

DIFFERENTIELLE DOPPELSCHICHTKAPAZITÄT AN DER PHASENGRENZE QUECKSILBER-ANORGANISCHER ELEKTROLYT

H. BUHL

*Institut für Elektrochemie,
Universität Karlsruhe, DBR*

Eingegangen am 16. Juli 1970

Die von Watts-Tobin entwickelten Vorstellungen über das Zustandekommen des frequenzunabhängigen Maximums in der Nähe des Ladungsnullpunktes werden so modifiziert, daß sie auch auf die Situation bei Anwesenheit spezifisch adsorbierter Anionen anwendbar sind. Basierend auf der Struktur der elektrolytischen Doppelschicht wird unter Zuhilfenahme der Adsorptionsisotherme für spezifische Adsorption eine Beziehung hergeleitet, die die charakteristischen Eigenschaften des Kapazitätsminimums in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment beschreibt. Der Einfluß der einzelnen Parameter wie Elektrolytkonzentration, Temperatur, Natur des Anions und des Lösungsmittels wird in Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert.

Die charakteristischen Phänomene der differentiellen Doppelschichtkapazität an der Phasengrenze Quecksilber-anorganischer Elektrolyt beruhen im wesentlichen auf dem Verhalten der starren Doppelschicht. Die Ergebnisse von Grahame^{1,2} leisten so einen wertvollen Beitrag für deren gezielte Untersuchung.

Die prinzipielle Form der Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität C_D von der Metallladung q_m , bzw. dem Elektrodenpotential φ ist in Abb. 1 veranschaulicht, woraus sich folgende Charakteristika entnehmen lassen:

Im anodischen Ladungsbereich (Bereich *A*) steigt die Kapazität C_D steil zu Werten von mehreren $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ an. Im Anschluß daran, in der Nähe des Ladungsnullpunktes, aber immer noch bei positiven Metallladungen (Bereich *B*), liegt ein Maximum, das in der Literatur als „Hump“ bezeichnet wird. Die Kapazität fällt dann im Bereich *C* stark ab und durchläuft im negativen Ladungsbereich der Metallgrenzfläche ein Minimum, das bei etwa 16 bis $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ liegt. Bei noch negativeren Metallladungen steigt die Kapazität im Bereich *D* wieder an.

Für den steilen Anstieg im positiven Ladungsbereich versuchten Borisova und Proskurnin³ sowie Breyer und Gutman⁴ über die Annahme einer reversiblen Oxydation – Reduktion zu einer Deutung zu gelangen (Pseudo-Kapazität). Grahame⁵ ging von einer Kompression der inneren Helmholtzschicht aus. Die zwangloseste Erklärung geht jedoch auf Watts-Tobin⁶ zurück. Er nimmt an, daß unter dem Einfluß der großen Feldstärken (10^6 bis 10^8 V/cm) einzelne Quecksilberatome einen Ad-Atom-ähnlichen Zustand einnehmen. Diese Atome bilden dann einen Kristallisationspunkt für die spezifisch adsorbierten Anionen. Die so erreichte „Verzahnung“ der inneren Helmholtzschicht führt zu den großen Kapazitäten. Die Rechnung liefert Ergebnisse, die mit dem Experiment in befriedigender Übereinstimmung stehen.

Für den Hump gelangte ebenfalls, Watts-Tobin⁶ zusammen mit Mott⁷ zu einer Deutung, deren Schwerpunkt auf der Dielektrizitätskonstanten und dem Dipol- sowie Quadropolmoment der Lösungsmittelmolekeln liegt. Ihre Überlegungen führten zu einer theoretischen Beziehung, die die experimentellen Ergebnisse für den Fall nichtspezifischer Adsorption von Anionen befriedigend interpretiert.

In der vorliegenden Arbeit soll diese Formulierung so modifiziert werden, daß sie auch die Verhältnisse bei Anwesenheit spezifisch adsorbierter Anionen zu beschreiben vermag.

Für das Kapazitätsminimum im negativen Ladungsbereich wurde bisher nur von Bockris⁸ eine Deutung versucht. Er vermutet zwischen dem in hydratisiertem Zustand adsorbierten Kation und der Quecksilbergrenzfläche noch eine zweite Wasserschicht. Dieser Schicht sowie dem Hydratwasser der Kationen werden zwei verschiedene Dielektrizitätskonstanten zugeordnet, durch deren Anpassung eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wird für die Erklärung dieses Minimums die Struktur der elektrolytischen Doppelschicht herangezogen, wobei die von Devanathan⁹⁻¹¹ hergeleitete Adsorptionsisotherme von großer Bedeutung ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Methode zur Messung von Doppelschichtkapazitäten ist von Grahame^{5,12-18}, Damaskin^{19,20} und Frumkin²¹⁻²⁴ weitgehend standardisiert worden. Darauf basierend wurde eine Apparatur entwickelt, die eine außerordentlich genaue Messung der Doppelschichtkapazität unter weitgehender Ausschaltung von Fehlermöglichkeiten gestattet²⁵.

Gemessen wird an einem hängenden Quecksilbertropfen, dessen Oberfläche etwa 3 mm² groß ist, und der nach einem Verfahren von Gerischer²⁶ einer ständig tropfenden Quecksilberkapillare entnommen wird.

