Über den Mechanismus der Überspannung

Von *M. Loschkarev* und *O. Essin*

Bei der experimentellen Prüfung der Theorie der verzögerten Entladung ist eine Reihe von Forschern zu dem Schlusse gekommen, dass die Wasserstoffüberspannung in einigen Fällen nicht nur durch das Stadium

$$H_3O^+ + \theta\,(Me) \rightarrow H\,(Me) + H_2O \qquad (a)$$

bedingt wird, sondern ausserdem noch durch die Rekombinationsgeschwindigkeit des Wasserstoffatoms:

$$2H\,(Me) \rightarrow H_2\,(Me). \qquad (b)$$

So z. B. wiesen Erdey-Gruz und Volmer [1], die die Reaktion (a) als das geschwindigkeitsbestimmende Stadium des ganzen Entladungsprozesses ansahen, darauf hin, dass der Zustand der Elektrodenoberfläche einen Einfluss auf den Überspannungsmechanismus haben kann. Insbesondere nahmen sie, neben der auf der aktiven Platinelektrode stattfindenden verzögerten Entladung auch noch den von Tafel vorgeschlagenen Mechanismus an.

Hammet [2] hat in seinen Untersuchungen über die anodische Wasserstoffauflösung gezeigt, dass bei kleinen Polarisationen (von $+0{,}01$ bis $-0{,}01$ V) auf aktivem Platin folgende Gleichung gilt:

$$\eta = -\frac{RT}{2F} \ln (1 - ki), \qquad (1)$$

[1] T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem., **(A) 150**, 212 (1930).
[2] L. Hammet, J. Am. Chem. Soc., **46**, 7 (1924).

die unmittelbar, bis auf den Zahlenwert des Koeffizienten vor dem Logarithmus, aus der Tafelschen Überspannungstheorie hervorgeht. Später [3] gab er eine Ableitung für die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte für den Fall an, wo die beiden Stadien (a) und (b) vergleichbare Geschwindigkeiten besitzen, und jedes derselben mehr oder weniger die Geschwindigkeit des gesamten Entladungsprozesses bestimmt. Dies war unseres Wissens nach der erste Versuch, eine Gleichung zu geben, die beide Theorien der Wasserstoffüberspannung vereinigt.

Die weiteren Untersuchungen waren hauptsächlich auf die Aufklärung des Einflusses der Zustände der Elektrodenoberfläche und der Methoden ihrer voraufgehenden Behandlung auf das Geschwindigkeitsverhältnis beider Stadien gerichtet, d. h. auf die Erforschung derjenigen Bedingungen, bei welchen dieser oder jener Mechanismus der Überspannung die bevorzugte Rolle spielt.

So gelangten Knorr und Schwarz [4], die festgestellt hatten, dass bei kathodischer Wasserstoffabscheidung beide Stadien (a) und (b) die Geschwindigkeit des gesamten Entladungsprozesses bestimmen und dass die von ihnen erhaltenen Ergebnisse durch die halbempirische Gleichung:

$$\eta = -b \ln (1 + ki) \qquad (2)$$

erfasst werden, in welcher der Koeffizient b sich mit der Aktivität der Elektrodenoberfläche von 0,027 bis 0,116 (der letztere Wert bei beträchtlicher Vergiftung der Elektrode) ändert, zu dem Schluss, dass auf völlig reines und aktives Palladium ausschliesslich der Tafelsche Mechanismus zutrifft. Ähnliche Resultate wurden von Reader und Nilsen [5] für die Platinelektrode erhalten (der Koeffizient b nahm mit stärkerer Vergiftung von 0,025 bis 0,113 zu).

Volmer und Wick [6] fanden bei der Untersuchung der kathodischen Abscheidung und der anodischen Wasserstoffauflösung an Platin, Iridium und Gold, dass der Anodenzweig der Kurve bei gewissen Werten der Polarisation schroffe Abweichungen von dem gewöhn-

[3] L. Hammet, Trans. Farad. Soc., **29**, 770 (1933).
[4] C. Knorr u. E. Schwarz, Z. Elektrochem., **40**, 38 (1934); Z. physik. Chem., **176**, 161 (1935).
[5] M. Reader u. K. Nilsen, Chem. Zbl., **2**, 3646 (1935).
[6] M. Volmer u. H. Wick, Z. physik. Chem., (A) **172**, 429 (1935).

lichen logarithmischen Charakter zeigt, welche sie dem Einfluss des Stadiums (b) zuschreiben zu glauben können. Nach weiterer Untersuchung des Einflusses der Vergiftung der Elektrodenoberfläche mit Arsenikoxyd kommen Volmer und Wick zu dem Schluss, dass die Vergiftung auf drei Weisen wirkt: sie bewirkt eine Erhöhung der Potentialbarriere für das Stadium (a), d. h. führt zu einem Anstieg des absoluten Wertes der Überspannung, verschiebt die Barriere nach der Seite der Lösung hin (vergrössert den Koeffizienten *b*) und verzögert die Reaktion $2H \rightleftarrows H_2$.

