

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

AG., Dort-
MEISSNER,
Stahldruck,
ger, Berlin.)

AG., Dort-
ACHILLES,
ei teilweiser
ANZ, Unter-
Stahldruck,

itarbeit von
und Leipzig

inger, Berlin

Nr. 804. Mit
Feb. M. 1.80.
The Effect of
(Majesty's

V. WHEELER,
Stationary

(Majesty's

Die Wissen-
30.) Brosch.

isierte Über-
Akademische
M. 25.—.

hte. Heraus-
opff, Dresden

die chemische
KEN. Bd. 20,
1930.)
+ 189 Seiten
M. 14.—, geb.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJER-
RUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-
KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN,
COHEN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-
GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN,
FRUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, v. M. GOLD-
SCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH,
HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-
ZEMBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALL-
MANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN,
LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGS-
HAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-
MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN,
RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEME-
NOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMIEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG,
TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK,
v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN
UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 150

MIT 150 FIGUREN IM TEXT UND 2 TAFELN



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Die von RICHARDS und COGGESHALL bei der Normalkalomel-elektrode gefundene Abnahme von $\frac{d\varepsilon}{dT}$ mit zunehmender Temperatur (Tabelle 4b und d) hat trotzdem bei der Umrechnung auf π nach (17) wegen des Faktors T eine positive Veränderung von $z \cdot F \cdot \pi$ mit zunehmender Temperatur zur Folge, was aber nicht in unmittelbarem theoretischen Zusammenhang steht mit der positiv gefundenen Temperaturabhängigkeit des calorimetrisch bestimmten π -Wertes der $Hg_2(NO_3)_2$ -Elektrode (Tabelle 3).

Die allgemeinen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erstrecken sich einmal darauf, dass man mit dem erwähnten adiabatischen Differentialcalorimeter verhältnismässig einfach elektrolytische PELTIER-Wärmen messen kann. Das meist, vor allem auch am System $Hg|Hg_2^{++}$ beobachtete Ansteigen der π -Werte mit der Metallionenkonzentration und der Unterschied zwischen den π -Werten an den Elektroden erster und zweiter Art desselben Metalls kann qualitativ befriedigend gedeutet werden. Der Vergleich der Resultate mit entsprechenden Messergebnissen von $\frac{d\varepsilon}{dT}$ elektrolytischer Thermoketten ist wegen teilweiser Unsicherheit des Zahlenmaterials nur bis auf Schwankungen von 1 bis 2 kcal befriedigend. Die Gegenüberstellung der Konzentrationsabhängigkeit der PELTIER-Wärmen und der $z \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\varepsilon}{dT}$ -Werte einerseits mit den unter der Annahme $\frac{dQ^*}{dc} = 0$ berechneten theoretischen Beträgen andererseits führt dem Vorzeichen und annähernd der Grösse nach zu Übereinstimmung. Das bisher vorliegende Material erlaubt allerdings höchstens die Aussage, dass Q^* sich bei Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz um nicht mehr, als die obigen Schwankungen betragen, ändert.

Wir hoffen, die vorliegende Methode weiter ausbauen und auf die berührten theoretischen Fragen eventuell mit genaueren Messresultaten zurückkommen zu können.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und der Münchener Universitätsgesellschaft für die durch Beschaffung von Apparaten gewährte Unterstützung.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
August 1930.

Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung.

Von

T. Erdey-Grüz und M. Volmer.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 30.)

Betrachtungen über die Ursache der Überspannung. — Kinetische Theorie der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung und Erklärung der TAFELschen Gleichung. — Das Abklingen der Überspannung.

Um Wasserstoff an einer Metallelektrode zu entwickeln, benötigt man bekanntlich ein unter Umständen viel negativeres Elektrodenpotential, als es der reversiblen Wasserstoffelektrode entspricht. Die Überspannung, d. h. der Unterschied zwischen dem bei Wasserstoffentwicklung wirklich vorhandenen und dem reversiblen Elektrodenpotential, ist von mannigfachen Faktoren abhängig. Dieser Umstand ist auch Schuld daran, dass die experimentellen Untersuchungen über die Überspannung recht komplizierte und einander oft widersprechende Resultate ergaben.

