

Wasserstoffüberspannung und ζ -Potential. II

Von *S. Lewina* und *W. Sarinsky*

Im ersten Teile der vorliegenden Mitteilung¹ wurde die experimentelle Methodik beschrieben und die Ergebnisse von Messungen der Wasserstoffüberspannung an einer stationären Quecksilberkathode in 0,001, 0,01 und 0,1 norm. Salzsäure für den Stromdichtebereich von 10^{-8} bis 10^{-3} A/cm² angeführt. Es wurde gezeigt, dass die Wasserstoffüberspannung unter diesen Bedingungen von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung nicht abhängt.

Die in dem vorliegenden Teile wiedergegebenen Ergebnisse wurden an den gleichen Untersuchungsobjekten aber mit Zusatz von Neutralsalzen erhalten. Das Ziel dieser Versuche ist die Aufklärung der Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung vom ζ -Potential und die Überprüfung der Gültigkeit der von A. Frumkin² für die Abhängigkeit der Überspannung von der Neutralsalzkonzentration aufgestellten Beziehung

$$\varphi + \zeta = \text{const.} \quad (1)$$

Hier bedeutet φ das Kathodenpotential und ζ das Potential des diffusen Teils der Doppelschicht, das nach Stern dem elektrokinetischen Potential entspricht.

Aus der Gleichung (1) ergibt sich, dass eine durch Zugabe von einem Neutralsalz bewirkte Veränderung des diffusen Teiles der Doppelschicht unmittelbar eine Vergrößerung des Kathodenpotentials hervorruft; hierbei ist der Grenzwert der Überspannungsvergrößerung gleich dem ζ -Potential in reiner Säure.

¹ Lewina u. Sarinsky, Acta Physicochimica URSS, 6, 491 (1937).

² Frumkin, Z. physik. Chem., A 164, 121 (1933).

Als Neutralsalz wurde Lanthanchlorid gewählt, weil nach Gouy schon äusserst geringe Konzentrationen eines dreiwertigen Kations die Struktur der Doppelschicht merklich beeinflussen sollen.

Tatsächlich kann man aus den weiter unten angeführten Kurven ersehen, dass die Gegenwart von Lanthanionen in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ norm. ($1 \cdot 10^{-9}$ g Äquivalent/cm³) in 0,001 norm. Salzsäure eine starke Erhöhung der Überspannung (um 55 mV bei $i = 3,2 \cdot 10^{-6}$ A/cm²) bewirkt, während sie in 0,01 norm. Salzsäure eine verhältnismässig schwache Wirkung zeigt (7 mV). Eine weitere Zugabe von LaCl_3 bewirkt bis zu einer Konzentration von 10^{-3} norm. ebenso eine Erhöhung der Überspannung. Wenn man nun die Lanthankonzentration noch mehr erhöht, so wird dadurch die Überspannung schon nicht mehr gesteigert. Es entspricht also der Unterschied zwischen der Überspannung in einer Säure mit $1 \cdot 10^{-3}$ norm. LaCl_3 und ohne Salzzusatz dem Werte des ζ -Potentials in der reinen Säure (s. w. u.).

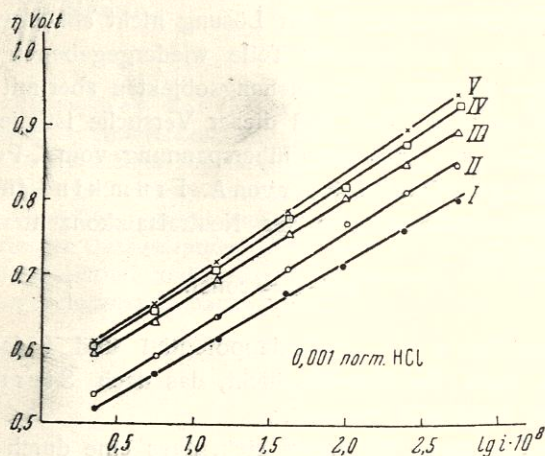


Fig. 1.

Überspannung-Stromdichte-Kurven in 0,001 norm. HCl; I—in reiner Säure; II—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-6}$ norm. LaCl_3 ; III—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-5}$ norm. LaCl_3 ; IV—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-4}$ norm. LaCl_3 ; V—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-3}$ norm. LaCl_3 .