W. Roiter und E. Polujan [7] nehmen in ihrer Arbeit über die Kinetik der Wasserstoffionisation auf platiniertem Platin ebenfalls an, dass neben der verzögerten Entladung hier noch eine gewisse Rolle die Geschwindigkeit irgendeines anderen Stadiums spielt, welches von ihrem Standpunkte aus entweder die Dissoziation von H_2 in Atome sein kann, oder die Adsorption und zweidimensionale Diffusion des molekularen Wasserstoffs. Sie gaben eine Ableitung für die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte für die anodische Wasserstoffauflösung für den Fall an, wo neben der verzögerten Ionisation die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses noch durch irgendeins der obenangeführten Stadien bestimmt wird, und erhielt die Gleichung:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln (1 - ki). \qquad (3)$$

Auf Grund ihrer Messungen kommen sie zu dem Schluss, dass eine Herabsetzung der Elektrodenaktivität (Alterung) die Grösse α (oder *b*) nicht ändert. Im Gegenteil, eine voraufgehende Kathodenpolarisation führt zu einer Vergrösserung von α.

Schliesslich konstatiert K. Wirtz [8], der darauf hinweist, dass die Theorie der verzögerten Entladung für die Erklärung aller Einzelheiten der Wasserstoffüberspannung unzureichend ist, gleichfalls die Inkonstanz des Koeffizienten *b* bei der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Platin und Kupfer, nämlich dessen Abnahme mit wachsender Aktivität der Elektrodenoberfläche. Ausserdem hebt er hervor, dass in seinen Versuchen mit einer Kupferelektrode (dieselbe

[7] W. Roiter u. E. Polujan, Z. physik. Chem. (russ.), **7**, 775 (1936).
[8] K. Wirtz, Z. physik. Chem., (B) **36**, 435 (1936).

war so behandelt, dass b nahe bei 0,116 lag) sowie in den Versuchen anderer Forscher mit platiniertem Platin [9] und Nickel [10] die Austauschreaktion zwischen den Wasserstoffisotopen (z. B. $H_2O + HD = HDO + H_2$) katalytisch nicht beschleunigt wird.

Der nächste Schritt in dieser Richtung sind die Arbeiten, in welchen angenommen wird, dass nicht nur die verzögerte Entladung (oder verzögerte Ionisation) und Rekombination, sondern auch andere mögliche Stadien des Elektrodenprozesses in gewissen Fällen die Wasserstoffüberspannung bedingen können. Ausser den schon zitierten Annahmen von W. Roiter und E. Polujan (Adsorption und zweidimensionale Diffusion der H_2-Moleküle) kann man z. B. noch auf eine Arbeit von Naray-Szabo [11] hinweisen, welche, sich auf seine Versuche über die Wasserstoffüberspannung an der Quecksilberkathode beziehend, die ebenfalls einen veränderlichen Koeffizienten b ergaben (von 0,055 bis 0,126), den möglichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffadsorption, die auch von Butler [12] hervorgehoben wurde, betont. Kandler und Knorr [13] weisen ferner darauf hin, dass es ihnen gelungen sei, bei gewissen Bedingungen an Platin und Palladium nicht nur den Tafelschen sondern auch den Nernstschen Mechanismus zu verwirklichen.