Als Frequenz der Meßwechselspannung wurden 1000 Hz gewählt mit einer Amplitude von 2 mV. Als Bezugs Elektrode findet die gesättigte Ag/AgCl-Elektrode Verwendung. Der Sauerstoff wird durch Auskochen des Elektrolyten entfernt und gemessen wird in Wasserstoffatmosphäre.

Das Potential des Ladungsnullpunktes wird mit der strömenden Quecksilberelektrode nach Grahame²⁷ gemessen, die durch direktes Eindestillieren des Quecksilbers in das Niveaufäß verbessert wurde²⁵. Sie führt relativ schnell zu genauen Ergebnissen.

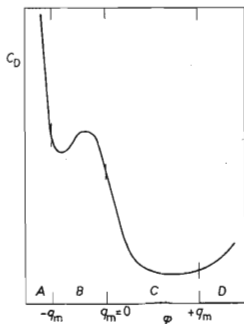


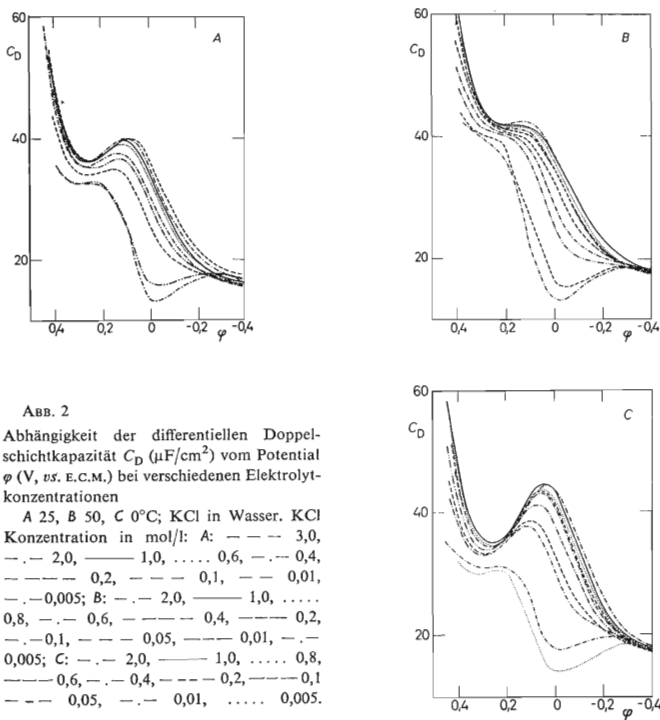
Abb. 1

Prinzipielle Form der Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität C_D von der Metallladung q_m bzw. dem Elektrodenpotential φ

ERGEBNISSE

Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität von der Elektrolytkonzentration

Wie Abb. 2 zeigt, ist der Konzentrationseinfluß auf die Doppelschichtkapazität in der Nähe des Potentials des Ladungsnullpunktes am größten. Der Hump verkümmert mit abnehmender Elektrolytkonzentration zu einer Schulter und verschiebt sich gleichzeitig zu positiveren Potentialen. Ab Konzentrationen von etwa 1,0 N bleibt die Höhe des Humps konstant und es läßt sich nur noch eine leichte Verschiebung erkennen.



Das bei sehr kleinen Konzentrationen auftretende Kapazitätsminimum liegt beim Potential des Ladungsnullpunktes und ist auf den Einfluß der diffusen Doppelschicht zurückzuführen.

Wie in Abb. 2A gerade noch zu erkennen ist, wird das Kapazitätsminimum von der Elektrolytkonzentration kaum beeinflusst. Der anodische Steilanstieg zeigt ein Ansteigen der Doppelschichtkapazität mit steigender Elektrolytkonzentration.

Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität von der Temperatur

Die Abb. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität. Der Temperatureinfluß betrifft im wesentlichen den Hump und weniger den anodischen Steilanstieg. Letzterer wird mit steigender Temperatur ausgeprägter und der Hump verkümmert zu einer Schulter oder tritt nur noch als Wendepunkt in Erscheinung. Auf das Kapazitätsminimum im negativen Ladungsbereich hat auch die Temperatur keinen Einfluß.

Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität vom Lösungsmittel

Wie Abb. 3 zeigt, verschwindet in reinem Methanol als Lösungsmittel der Hump vollständig. Das Kapazitätsminimum wird zu einem breiten Trog ausgebildet, wobei in Abb. 3 der Wiederanstieg der Kapazität bei noch negativeren Potentialen aus

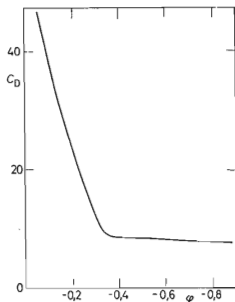


ABB. 3

Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität C_D ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) vom Potential ϕ (V) in reinem Methanol als Lösungsmittel. Der bei stark negativen Potentialen liegende Wiederanstieg der Doppelschichtkapazität ist aus meßtechnischen Gründen nicht erfaßt

meßtechnischen Gründen nicht mehr erfaßt werden konnte. Die Kapazität im Bereich des Minimums liegt bei erheblich niedrigeren Werten als dies in Wasser der Fall ist.