Die wichtigste Regel allgemeinerer Bedeutung hat TAFEL¹⁾ auf Grund seiner Untersuchungen aufgestellt. Demnach wächst die Überspannung (η) in einiger Entfernung vom Gleichgewichtspotential proportional mit dem Logarithmus der Stromdichte (J):

$$\eta = a - b \log J, \quad (1)$$

wo a und b von J unabhängige Grössen sind²⁾. TAFEL hat diese empirische Gleichung auch theoretisch abgeleitet, doch stimmt der berechnete Wert der Konstante b ($= 2.3 \frac{RT}{2F} = 0.029$) mit dem experimentell bestimmten ($b \sim 0.116$) nicht überein. Die TAFELsche Gleichung wurde von einer Reihe von Forschern untersucht und qualitativ bestätigt, doch ist eine befriedigende theoretische Begründung dieser Gleichung trotz mannigfacher Versuche³⁾ bisher nicht gelungen.

1) J. TAFEL, Z. physikal. Ch. **34**, 187. 1900. 2) Wir schliessen uns der in der Elektrochemie üblichen Vorzeichenschreibweise an, obgleich der Sinn der späteren Formeln dadurch an Augenscheinlichkeit verliert. 3) Siehe z. B. HEYROVSKY, Rec. Trav. chim. **46**, 499. 1925. F. P. BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 107. 1929. E. BAARS, Sitzungsber. Ges. Beförd. Naturw. zu Marburg **63**, 213. 1928, wo sich auch eine kritische Zusammenstellung der bisherigen diesbezüglichen Arbeiten befindet.

Über die Ursache der Überspannung.

Die Ursache der Überspannung ist zweifellos die, dass der durch den Strom in Ionenform heranbeförderte Wasserstoff aus irgendwelchem Grund nicht ohne weiteres in gasförmigen Wasserstoff übergehen kann, sondern in irgendeiner Form an der Elektrode verbleibt, und dadurch den Potentialsprung Elektrode-Lösung vergrößert. Die Anhäufung des Wasserstoffs an der Elektrode kann in zweierlei Weise geschehen:

1. Es werden die Wasserstoffionen an der Elektrode ohne Hindernis entladen, aber die Vereinigung der Atome zu Wasserstoffmolekülen erfolgt so langsam, dass die Konzentration der freien Wasserstoffatome (oder energiereichen Hydride) an der Elektrodenoberfläche sehr erhöht wird im Vergleich zu deren Konzentration bei dem reversiblen Potential des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck. Die infolgedessen erhöhte elektrolytische Lösungstension der Wasserstoffelektrode verursacht die Überspannung.

Die zweite, bisher nicht weiter verfolgte Möglichkeit besteht darin, dass die durch den Strom an der Elektrodenoberfläche abgelagerten Ionen nicht sofort entladen werden, sondern sich zunächst einfach in die Doppelschicht einreihen. Da die Doppelschicht sich praktisch wie ein Kondensator verhält, wird durch die neu angekommenen Ionen der Potentialunterschied zwischen den zwei Belegungen des HELMHOLTZschen Doppelschichtkondensators, d. h. der Potentialsprung Elektrode-Lösung erhöht gegenüber dem reversiblen Wert, es entsteht also eine Überspannung.

Eine Entscheidung zwischen diesen zwei Möglichkeiten kann man dadurch treffen, dass man die Abhängigkeit der Polarisationsspannung von der geflossenen Elektrizitätsmenge misst. Bleibt man dabei in einem Bereich, in welchem noch kein merklicher Wasserstoffverlust eintritt, so ist die Elektrizitätsmenge ein Mass für die an die Elektrode gebrachte Wasserstoffmenge. Wird die Polarisation von atomarem Wasserstoff verursacht, so muss nach der NERNSTschen Gleichung das Potential logarithmisch mit der Oberflächenkonzentration (Flächendichte) der Wasserstoffatome an der Elektrode (c_H) wachsen:

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln c_H. \quad (2)$$

Wenn dagegen bei der Ausbildung der Überspannung praktisch keine Wasserstoffatome entladen werden, sondern nur die Ladung des

Doppelschichtkondensators erhöht wird, so ändert sich die Polarisationsspannung linear mit der geflossenen Elektrizitätsmenge:

$$\eta = \text{const} - kF A (c_+ - c_-), \quad (3)$$

wo c_+ und c_- die jeweilige Oberflächenkonzentration der Ionen in der Doppelschicht bedeutet. Die Experimente sprechen eindeutig für die Richtigkeit der zweiten Auffassung.

