

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/>)

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, BRÉDIG-
ERBRUHR, 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,
FRIENDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-
GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN,
CHALMAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTI-
MORRIS V. HEVENSY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-
LANDSHUT, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN,
LANDT-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN,
MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-
OWIA, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG,
POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-
BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-
HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-
BERG, V. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-
KOPENHAGEN, WOLF-KIEL UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

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

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTFÜHRUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 162

MIT 94 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

mässigkeiten, die für Ammoniumpersulfatbildung früher gefunden waren.

2. Es wurde angenommen, dass die SO_3^- -Ionen sich proportional ihren relativen Konzentrationen entladen und proportional der Zahl der Begegnungen mit dem Anodensauerstoff an der Elektrodenoberfläche mit ihm reagieren. Die daraus folgende Gleichung für Stromausbeute:

$$A = \left[\frac{(1-k)c_0 - (2-k)c_8 - (1+k_1)c_3}{c_0 - c_8 - k_1 c_3} \right] 100\%$$

geht bei $c_3 = 0$ in eine einfachere Gleichung für den Ammoniumpersulfatbildungsprozess über:

$$A = \left(\frac{c_0 - 2c_8}{c_0 - c_8} - k \right) 100\%$$

3. Die Gleichung zeigte befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Resultaten. Die Versuche wurden bei konstanter Stromstärke, Stromdichte und Stromkonzentration und mit verschiedener Zusammensetzung des Elektrolyten durchgeführt.

4. Die Grösse k_1 war wie verlangt, in allen Versuchen konstant. Aber die grossen Werte der Konstante k_1 deutet darauf, dass die Zahl der SO_4^- -Ionen, die sich mit der Sauerstoffentwicklung entladen, proportional der Zahl der Begegnungen der sich entladenden SO_3^- -Ionen mit dem anodischen Sauerstoff (infolge der Depolarisation) wächst. Die Grösse k bleibt konstant für jede gegebene Zusammensetzung des Anfangselektrolyten und ändert sich mit dieser letzten scheinbar in komplizierter Weise.

Sverdlovsk, Elektrochem. Laborat. d. Ural. Physikal.-chem. Forschungsinstitut „Uralphyschim“.

Zur Frage der Wasserstoffüberspannung.

Von

T. ERDEY-GRÚZ und H. WICK.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 32.)

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Kohlelektroden von sehr reiner Oberfläche beschrieben und die Wasserstoffüberspannung an diesen wie auch an Blei und Tantal untersucht. Es wird angedeutet, wie die Theorie der Überspannung verallgemeinert werden kann, um das Verhalten der beiden letzten Metalle zu erklären.

In neuerer Zeit wurde unabhängig voneinander von ERDEY-GRÚZ und VOLMER¹⁾ und von GURNEY und FOWLER²⁾ die hergebrachte Ansicht über die Ursache der Überspannung durch eine neue Theorie ersetzt. Abgesehen von allen übrigen Gründen, die zur Aufgabe der bisherigen Auffassung zwingen, gibt die neue Theorie die Möglichkeit, die experimentell gefundene Neigung der $\log J - \eta$ -Kurve ($J =$ Stromdichte, $\eta =$ Überspannung) quantitativ richtig zu erhalten. Die Tangente des Neigungswinkels, das ist die Konstante b der TAFELschen Formel ($\eta = a - b \log J$) besitzt nämlich für die grosse Mehrzahl der indifferenten Metalle den Wert $b \sim 0.116$. Eine besonders auffallende und für die Theorie bedenkliche Ausnahme bildete nach den bisherigen Untersuchungen (BOWDEN und RIDEAL³⁾) Kohle, für die $b = 0.84$ gefunden wurde. Eine experimentelle Nachprüfung erschien daher wünschenswert.

Die Herstellung der Kohlelektroden.