Abb. 4A zeigt den Einfluß von Dioxan auf die Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht. Der Hump verschiebt sich zu immer höheren Kapazitätswerten und der anodische Steilanstieg setzt schon bei wesentlich negativeren Elektrodenpotentialen ein. Auch hier wird das Kapazitätsminimum sehr stark gesenkt und verbreitert.

Den Einfluß von Formamid auf die Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht zeigt Abb. 4B. Mit steigendem Formamidgehalt verschwindet der Hump, das Kapazitätsminimum bleibt jedoch nahezu unbeeinflusst.

Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität vom Anion

Der Vollständigkeit halber werden in Abb. 5 noch Ergebnisse von Devanathan³⁸ gezeigt, die den Einfluß der Halogenidanionen auf die Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht zeigen. Der Hump tritt sowohl bei KJ als auch bei KF nur noch als Wendepunkt in Erscheinung und ist nur bei KCl deutlich ausgebildet. Bei KBr ist er zu einer Schulter verkümmert. Der anodische Steilanstieg setzt in der Reihenfolge von KF bis KJ bei immer negativeren Potentialen, bzw. Metalladungen ein.

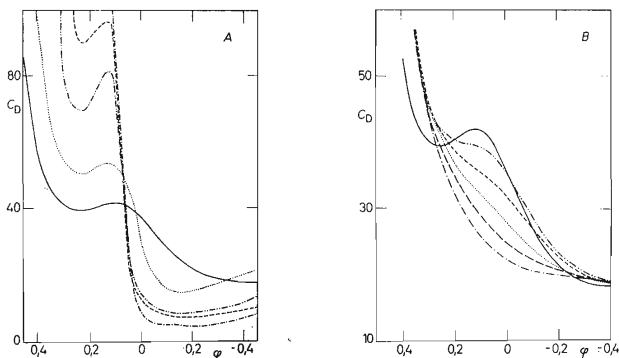


ABB. 4

Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität C_D ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) vom Potential φ (V, vs. E.C.M.)

1M-NH₄Cl, A Dioxan-Wasser: — 0, ... 1, - · - 5, — — 15, — · — 54% Dioxan; B Formamid-Wasser: — 0, — — 5,6, — — — 14, · · · · 35, — — — 70, — · — 100% Formamid.

Das Kapazitätsminimum bleibt in seiner Höhe nahezu unbeeinflusst, verschiebt sich aber in der gleichen Reihenfolge von KF bis KJ zu negativeren Potentialen.

DISKUSSION

Hump

Die den Hump beeinflussenden Parameter wurden schon genannt: Es sind dies die Elektrolytkonzentration, die Temperatur, die Natur des Anions und das Lösungsmittel. Basierend auf den Überlegungen von Watts-Tobin⁶ soll versucht werden, die Entstehung und die Beeinflussung des Humps durch die oben erwähnten Parameter bei Anwesenheit spezifisch adsorbierter Ionen zu klären.

Die quantitative Behandlung des Problems nach Watts-Tobin⁶ geht von der Wechselwirkungsenergie der an das Metall angrenzenden Wasserschicht mit dem Metall aus. Daraus ergibt sich der Polarisationszustand dieser Wasserschicht und damit die von den Lösungsmitteldipolen verursachte Oberflächenladung. Diese

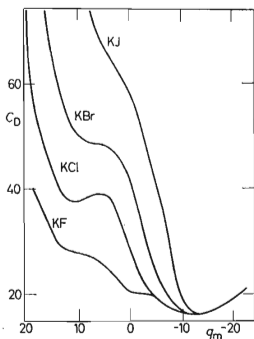


Abb. 5

Abhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität C_D ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) von der Metallladung q_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) und von der Natur des Anions nach⁹

Elektrolytkonzentration 0,1 mol/l, Temperatur 25°C.

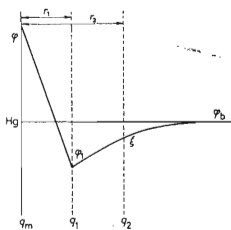


Abb. 6

Potentialverlauf innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht bei Anwesenheit spezifisch adsorbierter Anionen. r_1 ist der Abstand der inneren, r_2 der Abstand der äußeren Helmholtzebene vom Metall

ϕ_1 Potential der inneren, ζ Potential der äußeren Helmholtzebene, bezogen auf ϕ_b , das Potential im Lösungsinnern, das vereinbarungsgemäß Null gesetzt wird.

erlaubt die Berechnung der Kapazität. Der dabei beschrittene Weg soll im folgenden kurz skizziert werden: 1. Aus Überlegungen über die möglichen Adsorptionslagen der Wassermolekel an der Quecksilbergrenzfläche wird der Winkel des Dipolmomentes der Wassermolekel zur Oberflächennormalen festgelegt. 2. Die Wechselwirkung der Wassermolekel mit der von ihr induzierten Ladungsverteilung im Metall, bestehend aus Dipol-Dipol- und Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen, werden berechnet. 3. Die Differenz der Wechselwirkungsenergien der verschiedenen Adsorptionslagen führt zu Gesamtpolarisation der innersten Wasserschicht und damit zu der von ihr verursachten Flächenladungsdichte. 4. Diese Flächenladungsdichte, nach dem Potential differenziert, ergibt den von der innersten Wasserschicht verursachten Anteil C_{DH} der gesamten differentiellen Doppelschichtkapazität C_D .

