

## 62. Ein Beitrag zum Problem der Membranelektrode IIIa) Die Entwicklung einer Membranpolarographie

von P. Bersier, J. Bersier und F. Hügli

(3. XI. 59)

Die Polarisationserscheinungen an Metallelektroden bilden die Grundlagen zu den verschiedensten Entwicklungen auf dem Gebiete der modernen Elektrochemie. Besondere Bedeutung hat die Quecksilbertropfelektrode erlangt<sup>1)</sup>, da in diesem Falle durch die ständige rasche Regeneration der Elektrodenoberfläche den nichtstationären Diffusionsprozessen während der Elektrolyse Anfangs- und Randbedingungen vorgeschrieben werden, die zu einer für die analytische Chemie wichtigen Konzentrationsbestimmungsmethode geführt haben. Komplizierter werden die Verhältnisse an einer festbleibenden Elektrodenoberfläche. Aufbau und Wachstum einer Diffusionsschicht bewirken in der Strom-Spannungs-Kurve (bei konstantem Spannungsvorschub) die Entstehung eines ausgeprägten Maximums<sup>2) 3) 4)</sup>.

In dieser Arbeit wird versucht, die an Metallelektroden erhaltenen Ergebnisse auf die einseitige Membranelektrode zu übertragen. Das Endziel der Arbeiten liegt in der Entwicklung einer Methode zur Untersuchung von Membraneigenschaften (freie Porenfläche, wirksame Diffusionsdicke) sowie Diffusionsvorgängen und Ionenverteilungen in Membransystemen<sup>5)</sup>.

**Experimentelles.** – Die Messungen wurden mit folgender in Fig. 1 und 2 aufgeführter Apparatur ausgeführt.

Die Membran wurde in trockenem Zustand auf die angeschliffene, kreisrunde Öffnung der verengten Stelle (M) mit Picein aufgeklebt. Die freie Membranfläche betrug bei unsern Elektroden 2–4 mm<sup>2</sup>. Nachdem die Elektrode mit reinstem Quecksilber gefüllt und unter Druck gesetzt (30–40 cm Quecksilbersäule) worden war, wurde die Apparatur durch den Einfüllstutzen mit 1 N KNO<sub>3</sub>-Trägerelektrolytlösung beschickt. Vor der Bestimmung der Reststromkurve blieb die Membranelektrode bis zur Erreichung des Gleichgewichtes in den Porenlösungen in der entlüfteten Trägerelektrolytlösung stehen (2–3 Std.). Nach Zugabe von Cadmiumnitratlösung (Cadmiumionenkonzentration =  $2 \cdot 10^{-3}$  M) wurde eine weitere Wartezeit von einigen Std. eingeschaltet.

Wie die Konstruktion der Messzelle zeigt, kann sowohl bei ruhendem wie beliebig schnell fließendem Quecksilber gearbeitet werden. Ein Ansaugen von Porenflüssigkeit durch das fließende Quecksilber konnte nicht beobachtet werden (wie die Ergebnisse von Fig. 6 zeigen, wird das auf der Membranoberfläche aufliegende Quecksilber durch nachfließendes gut ersetzt).

An jeder neuen Membran erfolgte zuerst die Aufnahme einer Reststromkurve. Auf eine Rührung wurde vorerst verzichtet, da eine solche durch Konvektion das Resultat beeinflussen konnte. Die Messzelle wurde mit speziell gereinigtem Stickstoff<sup>6)</sup> während ungefähr 45 Min. entlüftet.

Ein Polarograph der Firma METROHM AG., Herisau, stand uns zur Verfügung. Diesen ändern wir dahin ab, dass innerhalb eines gewissen Bereiches beliebige Spannungsvorschübe einge-

<sup>1)</sup> J. HEYROVSKY, Physik. Meth. d. Analyt. Chemie, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.

<sup>2)</sup> J. E. B. RANGLES, Trans. Farad. Soc. **44**, 327 (1948).

<sup>3)</sup> A. SEVCIK, Coll. Czechoslov. chem. Comm. **13**, 349 (1948).

<sup>4)</sup> P. DELAHAY, New Instr. Methods in Electrochemistry, Interscience Publ., New York 1954.

<sup>5)</sup> R. C. BOWERS & A. M. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2968 (1958); A. M. WILSON, Diss. Abstr. XIX, Nr. 10, 2498 (1959). – Diese Arbeiten stellen einen Spezialfall zur Diskussion.