Im Falle von 0,1 norm. HCl beginnt der Anstieg der Überspannung erst bei Zugabe von $1 \cdot 10^{-3}$ norm. LaCl_3 . In 0,001 und

0,01 norm. HCl ist bei dieser Lanthanionenkonzentration der diffuse Teil der Doppelschicht schon vollständig zusammengedrückt.

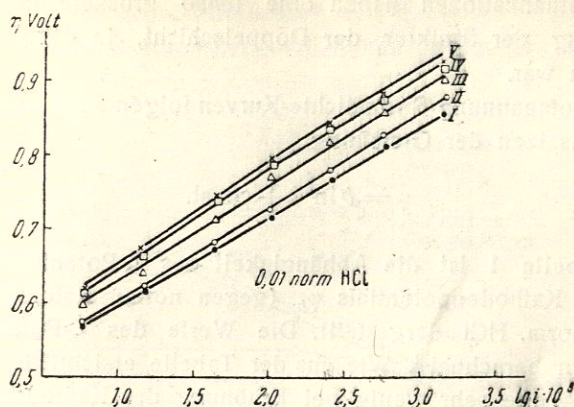


Fig. 2.

Überspannung-Stromdichte-Kurven in 0,01 norm. HCl; I—in reiner Säure; II—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-6}$ norm. LaCl_3 ; III—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-5}$ norm. LaCl_3 ; IV—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-4}$ norm. LaCl_3 ; V—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-3}$ norm. LaCl_3 .

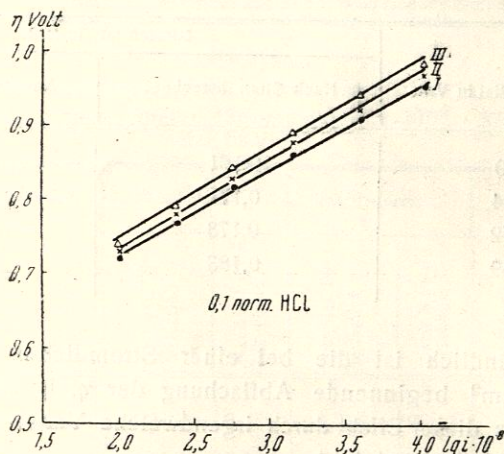


Fig. 3.

Überspannung-Stromdichte-Kurven in 0,1 norm. HCl; I—in reiner Säure; II—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-3}$ norm. LaCl_3 ; III—in Gegenwart von $1 \cdot 10^{-2}$ norm. LaCl_3 .

Aus den angeführten Ergebnissen sieht man also, dass ein und dieselbe Lanthanionenkonzentration eine umso grössere Zusammen-

drückung des diffusen Teils der Doppelschicht bewirkt, je kleiner die Salzsäurekonzentration ist. Oder mit anderen Worten: Die adsorbierten Lanthankationen haben eine umso grössere Wirkung auf die Änderung der Struktur der Doppelschicht, je diffuser ihr Bau ursprünglich war.

Die Überspannung-Stromdichte-Kurven folgen auch in Gegenwart von Neutralsalzen der Gleichung:

$$\varphi = b \ln i + \text{const.}$$

In Tabelle 1 ist die Abhängigkeit des ζ -Potentials von der Grösse des Kathodenpotentials φ_k (gegen norm. Kalomelektrode) in 0,001 norm. HCl dargestellt. Die Werte des ζ -Potentials sind nach Stern berechnet³. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ändern sich diese Werte sehr wenig bei Erhöhung des Kathodenpotentials. In dieser Tabelle, sowie an anderen Stellen dieser Arbeit sind nicht die negativen ζ -Potentiale selbst, sondern ihre Absolutwerte angeführt.

Tabelle 1

φ_k Kathodenpotential in Volt	ζ -Potential in Volt	
	Nach Stern berechnet	Aus Polarisationsdaten
0,980	0,161	0,090
1,074	0,171	0,099
1,172	0,178	0,123
1,259	0,183	0,136

Unverständlich ist die bei einer Stromdichte von ungefähr $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm² beginnende Abflachung der η , lg i -Kurve. Es ist möglich, dass dieser Effekt durch irgendwelche Verunreinigungen des Lanthanchlorids bedingt ist⁴.

³ Über die Ausführung der Rechnung siehe Frumkin².

⁴ In dieser Arbeit wurde chemisch reines Lanthanchlorid von de Haen verwendet, u. zw. sowohl ohne besondere Reinigung, als auch nach Ausglühen in einem trockenen HCl-Strom bei 500°. Diese Behandlung übte keinen merklichen Einfluss auf die Resultate aus.