Dieser Weg führt zu folgendem Ausdruck:

$$C_{DH} = \frac{N\mu^2}{3d^2kT} \operatorname{sech} \left[\frac{\mu(\varphi - V_h)}{\sqrt{(3) \cdot dkT}} \right]. \quad (1)$$

Darin ist: N Anzahl der Adsorptionsstellen pro cm^2 , μ Dipolmoment der Wassermolekel, d Abstand der äußeren Helmholtzebene von der Metallgrenzfläche, k Boltzmann-Konstante, T absolute Temperatur, φ Potential des äußeren Feldes, $V_h = \sqrt{(3) d \Delta E / 2\mu}$ Potential des Humps, ΔE Energiedifferenz zwischen den beiden möglichen Adsorptionslagen der Wassermolekel.

Für die Anwendung obiger Überlegungen auch auf den Fall der Anwesenheit spezifisch adsorbierter Anionen wird von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

1. Der Potentialverlauf in der elektrolytischen Doppelschicht entspricht dem in Abb. 6 skizzierten. Dies bedeutet, daß die Feldstärke in der inneren Helmholtzschicht, bedingt durch den steileren Potentialabfall, beträchtlich größer wird. Das Potential geht in der inneren Helmholtzschicht bei einem Abstand x , der kleiner ist als der Radius des spezifisch adsorbierten Anions, durch Null. Die Größe x ist nicht genau bekannt. Für sie wird näherungsweise der Wert $x = 1,4 \text{ \AA}$ gewählt, also etwa der Radius einer Wassermolekel. Die Radien der spezifisch adsorbierbaren Anionen Cl^- , Br^- und J^- liegen bei etwa 2 \AA , so daß der Wert für x eine vernünftige Größe darstellt. 2. Das Quecksilber wird als idealer Leiter betrachtet, so daß der Abstand eines adsorbierten Wasserdipols von seinem elektrischen Bild im Metallinnern dem Durchmesser einer Wassermolekel entspricht. 3. Die in der inneren Helmholtzschicht befindlichen Wasserdipole werden als unabhängig vom übrigen Wasser angenommen. Nur sie tragen zur Kapazität des Humps bei.

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen ergibt sich für die differentielle Doppelschichtkapazität C_{DH} folgender Ausdruck:

$$C_{DH} = \frac{N\mu^2}{6\epsilon r^2 kT} \operatorname{sech} \left[\frac{\mu(\varphi - V_h)}{\sqrt{(3) r kT}} \right]. \quad (2)$$

Darin ist r der Radius der Wassermolekel und ϵ die Dielektrizitätskonstante. Für sie wurde der Wert $\epsilon = 3$ gewählt.

In Abb. 7 sind die von den Wasserdipolen verursachten Doppelschichtkapazitäten nach Beziehung (1) — ohne spezifische Adsorption — und nach Beziehung (2) — mit spezifischer Adsorption — einander gegenübergestellt. Das Potential des Maximums V_h liegt bei $V_h = 45$ mV (vs. E.C.M.), was vom Experiment in etwa bestätigt wird. Aus Abb. 2A und 2C geht hervor, daß der Hump im Potentialbereich von 50 bis 100 mV liegt.

Daß bei der Kurve nach Watts-Tobin dieses Maximum genau beim Potential des Ladungsnullpunktes liegt, ist darauf zurückzuführen, daß Watts-Tobin das Potential V_h willkürlich gleich Null gesetzt hat.

Im folgenden soll nun geprüft werden, wie weit Beziehung (2) den Einfluß der verschiedenen Parameter auf die differentielle Doppelschichtkapazität in Übereinstimmung mit dem Experiment beschreibt.

Einfluß der Elektrolytkonzentration. Die Elektrolytkonzentration ist von grossem Einfluß auf den Hump (Abb. 2A), obwohl diese Größe in Beziehung (2) nicht enthalten ist. Es müssen also andere Effekte, beispielsweise die Kapazität der diffusen Doppelschicht, für diese Abhängigkeit verantwortlich sein. Die Kapazität der diffusen Schicht ist nach Grahame^{1,12} der Wurzel aus der Elektrolytkonzentration proportional. Sie verläuft nach einer cosh — Kurve mit dem Minimum beim Potential des Ladungsnullpunktes. Dies bedeutet, daß bei diesem Potential die Kapazität der diffusen Schicht den größten Einfluß auf die Gesamtkapazität ausübt. Der Hump, der in der Nähe des Ladungsnullpunktes liegt, muß diesem Einfluß der diffusen Doppelschicht mit abnehmender Elektrolytkonzentration immer stärker unterliegen. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß der Hump bei großen Elektrolytkonzentrationen ($\geq 1,0$ mol/l) von dieser nahezu völlig unabhängig wird. Der experimentelle Befund, daß der Hump mit kleiner werdender Elektrolytkonzentration immer mehr unterdrückt wird, könnte also aus der Konzentrationsabhängigkeit der diffusen Schicht und deren Auswirkung auf die gesamte Kapazität zu deuten sein.

Ein weiteres Indiz dafür liefert die Temperaturabhängigkeit der diffusen Doppelschichtkapazität. Aus der Theorie folgt für diese Abhängigkeit die Proportionalität:

$$C_D \sim 1/\sqrt{T}. \quad (3)$$

Unsere Messungen bestätigen daß diese Proportionalität auch für die Gesamtkapazität beim Potential des Ladungsnullpunktes gilt, was obige Vermutung stützt.