<sup>6)</sup> L. MEITES, Polarographic Techniques, Seite 34, Interscience Press, New York 1955.

stellt werden konnten (nicht unter 30 Sek. für 1 Volt). Die Messgenauigkeit liegt bei einem Prozent, sowohl für Stromstärke wie Spannungsvorschub. Der Widerstand der Messzelle betrug ca. 200 Ohm. Als unpolarisierbare Elektrode wurde die gesättigte Kalomelelektrode eingesetzt.

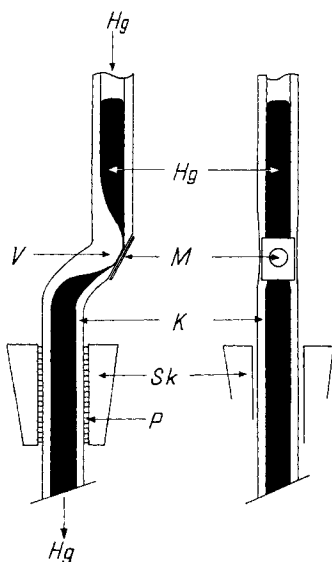


Fig. 1. Einseitige Quecksilbermembranelektrode

K = Glasrohr (ca. 5 mm Innendurchmesser)  
M = Membran (aufgeklebt mit Picein)  
P = Einkittung zum Auswechseln der Elektroden  
V = Verengung zur Erzeugung einer hohen Fließgeschwindigkeit  
Sk = Schliffkern zum Einsetzen in die Messzelle

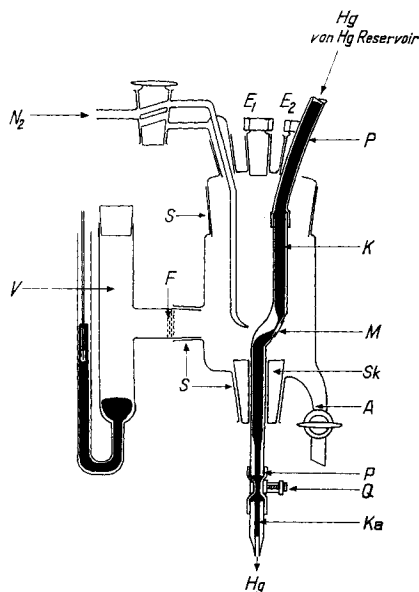


Fig. 2. *Messzelle*

A = Ablasshahn  
E<sub>1</sub> = Einfüllstutzen  
F = Fritte  
K = einseitige Hg-Membranelektrode  
K<sub>a</sub> = Ausflusskapillare  
M = aufgeklebte Membran  
N<sub>2</sub> = Stickstoffeinleitung  
P = Polyäthylenschlauch  
Q = Quetschhahn  
Sk = Schliffkern  
S = Schliff  
V = unpolarisierbare Elektrode (gesättigte Kalomel)

Die Aufbewahrung der isolierten Aluminiumoxyd-Deckschichten<sup>7)</sup> erfolgte in einem Exsikkator. Alle Schichten waren klar durchsichtig und farblos und besaßen eine Dicke zwischen 0,06 und 0,09 mm.

**Ergebnisse.** – Die Reststromkurven zeigen den normalen Verlauf. Bei schnellen Spannungsvorschüben steigt bei der Cadmium-Abscheidung nach dem Durchlaufen des Maximums die Stromstärke wieder an (in Fig. 3 nicht aufgeführt). Dieser Vorgang wird hauptsächlich auf den Ladestrom zurückzuführen sein. Die Verschiebung des Halbwellenpotentials wird durch die Widerstandsverhältnisse in unserer Messanordnung verursacht.

<sup>7)</sup> A. GAUGLER, Diss., Bern 1948.

