

Die Überspannung des Wasserstoffs bei grossen Stromdichten

Von *B. Kabanow*

Die gegenwärtigen Theorien der Überspannung geben für die Konstante b in der empirischen Tafelschen Gleichung verschiedene Werte. So erfordert die Theorie von Tafel für b 0,029; nach Heyrovsky¹ ist $b = 0,058$, und schliesslich ist nach Volmers² Theorie $b = 0,116$. Somit ist eine genaue Ermittlung der Konstante b in einem breiten Stromdichteintervall zur Bewertung der Brauchbarkeit der Theorien von Bedeutung.

Der Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Überspannung bei grossen Stromdichten. Für das Gebiet grosser Stromdichten (von 10^{-2} A/cm² an) liegen folgende experimentelle Daten vor. Newbery³ fand, dass in diesem Gebiete die Überspannung des Wasserstoffs an verschiedenen Metallen mit zunehmender Stromdichte abnimmt. Glasstone⁴ widerlegte diese Angaben. Knobel, Caplan und Eisemann⁵ fanden, dass bei grosser Stromdichte (1 A/cm²) die Überspannungskurven des Wasserstoffs an allen Metallen in einen Punkt (ungefähr 1,2—1,3 V) zusammenlaufen.

Diese Angaben sind unzuverlässig, da bei den Messungen der Überspannung der Depolarisator Sauerstoff und verschiedene Beimengungen (Metalle und katalytische Gifte), die die Überspannung änderten, nicht in genügendem Masse von der Lösung ferngehalten wurden.

Theoretisch ist es unmöglich, mit völliger Sicherheit zu sagen, wie die Überspannungskurve in diesem Gebiete verläuft. Vom Stand-

¹ Heyrovsky, Rec. trav. ch. Pays-Bas, **46**, 582 (1926); **44**, 473 (1925).

² Volmer, Z. physik. Chem., **150**, 203 (1930).

³ Newbery, J. Chem. Soc., **105**, 2419 (1914); **109**, 1051 (1916); **125**, 511 (1924); Trans. Am. Electrochem. Soc., **58**, 187 (1930).

⁴ Glasstone, J. Chem. Soc., London, **123**, 1745 (1923).

⁵ Knobel, Caplan u. Eisemann, Trans. Am. Electrochem. Soc., **43**, 55 (1923).

punkte der Volmerschen Theorie aus könnte man bei sehr grossen Stromdichten qualitative Veränderungen im Mechanismus der Wasserstoffabscheidung erwarten. So wächst bei Vergrösserung der Überspannung die Ladung der Doppelschicht, die Deformation der Kationen in der Doppelschicht nimmt entsprechend zu, und die Dicke der Doppelschicht ab. Dadurch wird die Aktivierungsenergie der Entladung des Wasserstoffions⁶ herabgesetzt und die Stromdichte vergrössert. Andererseits ändert sich bei grossen Überspannungen das Neigungsverhältnis der Potentialkurven des Protons und des Wasserstoffatoms, und zwar in der Weise, dass der Anstieg der Stromstärke mit der Überspannung langsamer wird. Diese beiden Effekte können sich teilweise aufheben.

Endlich könnte man sich auch vorstellen, dass bei grosser Überspannung die bei Entladung eines Ions freiwerdende Energie von benachbarten Ionen als Aktivierungsenergie benutzt werden kann. Ein solcher Kettenmechanismus der Entladung der Wasserstoffionen könnte mit Vergrösserung der Überspannung zu einem schnelleren Anstieg der Stromdichte bei grossen als bei kleinen Überspannungen führen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Methodik

Grosse Stromdichten bringen bei der Messung der Überspannung des Wasserstoffs eine Reihe von Komplikationen mit sich. Die Hauptschwierigkeiten sind: 1) Erwärmung des Elektrolyten durch den Strom (z. B. bei einer Stromdichte im Inneren der Lösung von 10 A/cm^2 steigt die Lösungstemperatur um 30° in der Sekunde); 2) Konzentrationspolarisation; 3) Abscheidung von Wasserstoffbläschen, die die Elektrode abschirmen (ein Strom von 30 A scheidet in einer Sekunde ungefähr $3,5 \text{ cm}^3$ Wasserstoff ab); 4) Potentialsprung, welcher bei Messung des Kathodenpotentials unter Strom zwischen der Kathode und dem Ende des Elektrolytschlüssels besteht (z. B. beträgt bei einer Stromdichte von 30 A/cm^2 , einem Abstand von $0,25 \text{ mm}$ zwischen Kathode und Ende des Elektro-

⁶ Horiuti u. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, 2, 505 (1935).

lytschlüssels und bei einer spezifischen Leitfähigkeit der Lösung von $0,7\Omega^{-1}$ der Fehler bei der Messung des Potentials einer ebenen Kathode 1,05 V).