Einfluß der Temperatur. Der Temperatureinfluß ist in den Beziehungen (1) und (2) enthalten und steht in Übereinstimmung mit dem Experiment. Mit steigender Temperatur wird der Hump flacher (Abb. 2).

Einfluß des Anions. Weder in (1) noch in (2) findet eine Eigenschaft des Anions Berücksichtigung. Trotzdem ist, wie Abb. 5 zeigt, ein derartiger Einfluß unübersehbar. Es soll hier versucht werden, dieses Phänomen als Auswirkung der Anionenadsorption, die ihren Niederschlag hauptsächlich im anodischen Steilanstieg (Bereich A) der differentiellen Doppelschichtkapazität findet, zu deuten. Für diesen Anstieg findet Watts-Tobin⁶ einen Exponentialausdruck, der erst im Bereich C (also im Bereich des Kapazitätsminimums) vollständig gegen Null geht. In dem Potentialbereich, wo der Hump auftritt, wird dieser Steilanstieg mit steigender Adsorbierbarkeit des Anions von immer größerer Bedeutung. Im Falle des Jodidions, das sehr stark spezifisch adsorbiert wird, setzt er bereits bei negativen Potentialen (bezogen auf das Potential des Ladungsnullpunktes) ein und erreicht schon im Bereich B sehr große Kapazitäten. Der Anteil der Wasserdipole wird dadurch so weitgehend überdeckt, daß er nur noch als Wendepunkt (Abb. 5) zum Ausdruck kommt. Wird nun die spezifische Adsorbierbarkeit des Anions verringert, wie dies in der Reihenfolge von J^- nach Cl^- der Fall ist, dann beginnt der Anteil der Wasserdipole an der Gesamtkapazität in diesem Bereich zu überwiegen und kommt bei Anwesenheit des Chloridions deutlich als Hump zum Vorschein. Nach diesen Überlegungen müßte bei Anwesenheit des Fluoridions, das nicht spezifisch adsorbiert wird, der Hump sehr ausgeprägt sein. Abb. 5 zeigt das Gegenteil. Gleichzeitig zeigt die entsprechende Kurve in Abb. 5 jedoch beim Potential des Ladungsnullpunktes einen deutlichen Knick, die Andeutung eines Minimums. Dies kann nur bedeuten, daß hier schon die diffuse Doppelschicht die Gesamtkapazität beeinflusst und es kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß diesem Einfluß die anteilige Kapazität C_{DH} der Wasserdipole weitgehend zum Opfer gefallen ist.

Einfluß des Lösungsmittels. In Beziehung (1) und (2) sind die Lösungsmitelegenschaften durch das Dipol- und Quadrupolmoment sowie durch die Dielektrizitätskonstante enthalten. Eine Beeinflussung des Humps durch diesen Parameter ist also zu erwarten. Darüberhinaus tritt gerade bei organischen Lösungsmitteln häufig der Fall auf, daß eine Adsorptionslage gegenüber der anderen durch besonders starke Wechselwirkungen mit dem Metall bevorzugt ist. Bei Alkoholen kann die OH-Gruppe derartige Wechselwirkungen eingehen. Dadurch wird, außer der Höhe des Humps, auch das Potential, bei dem der Hump auftritt, beeinflusst. Dies kann zur Folge haben, daß der Hump entweder in einen Potentialbereich verschoben wird, wo er durch andere Effekte überdeckt wird, oder daß er ganz außerhalb des gemessenen Potentialbereiches fällt. Eine derartige Erklärung kann für das völlige Fehlen eines Humps in methanolischen Lösungen herangezogen werden. Das Dipolmoment der Methanalmolekel ist mit $1,7 \cdot 10^{-8}$ (est. Einheiten) von dem des Wassers zu wenig verschieden, um damit das Fehlen des Humps zu motivieren. Es bietet sich hier nur die Deutung an, daß die Methanalmolekel mit ihrer OH-Gruppe so starke Wechselwirkungen mit der Quecksilbergrenzfläche eingeht, daß sie sich innerhalb des untersuchten Potentialbereiches nicht umorientieren kann.

Der Fall einer derartig einseitigen Bindung einer unsymmetrischen Molekel an die Quecksilbergrenzfläche scheint auch bei Formamid vorzuliegen, das den Hump vollständig zum Verschwinden bringt. Für dieses Lösungsmittel konnte Damaskin²⁹ im negativen Ladungsbereich der Grenzfläche einen Hump finden und Nancollas und Mitarbeiter³⁰ konnten zeigen, daß dieser Hump auf die gleichen Mechanismen zurückgeht wie der Hump in Wasser in der Nähe des Ladungsnullpunktes.