Die reinste Kohle wird bei der thermischen Zersetzung reiner Kohlehydrate oder Kohlenwasserstoffe erhalten. Am geeignetsten erwiesen sich Glanzkohlenstoffüberzüge nach K. A. und U. HOFMANN⁴⁾. Als Unterlage wurden glatte Kohlestäbchen⁵⁾ von 0.5 bis 0.7 mm

¹⁾ T. ERDEY-GRÚZ und M. VOLMER, Z. physikal. Ch. (A) 150, 203. 1930. ²⁾ R. W. GURNEY und R. H. FOWLER, Pr. Roy. Soc. (A) 136, 378. 1932. R. W. GURNEY, Pr. Roy. Soc. (A) 134, 137. 1932. ³⁾ F. P. BOWDEN und E. K. RIDEAL, Pr. Roy. Soc. (A) 120, 59. 1928. ⁴⁾ K. A. HOFMANN und U. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2433. 1926. ⁵⁾ Bezogen von der Firma F. I. und F. Planchon, Paris.

Durchmesser verwendet. Sie wurden in einem schwerschmelzenden Glasrohr zwischen Nickelklemmen elektrisch erhitzt, während ein langsamer, durch alkalische Hyposulfitlösung und über glühenden Kupferspänen gereinigter Bombenstickstoff-Strom darüber geleitet wurde. Der gereinigte Stickstoff wurde bei 0° C mit Benzindampf gesättigt. Die Temperatur des Kohlestäbchens wurde mit Hilfe eines optischen Pyrometers gemessen.

Die von uns auf Kohleunterlage erhaltenen Überzüge hatten ein anderes Aussehen als die entsprechenden auf glatten Flächen von Porzellan, Quarz, Flussspat usw. erzeugten Überzüge von K. A. und U. HOFMANN. Letztere erhielten die glänzendsten Schichten bei Temperaturen um 900° C („Glanzkohlenstoff“), bei höheren Temperaturen (um 1000° C) waren die Überzüge weniger schwarz und glänzend („Grauglanzkohlenstoff“) und näherten sich mit steigender Temperatur dem Aussehen nach dem gewöhnlichen Retortengraphit. Unsere bei 800° bis 900° C erhaltenen Glanzkohlenstoffoberflächen (wir wollen die Bezeichnung beibehalten) hatten ein mattes, rauhes Aussehen. Die mikroskopische Betrachtung bei einer 100fachen Vergrößerung ergab, dass die Abscheidung aus unregelmässig gelagerten körnigen Aggregaten (Kristalliten?) bestand. Mit steigender Abscheidungstemperatur wurde die Oberfläche glatter und glänzender. Zwischen 1200° und 1300° wurde ein Überzug von starkem metallischem Glanz erzielt. Einzelne Körner konnten unter dem Mikroskop nicht mehr unterschieden werden. Die Oberfläche war nicht völlig eben, sondern zeigte linsenförmige Erhebungen. Bei diesen Temperaturen wurden Kohleschichten von 0.2 bis 0.3 mm Dicke im Laufe von 2 Stunden abgeschieden. Wird die Temperatur und damit die Abscheidungsgeschwindigkeit noch mehr gesteigert, so wird die Kohleoberfläche immer unebener und verliert an Glanz. Glanz und Gleichmässigkeit der Oberfläche waren am besten bei geringer Abscheidungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs.

Die so überzogenen Stäbchen wurden noch 1/2 Stunde bei 1500° in Wasserstoffstrom ausgeglüht.

Für die Verfolgung der Wasserstoffüberspannung sind Elektroden mit etwas rauher Oberfläche am geeignetsten, da an glatten die Wasserstoffbläschen oft stark haften, im Gebiet etwas stärkerer Wasserstoffentwicklung in ständig schwankender Weise die Oberfläche teilweise blockieren und dadurch die Stromdichteangaben ungenau machen. Bei rauheren Oberflächen lösen sich die kleinen Bläschen glatt ab.

Die Wasserstoffüberspannung an Kohle.

Die Messungen der Wasserstoffüberspannung wurden in der üblichen Anordnung mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum ausgeführt. Als Nullinstrument bei der Potentialmessung diente ein LUTZ-EDELMANN'Sches Einfadenelektrometer.

