



## Doctoral Thesis

# **Zum Austauschverhalten des aquotisierten Silberions an Silber und Silberionen-Festelektrolyten die gemischte Leitung von Silbersulfid bei Raumtemperatur**

**Author(s):**

Koebel, Manfred

**Publication Date:**

1972

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089338> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Diss. Nr. 4853**

**Zum Austauschverhalten des aquotisierten  
Silberions an Silber und Silberionen-Festelektrolyten.  
Die gemischte Leitung von Silbersulfid  
bei Raumtemperatur**

**ABHANDLUNG**  
*zur Erlangung der Würde eines*  
**Doktors der technischen Wissenschaften**  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
**ZUERICH**

vorgelegt von

**MANFRED KOEBEL**

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 20. August 1940

von Gsteig/BE

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. N. Ibl, Referent  
Prof. Dr. B. Marinček, Korreferent

1972

Zürich

aku-Fotodruck

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

a) Es werden verschiedene Möglichkeiten zur Ermittlung der kinetischen Parameter von hochohmigen Elektroden ("Solid-State-Elektroden") diskutiert. Von den elektrochemischen Methoden gestattet theoretisch nur die Faraday-Gleichrichtung die Elimination der dominierenden Widerstandspolarisation. - Leider hat die Faraday-Gleichrichtung an den experimentell untersuchten Systemen (Silberhalogenid/ $\text{Ag}_{\text{aq}}^+$ ) aus nicht ganz abgeklärten Gründen keine auswertbaren Ergebnisse geliefert.

b) Mittels einer galvanostatischen Rechteckstrommethode wurden die Polarisationserscheinungen an den Phasengrenzen  $\text{Ag}/\text{Ag}_{\text{aq}}^+$  und  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_{\text{aq}}^+$  untersucht. Bei dem von uns verwendeten Nitratelektrolyten war der Silberionendurchtritt an Silbersulfid mindestens um den Faktor  $10^4$  rascher als an Silbermetall. Dies dürfte eine der Ursachen für das bessere potentiometrische Verhalten der Festkörperelektrode sein.

c) Die grössere Polarisierbarkeit der Silberelektrode ist durch eine extreme Hemmung des Kristallisationsschrittes infolge Adsorptionserscheinungen bedingt. Es werden grosse Oberflächenbezirke blockiert.

d) Die möglichen Ursachen der viel kleineren Polarisierungen an der Phasengrenze  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_{\text{aq}}^+$  werden diskutiert.

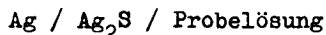
e) Durch Blockierung des Ionen- oder Elektronendurchtritts an Silbersulfid wurden dessen Leitungsanteile auf verschiedene Arten bestimmt. Die gefundene Ionenleitfähigkeit lag bei  $0,4 \cdot 10^{-3} [\text{Ohm cm}]^{-1}$  und stimmt gut mit den aus Tracer-Diffusionskoeffizienten berechneten Werten von Péschanski [52] überein. Hingegen ist die Elektronenleitfähigkeit in weiten Grenzen variabel: Sie beträgt etwa  $1 \cdot 10^{-3} [\text{Ohm cm}]^{-1}$  für eine Probe im Gleichgewicht mit Silber und etwa  $5 \cdot 10^{-6} [\text{Ohm cm}]^{-1}$  für eine Probe im Gleichgewicht mit Schwefel.

Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie von Wagner [45]

für gemischte Leiter von hohem Fehlorderungsgrad: Durch Abweichungen von der idealen Stöchiometrie  $\text{Ag}:\text{S} = 2:1$  wird die Ionenfehlordnung (Ionenleitfähigkeit) nicht merklich beeinflusst. Hingegen nimmt im Falle des Silbersulfids durch Erhöhung des Silberanteils die Elektronenleitfähigkeit zu.

f) Die Problematik eines ionisch reversiblen Fest/Festkontakts  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  wird diskutiert. Experimentell wurde mit Erfolg eine Methode zur Erhöhung der inneren Austauschfläche  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  erprobt.

g) Die Unempfindlichkeit der "echten" Solid-State-Silbersulfidelektrode gemäss dem Phasenschema



gegenüber Redoxsystemen ist nicht in der reinen Ionenleitung des Silbersulfids, sondern in der mit Silberionen vergleichsweise extrem kleinen Austauschstromdichte von Elektronen an der Phasengrenze  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Probelösung}$  zu suchen. Dies konnte für das Redoxsystem  $\text{Fe}^{3+}_{\text{f}}-\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$  experimentell bestätigt werden.