Kapazitätsminimum. Zur Erklärung der charakteristischen Eigenschaften des Kapazitätsminimums im negativen Ladungsbereich der Quecksilbergrenzfläche wird, abweichend von den Vorstellungen von Bockris⁸ von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

Bei positiven Potentialen, bezogen auf das Potential des Ladungsnullpunktes, befinden sich in der inneren Helmholtzebene mit dem Abstand r_1 (Kristallradius des Anions) von der Metallgrenzfläche die spezifisch adsorbierten metallseitig dehydratisierten Anionen. Die äußere Helmholtzebene mit dem Abstand r_2 von der Metallgrenzfläche enthält einen Teil der Überschußladung in Form von Kationen. Die gesamte Überschußladung verteilt sich auf die äußere Helmholtzebene und die daran anschließende diffuse Schicht (Abb. 6). Bei großen Elektrolytkonzentrationen ist die Dicke dieser diffusen Schicht so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Beim Übergang zu negativen Potentialen, ebenfalls bezogen auf den Ladungsnullpunkt, werden die spezifisch adsorbierten Anionen aus der inneren Helmholtzschicht verdrängt. Im Bereich des Kapazitätsminimums befindet sich zwischen der äußeren Helmholtzebene und der Metallgrenzfläche nur noch eine monomolekulare Schicht von Wasserdipolen, wobei die Ladungsträger in der äußeren Helmholtzebene hydratisierte Kationen sind. Dabei ist das Hydratwasser der Kationen auf der Metallseite Bestandteil eben dieser monomolekularen Wasserschicht an der Metallgrenzfläche. Zwischen Kation und Metall befindet sich also nur eine monomolekulare Wasserschicht.

Die Herleitung dieses sich aus der Struktur der Doppelschicht berechnenden Kapazitätsanteils (Strukturkapazität C_{DS}) kann in folgenden Schritten erfolgen:

Für die Ladungsdichte der inneren Helmholtzebene q_1 läßt sich nach Abb. 6 schreiben:

$$q_1 = - \frac{\epsilon_1}{4\pi} \frac{\varphi - \varphi_1}{r_1} \quad (4)$$

Entsprechendes gilt für die Ladungsdichte q_2 , wenn vereinfachend das ζ -Potential vernachlässigt wird:

$$q_2 = - \frac{\epsilon_2}{4\pi(r_2 - r_1)} \varphi_1 \quad (5)$$

Mit der Elektroneutralitätsbedingung $q_m = -(q_1 + q_2)$ führt dies zu:

$$q_m = \frac{\varepsilon_1}{4\pi r_1} (\varphi - \varphi_1) + \frac{\varepsilon_2}{4\pi(r_2 - r_1)} \varphi_1. \quad (6)$$

Dies nach φ differenziert, ergibt den Anteil der differentiellen Doppelschichtkapazität C_{DS} , der auf die Verteilung der Ladungen zurückzuführen ist:

$$\frac{dq_m}{d\varphi} = C_{DS} = \frac{\varepsilon_1}{4\pi v_1} + \left(\frac{\varepsilon_2}{4\pi(r_2 - r_1)} - \frac{\varepsilon_1}{4\pi r_1} \right) \frac{d\varphi_1}{d\varphi} \quad (7)$$

φ_1 kann ebenfalls Abb. 6 entnommen werden zu:

$$\varphi_1 = \frac{4\pi(r_2 - r_1)}{\varepsilon_2} (q_m - \lambda q_1). \quad (8)$$

Die Metallladung q_m kann wegen der hohen Beweglichkeit der Elektronen im Metall als kontinuierlich auf der Metallgrenzfläche verteilt angesehen werden. Für die in der inneren Helmholtzebene befindliche Ladung ist diese Annahme nicht mehr zulässig. Die hier spezifisch adsorbierten Anionen sind im Vergleich zu Elektronen relativ groß und unbeweglich. Diese Tatsache wird durch den Korrekturfaktor λ berücksichtigt. Von Grahame³¹ wurde dieser Korrekturfaktor aus Modellvorstellungen für die Ladungsverteilung zu $\lambda = 0,85$ bestimmt.

Beziehung (8) liefert einen Zusammenhang zwischen φ_1 und q_m , der nach Umformung des Differentialquotienten $d\varphi_1/d\varphi$ in (7) angewandt werden kann. Damit wird der Ausdruck (7) für die Strukturkapazität zu

$$C_{DS} = \frac{-\frac{\varepsilon_1}{4\pi r_1}}{\left(1 - \frac{\varepsilon_1(r_2 - r_1)}{\varepsilon_2 r_1}\right) \left(1 + \lambda \frac{dq_1}{dq_m}\right) - 1}. \quad (9)$$

Die Dielektrizitätskonstante ε_1 wird gleich 1 gesetzt. Dies erscheint sinnvoll, wenn berücksichtigt wird, daß sich zwischen den spezifisch adsorbierten Anionen und dem Metall kein Wasser und damit kein Dielektrikum befindet. Für die Dielektrizitätskonstante ε_2 der inneren Helmholtzschicht wird der Wert ε_2 gleich 6 gewählt. Dieser Wert wird durch Untersuchungen von Rampolla³² mit Mikrowellen bestätigt.