Nämlich BOWDEN und RIDEAL¹⁾ sowie BAARS²⁾ haben gefunden, dass bei konstanter Stromdichte die Polarisationsspannung nach Stromschluss zunächst proportional mit der Zeit wächst und später einem konstantem Endwert sich nähert.

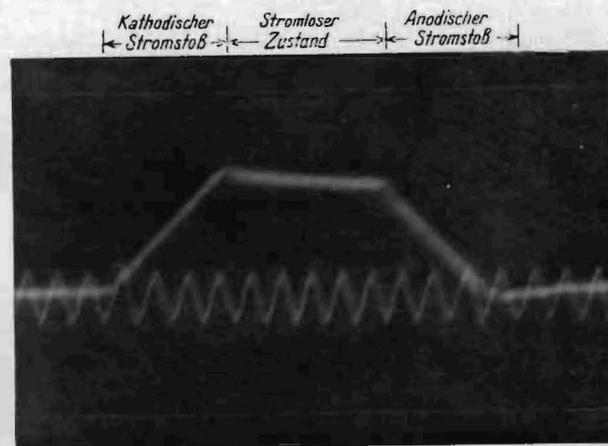


Fig. 1a. Ag-Elektrode in norm. H_2SO_4 . Abszisse: 1 cm = 0,008 Sek. Ordinate: 1 cm = 0,028 Volt.

Denselben linearen Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Zeit zeigen die Oszillogramme von BRANDES³⁾, sowie die gemeinsam mit Herrn G. G. KROMBEY ausgeführten eigenen Untersuchungen⁴⁾. Bei diesen Untersuchungen wurde die Elektrode mit kommutiertem Gleichstrom (mit Strompause nach jedem Stromstoß) behandelt, und die Potentialänderung der Elektrode mittels eines Röhrengerätes oszillographisch aufgenommen. In Fig. 1 sind einige dieser Aufnahmen wiedergegeben. Wir sehen, dass der kathodische Stromstoß einen li-

¹⁾ F. P. BOWDEN u. E. K. RIDEAL, *Pr. Roy. Soc. (A)* **120**, 59. 1928. ²⁾ E. BAARS, *loc. cit.* ³⁾ H. BRANDES, *Z. physikal. Ch. (A)* **142**, 97. 1929. ⁴⁾ Die nähere Beschreibung der Versuchsanordnung und der Ergebnisse wird an anderer Stelle erfolgen.

nearen Potentialanstieg zur Folge hat, d. h. die Elektrode verhält sich wie ein Kondensator.

Da bei konstanter Stromdichte die Zeit ein Mass für die an der Kathode entladene oder kapazitiv gebundene Menge Wasserstoffionen

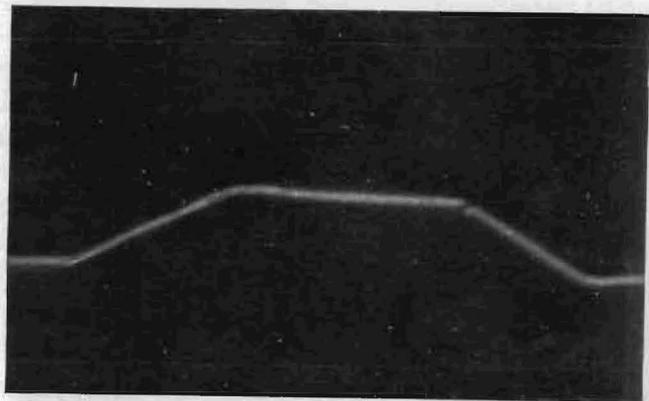


Fig. 1b. Cu-Elektrode in norm. H_2SO_4 . Abscisse: 1 cm = 0.006 Sek. Ordinate: 1 cm = 0.100 Volt.

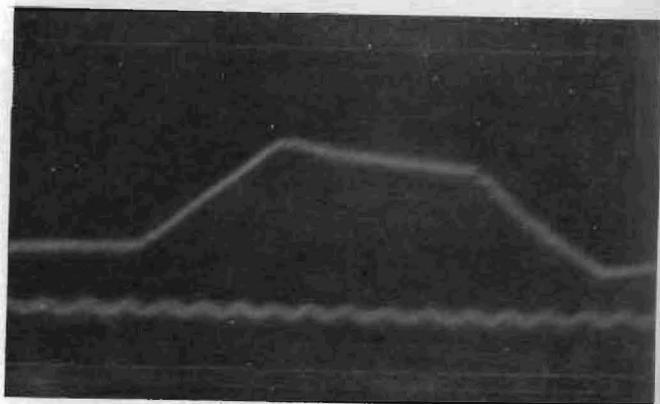


Fig. 1c. Amalgamierte Pt-Elektrode in norm. H_2SO_4 . Abscisse: 1 cm = 0.007 Sek. Ordinate: 1 cm = 0.080 Volt.