Die Kohleelektrode wurde mit Picein in ein gebogenes Glasrohr mit der Spitze nach oben eingekittet, da es sich zeigte, dass bei umgekehrter Anordnung die Wasserstoffbläschen am Aufsteigen behindert wurden. Der verhältnismässig grosse Widerstand der Kohle brachte die Gefahr mit sich, dass die Stromverteilung sich entlang der Elektrode ändert und die gemessene Überspannung einen nicht gut definierten Mittelwert darstellt¹⁾. Um diesen Einfluss so weit als möglich zu vermeiden, wurden nur kurze, 2 bis 4 mm lange Teile der Kohleoberfläche frei gelassen, das übrige aber mit Picein bedeckt. Die Grösse der (scheinbaren) Oberfläche wurde mikroskopisch ausgemessen. Die überzogenen Kohlestäbchen wurden vor dem Einkitten mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure und Königswasser, dann gründlich mit Wasser abgekocht und gewaschen. Beim Einsetzen wurde darauf geachtet, dass nur die Stellen mit einer sauberen Beinpinzette berührt wurden, die danach mit Picein überdeckt wurden.

Als Elektrolyt diente bei allen Messungen mit Kohle 2 norm. Schwefelsäurelösung, die aus konzentrierter Schwefelsäure „Kahlbaum“ mit Leitfähigkeitswasser bereitet wurde. Die Lösung wurde im Kathodengefäss ständig von Wasserstoff durchflossen und verliess das Gefäss durch eine Vorlage mit Wasser.

Um eine Verletzung der Elektrode zu vermeiden, wurde das Ende des Heberrohres nicht (nach Art einer HABER-LUGGINSchen Kapillare) an die Elektrode fest angedrückt. Bei den verwandten Stromstärken erreicht der OHMSche Spannungsabfall im ungünstigsten Fall nur 2 Millivolt, was innerhalb der Fehlergrenzen der Überspannungsmessungen liegt.

Da bei den Vorversuchen ein merklicher Einfluss der vorhandenen Sauerstoffspuren zu beobachten war, wurden letztere bei den endgültigen Versuchen weitmöglichst entfernt. Der durch die Zelle strömende elektrolytische Wasserstoff wurde in der üblichen Weise mit Permanganat-, alkalischer Hyposulfitlösung, Kalilauge und alkalischer

¹⁾ Um diesen Nachteil zu vermeiden, versuchten wir anfangs Kohleüberzüge auf Metallen zu erzeugen, aber ohne Erfolg.

Plumbitlösung gereinigt. Um die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen, wurde der Wasserstoff durch ein 50 cm langes mit Palladiumasbest gefülltes, auf 400° C erhitztes Rohr geleitet und mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Hinter dem Palladiumasbestrohr wurden Gummiverbindungen vermieden und die einzelnen Teile der Anordnung durch Verschmelzungen und Schriffe miteinander verbunden.

Vor jedem Versuch wurde der Elektrolyt im Kathodenraum nach Einsetzen der Kathode 24 Stunden von einem langsamen Wasserstoffstrom durchflossen. Dann wurde die Lösung bei 35° C unter vermindertem Druck 1 Stunde lang ausgekocht und weitere 12 Stunden Wasserstoff hindurchgeleitet. Im allgemeinen wurde vor jeder Messung an den Kohlelektroden 12 Stunden mit etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² Wasserstoff entwickelt.

Bei der Aufnahme der Stromspannungskurven wirkte die bereits von NOBIS¹⁾ erwähnte zeitliche Veränderlichkeit des Kathodenpotentials an Kohle störend. Nach Einschaltung des Stromes steigen die Potentialwerte erst rascher, dann langsamer an, ohne während mehrerer Tage einen ganz konstanten Wert zu erreichen. Es wurden sowohl Kurven aufgenommen, bei denen das Potential sofort (1 Minute) nach Einschalten der betreffenden Stromstärke gemessen wurde, als auch solche bei welchen gewartet wurde bis sich das Potential auf einen konstanten Endwert einstellt, was allerdings nur angenähert stattfand. Zur theoretischen Auswertung scheinen die schnell gemessenen Kurven geeignet zu sein (vgl. auch HABER²⁾, da die zeitliche Veränderlichkeit des Potentials zweifellos auf Nebenvorgängen beruht, die die wirkliche Stromdichte, d. h. die Grösse der leitenden Oberfläche, verändern. Dementsprechend sind die schnell aufgenommenen Kurven in der halblogarithmischen Darstellung viel besser durch eine Gerade darzustellen als die langsam aufgenommenen.

