

Wasserstoffüberspannung in nichtwässrigen Lösungen. I

Von S. Lewina und M. Silberfarb

Die Zahl der vorhandenen experimentellen Arbeiten über die Wasserstoffüberspannung in nichtwässrigen Lösungen ist sehr gering, und ausserdem wurde das Problem so behandelt, dass es unmöglich ist, auf den Mechanismus des Prozesses Schlüsse zu ziehen.

So hat z. B. Carrara¹ die Wasserstoffüberspannung in einer Reihe nichtwässriger Lösungen nach der Methode von Coehn und Dannenberg² untersucht, d. h. er hat das Potential des Knickpunktes der Kathodenpotential-Stromstärke-Kurve bestimmt. Hier ist aber dieser Punkt noch verwischter als in wässrigen Lösungen. Es sei ferner die Arbeit von Swann und Edelmann³ erwähnt, die die Wasserstoffüberspannung von einer Reihe von Metallen in Eisessig untersucht haben. Die erhaltenen Ergebnisse sind sehr unklar.

Die Daten in nichtwässrigen Lösungen haben aber für eine vollständige Theorie der Wasserstoffüberspannung wesentliche Bedeutung, weil bei ausschliesslicher Verwendung von Wasser als Lösungsmittel eine ganze Reihe von wesentlichen physikalischen Faktoren unberücksichtigt bleiben.

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet die Wasserstoffüberspannung an einer Hg-Kathode in äthylalkoholischer HCl-Lösung.

Experimenteller Teil

Das zur Untersuchung der Wasserstoffüberspannung verwendete Quecksilber muss frei sein von anderen Metallen, kapillaraktiven

¹ Carrara, Z. physik. Chem., **69**, 75 (1909).

² Coehn u. Dannenberg, Z. physik. Chem., **38**, 609 (1901).

³ Swann u. Edelmann, Trans. Am. Electrochem. Soc. **53**, 179 (1930).

Stoffen und Sauerstoff. Das Quecksilber wurde einige Tage mit Salpetersäure behandelt, und hierbei Luft durchgeleitet; sodann wurde es mehrmals durch eine Kolonne gelassen, in der sich der Reihe nach folgende Substanzen befanden: 20 %ige NaOH, Wasser, konz. Schwefelsäure, Wasser, 5 %ige Merkuronitrat-Lösung und Wasser. Dann wurde das Quecksilber zweimal im Hochvakuum destilliert und nach der zweiten Destillation (in Mengen, die für je einen Versuch reichten) im Vakuum in Ampullen gefüllt und abgeschmolzen.

Bei der Reinigung des Alkohols wurde Wert darauf gelegt, ihn möglichst wasserfrei und frei von Verunreinigungen, insbesondere

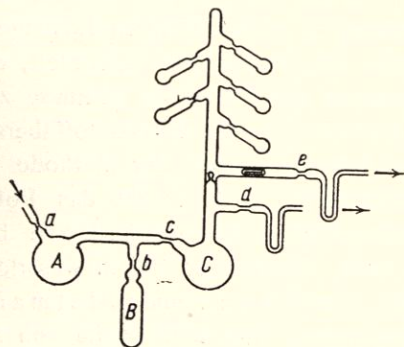


Fig. 1.

Aldehyden zu erhalten, um unerwünschte Nebenreaktionen bei der Elektrolyse zu vermeiden. Die vorläufige Trocknung und Reinigung des Alkohols geschah nach der Methode von Danner⁴. Zur endgültigen Trocknung wurde der Alkohol am Rückflussskühler mit amalgamiertem Aluminium gekocht und dann abdestilliert und zur Entfernung der Aldehyde mit *m*-Phenylendiamin behandelt. Das spez. Gewicht des erhaltenen Alkohols war 0,78505 bei 25° C. Trotz der speziellen Reinigung liessen sich noch Spuren Aldehyd nachweisen (mit fuchsinschwefeliger Säure). Hierbei war der letzte Reinigungsvorgang das Kochen mit amalgamiertem Aluminium mit darauf folgender Destillation, wobei beide Vorgänge in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wurden. Die mittlere Fraktion dieser Destillation wurde nun in einer Wasserstoffatmosphäre in den Behälter A

⁴ Danner a. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 44, 2824 (1922).