ist, so besagt obiger Befund, dass die Polarisationsspannung linear und nicht logarithmisch mit der Oberflächenkonzentration wächst. Zur Erklärung dieser Tatsache nehmen BOWDEN und RIDEAL sowie BAARS an, dass die Überspannung durch entladene Wasserstoffatome verursacht wird, aber in diesem Fall die NERNSTsche Theorie nicht

gilt, sondern das Elektrodenpotential linear mit der Oberflächenkonzentration der neutralen aktiven Wasserstoffatome wächst.

Diese Annahme ist aber aus thermodynamischen Gründen unbedingt abzulehnen. Vielmehr ist eben aus der Linearität des Anstiegs mit Sicherheit zu schliessen, dass keine neutralen, sondern geladene Teilchen bei der Abscheidung in Frage kommen, im Sinne der Gleichung (3). Hierin ist $\frac{1}{k}$ die Kapazität des Doppelschichtkondensators, und es ist zu erwarten, dass diese Kapazität merklich unabhängig von der Natur der Elektrode ist. Dies steht mit dem experimentellen Befund von BAARS und besonders von BOWDEN und RIDEAL in Übereinstimmung, nach welchem bei den verschiedenen untersuchten Metallen (*Hg, Ag, Pt*) k denselben Wert hat, wenn man die wahre zugängliche (und nicht die scheinbare) Oberfläche in Rechnung setzt. Und zwar braucht man nach BOWDEN und RIDEAL, um das Elektrodenpotential um 0.10 Volt zu erhöhen, $6 \cdot 10^{-7}$ COULOMB/cm², unabhängig von der Elektrode und der Konzentration der Säure. Daraus berechnet sich die Kapazität der Doppelschicht zu 6 Mikrofarad.

Das Experiment hat also zugunsten der zweiten Möglichkeit im Sinne des Vorstehenden entschieden. Es erwächst nun die Aufgabe, die TAFELsche Gleichung auf dieser Basis theoretisch zu begründen.

Über den Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung.

Die bisherige, auf Annahme 1 beruhende und zu einem unstimulierten Ergebnis führende Ableitung war folgende:

Durch den Strom werden Wasserstoffionen aus der Lösung in die Doppelschicht hinübergeführt und durch Elektronen, die aus der Elektrode zu den Ionen hinüberspringen, mit grosser Geschwindigkeit neutralisiert:



Die neutralen Wasserstoffatome vereinigen sich zu Molekülen:



Nach TAFEL ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion geschwindigkeitsbestimmend für die Wasserstoffentwicklung. In stationärem Zustande ist nun die Stromdichte J ein Mass für die in der Zeiteinheit entladene Wasserstoffionen:

$$\frac{J}{F} = - \frac{dc_H}{dt} = k_1 c_H. \quad (4)$$

Andererseits ist

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_H}{c_l},$$

wo ε das Elektrodenpotential, ε_0 das Normalwasserstoffpotential ist. Aus diesen Gleichungen ergibt sich bei konstanter Konzentration c_l der Lösung

$$\varepsilon = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln J.$$

Da eine dauernde Wasserstoffabscheidung unterhalb des reversiblen Wasserstoffpotentials (ε_r) nicht möglich ist, so kann ε nicht positiver als ε_r sein, im allgemeinen wird ersteres bei Stromdurchgang um den Betrag der Überspannung (η) negativer sein:

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \eta.$$

Wird ε_r mit der Konstanten zusammengefasst, so ergibt sich nach TAFEL folgende Beziehung für die Überspannung bei konstanter Elektrolytkonzentration¹⁾:

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln J \text{ oder } = a - b' \ln J. \quad (5)$$

Daher ist

$$b = \frac{d\eta}{d \log J} = 2.3 \frac{RT}{2F} = 0.029 \quad (6)$$

(bei Zimmertemperatur), während experimentell 0.11 bis 0.12, also ein mit der Theorie unverträglich hoher Wert gefunden wurde.