Denselben zeitlichen Potentialanstieg hat BAARS³⁾ auch bei den Metallen beobachtet, obwohl die Potentialeinstellung, wie seine Oszillogramme zeigen, in dem Bruchteil einer Sekunde erfolgt. BAARS führt diesen Potentialanstieg auf die allmähliche Vergrösserung der wirklichen Stromdichte zurück, die eine Folge der fortschreitenden Passivierung der Oberfläche durch Hydridbildung ist. Bei Kohle ist zwar Hydridbildung nicht wahrscheinlich, aber man könnte annehmen,

¹⁾ A. NOBIS, Diss., Dresden 1909. ²⁾ F. HABER, Z. physikal. Ch. 32, 199. 1900. ³⁾ BAARS, Sitz.-Ber. Ges. Beförd. ges. Naturw. Marburg 63, 213. 1928.

dass in den Poren der Oberfläche die eingedrungene Schwefelsäure allmählich durch Konzentrationspolarisation von der Stromleitung ausgeschaltet wird, wodurch die wirklich leitende Oberfläche sich allmählich verringert. Jedenfalls zeigen die Potentiale bei derselben Stromdichte eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Elektrode. Im allgemeinen liegen die bei abnehmender Stromstärke aufgenommenen Stromspannungskurven bei etwas unedleren Potentialen als die mit derselben Elektrode bei wachsender Stromstärke aufgenommenen.

Schon die zahlreichen und eingehenden Vorversuche ergaben, dass $\log J$ gegen η aufgetragen zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm² eine Gerade gibt, und der Wert von b um 0.12 liegt, aber bei den einzelnen Versuchen beträchtlich um diesen Mittelwert streut. Die

Tabelle 1.

Nr. der Elektrode	Überzugstemperatur °C	Elektrolyse	Aufwärts		Abwärts		Vorbehandlung bei . . . Amp./cm ²
			b	E bei 10^{-4} Amp.	b	E bei 10^{-4} A/cm ²	
50	1300	1	0.116	-0.688	0.116	-0.688	5 Std. bei $5 \cdot 10^{-6}$ v. $2 \cdot 10^{-2}$ abwärts über Nacht $9 \cdot 10^{-6}$ anschliessend an 3
	1300	2	—	—	0.121	-0.694	
	1300	3	0.100	-0.640	0.100	-0.640	
	1300	4	0.100	-0.645	0.097	-0.639	
	Mittelwert		0.105		0.109		
51	850	1	0.091	-0.710	0.094	-0.712	über Nacht 10^{-6} 5 Std. $7 \cdot 10^{-6}$ anschliessend an 2 " " " 3 über Nacht $7 \cdot 10^{-6}$ anschliessend an 5 1 Std. stromlos
	850	2	0.097	-0.801	0.102	-0.796	
	850	3	0.117	-0.805	0.099	-0.823	
	850	4	0.124	-0.836	0.103	-0.852	
	850	5	0.111	-0.852	0.114	-0.856	
	850	6	0.127	-0.864	0.119	-0.888	
	Mittelwert		0.112		0.104		
52	800	1	0.135	-0.863	0.136	-0.875	über Nacht $6 \cdot 10^{-6}$ " " " $5 \cdot 10^{-6}$ anschliessend an 2 " " " 3
	800	2	0.126	-0.793	0.118	-0.814	
	800	3	0.133	-0.829	0.124	-0.847	
	800	4	0.137	-0.855	0.133	-0.868	
	Mittelwert		0.133		0.128		
	Gesamtmittel		0.117		0.114		
Acheson-graphit		1	0.115	-1.006	nicht		3 Tage $4 \cdot 10^{-6}$ 4 " " $4 \cdot 10^{-6}$ 5 " " $4 \cdot 10^{-6}$
		2	0.130	-1.060	gerad-		
		3	0.133	-1.112	linig		

Streuung der Werte war erst durch den vollkommenen Ausschluss des Sauerstoffs so weit herunterzudrücken, dass die Ergebnisse mit Sicherheit interpretiert werden konnten.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der endgültigen Versuche zusammengestellt, von denen in Fig. 1 zwei Beispiele wiedergegeben sind.