Wie die Theorie ergibt<sup>2)3)</sup>, ist das Maximum in der Strom-Spannungs-Kurve am Quecksilbertropfen in Ruhe durch die folgende Beziehung I festgelegt:

$$i_{\max} = \text{konst. } F n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} c \quad (\text{I})$$

- $i$  = Stromstärke  
 $F$  = Fläche der Elektrode  
 $D$  = Diffusionskoeffizient  
 $c$  = Konzentration an abzuscheidendem Ion der Elektrolytlösung  
 $n$  = Zahl der Elektronen, die an der Elektrodenreaktion teilnehmen  
 $v$  = Spannungsvorschub (mV/s)

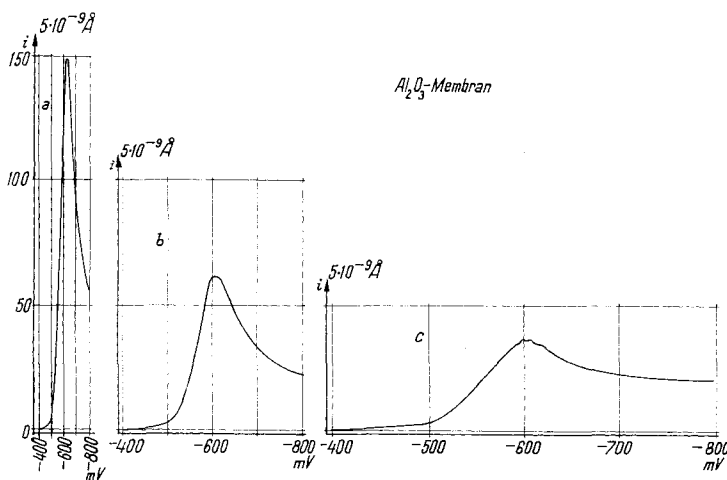


Fig. 3. Abhängigkeit von  $i_{\max}$  vom Spannungsvorschub

Kurve a: 11,3 mV/s

Kurve b: 2,8 mV/s

Kurve c: 0,7 mV/s

In Anlehnung an die Untersuchungen von RANDES, SEVCIK, DELAHAY u. a. wurde vorerst mit ruhendem Quecksilber gearbeitet. Figur 3 und 4 zeigen die charakteristischen Maxima, sowie die Erfüllung der Beziehung I an unseren Membranelektroden.

Bei Kurve 1 Fig. 4 wurde nach jeder Elektrolyse so lange gewartet, bis sich die abgeschiedene Ionenmenge durch Nachdiffusion in den Poren und durch Rücklösung aus dem Quecksilber wieder ersetzt hat (30 Min.) Diese Wartezeiten sind von Membran zu Membran etwas verschieden, da der Isolierprozess<sup>7)</sup> einen Einfluss auf die geometrische Form der Poren ausübt, der nicht kontrollierbar ist. Kurve 2 Fig. 4 ergab sich so, dass nach einer Wartezeit von 30 Min. eine erste Elektrolyse ablief. 70 Sek. nach ihrer Beendigung folgte eine zweite, deren  $i_{\max}$  in Kurve 2 eingetragen ist. Das gleiche Verfahren wurde, jedesmal mit einem andern Spannungsvorschub vorgegeben, wiederholt. In Kurve 2 ist dabei die für jede erste Elektrolyse geflossene Strommenge konstant gehalten. Die Verschiebung von  $i_{\max}$  ist somit allein auf die Änderung des Konzentrationsparameters (Formel I), hervorgerufen durch die vorausgehende erste Elektrolyse, zurückzuführen. Mit einer entsprechenden Versuchsreihe

können somit die Konzentrationsänderungen, verursacht durch Diffusionsprozesse in den Poren, untersucht werden.

Eine Abschätzung der wirksamen Porenoberfläche (für den Diffusionsvorgang wirksamer Porenquerschnitt der gesamten Membranfläche) kann einfach erhalten

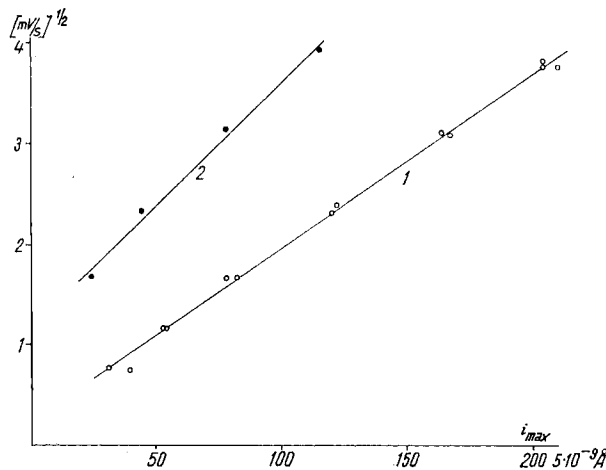


Fig. 4. Erfüllung der Beziehung I

Kurve 1: Nach jeder Elektrolyse wird 30 Min. gewartet, dann eine neue Elektrolyse mit verschiedenem Spannungsvorschub durchgeführt.