Der vorher besprochene Anstieg der Polarisationsspannung hat gelehrt, dass neutrale Wasserstoffatome an der Elektrode nur in sehr untergeordnetem Mass vorhanden sein können. Es ist also durchaus wahrscheinlich, dass die Bildung der Moleküle aus zwei neutralen Atomen sehr selten vorkommt und ein anderer Reaktionsweg vorherrschend ist.

Man könnte vielleicht daran denken, dass die aus den Wasserstoffionen der Lösungsseite und den entsprechenden Elektronen der Metallseite der Doppelschicht bestehenden Dipole direkt zu neutralen Wasserstoffmolekülen sich vereinigen. Dieser Reaktionsweg ist aber praktisch auch nicht möglich, denn die in Frage stehenden Dipole üben eine grosse Abstossung aufeinander, so dass die Wahrscheinlichkeit der Vereinigung viel zu klein ist, um eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten.

¹⁾ Dabei ist vorausgesetzt, dass man so weit von ε_r entfernt ist, dass der Vorgang als praktisch einseitig verlaufend behandelt werden kann, was von $\eta > 0.03$ Volt ab genügend richtig sein wird.

Die nächstfolgende Möglichkeit wäre die, dass ein gelegentlich gebildetes Wasserstoffatom mit einem Wasserstoffion der Doppelschicht ein Molekülion bildet, welches sich dann zum Molekül neutralisiert:

1. $H^+ + \Theta = H,$
2. $H + H^+ = H_2^+,$
3. $H_2^+ + \Theta = H_2.$

Wir wollen nun annehmen, dass der langsamste also geschwindigkeitsbestimmende Vorgang dabei Vorgang 1, der Übertritt eines Elektrons zum Wasserstoffion ist. Ist U die für das Überspringen eines Elektrons aus dem Metall zu einem Wasserstoffion der Doppelschicht nötige Aktivierungsenergie, falls keine Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung besteht (also beim „absoluten Nullpotential“), so ist die Zahl der sekundlich neutralisierten Wasserstoffionen

$$Z_0 = k_2' c_+ e^{-\frac{U}{RT}}, \quad (7)$$

wo k_2' eine Konstante und c_+ die Oberflächenkonzentration der Wasserstoffionen in der Doppelschicht ist.

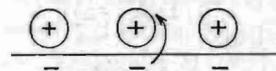


Fig. 2.

Besteht eine Potentialdifferenz E zwischen Elektrode und Lösung in dem Sinne, dass die Lösung positiv gegen die Elektrode geladen ist, so wird der Übertritt eines Elektrons aus dem Metall zu einem Ion der Doppelschicht durch das von den benachbarten Ionen herrührende Feld begünstigt (siehe Fig. 2). Die Übertrittsenergie wird um einen Betrag αEF erniedrigt, wo α eine zunächst nicht näher bestimmte Grösse ($\alpha < 1$) ist. Die Zahl der sekundlich erfolgenden Neutralisationen wird also in diesem Falle

$$Z_E = k_2 c_+ e^{-\frac{U + \alpha EF}{RT}} = k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}. \quad (8)$$

(Nach der gewöhnlichen Vorzeichendefinition der Elektrodenpotentiale, nach welcher das Vorzeichen von E den Ladungssinn der Elektrode anzeigt, ist E in diesem Fall negativ, folglich $U + \alpha EF < U$.)

Der inverse Vorgang, nämlich der Übertritt eines Elektrons von einem neutralen Wasserstoffatom zum Metall muss durch das Poten-

tial der Doppelschicht in genau entgegengesetzter Weise beeinflusst werden, so dass sich die Zahl der sekundlichen Ionisierungen in Analogie zum Vorangehenden ergibt:

$$Z_H = k'_3 c_H e^{-\frac{W - \alpha EF}{RT}} = k_3 c_H e^{+\frac{\alpha EF}{RT}}. \quad (9)$$