gefüllt (Fig. 1), das System bei *a* abgeschmolzen und sodann der Alkohol unter Unterdruck destilliert. Die erste Fraktion wurde in *B* aufgefangen und abgeschmolzen. Nachdem die Mittelfraktion in *C* überdestilliert worden war, wurde bei *c* und *d* abgeschmolzen. Das Einfüllen des Alkohols in die Ampullen geschah nach der in unserem Laboratorium von R. Burstein⁵ ausgearbeiteten Methode. Der obere Teil der Apparatur bestand aus einer Reihe von Ampullen, die an ein gemeinsames Rohr angeschmolzen waren, das von *C* durch

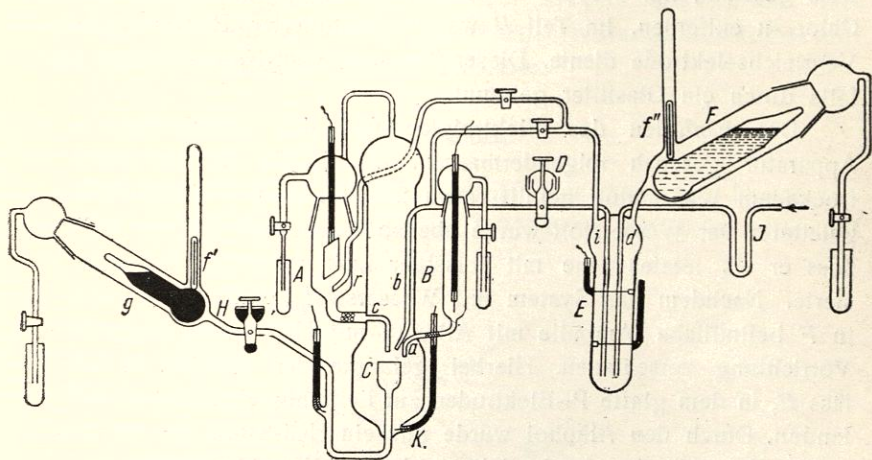


Fig. 2.

ein leicht zerbrechliches Glaskügelchen getrennt war. Nachdem dieser Teil hoch evakuiert worden war, wurde bei *e* abgeschmolzen, das Kügelchen zerbrochen, das *C* von den Ampullen getrennt und der Alkohol in die Ampullen gefüllt, die sodann abgeschmolzen wurden. So wurde das Alkohol für die Versuche aufbewahrt.

Die Lösung des HCl in Alkohol wurde durch Sättigung des Alkohols mit trockenem HCl-Gas hergestellt. Letzteres wurde durch Durchleiten eines H_2 -Stromes durch konz. Salzsäure gewonnen und hierauf mit $CaCl_2$ und in einem mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Schlangengerät getrocknet.

⁵ R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., (A) 150, 421 (1930).

Die Elektrolysenapparatur bestand aus 3 Teilen (Fig. 2). Im mittleren Teil befand sich der Trichter *C*, der mit dem als Kathode dienenden Quecksilber bis zum Rande gefüllt wurde. Im gleichen Teile der Apparatur befand sich auch das Rohr *b*, das zum Einfüllen des Elektrolyten und Durchleiten des Wasserstoffs diente. Die Anode war ein platinirtes Pt-Blech im Teil *A*; zur Erschwerung der Diffusion war der anodische Teil vom kathodischen durch ein dichtes Glasfilter getrennt. Das Rohr *r* diente zum Durchleiten von Wasserstoff. Dies geschah, um das bei der Elektrolyse an der Anode entstehende Chlor zu entfernen. Im Teil *B* war ein platinierter Pt-Draht, der als Vergleichselektrode diente. Dieser Teil war vom Kathodenraum ebenfalls durch ein Glasfilter getrennt.