Der Differentialquotient dq_1/dq_m kann aus einer geeigneten Adsorptionsisotherme für die spezifische Adsorption entnommen werden. Derartige Adsorptionsisothermen stehen aus den Arbeiten von Böckris, Devanathan und Müller⁸, Mott und Watts-

Tobin⁷ sowie von Devanathan⁹⁻¹¹ zur Verfügung, wobei die letztere am geeignetsten erscheint:

$$q_1 = 2r_1 C_b \frac{zF}{1000} \exp \left[-\frac{\Delta G^0}{RT} - \frac{4\pi(r_2 - r_1)zF}{\epsilon_2 RT} (q_m - \lambda q_1) - \frac{zF\zeta}{RT} \right]. \quad (10)$$

Vereinfachend wird das ζ -Potential gleich 0 gesetzt. Die in Beziehung (10) enthaltenen Symbole bedeuten im einzelnen: q_1 Ladungsdichte der inneren Helmholtzebene, z Wertigkeit, ΔG^0 freie Adsorptionenthalpie unter Standardbedingungen, C_b Konzentration im Lösungsinnern. Die übrigen Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in (1). Die Werte für $-\Delta G^0$ werden einer Arbeit von Buhl und Rickert^{3,3} entnommen: 5,0 für Cl^- , 9,5 für Br^- und 13,0 kcal/mol für J^- .

Damit stehen alle Daten zur Verfügung, die zur Berechnung der Strukturkapazität C_{DS} nach Beziehung (9) notwendig sind. Da der Differentialquotient dq_1/dq_m sich nur in einem kleinen Potentialbereich ändert (Abb. 8), werden zunächst die beiden Grenzfälle $dq_1/dq_m = \text{const.}$ bei $q_m > 0$ und $dq_1/dq_m = 0$ bei $q_m < 0$ diskutiert.

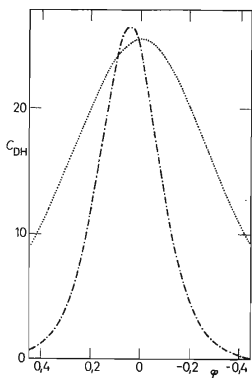


ABB. 7

Kapazitätsanteil C_{DH} der Wasserdipole an der Gesamtkapazität C_{D} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential φ (V, vs. E.C.M.)

Punktierte Kurve: Ohne spezifisch adsorbierte Anionen nach Beziehung (1) Lit.⁶; strichpunktierte Kurve: Mit spezifisch adsorbierten Anionen nach Beziehung (2).

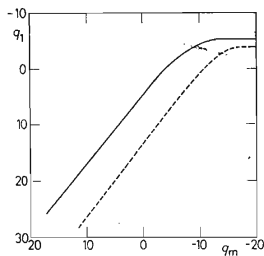


ABB. 8

Isotherme für spezifische Adsorption von Anionen. Die spezifisch adsorbierte Ladung ist q_1 in Abhängigkeit von der Metallladung q_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) nach¹¹

— 1,0M-KCl, - - - 1,0M-KJ.

1. Wie Abb. 8 zeigt, ist der Differentialquotient dq_1/dq_m von schwach negativen Metalladungen bis in den Bereich stark positiver Ladungen konstant. Die Steigungen liegen dabei zwischen $-1,1$ und $-1,3$ für die verschiedenen Anionen. Wenn der Faktor $\lambda = 0,85$ mit berücksichtigt wird, kann für den Ausdruck dq_1/dq_m in erster Näherung der Wert -1 gewählt werden.

Damit hat die Strukturkapazität in diesem Ladungsbereich den Wert:

$$C_{DS}^+ = \varepsilon_1/4\pi r_1. \quad (11)$$

2. Im negativen Ladungsbereich hat der Differentialquotient dq_1/dq_m den Wert 0, was zu folgendem Ausdruck für die Strukturkapazität C_{DS} führt:

$$C_{DS}^- = \varepsilon_2/4\pi(r_2 - r_1). \quad (12)$$

Dieser Ausdruck liefert die Kapazität, die auf die Struktur der Doppelschicht im negativen Potentialbereich zurückzuführen ist. Von ihr ist zu fordern, daß sie im Bereich des Kapazitätsminimums konstant ist, was im folgenden geprüft werden soll:

Zurückgreifend auf die eingangs erwähnte Voraussetzung, daß das Hydratwasser der Kationen im Potentialbereich des Kapazitätsminimums Bestandteil der monomolekularen Wasserschicht an der Grenzfläche Quecksilber – Elektrolyt ist, ergibt sich aus Beziehung (12) eindeutig, daß das Kapazitätsminimum für alle Ionen einen konstanten Wert haben muß. Der Klammerausdruck im Nenner $(r_2 - r_1)$ entspricht

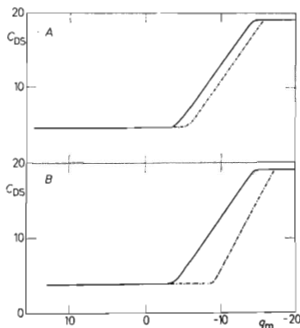


ABB. 9

Abhängigkeit der Strukturkapazität C_{DS} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) von der Metallladung q_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

A ——— 1,0M-KCl, - - - 3,0M-KCl, B ——— 1,0M-KCl, - · - 1,0M-KJ.

unter obiger Voraussetzung dem Durchmesser der Wassermolekel und ist unabhängig von dem Kristallradius des entsprechenden Kations. Unter Berücksichtigung der Zahlenwerte ergibt sich für die Kapazität im Bereich des Minimums ein Wert von $19,1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Im positiven Potentialbereich ergeben sich aus (11) Kapazitätswerte zwischen 4 und $6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, je nach dem vorhandenen Anion. In Beziehung (12) ist die Temperatur nicht enthalten, womit auch eine Beeinflussung durch diesen Parameter ausgeschlossen ist. Lediglich das Lösungsmittel ist durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_2 maßgeblich an der Höhe des Plateaus im negativen Ladungsbereich und damit an der Höhe des Kapazitätsminimums beteiligt.