Beim Gleichgewichtspotential (E_r) ist $Z_E = Z_H$. Daraus berechnet sich die Konzentration der Wasserstoffatome an der Elektrodenoberfläche:

$$c_H = k_4 c_+ e^{-\frac{2\alpha E_r F}{RT}}. \quad (10)$$

Andererseits berechnet sich c_H aus der NERNSTschen Gleichung zu

$$c_H = k_3 c_l e^{-\frac{E_r F}{RT}}, \quad (11)$$

d. h. es ist:

$$k_4 c_+ e^{-\frac{2\alpha E_r F}{RT}} = k_3 c_l e^{-\frac{E_r F}{RT}}. \quad (12)$$

c_+ ist einerseits von der Konzentration c_l der Wasserstoffionen in der Lösung, andererseits vom Elektrodenpotential abhängig. Die Doppelschicht enthält nämlich sowohl Anionen als Kationen, d. h. eine gewisse Menge Säure, die in erster Annäherung proportional der Säurekonzentration der Lösung ist. Ausserdem ist noch ein, dem Elektrodenpotential entsprechender Überschuss von positiven oder negativen Ionen vorhanden. Bei konstanter Säurekonzentration der Lösung ändert sich dieser Überschuss mit dem Elektrodenpotential. Diese Änderung geht nach dem eingangs Gesagten linear mit dem Potential, und zwar so, dass zur Erhöhung des Elektrodenpotentials um 0.10 Volt die Abscheidung des $\frac{1}{3000}$ Teiles einer monoatomaren Wasserstoffschicht nötig ist. Da die Spannungsmessungen aus experimentellen Gründen in verhältnismässig konzentrierten (1 bis 0.1 Mol/Liter) Lösungen ausgeführt werden, verändert sich in den, für das Experiment zugänglichen Fällen die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen in der Doppelschicht sicher viel langsamer als linear mit dem Potential. Man kann also unter den für uns in Betracht kommenden Bedingungen c_+ neben dem Exponentialfaktor in erster Annäherung als unabhängig von E betrachten.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich aus Gleichung (12):

$$\alpha = 0.5.$$

Da wir den Neutralisationsvorgang als geschwindigkeitsbestimmend angenommen haben, so ist die Stromdichte bei der Elektrolyse durch die Differenz der Geschwindigkeit der Neutralisation der Wasser-

stoffionen und der Ionisation der Wasserstoffatome der Elektrodenoberfläche bestimmt:

$$\frac{J}{F} = k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha EF}{RT}} - k_3 c_H e^{+\frac{\alpha EF}{RT}}. \quad (13)$$

Bei dem reversiblen Wasserstoffpotential E_r ist die Stromdichte Null:

$$\frac{J}{F} = k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha E_r F}{RT}} - k_3 c_H e^{+\frac{\alpha E_r F}{RT}} = 0. \quad (14)$$

Bei einer Überspannung $\eta (< 0)$ ist also die Stromdichte:

$$J = F k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha(E_r + \eta)F}{RT}} - F k_3 c_H e^{+\frac{\alpha(E_r + \eta)F}{RT}} = k_6 e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} - k_7 c_H e^{+\frac{\alpha \eta F}{RT}}. \quad (15)$$

In einiger Entfernung (~ 0.03 Volt) vom reversiblen Potential ist das zweite Glied mit dem effektiv negativen Exponenten neben dem ersten praktisch zu vernachlässigen:

$$J = k_6 c_+ e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}}. \quad (16)$$

Daraus ergibt sich die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration der Lösung:

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln J = \text{const} - \frac{2RT}{F} \ln J \quad (17)$$

und

$$b = \frac{d\eta}{d \log J} = 2.3 \frac{2RT}{F} = 0.116$$

(bei Zimmertemperatur).

Dieser Wert von b stimmt sehr gut mit dem experimentell gefundenen überein. Die sorgfältigen Untersuchungen von BOWDEN und RIDEAL¹⁾, sowie von BAARS²⁾ haben gezeigt, dass die Konstante b , abgesehen von Platin (siehe unten) und dem nicht als indifferent zu betrachtenden Blei ($b = 0.20$) für die in der Tabelle 1 angeführten indifferenten Metalle ungefähr denselben Wert hat.

Tabelle 1.

Elektrode	b	Beobachter
Silber	0.117	} BOWDEN und RIDEAL.
Quecksilber .	0.120	
Nickel	0.113	
Gold	0.123	} BAARS.
Silber	0.120	
Kupfer	0.105	

Mittel 0.116

¹⁾ BOWDEN und RIDEAL, loc. cit.

²⁾ BAARS, loc. cit.

Nicht nur der Absolutwert von b , sondern auch seine Temperaturabhängigkeit stimmt mit der Erfahrung überein. In der Tabelle 2 ist der für verschiedene Temperaturen berechnete Wert von b mit dem von BOWDEN¹⁾ bei Quecksilberelektroden experimentell gefundenen verglichen:

Tabelle 2.