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten benutzten wir folgende Methodik: der konzentrierte Elektrolyt strömte als kräftiger Strahl an der Kathode vorbei, welche die Form eines dünnen, kurzen Drahtes hatte.

Eine solche Anordnung hat folgende Vorzüge vor der Verwendung von ebenen oder „punktförmigen“ Elektroden und vor dem Umrühren mit einem Rührer oder einer rotierenden Elektrode: 1) Eine kleine Elektrodenoberfläche verringert sehr die mittlere Stromdichte in der Lösung, weswegen die Lösungstemperatur während des Versuchs praktisch nicht zunimmt und die mittlere Konzentration der Lösung sich nicht ändert. 2) Beim Vorbeiströmen (Geschwindigkeit des Strahls bis zu 20 m/sec) ist die Durchmischung bedeutend wirksamer als beim Umrühren mit einem Rührer oder mit einer rotierenden Kathode. Der Umstand, dass bei einer 5-fachen Vergrösserung der Strömungsgeschwindigkeit praktisch sich das Kathodenpotential sogar bei sehr grossen Stromstärken nicht änderte, zeigt, dass in unseren Versuchen keinerlei merkliche Erwärmung der Lösung an der Kathode und keine Konzentrationspolarisation auftraten. 3) Der Versuch zeigte, dass bei diesen Bedingungen sich auf der Kathode keine Wasserstoffbläschen bilden, sondern dass der sich ausscheidende Wasserstoff in die Lösung übertritt, indem er die an der Kathode vorbeiströmende Lösung übersättigt; erst in einem Abstände von ungefähr 0,5 cm von der Kathode wird der vorbeiströmende Elektrolyt durch die Abscheidung einer grossen Menge von Bläschen getrübt. 4) Eine solche Form der Kathode ermöglicht, die Korrektur auf den Potentialabfall in der Lösung bei der Potentialmessung ⁷ genau zu berechnen. 5) Schliess-

⁷ Die Formel zur Berechnung der Korrektur kann in diesem Falle auf folgende Weise abgeleitet werden: Der Elektrolytwiderstand zwischen einem Draht vom Durchmesser d , der Länge l und einer gedachten zylindrischen Oberfläche im Abstand a von der Drahtoberfläche in der Lösung ist

$$R = \frac{\rho}{2\pi l} \ln \frac{2a+d}{d},$$

wo ρ der spezifische Widerstand des Elektrolyten ist. Wenn die Anode vom Kathodendraht genügend entfernt ist und die Kathode polarisiert ist, dann

lich hat die Kathode in Drahtform noch den Vorzug, dass die Drahtoberfläche mikroskopisch verhältnismässig homogen ist, da die Kristalle des Metalls sich beim Ausziehen des Drahtes in Richtung der Oberfläche orientieren.

Das Gerät war folgendermassen gebaut. Zwei Kolben *A* (Fig. 1) mit je 1 Liter Rauminhalt wurden durch eine Röhre von 9 mm Durchmesser verbunden, die an der Stelle *B* eine Verengung (1,5—2 mm) hatte, wo sich die Kathode befand.

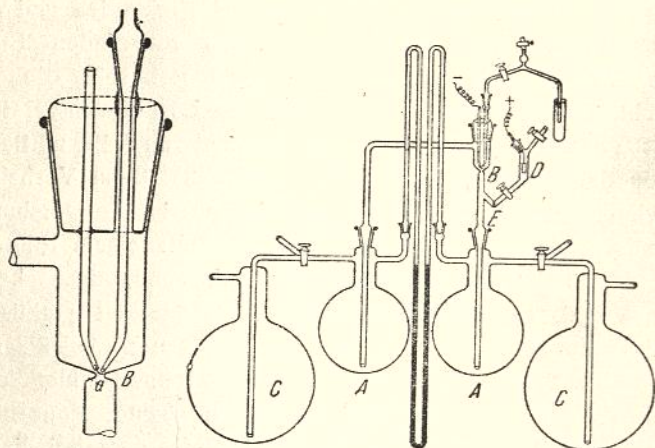


Fig. 1.