Das Einfüllen des Elektrolyten und des Quecksilbers in die Apparatur geschah folgendermassen. Das ganze System wurde mit trockenem Wasserstoff gefüllt (etwa 24 Std. lang Wasserstoff durchgeleitet). Der Wasserstoff wurde ebenso getrocknet wie das HCl, nur dass er als letztes eine mit flüssiger Luft gekühlte Schlange passierte. Nachdem das System mit Wasserstoff gefüllt war, wurde die in *F* befindliche Ampulle mit Alkohol mit Hilfe einer magnetischen Vorrichtung zerschlagen. Hierbei gelangte der Alkohol in das Gefäss *E*, in dem glatte Pt-Elektroden zur Leitfähigkeitsmessung sich befanden. Durch den Alkohol wurde nun ein HCl-Strom bis zur gewünschten Konzentration durchgeleitet und der Endpunkt mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt. Während des Durchleitens des Chlorwasserstoffs waren alle Hähne geschlossen, die *E* mit den anderen Teilen der Apparatur verbunden, und das Gas entwich durch den Teil *F*. Nach der Herstellung der Lösung wurde die Ampulle *G* mit dem Quecksilber zerbrochen und durch Öffnen des Hahnes *H* (der mit Hg gedichtet und nicht geschmiert war) das Gefäss *C* bis zum Rande mit Quecksilber gefüllt. Die Erneuerung der Oberfläche der Kathode geschah durch Überlaufenlassen von Quecksilber über den Rand von *C*. Das von der Kathode abfliessende Quecksilber gelangte in den untersten Teil des Gefässes *K*, wo es kathodisch polarisiert wurde, um zu verhindern, dass es in Lösung gehe. Nachdem der Trichter *C* mit Quecksilber gefüllt worden war, wurde ein Teil der Lösung mit Wasserstoffdruck durch das Rohr *i* mit dem Hahn *D* (der mit Alkohol gedichtet war) in den Hauptteil der Apparatur geleitet.

Ein Teil der Lösung blieb in E und diente zur Sättigung des Wasserstoffs mit Alkoholdämpfen, der während des Versuches zur Durchmischung des Elektrolyten durchgeleitet wurde. Die Elektrolysenapparatur und die Vorrichtung zur Herstellung der Lösung befanden sich in einem Thermostaten, der auf 25° gehalten wurde.

Als Stromquelle für den Polarisationsstrom dienten zwei 80 V-Batterien mit einer Kapazität von 2,5 Amp. Std. Die Stromstärke wurde mit einem Zeiger-Galvanometer von Hartmann und Braun gemessen, dessen Empfindlichkeit $2,7 \cdot 10^{-8}$ A pro Teilstrich war. Das Potential der Kathode wurde gegen eine Wasserstoffelektrode mit Hilfe eines Binantenelektrometers gemessen.

Ergebnisse

Die Wasserstoffüberspannung wurde von einer HCl-Konzentration der alkoholischen Lösung von 0,01 norm. bis 0,54 norm. bei

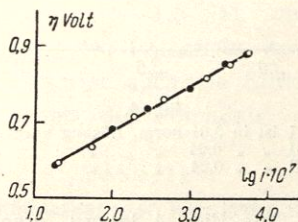


Fig. 3.

Kurven für 0,04 norm. Lösung. Es ist aufgetragen: auf der Ordinate die Wasserstoffüberspannung in Volt und auf der Abszisse—der Logarithmus der Stromdichte in 10^7 Amp/cm.² o—bei steigender Stromdichte und ●—bei fallender Stromdichte aufgenommene Werte.

einer Stromdichte von 10^{-6} A/cm² bis 10^{-2} A/cm² gemessen. Es ergab sich bis 10^{-3} A/cm² eine lineare Abhängigkeit zwischen der Wasserstoffüberspannung und dem Logarithmus der Stromdichte (vgl. Fig. 3), was mit der bekannten Gleichung von Tafel⁶

$$\eta = a + b \log i$$

⁶ Tafel, Z. physik. Chem., 50, 641 (1905); 34, 199 (1900).

übereinstimmt. η bedeutet hier die Wasserstoffüberspannung, i die Stromdichte und a und b Konstanten. Die bei steigenden und fallenden Stromdichten beobachteten Kurven fallen zusammen (Vgl. Fig. 3)

Wie aus der später folgenden Fig. 4 zu sehen ist, weicht die Kurve von 10^{-3} A/cm² an bei höheren Stromdichten von der Geradlinigkeit ab und neigt sich zu Abszissenachse.

Diese Erscheinung ist nicht völlig verständlich und wahrscheinlich durch irgendwelche Nebenreaktionen (Reduktion) bedingt. Die Kurven I bzw. II bzw. III entsprechen 0,01 bzw. 0,04 bzw. 0,54

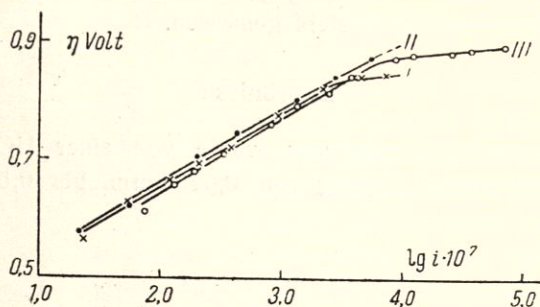


Fig. 4.