In Tabelle 2 und Fig. 4 sind die für 0,001, 0,01 und 0,1 norm. HCl und verschiedene LaCl_3 -Konzentrationen nach Stern berechneten Werte des ζ -Potentials³ mit den nach Gleichung (1) auf Grund der Polarisationswerte erhaltenen zusammengestellt.

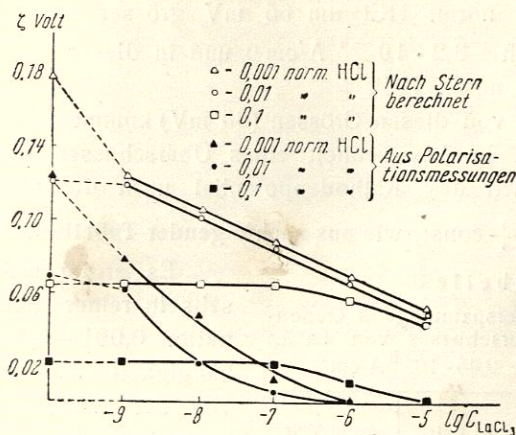


Fig. 4.
Abhängigkeit des ζ -Potentials von der La -Ionenkonzentration;
gestrichelte Kurven berechnet nach Stern; ausgezogene Kurven
aus Polarisationsdaten nach Gleichung (1) erhalten.

Tabelle 2

Vergleich der aus Polarisationsdaten erhaltenen Werte des ζ -Potentials mit den nach Stern berechneten (Stromdichte $3,2 \cdot 10^{-6}$ A/cm²; ζ -Potential in Volt)

HCl-Konzentration LaCl ₃ -Konzentration in g Äqu./cm ³	0,001 norm.		0,01 norm.		0,1 norm.	
	Aus der Po- larisation	Nach Stern berechnet	Aus der Po- larisation	Nach Stern berechnet	Aus der Po- larisation	Nach Stern berechnet
0,0	0,133	0,179	0,068	0,121	0,022	0,064
$1 \cdot 10^{-9}$	0,078	0,124	0,061	0,118	0,022	0,064
$1 \cdot 10^{-8}$	0,047	0,105	0,019	0,100	0,022	0,064
$1 \cdot 10^{-7}$	0,012	0,087	0,005	0,083	0,022	0,064
$1 \cdot 10^{-6}$	Grenzwert	0,068	Grenzwert	0,063	0,011	0,055
$1 \cdot 10^{-5}$	—	0,048	—	0,044	Grenzwert	0,041

Wie man aus den Kurven der Fig. 4 ersieht, ist die nach Gleichung (1) erhaltenen Abhängigkeit des ζ -Potentials von der LaCl_3 -Konzentration der theoretisch berechneten in mancher Hinsicht analog. Für die Grenzkonzentration des Lanthanchlorids ist die Überspannung in 0,01 norm. HCl um 65 mV grösser als in 0,01 norm. HCl (Stromdichte $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) und in dieser um 46 mV grösser als in 0,1 norm. HCl.

Die erste von diesen Grössen (65 mV) kommt der theoretischen, 58 mV, nahe. In Anwesenheit eines Überschusses von Neutralsalzen ändert sich das Kathodenpotential nach der Gleichung $\varphi = \frac{2RT}{F} \ln [H'] + \text{const}$, wie aus nachfolgender Tabelle 3 ersichtlich ist.

Tabelle 3

Grösse der Überspannung in Gegenwart eines Überschusses von LaCl_3 ; Stromdichte $2,45 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$

HCl-Konzentration	η in Volt	$\Delta\eta$ in Volt
0,001 norm.	0,890	} 0,054 0,046
0,01 norm.	0,836	
0,1 norm.	0,790	

Es ergibt sich also einerseits in reiner Säure (Konzentration 0,001—0,1 norm.) Unabhängigkeit der Überspannung von der Wasserstoffionenkonzentration und andererseits in Gegenwart von Neutralsalzen eine Verschiebung der Wasserstoffüberspannung bei einer $[H']$ -Konzentrationsänderung um eine Zehnerpotenz auf einen Wert,

der 58 mV nahe kommt. Letztere Beziehung hat, wie leicht einzusehen, eine besonders einfache theoretische Deutung. Sie zeigt nämlich, dass unter Bedingungen, bei denen der Unterschied zwischen der Konzentration der H' -Ionen in der Lösung und der Doppelschicht vernachlässigt werden kann (d. h. ζ gleich Null ist), die Entladungsgeschwindigkeit der H' -Ionen bei konstantem Potential ihrer Konzentration einfach proportional ist.