Als Kathode diente ein Platin- oder Silberdraht (*a*), der in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Die Kolben *A* wurden mit zwei Kolben *C* verbunden: in den einen von ihnen liessen wir elektrolytischen Wasserstoff aus einem Vorratsraum eintreten, während aus dem anderen Kolben der Wasserstoff weggepumpt wurde. Der entstehende Druckunterschied in den Kolben (von 50—450 mm Hg) presste die Lösung (die mit Wasserstoff gesättigt war) durch die Verbindungsrohre, wobei sie die Kathode umspülte.

stellen die Äquipotentialflächen in der Nähe des Drahtes Zylinder dar, deren Achsen mit der Drahtachse zusammenfallen. Daher kann man den Potentialabfall ϵ in der Lösung in der Nähe des Drahtes bei einer Stromdichte D durch folgende Formel ausdrücken:

$$\epsilon = 0,5 \cdot D \cdot d \cdot \rho \ln \frac{2a + d}{d} \quad (1)$$

Die Anode befand sich in einem seitlichen Rohr (*D*), das von dem übrigen Teil der Apparatur durch einen Glasfilter (*E*) und einen Hahn getrennt war. Das Ende des Elektrolytschlüssels war in eine sehr feine, dünnwandige Kapillare ausgezogen und befand sich in einer Entfernung von 0,1—0,3 mm von der Kathode. Dieser Abstand wurde mit dem Mikroskop gemessen. Aus dem ganzen System wurden sorgfältig alle Spuren von Sauerstoff entfernt. Die Gefässe waren aus Duran-Glas hergestellt.

Als Elektrolyt dienten 5-norm. Lösungen von Schwefel- und Salzsäure. In dem Anodenraum befand sich in allen Fällen Schwefelsäurelösung, wodurch die Ausscheidung von Chlor vermieden wurde. Die Schwefelsäurelösung (Kahlbaum „zur Analyse“) wurde vorher durch langdauernde Elektrolyse mit einer grossen Platinkathode gereinigt. Die Salzsäure (von derselben Marke) wurde bis zu der Konzentration mit Wasser verdünnt, bei welcher sie ohne Änderung der Zusammensetzung destilliert, und wurde bei erniedrigtem Druck in einem Duranglaskolben durch Destillation gereinigt. In anderen Versuchen wurde ohne weitere Behandlung Salzsäure verwendet, das nach einem Verfahren des Inst. für reine Reaktive (IREA) gereinigt war und 0,00004% Schwermetalle und 0,000005% As enthielt. Alle Lösungen wurden mit zweifach destilliertem Wasser bereitet. Die Messungen mit Silber- und amalgamierter Kathode wurden nur in Schwefelsäurelösung ausgeführt.

2. Experimentelle Ergebnisse

In Fig. 2 sind drei typische Serien von Messresultaten angeführt. Im halblogarithmischen Masstab erhält man Gerade, welche, von einem bestimmten Stromdichtewert an, sich nach oben krümmen (punktierter Teil). Nach Anbringen der Korrektur nach Formel (1) erhalten wir für die Überspannung Werte, die befriedigend auf einer Geraden liegen (die korrigierten Werte sind durch Kreuzchen bezeichnet).

Sowohl die absoluten Werte bei kleinen Stromdichten, als auch die Neigung der Kurve (Konstante *b*) stimmen mit den Angaben von Bowden⁸ überein. Die mit Platin erhaltenen Kurven haben eine

⁸ Bowden, Trans. Farad. Soc., 24, 473 (1928).

Neigung von 0,120—0,125, was den von Bowden bei kurzdauernder Elektrolyse erhaltenen Kurve entspricht.

In verschiedenen Versuchen wurden Schwankungen der gefundenen Überspannungswerte, welche 0,03 V erreichten, beobachtet.

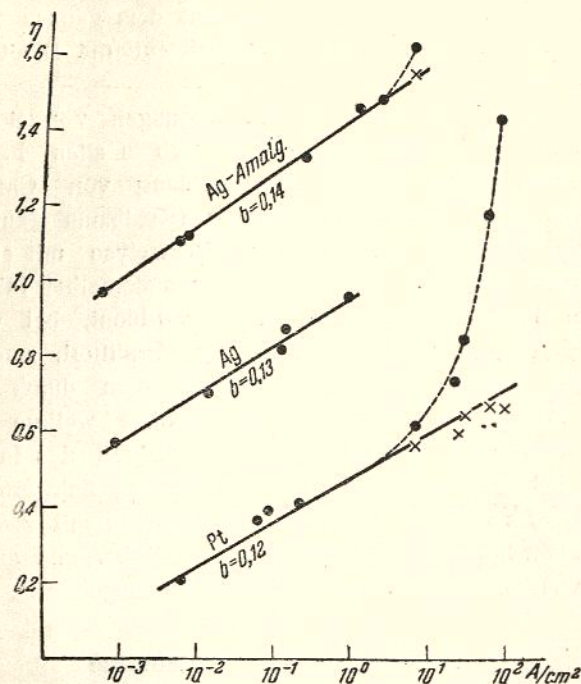


Fig. 2.