Die 1. Spalte gibt die Nummer der Elektrode an, die 2. Spalte die Temperatur, bei welcher der Überzug erzeugt wurde. Die 3. Spalte

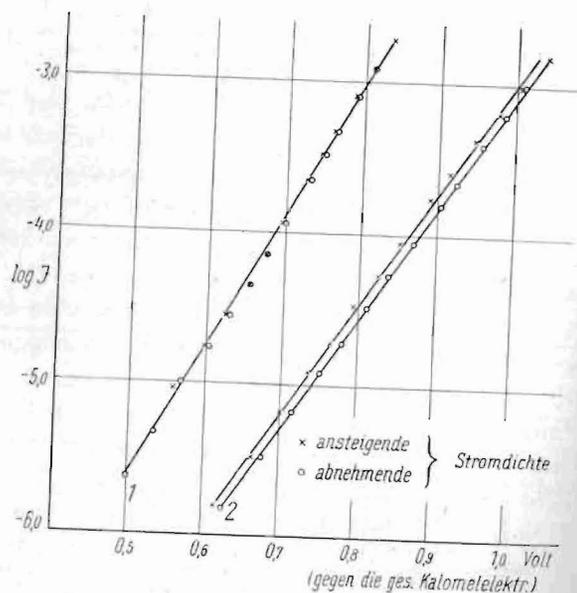


Fig. 1. Wasserstoffüberspannung an Kohle in 2 norm. Schwefelsäure. Kurve 1: Glanzkohlenstoff (1300° C) in Tabelle 1: 50₁; Kurve 2: Glanzkohlenstoff (800° C) in Tabelle 1: 52₁.

gibt an zum wievielten Mal die Elektrode gebraucht wurde, die 4. bzw. die 6. gibt die b -Werte an, berechnet aus den mit zunehmender bzw. abnehmender Stromstärke aufgenommenen Stromspannungskurven. Um ein Bild über die Reproduzierbarkeit der Absolutwerte der Überspannung zu geben, sind in der Spalte 5 bzw. 7 die Potentialwerte (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) angeführt, die einer Stromdichte von 10^{-4} Amp./cm² entsprechen. In der letzten Spalte ist die Vorgeschichte der Elektrode angegeben. Als Mittel aus den an

drei unabhängig bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Kohleelektroden in der endgültigen Apparatur ausgeführten 30 Versuchen ergibt sich

$$b = 0.115.$$

Reine Kohleelektroden verhalten sich also unter genügend sauberen Versuchsbedingungen ebenso wie die indifferenten Metalle.

Die von uns gefundenen Absolutwerte der Überspannung an Kohleelektroden stehen in Widerspruch mit den Beobachtungen von PALMAER¹⁾, nach welchen die Zersetzungsspannung von Salzsäure zwischen einer Platinanode und einer Achesongraphitkathode um 0.013 Volt kleiner ist als zwischen zwei blanken Platinelektroden. Er schreibt auf Grund dieser Messung dem Graphit eine „Unterspannung“ von 0.01 Volt zu.

Die Erklärung der PALMAERSCHEN Versuche ist wohl darin zu suchen, dass die Graphitelektrode mit Platin verunreinigt war. Zur Reinigung der Graphitelektrode hat nämlich PALMAER auf derselben längere Zeit Wasserstoff entwickelt, die Platinanode befand sich in dem gleichen Gefäss. Nun haben schon TAFEL und EMMERT²⁾ gezeigt, dass bei stärkerer Beanspruchung von Platinanoden geringe Platinmengen in Lösung gehen und die Überspannung an der Kathode herabsetzen, falls die Anodenflüssigkeit Zutritt zur Kathode hat. Aus den Untersuchungen von FRUMKIN³⁾ geht auch hervor, dass geringste Spuren von Platin genügen, um den Vorgang $H_2 = 2H$ an Kohle zu katalysieren. Es ist anzunehmen, dass bei den PALMAERSCHEN Versuchen feinverteiltes Platin auf der Graphitelektrode niedergeschlagen war und die Überspannung herabsetzte. Dazu kommt noch, dass der Sauerstoff reichlich Gelegenheit hatte zur Kathode zu diffundieren.

Jedenfalls zeigen unsere mit einer abgeschmirgelten und mit konzentrierter Salpetersäure und Königswasser mehrfach gekochten gründlich gewaschenen Achesongraphitelektrode ausgeführten Versuche (Tabelle 1, unterer Teil), dass Achesongraphit eine sehr hohe Überspannung zeigt. Bemerkenswert ist es, dass erst nachdem die Elektrode 3 Tage lang mit $4 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² kathodisch polarisiert wurde, $\log J - \eta$ -Kurven zu erhalten waren, die eine leidliche Gerade gaben.