Es bestehen aber doch wesentliche Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Daten. Zunächst einmal bleiben die aus der Polarisation erhaltenen ζ -Potentialwerte hinter den nach Stern berechneten stark zurück. So betragen z. B. die aus den Polarisationswerten abgeleiteten ζ -Potentiale von 0,001 bzw. 0,01 norm. HCl, 133 mV bzw. 68 mV, während die Werte nach Stern gleich 179 mV bzw. 121 mV sind. Es ist aber verfrüht, über den absoluten Wert der aus Polarisationsdaten erhaltenen ζ -Po-

tentiale endgültige Schlüsse zu ziehen, so lange noch experimentelle Daten mit ein- und zweiwertigen Kationen nicht vorhanden sind. Selbst der Schluss, dass das ζ -Potential bei einer La^{+++} -Ionenkonzentration von 10^{-6} – 10^{-5} g Äqu. / cm^3 auf Null abfällt, ist nicht ganz zwingend. Die Gleichung $\varphi + \zeta = \text{const}$ erlaubt ja eigentlich nur die Veränderung des ζ -Potentials aus Polarisationsdaten, nicht deren Absolutwerte zu berechnen. Um diese Berechnung auszuführen, machen wir die zusätzliche Annahme, dass das ζ -Potential bei Vergrößerung der La^{+++} -Konzentration auf Null absinkt. Man könnte die Rechnung auch auf Grund einer anderen Annahme ausführen, z. B. wenn man das ζ -Potential in reiner Salzsäure dem nach Stern berechneten Werte gleichsetzen würde. Wie aus Fig. 4 leicht ersichtlich ist, würde diese Annahme die Differenz zwischen den theoretischen und den beobachteten Werten in Gegenwart von Neutralsalzen stark herabsetzen, es wäre aber schwer zu deuten, weshalb das ζ -Potential auf einem von Null verschiedenen Werte bei Vergrößerung der La^{+++} -Konzentration stehen bleibt und nicht weiter absinkt.

Die theoretische Neigung der Kurve ζ , $\lg c_{\text{Neutralsalz}}$ ist in einem weiten Konzentrationsintervalle gleich $0,058:3 = 0,019$, wie aus der Gleichung von Stern und Tabelle 2 leicht gefolgert werden kann. Die beobachtete Neigung dieser Kurven ist aber zum Teil wesentlich grösser.

Vollständig unverständlich bleibt zur Zeit die Durchkreuzung der Kurven von 0,01 norm. und 0,001 norm. HCl durch die Kurve der 0,1 norm. HCl.

Möglicherweise erklären sich diese Abweichungen durch die schematisierenden Voraussetzungen der Sternschen Theorie. Die wesentlichste unter diesen ist die Vernachlässigung der punktförmigen Verteilung der Ladungen in der Doppelschicht, d. h. die Annahme, dass das Potential nur von dem Abstände von der Oberfläche abhängt. Insbesondere bei Anwesenheit von mehrwertigen Kationen dürfte dieses keine gute Näherung des Baues der Doppelschicht ergeben. Die Berücksichtigung der punktförmigen Verteilung der Ladung würde zu einer weniger diffusen Struktur, d. h. zu einem kleineren ζ -Wert führen, doch liess sich diese Rechnung leider bis jetzt nicht quantitativ durchführen. Folgende Betrachtung zeigt überzeugend, dass die Deutung der Kurven der Fig. 4 auf Grund der Annahme, dass das