Kurve I ist in 0,01 norm. Lösung aufgenommen
 Kurve II " " 0,04 " " "
 Kurve III " " 0,54 " " "

norm. HCl-Lösungen. Aus Fig. 4 ist zu ersehen, dass diese Kurven innerhalb der Versuchsfehler zusammenfallen; das bedeutet also, dass die Wasserstoffüberspannung von der Konzentration nicht abhängt. Dies ist mit der Theorie von Frumkin⁷ im Einklang, die besagt, dass das Kathodenpotential im vorliegenden Konzentrationsbereich in der gleichen Weise von der H-Ionenkonzentration der Lösung abhängt wie das Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode, d. h. also, dass die Wasserstoffüberspannung von der H-Ionenkonzentration unabhängig ist.

Für die Konstante b der Gleichung von Tafel ergaben unsere Versuche 0,11 — 0,12, was mit der Theorie von Volmer übereinstimmt⁸. Volmer berechnete diesen Wert ($b = 2,3 \frac{2RT}{F} = 0,116$

⁷ A. Frumkin, Z. physik. Chem., A **124**, 121 (1933).

⁸ Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., (A) **150**, 203 (1930).

bei 20° C), ausgehend von der Voraussetzung, dass die Wasserstoffüberspannung durch eine kinetische Verzögerung der Entladung der H-Ionen an der Kathode verursacht wird. Die von uns erhaltene Übereinstimmung des experimentellen *b*-Wertes mit dem nach der Theorie von Volmer berechneten bekräftigt die Richtigkeit des dort vorgeschlagenen Mechanismus der Wasserstoffüberspannung (unter den gegebenen Versuchsbedingungen).

Die Wasserstoffüberspannung war geringer als in den entsprechenden wässrigen Lösungen. Zu dieser Frage können wir noch keine genauen Daten angeben, weil die analogen Versuche in wässrigen Lösungen, die in unserem Laboratorium durchgeführt werden, noch nicht beendet sind und deshalb nur zur Orientierung dienen können. Wir möchten noch erwähnen, dass schon Carrara¹, der die Wasserstoffüberspannung durch Beobachtung des Knickpunktes der Potential-Stromstärke-Kurve bestimmte, einen niedrigeren Wert erhielt als in wässrigen Lösungen.

Es ergab sich, dass die Wasserstoffüberspannung zeitlich konstant ist. Wenn die Kathode 1—1,5 Std. unter Strom stand, wurde nämlich keine Veränderung des Potentials beobachtet. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, bewirkte auch die Erneuerung der Kathodenoberfläche keine Veränderung des Potentials.

Tabelle 1
Zeitliche Veränderung der Wasserstoffüberspannung

Zeit in Min.	Stromdichte in Amp/cm ²	Wasserstoffüberspannung in V
0	$1,76 \cdot 10^{-4}$	0,796
15	$1,75 \cdot 10^{-4}$	0,796
30	$1,75 \cdot 10^{-4}$	0,796
Die Kathodenoberfläche erneuert		
	$1,75 \cdot 10^{-4}$	0,796

Diese Daten bezeugen die Abwesenheit von Nebenreaktionen, die die Eigenschaften der Hg-Kathode beeinflussen. Es konnten hierbei nur Vorgänge übersehen werden, die zeitlich zwischen der Erneue-

zung der Oberfläche und der Messung fallen, also in eine Zeitspanne von 1—2 Min.

Die Arbeiten über die Wasserstoffüberspannung sowohl in wässrigen wie auch in nichtwässrigen Lösungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung

Es wurde die Wasserstoffüberspannung an einer Hg-Kathode in äthylalkoholischen HCl-Lösungen von 0,01—0,54 norm. und einer Stromdichte von 10^{-6} — 10^{-2} Amp/cm² gemessen.

Es ergab sich, dass die Wasserstoffüberspannung in dem genannten Bereich konzentrationsunabhängig ist.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung von der Stromdichte wird durch die Gleichung von Tafel, $\eta = a + b \log i$, wiedergegeben, wobei der experimentell erhaltene b -Wert 0,11—0,12 ist. Die Wasserstoffüberspannung ist kleiner als in wässrigen Lösungen.

Wir möchten an dieser Stelle Prof. A. Frumkin für seine wertvollen Ratschläge und das ständige Interesse für unsere Arbeit bestens danken.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Abteilung für Oberflächenerscheinungen,
Moskau.

Eingegangen am
28. November 1935.