Kurve 2: Nach erster Elektrolyse wird 70 Sek. gewartet, dann zweite Elektrolyse. Die  $i_{\max}$  dieser zweiten Elektrolysen sind die aufgetragenen Messpunkte (siehe Text).

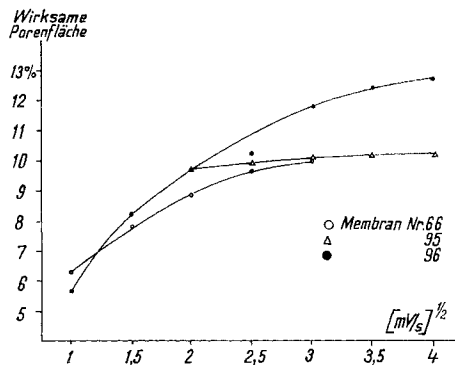


Fig. 5. Bestimmung der wirksamen Porenfläche in % der Gesamtmembranfläche

werden. Bestimmt man  $i_{\max}$  an einem ruhenden Quecksilbertropfen bekannter Oberfläche (die Ausmessung kann durch Projektion des Tröpfchens während der Elektrolyse in der Zelle geschehen) und  $i_{\max}$  an der Membranelektrode (mit ausgemessener Membranfläche) in derselben Elektrolytlösung, so gilt:

$$\frac{i_{\max \text{ Hg-Tropfen}}}{i_{\max \text{ Membran}}} = \frac{F_{\text{Hg-Tropfen}}}{F_{\text{Membran}}},$$

insofern die übrigen Parameter (insbesondere  $D_{\text{Pore}} = D_{\text{Lg.}}$ ) einander gleichgesetzt werden dürfen. Fig. 5 zeigt die mit Aluminiumoxyd-Deckschichten erhaltenen Resultate.

tate. Diese stimmen ziemlich gut mit dem Ergebnis der optischen Bestimmungsmethode überein<sup>8)</sup>.

Es zeigt sich eine gewisse Abhängigkeit vom Spannungsvorschub. Die Wandladungskonzentration des Membransystems ist zu gering<sup>9)</sup>, um einen Einfluss auf die bestimmenden Parameter auszuüben. Die Aufklärung werden weitere Experimente zu erbringen haben (Ladestrom, nichtstationärer Ionenfluss mit Konzentrationsverschiebungen in der Pore, konische Struktur der Poren und Elektrokapillarität des Quecksilbers).

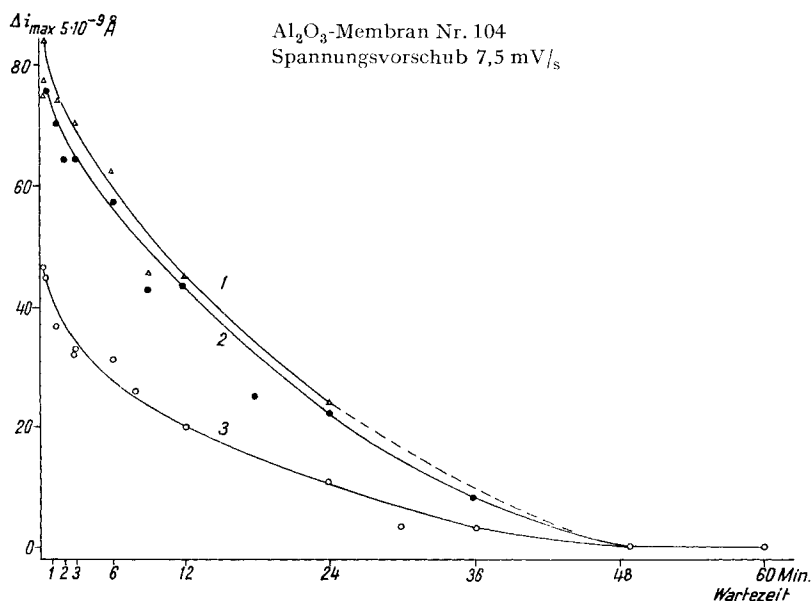


Fig. 6. Einstellung von Randbedingungen an der Phasengrenze Quecksilber-Porenelektrolytlösung

Kurve 1: Quecksilber während der ganzen Messung fließend.