¹⁾ W. PALMAER, The Corrosion of Metals, S. 134, Stockholm 1929. ²⁾ J. TAFEL und A. EMMERT, Z. physikal. Ch. A 52, 349. 1905. ³⁾ R. BRUNS und A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 147, 125. 1930. R. BURSTEIN und A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 141, 158. 1929.

Bei abnehmender Stromdichte waren auch nur angenähert gerade Kurven nicht zu erhalten. Das Potential der Achesongraphitelektrode zeigte eine auffallend grosse Veränderlichkeit mit der Zeit, wohl infolge ihrer grossen Porosität.

Die Wasserstoffüberspannung an Blei und Tantal.

Es wurde versucht die Ausnahmestellung des Bleies zu klären. Dazu wurden zahlreiche Stromspannungskurven unter den verschiedensten Bedingungen aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Versuche

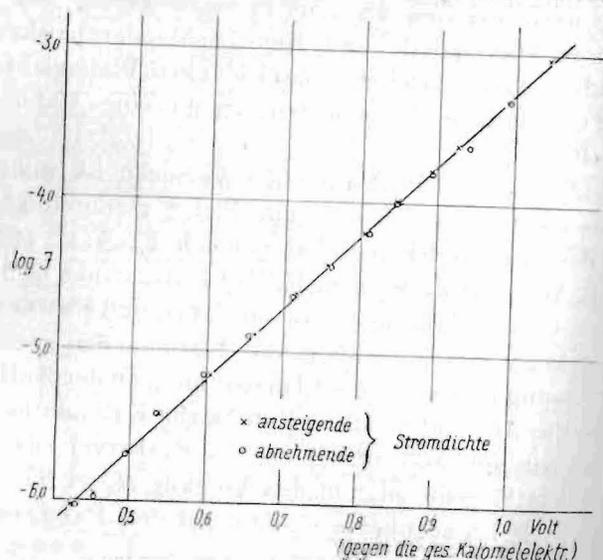


Fig. 2. Wasserstoffüberspannung an Tantal in 2 norm. Schwefelsäure.

haben die früheren Ergebnisse von BAARS¹⁾ bestätigt. Der b -Wert von Blei ergab sich in 2 norm. Schwefelsäure zu 0'198, in norm. Natriumsulfatlösung zu 0'187 und in norm. Essigsäure zu 0'254. In letzterer Lösung ergaben sich allerdings merkliche Abweichungen von der Geradlinigkeit der Kurven.

Von einigem Interesse war auch die Untersuchung des Tantals, welches sich durch ein sehr hohes Lösungsvermögen für Wasserstoff auszeichnet. Die an Tantal aufgenommenen Kurven waren gut geradlinig (siehe Fig. 2), hin- und rückläufige Kurven fielen nahe zusammen. Der b -Wert betrug im Mittel 0'21.

¹⁾ BAARS, Sitz.-Ber. Ges. Beförd. ges. Naturw. Marburg 63, 213. 1928.

Theoretische Bemerkungen.

Die Erklärung dafür, warum die Metalle Blei und Tantal aus der Reihe der übrigen Metalle herausfallen, ist noch nicht bündig und quantitativ zu geben. Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass die neue Theorie mehr als die bisherige für den Wert der Konstanten b einen Spielraum lässt. Der Wert 0'116 ist nur dann zu erwarten, wenn Ionenentladung und -bildung beide durch die Potentialdifferenz der Doppelschicht um denselben Betrag aber im entgegengesetzten Sinne beeinflusst werden. Eine Beeinflussung beider Vorgänge ist stets dann zu erwarten, wenn zwischen dem hydratisierten Ion auf der einen Seite der Doppelschicht und dem quasi entladenen Ion an der Metalloberfläche ein Energiebuckel liegt. Der gleiche Betrag für hin- und rückläufigen Vorgang setzt voraus, dass der Energiebuckel etwa in der Mitte des elektrischen Feldes der Doppelschicht liegt. Ist das nicht der Fall, so beeinflusst eine Potentialänderung der Doppelschicht die beiden Vorgänge in verschiedener Weise. In diesem Falle darf man also nicht die Geschwindigkeitsänderungen für die beiden Vorgänge mit $e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}$ und $e^{+\frac{\alpha EF}{RT}}$ ansetzen¹⁾, sondern mit $e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}$ bzw. $e^{+\frac{\beta EF}{RT}}$, wobei nur die Bedingung $\alpha + \beta = 1$ erfüllt sein muss.

