

THE BEHAVIOUR OF CELLS USING SILVER/SILVER-  
CHLORIDE AND SKIN-CALOMEL ELECTRODES  
AT TEMPERATURES FROM 25°C TO 200°C  
AND 1 BAR TO 2 KBAR PRESSURE\*

J. V. DOBSON, R. E. FIRMAN and H. R. THIRSK  
Electrochemical Laboratories, School of Chemistry, University of Newcastle,  
Newcastle upon Tyne, England

**Abstract**—Electromotive force measurements have been carried out on cells employing the skin-calomel, the thermal electrolytic silver/silver-chloride electrodes and aqueous electrolyte solutions of HCl, KCl, CsCl, at concentrations of 0.1 and 4.5 molality. The cells were measured between 25 and 200°C and at pressures up to 2 Kbar. Discrepancies in cell emf are detected between various workers and the present work ranging from a few tenths of a mV at 25°C to several tens of mV at 200°C. These differences are explained in terms relating to the creation of liquid-junction pds due to solubility and cation complex formation of calomel in these cells.

The skin-calomel electrode in a new and improved form is shown to be a reliable electrode and the standard electrode potentials are derived for the first time at these elevated temperatures. Thermodynamic data pertinent to the over-all cell reactions are also discussed.

**Résumé**—Des mesures de f.e.m. ont été effectuées sur des cellules formées d'une électrode à pellicule de calomel, d'une électrode Ag/chlorure d'argent thermo-électrolytique et d'une solution électrolytique aqueuse de HCl, KCl ou CsCl, de molarité 0,1 ou 4,5. Ces cellules ont été étudiées entre 25° et 200° C sous une pression pouvant atteindre 2 Kbar. Les écarts entre f.e.m. trouvées par différents auteurs et dans le présent travail s'échelonnent entre quelques dixièmes de mV à 25° C et plusieurs dizaines de mV à 200° C. Ces différences sont expliquées par la création de d.d.p de jonction, dues à la solubilité et à la formation de complexes du calomel dans de telles cellules.

Cette électrode nouvelle à pellicule de calomel apparaît particulièrement fidèle et ses potentiels standard ont ainsi été obtenus pour la première fois à des températures aussi élevées. Discussion complémentaire des données thermodynamiques convenant aux réactions globales de la cellule.

**Zusammenfassung**—Elektromotorische Kraftmessungen wurden an Zellen unter Verwendung von Oberflächenkalomel, den thermisch elektrolytischen Silber/Silberchlorid Elektroden und wässrigen, elektrolytischen Lösungen von HCl, KCl, CsCl bei Konzentrationen von 0,1 und Molalität von 4,5 vorgenommen. Die Zellen wurden zwischen Temperaturen von 25 und 200° C und Drücken bis zu 2 Kbar gemessen. Abweichungen in Zellen E.M.K. wurden unter verschiedenen Arbeitern und der gegenwärtigen Arbeit festgestellt, die sich von ein paar Tausendstel eines mV bei 25° C bis auf mehrere Zehnfache eines mV bei 200° C erstreckten. Diese Unterschiede werden in Form ausgedrückt, die sich auf die Bildung von Flüssigkeitsberührungspunkt P.D.'s infolge der Löslichkeit und Kationkomplexbildung von Kalomel in diesen Zellen beziehen.

Die Oberflächen-Kalomelektrode in einer neuen und verbesserten Form erweist sich als eine zuverlässige Elektrode, und die normalen Elektrodenpotentiale werden zum ersten Mal für diese erhöhten Temperaturen abgeleitet.

Thermodynamische, zu den allgemeinen Zellreaktionen gehörige Daten werden auch besprochen.

GERKE<sup>1</sup> in 1922 was the first to measure accurately cells involving the silver/silver-chloride and the classical calomel electrode employing 1 M hydrochloric acid in one series of measurements, and 1 M potassium chloride in another as electrolyte solution. He measured the cells between 5 and 35°C. The cell can be written generally as



where M is either H<sup>+</sup> or K<sup>+</sup>.

In work connected with the estimation of the standard electrode potential of the

\* Manuscript received 4 February 1970.