Kurve 2: Quecksilber während der Elektrolyse ruhend, unmittelbar am Ende derselben durch neues ersetzt.

Kurve 3: Quecksilber fortwährend ruhend.

$$\Delta i_{\max} = i_{\max} (\text{Wartezeit } 60 \text{ Min.}) - i_{\max} (\text{Wartezeit } t \text{ Min.}).$$

Wie Randles<sup>2)</sup> bei seinen oszillographischen Untersuchungen am Quecksilbertropfen festgestellt hat, ist nach jeder Elektrolyse eine Wartezeit von einigen Sek. notwendig zur Herstellung der ursprünglichen Konzentrationsverteilung vor der Quecksilberoberfläche. Während dieser Zeit wird das meiste im Quecksilber gelöste Cadmium wieder in die Lösung zurückgeführt. Ein wesentlicher Vorteil unserer Untersuchungsmethodik liegt darin, dass das Quecksilber während der Elektrolyse ersetzt werden kann. Dadurch können ganz bestimmte Randbedingungen in das Experiment hineingebracht werden. In Fig. 6 sind drei Möglichkeiten und ihre Ergebnisse festgehalten. Bei Erneuerung des Quecksilbers nach Kurve 1 und 2 von

<sup>8)</sup> K. HUBER & A. GAUGLER, *Experientia* 3, 277 (1947).

<sup>9)</sup> F. HÜGLI, Diss., Bern 1954.

Fig. 6 fällt die Rückdiffusion von Cadmium aus dem Quecksilber während der Wartezeit aus. Der Auffüllprozess infolge Nachdiffusion durch die Poren hindurch erfordert eine längere Wartezeit. Diese ist unter anderem bestimmt durch den Diffusionskoeffizienten und die Konzentrationsverteilung des abzuscheidenden Ions (in unserem Falle ist die Wandladungskonzentration so gering, dass die Konzentration der Porenlösung gleich derjenigen des Aussenэлектроlyten gesetzt werden kann). Die Randbedingung des NERNST'schen Gleichgewichtspotentials an der Quecksilberoberfläche während der Elektrolyse ist bei fließendem Quecksilber in Frage gestellt.

Die Auswertung der hier aufgeführten Möglichkeiten werden wir erst nach der mathematischen Behandlung (Publikation IIIb) und der Entwicklung weiterer Experimente vornehmen. Das mathematische Problem für die Nachdiffusion während der Wartezeit nach vorausgegangener Elektrolyse sei hier nur ganz kurz umrissen. Für diesen Vorgang, der durch die Membraneigenschaften stark beeinflusst wird, gilt die Anfangsbedingung

$$c(x, 0) = c(x, t_e),$$

wenn  $c(x, t_e)$  die Konzentrationsverteilung am Ende der ersten Elektrolyse zur Zeit  $t_e$  darstellt. Die Lösung des Diffusionsproblems (2. FICK'sches Gesetz) hat die Form  $c(x, t) = \int_0^\infty f(\xi) \cdot G \cdot d\xi$ , wenn  $G$  die GREEN'sche Funktion des Anfangswertproblems darstellt<sup>10)</sup>. In Kombination mit der mathematischen Behandlung der ersten Elektrolyse<sup>2) 3)</sup> werden sich somit die Diffusionsvorgänge in den Poren erfassen lassen.

Die Entwicklungsarbeiten einer entsprechenden Untersuchungsmethodik für Membransysteme unter stationärem Ionenfluss sind im Gange. Experimente an Acetylcellulosemembranen ergeben die gleichen qualitativen Verhältnisse. Die Untersuchung von Membransystemen mit hoher Festladungskonzentration (Ionenaustauschermembrane) erscheint besonders interessant.

Dem *Nationalen Forschungsrat* möchten wir für die finanzielle Unterstützung danken.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Eine Membranpolarographie wurde entwickelt. An den idealen Porenmembranen von Aluminiumoxyd-Deckschichten wird die für die Diffusion wirksame Porenfläche ermittelt. Die Möglichkeiten, Diffusionsprobleme in Porenelektrolyten zu untersuchen, werden aufgedeckt.

Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie

---

<sup>10)</sup> H. S. CARSLAW & J. C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford Press 1959; A. SOMMERFELD, *Part. Differentialgleichungen der Physik*, Dietrich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1947.