäre auch von Interesse zu prüfen, ob und wieweit bei den Schabeffekten eine Mitwirkung der die andere Seite der Doppelschicht aufbauenden Gegenionen vorhanden ist [30]).

---

26) Von neueren Arbeiten seien erwähnt: J. N. Agar und F. P. Bowden, Proc. of the Roy. Soc. **169** (1938), 206; F. P. Bowden und J. N. Agar, Ann. Rep. of the Chem. Soc. **35** (1938), 90.

27) Vgl. hierzu E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochem. **44** (1938), 856.

28) Vgl. hierzu die Arbeiten von K. Bennewitz und Mitarbeitern, a. a. O.

29) Entsprechende Betrachtungen finden sich z. B. bei J. N. Agar und F. P. Bowden, a. a. O.

30) Über den Einfluß der Gegenionen auf die Adsorption potentialbestimmender Ionen findet sich Näheres bei A. Kellermann und E. Lange, Kolloid Z. **88** (1939), 341.

Von Bedeutung ist ferner, daß störende Nebeneffekte bei den Schabversuchen weitgehend ausgeschaltet werden, so z. B. der sogenannte Rühr- oder motoelektrische Effekt[31]) und der Photoeffekt (Becquerel-Effekt), der, wie beobachtet wurde, besonders in verdünnten Lösungen zu ziemlich großen Potentialverschiebungen führen kann. Ob die durch Strukturänderungen der Oberfläche beim Schaben verursachten Potentialverschiebungen tatsächlich von untergeordneter Bedeutung sind, wie bei der theoretischen Deutung des Schabeffektes angenommen wurde, könnte näher untersucht werden, indem man das sogenannte Voltapotential $\Delta\psi$[32]) des Zweiphasensystems Ag/AgJ mißt und seine Änderung nach dem Schaben der AgJ-Oberfläche verfolgt.

Da die Reproduzierbarkeit von Schabeffekten wesentlich von der Art des Schabens abhängt, muß angestrebt werden, das Schaben in immer definierterer Form vorzunehmen. Nach den Ausführungen des Abschnitts 31 wird man übersichtlichere Verhältnisse erwarten können, wenn man möglichst schnell schabt, um gegebenenfalls bis zum $\Delta\varphi_{\mathrm{Dip}}$-Wert zu kommen. Doch sind der Schnelligkeit des Schabens rein mechanisch gewisse Grenzen gezogen, so daß man für den weiteren Ausbau der Schabeffektmessungen Konzentrationsbereiche bevorzugen wird, wo die Hemmung des Ionenübergangs stark ist und deshalb zu großen Schabeffekten führt.

Neben dem Ausbau der Schabversuche in methodischer Hinsicht ist natürlich auch die Ausdehnung der Schabmessungen auf weitere elektrochemische Phasengrenzen, insbesondere auf die entsprechenden Zweiphasensysteme der anderen Silberhalogenide, wünschenswert.

Zusammenfassend läßt sich wohl sagen, daß die Schabelektrode ihrer Natur nach nicht so leistungsfähig sein kann wie die bei den elektrochemischen Zweiphasensystemen: „flüssig/flüssig" anwendbare Tropfelektrode, deren Untersuchung

31) Als neuere Arbeit über den Rühreffekt sei erwähnt: J. Kaspar, Helv. chim. Act. **21** (1938), 733. Diese Arbeit enthält weitere Schrifttumsangaben, insbesondere über die zahlreichen einschlägigen Arbeiten von St. Prokopiu.

32) Ähnliche Messungen wurden durchgeführt von O. Klein und E. Lange, Z. Elektrochem. **44** (1938), 542.

beim Quecksilber zu so zahlreichen wichtigen Ergebnissen geführt hat, daß die Messung von Schabeffekten aber doch eine gleichberechtigte Methode darstellt, um bei elektrochemischen Zweiphasensystemen „fest/flüssig“ Aussagen über den Aufbau der Doppelschicht und den Mechanismus des potentialbestimmenden Ionenüberganges zu gewinnen.

Herrn Prof. Dr. Erich Lange bin ich für wertvolle Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Außerdem danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Nürnberger Sonderfonds für die Überlassung von Apparaten.

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität, Dezember 1940.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1940-1941

Band/Volume: 72

Autor(en)/Author(s): Nagel Kurt

Artikel/Article: Schabeinflüsse auf die Silberjodid-Elektrode. 127-144