In der in der Figur angegebenen Messungsreihe wurde ein Platindraht von 0,02 mm Durchmesser benutzt; in anderen Versuchen ein Platindraht von 0,05 mm Durchmesser. Der Silberdraht hatte einen Durchmesser von 0,1 mm. Die Platinkathoden blieben nach längerer Elektrolyse (bis zu 8 Amperestunden pro cm^2 Kathodenoberfläche) glänzend. Dies stimmt mit den Behauptungen einiger Autoren⁹ nicht überein, wonach bei der H_2 -Abscheidung bei grossen Strom-

⁹ Tafel, Z. physik. Chem., 50, 641 (1905); Newbery, J. Chem. Soc. London, 105, 2419 (1914); Müller u. Weker, Z. Elektrochem., 9, 958 (1903).

dichten eine schnelle Auflockerung des Platins stattfindet. Es ist möglich, dass eine solche Auflockerung bei sehr grosser Konzentrationspolarisation der Elektrode auftreten kann, die aber bei unseren Versuchen vermieden wurde.

Diskussion der Ergebnisse

Die von uns gefundenen Werte des Koeffizienten b weisen darauf hin, dass auch im Gebiete hoher Stromdichten die Volmersche Theorie zutreffend ist. Anzeichen eines Kettenmechanismus treten nicht auf.

Die Abweichungen von der logarithmischen Gerade, die bei grossen Stromdichten von Newbery, Caplan u. a. gefunden worden sind, sind offenbar durch Versuchsfehler zu erklären.

Sederholm und Benedicks¹⁰ fanden, dass die Krümmung der Kathode einen beträchtlichen Einfluss auf die Wasserstoffüberspannung hat. Für eine kugelförmige Elektrode geben sie folgende Formel an:

$$\eta = 0,9 \log \left(1 + \frac{0,5}{r} \right) + \text{const};$$

für eine zylindrische Elektrode sollte danach gelten:

$$\eta = 0,9 \log \left(1 + \frac{0,25}{r} \right) + \text{const},$$

wo r der Krümmungsradius der Kathode ist. Nach dieser Formel müsste in unserem Falle auf dem Platindraht von 0,001 cm Radius die Überspannung um 2,16 V grösser sein als auf einer ebenen Oberfläche — und auf einem Draht von 0,005 cm Radius — um 1,53 V grösser. Indessen zeigten unsere Versuche, dass (innerhalb der Versuchsfehlergrenzen) die Überspannung von der Krümmung der Kathode unabhängig ist. Es muss bemerkt werden, dass die Möllersche Theorie der Überspannung, mit deren Hilfe die Autoren den Einfluss der Kathodenkrümmung auf die Überspannung erklären, heutzutage der Kritik nicht standhält.

Die dargelegte Methode zur Untersuchung von Elektrodenprozessen bei grossen Stromdichten kann man auch auf andere Objekte

¹⁰ Sederholm u. Benedicks, Z. Elektrochem., 38, 77 (1932),

ausser der Wasserstoffabscheidung, erstrecken. Als Grenze für die Stromdichte, bei der man noch die Überspannung mit unserer Anordnung messen kann, kann man einige Hundert A/cm^2 annehmen (bei $d = 0,01$ mm und $a = 0,1$ mm).

Zusammenfassung

1. Es wurde eine Methode zur Untersuchung des Elektrodenprozesses bei grossen Stromdichten (bis zu 100 A/cm^2) angegeben.

2. Es wurde die Wasserstoffüberspannung an Platin, Silber und Silberamalgam in 5-norm. Salz- und Schwefelsäurelösungen bei grossen Stromdichten gemessen.

3. Es wurde gefunden, dass auch bei hohen Überspannungen (bis zu 1,5 V) die lineare Abhängigkeit der Überspannung vom Logarithmus der Stromdichte erhalten bleibt.

4. Es wurden folgende Werte für den Koeffizienten b erhalten: an Platin—0,12; an Silber—0,13; an Silberamalgam ca. 0,14.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen besten Dank A. Frumkin für die Ratschläge, welche der Ausführung dieser Arbeit geholfen haben, auszudrücken.

Eingegangen am

28. Mai 1936.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Moskau.