ζ -Potential in allen Punkten der Oberfläche den gleichen Wert besitzt, unmöglich ist. Für das H^+ -Ion ist nämlich in 0,001 und 0,01 norm. HCl in Gegenwart von La^{+++} nach den obigen Ausführungen das ζ -Potential praktisch gleich Null, wenn die Konzentration des La^{+++} 10^{-6} g Äqu./cm³ beträgt. Nun muss die Konzentration des La^{+++} in der Oberflächenschicht, da die Ladung der Oberfläche $\sim 10^{-5}$ Coul/cm² beträgt, in denselben Einheiten ca. $\frac{10^{-5}}{3 \cdot 96\,500 \cdot 3,1 \cdot 10^{-8}} \sim 10^{-3}$ sein ($3,1 \cdot 10^{-8}$ Durchmesser eines H_2O -Moleküls). Das ζ -Potential für das La^{+++} -Ion ist also gleich $\sim \frac{RT}{3F} \lg \frac{10^{-3}}{10^{-6}}$ d. h. ca. 0,06 V. Wir möchten hier hervorheben, dass die von uns aus Polarisationsdaten ermittelten ζ -Potentiale wesentlich höher liegen als durch die elektrokinetischen Messungen bei diesen Konzentrationen gefunden wird. Dieses zeigt, dass die Annahme, wonach bei tangentialer Bewegung nur eine monomolekulare Schicht der Flüssigkeit an der Oberfläche haften bleibt im übrigen aber die Flüssigkeit eine normale Viskosität besitzt, nicht richtig sein kann.

Die Wirkung von Neutralsalzen auf die Überspannung von Säurelösungen wurde von Herasymenko und Šlendyk⁵ an der Quecksilber-Tropfelektrode untersucht. Diese Autoren beobachteten auch die Erhöhung der Überspannung bei Zusatz von Neutralsalzen. In Tabelle 4 sind die Werte von Herasymenko und Šlendyk mit den von uns erhaltenen zusammengestellt.

Was die theoretische Erklärung der Neutralsalzwirkung auf die H_2 -Überspannung, welche diese Autoren auf Grund der Langmuir'schen Vorstellungen über die vollständige Besetzung der Oberfläche entwickelt haben, anbetrifft, so ist sie, wie schon früher gezeigt wurde², nicht genügend, um die oben erwähnten Resultate zu deuten.

Zusammenfassend ist über die Messungen der Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberkathode zu bemerken:

1) Der Koeffizient b der Tafel'schen Gleichung $\eta = a + b \log i$ ergab sich für reine Säure bei 22° C zu 0,119—0,120, d. h. er

⁵ Herasymenko u. Šlendyk, Z. physik. Chem., A 149, 123 (1931).

Tabelle 4

Erhöhung der Überspannung $\Delta\eta$ in HCl-Lösungen in Gegenwart von LaCl_3

LaCl ₃ -Konzentration in g Äqu./cm ³	0,001 norm. HCl		0,01 norm. HCl	
	Nach unseren Messungen	Nach Herasymenko und Štendyk	Nach unseren Messungen	Nach Herasymenko und Štendyk
$1 \cdot 10^{-9}$	0,055	—	0,007	0,021
$1 \cdot 10^{-8}$	0,086	0,028	0,049	0,029
$1 \cdot 10^{-7}$	0,121	0,047	0,063	0,053
$1 \cdot 10^{-6}$	0,133	0,096	0,068	0,079
$1 \cdot 10^{-5}$	0,133	—	0,068	—

kommt dem nach der Theorie von Volmer erhaltenen Werte $b = 0,117$ bei 22°C nahe. 2) In 0,001, 0,01 und 0,1 norm. HCl-Lösungen hängt die Überspannung von der Wasserstoffionenkonzentration nicht ab. 3) In Gegenwart von Neutralsalzen zeigt sich bei denselben Säurekonzentrationen eine Erhöhung der Überspannung im Vergleich zur reinen Säure. Hierbei steigt die Überspannung bei zehnfacher Verdünnung der Säure ungefähr um 58 mV.

Die zweite und dritte Schlussfolgerung bestätigt die Theorie von Frumkin über den Einfluss des diffusen Teiles der Doppelschicht auf die Überspannung. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse bestätigen also für Quecksilber die Hypothese, dass die Wasserstoffüberspannung durch kinetische Behinderung der Entladung der Wasserstoffionen an der Kathode zustandekommt.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Wirkung von Lanthanchlorid auf die Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberkathode in 0,001, 0,01 und 0,1 norm. HCl untersucht.

2. Die Gegenwart von Lanthan-Kationen bewirkt eine Vergrößerung der Wasserstoffüberspannung, was mit einer entsprechenden Verkleinerung des diffusen Teiles der Doppelschicht (des ζ -Potentials) verbunden ist.

3. Die aus den Polarisationswerten erhaltenen ζ -Potentialwerte wurden den nach der Theorie von Stern berechneten gegenübergestellt.

Prof. A. Frumkin möchten wir für die Problemstellung, sein Interesse und die wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit unseren Dank aussprechen.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Moskau.

*Eingegangen am
5. August 1937.*