Die Ergebnisse nach Beziehung (9) sind in den Abb. 9 enthalten. Aus Abb. 9A geht die Unabhängigkeit des im negativen Ladungsbereich liegenden Plateaus von der Konzentration hervor. Hier ist lediglich ein geringer Unterschied im Übergangsbereich zwischen den beiden Plateaus zu erkennen, der auf die Abhängigkeit der Adsorptionsisotherme von der Elektrolytkonzentration zurückzuführen ist.

Die in Beziehung (9) enthaltene Adsorptionsisotherme, die die spezifische Adsorption der Anionen beschreibt, läßt einen Einfluß des Anions auf das Kapazitätsminimum erwarten. Dabei darf die Größe der Kapazität im Bereich des Minimums nicht beeinflußt werden, wie dies Beziehung (12) fordert. Daß diese Forderung erfüllt und gleichzeitig der erwartete Einfluß des Anions vorhanden ist, zeigt Abb. 9B. Während die Höhe des rechten Plateaus unbeeinflußt bleibt, wird bei Anwesenheit von J^- -Ionen dieses Plateau erst bei größeren negativen Metallladungsdichten erreicht als bei Anwesenheit von Cl^- -Ionen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abb. 5.

Die hohen Elektrolytkonzentrationen von 1,0 und 3,0 mol/l, die in beiden Abbildungen herangezogen wurden, sollen die in der Rechnung enthaltene Vernachlässigung des ζ -Potentials rechtfertigen.

Diese Arbeit wurde am Institut für Elektrochemie, Universität Karlsruhe, angefertigt. Prof. Dr. H. Fischer sowie Dr. H. Rickert danke ich für ihre stete Unterstützung. Mein Dank gilt auch dem Bundesministerium für Wirtschaft, das innerhalb des Schwerpunktprogrammes „Korrosion“ durch finanzielle Unterstützung diese Arbeit erst ermöglicht hat.

LITERATUR

1. Grahame D. C.: Chem. Rev. 41, 411 (1947).
2. Grahame D. C., Soderberg B. A.: J. Chem. Phys. 22, 449 (1954).
3. Borisova T. J., Proskurnin M. A.: Acta Physicochim. USSR 4, 819 (1936).
4. Breyer B., Gutman F.: Discussion Faraday Soc. 1, 19 (1947).
5. Grahame D. C.: J. Am. Chem. Soc. 63, 1207 (1941).
6. Watts-Tobin R. J.: Phil. Mag. 6, 133 (1961).
7. Mott N. F., Watts-Tobin R. J.: Electrochim. Acta 4, 79 (1961).
8. Bockris J.O'M., Devanathan M. A. V., Müller K.: Proc. Roy. Soc. (London) A 274, 55 (1963).
9. Devanathan M. A. V., Tilak B.V.K.S.R.A.: Chem. Rev. 65, 635 (1965).
10. Devanathan M. A. V., Tilak B.V.K.S.R.A.: Proc. Roy. Soc. (London) A, 290, 527 (1966).
11. Devanathan M. A. V., Tilak B.V.K.S.R.A.: Ind. J. Chem. 3, 373 (1965).

12. Grahame D. C.: *Z. Elektrochem.* **59**, 773 (1955).
13. Grahame D. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4201 (1958).
14. Grahame D. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2093 (1957).
15. Grahame D. C.: *Rec. Chem. Progr.* **11**, 93 (1950).
16. Grahame D. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 301 (1946).
17. Grahame D. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4819 (1954).
18. Grahame D. C., Larsen R. P., Poth M. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2978 (1949).
19. Damaskin B. B., Powarow M.: *Vorträge Akad. Wiss.* **140**, 394 (1961).
20. Damaskin B. B., Ivanowa R. V.: *Ž. Fiz. Chim.* **38**, 176 (1964).
21. Frumkin A. N.: *J. Electrochem. Soc.* **107**, 461 (1960).
22. Frumkin A. N.: *Acta Physicochim. USSR* **18**, 23 (1943).
23. Frumkin A. N.: *Ž. Fiz. Chim.* **19**, 171 (1945).
24. Frumkin A. N.: *Acta Physicochim. USSR* **18**, 341 (1943).
25. Buhl H.: *Electrochim. Acta*, im Druck.
26. Gerischer H.: *Z. Elektrochem.* **59**, 604 (1955).
27. Grahame D. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1207 (1952).
28. Devanathan M. A. V.: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 373 (1954).
29. Damaskin B. B., Ivanova R. V., Survila A. A.: *Sov. Electrochem.* **1**, 683 (1965).
30. Nancollas G. H., Reid D. S., Vincent C. A.: *J. Phys. Chem.* **3300** (1966).
31. Grahame D. C.: *Z. Elektrochem.* **62**, 264 (1958).
32. Rampolla R. W., Miller R. C., Smyth C. D.: *J. Chem. Phys.* **30**, 566 (1959).
33. Buhl H., Rickert H.: Unveröffentlichte Ergebnisse.