Unter dieser verallgemeinerten Annahme bleibt nur die untere Grenze $b = \frac{RT}{\alpha F} = 0'058$ (bei einwertigen Ionen) festgelegt, während nach oben hin keine feste Grenze gesetzt ist.

Was nun die beiden Metalle Blei und Tantal vor den anderen auszeichnet, ist die Tatsache, dass diese beiden Metalle eine feste Adsorptionsschicht noch bei den Wasserstoffabscheidungspotentialen tragen. Hierdurch wird zweifellos der Potentialverlauf zwischen Metall und Lösung in irgendeiner Weise gegen den üblichen verändert. Wir sehen hierin eine Möglichkeit, die Abweichung von den übrigen Metallen zu erklären.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir noch zu der generellen Theorie bemerken, dass man den Entladungsvorgang der Wasserstoffionen vielleicht mit Vorteil als Übertritt des Protons vom hydratisierten Ion zum Metall auffassen könnte, anstatt wie früher einen Elektronenübertritt anzunehmen. An der formelmässigen Behandlung wird dadurch nichts geändert.

¹⁾ T. ERDEY-GRÚZ und M. VOLMER, loc. cit., S. 209 bis 210.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass das Verhalten von Kohleelektroden unter genügend sauberen Versuchsbedingungen den Forderungen der Theorie der Wasserstoffüberspannung von ERDEY-GRÚZ und VOLMER gerecht wird. Es wird die Herstellung von Elektroden mit sauberen Kohleoberflächen beschrieben.

Ein von den übrigen Metallen abweichendes Verhalten zeigen Blei und Tantal. Für ihre Ausnahmestellung wird eine Erklärungsmöglichkeit im Rahmen der Entladungstheorie angedeutet.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, für Anregung und stete Förderung dieser Arbeit Herrn Prof. M. VOLMER unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Berlin-Charlottenburg, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Die Abscheidungsspannung des Quecksilbers an Fremdelektroden.

Von

T. Erdey-Grúz und H. Wick.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 32.)

Es wird die zur elektrolytischen Abscheidung der ersten Quecksilberkeime an einer unbenetzbaren Elektrode nötige Polarisationsspannung abgeschätzt und mit den experimentellen Befunden an Kohle-, Tantal-, Platin- und Goldelektroden verglichen.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt¹⁾, dass die erste elektrolytische Metallabscheidung an einer indifferenten Unterlage zu Polarisierungen Anlass gibt, die Keimbildungsphänomene sind. Im folgenden soll diese Erscheinung am Beispiel des Quecksilbers im Vergleich mit einer theoretischen Abschätzung behandelt werden.

Die metastabile Grenze liegt bei 20° C bei einem Wert der Keimbildungsarbeit von $W = 2.0 \cdot 10^{-12}$ Erg. Dieser Wert ist den noch unveröffentlichten Tröpfchenbildungsversuchen im Wasserdampf von Herrn FLOOD entnommen. Der Ausdruck für die Keimbildungsarbeit lautet²⁾:

$$W = \frac{16 \sigma^3 M^2 \pi}{3 d^2 (\mu - \mu_0)^2}$$

σ = spezifische Grenzflächenenergie,

M = Molekulargewicht,

d = spez. Gewicht der neuen Phase,

μ = das thermodynamische Potential des übersättigten Stoffs,

μ_0 = das thermodynamische Potential des Stoffs im Gleichgewicht mit der neuen Phase.

Da

$$\mu - \mu_0 = \varepsilon F$$

ist, wo F die FARADAYSche Zahl, ε der Überschuss des Kathodenpotentials über das reversible Quecksilberpotential in der gleichen Lösung ist, wird

$$W = \frac{16 \sigma^3 M^2 \pi}{3 d^2 \varepsilon^2 F^2}$$

¹⁾ T. ERDEY-GRÚZ und M. VOLMER, Z. physikal. Ch. (A) 157, 182. 1931.

²⁾ M. VOLMER und A. WEBER, Z. physikal. Ch. (A) 119, 280. 1926.