T°	$b_{\text{gef.}} = \frac{d\eta}{d \log J}$	$b_{\text{theor.}} = 2.3 \frac{2RT}{F}$
273	0.108	0.107
309	0.123	0.122
345	0.141	0.136

Ein von den übrigen Metallen abweichendes Verhalten zeigt Platin. Bei ausgeglühtem und dadurch aktiviertem Platin ist b merklich kleiner und zwar ~ 0.08 . Dies ist wohl folgendermassen zu erklären: Beim Ausglühen des Platins bildet sich eine dünne Oxydschicht, welche bei der kathodischen Behandlung der Elektrode re-

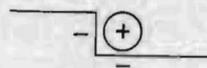


Fig. 3.

duziert wird. War die Oxydschicht nur sehr dünn, so wird dadurch zwar die wahre zugängliche Oberfläche nicht wesentlich vergrössert, aber die Beschaffenheit derselben wird verändert. Es bilden sich nischenartig ausgebildete aktive Stellen von atomaren Dimensionen, wo die Wasserstoffionen der Doppelschicht von mehreren Seiten von Metallatomen umgeben sind (Fig. 3). An diesen aktiven Stellen, die auch den Kristallwachstumsstellen entsprechen, sind die Ionen mehr oder weniger neutralisiert durch die Elektronen des umgebenden Platins, d. h. sie bilden mit den entsprechenden Elektronen des Metalls Dipole mit sehr kleinem Dipolmoment, die sich wie neutrale Atome verhalten. Für die Geschwindigkeit ihrer Vereinigung zu Molekülen würde die TAFELSche Betrachtung gelten, welche den Wert $b = 0.029$ lieferte. Der gefundene Wert (~ 0.08) liegt zwischen diesem und dem von uns berechneten ($b = 0.116$). Daraus können wir vermuten, dass bei aktivem Platin die Molekülbildung auf beiden Wegen nebeneinander mit kommensurabler Geschwindigkeit vor sich geht.

1) BOWDEN, loc. cit.

Über die absolute Grösse der Überspannung verschiedener Metalle bei gleicher Stromdichte lässt sich theoretisch aus obigen nichts vorhersagen. Sie ist nach unserer Auffassung durch die additive Konstante der Gleichung (17) bestimmt, welche unter anderen die individuellen Übertrittsarbeiten U der Elektronen aus den Metallen zu den Ionen der Doppelschicht enthalten.

Das Abklingen der Überspannung.

Wird bei einer Wasserstoffelektrolyse der Strom unterbrochen, so fällt die Überspannung ab. Derjenige Teil der Wasserstoffionen der Doppelschicht, der der Überspannung entspricht, wird allmählich unter Bildung von Wasserstoffmolekülen verbraucht. Die Geschwindigkeit der Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration der Doppelschicht, d. h. die Zahl der sekundlich stattgefundenen Neutralisationen bestimmt das Abklingen der Überspannung. Es ist also

$$-\frac{d\eta}{dt} = -\frac{dc_+}{dt} = k_6 c_+ e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} = k_8 e^{-k_9 \eta}, \quad (18)$$

wenn wir wieder c_+ neben dem Exponentialausdruck in erster Annäherung als konstant ansehen. Auf Grund von Gleichung (3) können wir auch schreiben:

$$-\frac{d\eta}{dt} = -\frac{dc_+}{dt} = k_{10} e^{-k_{11} \Delta(c_+ - c_-)}. \quad (19)$$

Diese Gleichung stimmt mit der von BOWDEN und RIDEAL¹⁾, sowie von BAARS²⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen empirisch aufgestellten Gleichung überein.

Zusammenfassung.

An Hand des vorliegenden experimentellen Materials wurde gezeigt, dass während der Ausbildung der Überspannung, solange noch keine Wasserstoffentwicklung stattfindet, die durch den Strom an die Elektrode beförderten Wasserstoffionen nicht in merklichen Mengen entladen, sondern einfach in die Doppelschicht eingereiht werden. Es wurde auf Grund dieser Erkenntnis eine Theorie der Überspannung entwickelt, welche den Absolutwert der Konstante $b = \frac{d\eta}{d \log J} = 0.116$ der TAFELSchen Gleichung, deren Temperaturabhängigkeit und das Abklingen der Überspannung nach Unterbrechung der Elektrolyse richtig wiedergibt.

1) BOWDEN und RIDEAL, loc. cit. 2) BAARS, loc. cit.