Wenn man also die einzelnen halbempirischen Gleichungen (z. B. von Knorr und Schwartz [14]) ausnimmt, so gibt es gegenwärtig in der Literatur nur eine einzige theoretisch mehr oder weniger richtige Ableitung für die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte, die von Hammet für den Fall gegeben wurde, wo beide Stadien — die Rekombination und die Entladung — mehr oder weniger die Geschwindigkeit des gesamten Elektrodenprozesses bedingen. Was jedoch die Ableitung von Roiter und Polujan anbetrifft, so scheint uns dieselbe fehlerhaft zu sein. Der Hauptfeh-

---

[9] M. Calvin, Trans. Farad. Soc., **32**, 1428 (1936).
[10] Horiuti u. Okamoto, Sci. Pap. Inst. phys. Chem. Res. (Japan), **28**, 231 (1936).
[11] St. Naray-Szabo, Z. physik. Chem., (A) **178**, 355 (1937).
[12] I. Butler, Proc. Roy. Soc., **(A) 157**, 423 (1936).
[13] L. Kandler u. C. Knorr, Z. Elektrochem., **42**, 669 (1936).
[14] Bereits nachdem die vorliegende Arbeit zum Druck vorbereitet war, haben Kandler, Knorr und Schwitzer (Z. physik. Chem., **(A) 180**, 281, 1937) eine Ableitung ihrer Gleichung unter der Annahme gegeben, dass die H_2-Diffusion in der Lösung der langsamste Prozess ist. Diese Annahme bestätigten sie durch Versuche mit Pt- und Pd-Elektroden.

ler besteht darin, dass der Ausdruck für die Geschwindigkeit der direkten Reaktion aus dem einen Stadium entnommen ist (entweder aus dem Stadium der Adsorption, oder der zweidimensionalen Diffusion, oder der Dissoziation der Wasserstoffmoleküle in Atome — die Autoren beziehen sich auf nichts Bestimmtes), während der Ausdruck für die Geschwindigkeit der Gegenreaktion aus einem anderen Stadium (der Entladung) entnommen ist. Solche Kombinationen führen natürlich zu offenen oder versteckten Widersprüchen mit der Nernstschen Formel für die Gleichgewichtspotentiale und geben für $i = 0$ ein unrichtiges Resultat. In der Tat, da die Geschwindigkeit des einen Stadiums hier für unabhängig vom Potential angenommen wird, so erhalten wir für $i = 0$, wenn wir die Werte von v für die direkte und für die indirekte Reaktion in expliziter Form schreiben, dass das Gleichgewichtspotential durch eine Gleichung bestimmt wird, in welcher der Koeffizient vor dem Logarithmus der Ionenkonzentration α enthält $\left(\text{d. h. ist gleich } \frac{RT}{\alpha F}\right)$, was offenbar der Erfahrung widerspricht.

Die von Hammet vorgeschlagene Gleichung ist sehr umständlich und für den Spezialfall angegeben, wo $\alpha_1 = \alpha_2 = 0{,}5$.

Für beliebige Werte von α $(0 \leqslant \alpha \leqslant 1)$ in einer für die Prüfung bequemeren Form kann die Abhängigkeit von ε von i folgendermassen gewonnen werden:

Nach der Theorie der verzögerten Entladung hat man für $\zeta = 0$

$$i = k_{\mathrm{I}} C_{\mathrm{H}+} \exp. \left\{ -\frac{\varepsilon F}{RT} \alpha_1 \right\} - k_{\mathrm{II}} C_{\mathrm{H}} \exp. \left\{ \frac{\varepsilon F}{RT} \alpha_2 \right\}. \qquad (4)$$

Die zeitliche Veränderung der Wasserstoffatomkonzentration C_{H}, die bei vergleichbaren Geschwindigkeiten der Stadien (a) und (b) proportional dem Ausdruck $\pm i - k_1 C_{\mathrm{H}}^2 + k_2 C_{\mathrm{H}_2}$ ist, ist gleich Null für den stationären Zustand des Prozesses, woraus

$$C_{\mathrm{H}} = \sqrt{\frac{\pm i + k_2 C_{\mathrm{H}_2}}{k_1}} = \sqrt{1 \pm \frac{i}{i_n}} \cdot C_{\mathrm{H}}^0. \qquad (5)$$

Hier ist C_{H}^0 die Gleichgewichtskonzentration der Wasserstoffatome, i_n die Grenzanodenstromdichte; das Vorzeichen + bezieht sich auf den

kathodischen Prozess, während das Vorzeichen — sich auf den anodischen bezieht. Durch Substitution von C_H aus (4) und (5) erhalten wir:

$$\pm i = k\left[\exp.\left\{-\eta\frac{F\alpha_1}{RT}\right\} - \sqrt{1 \pm \frac{i}{i_n}}\exp.\left\{\eta\frac{F\alpha_2}{RT}\right\}\right]. \quad (6)$$

In dem Falle, wo $i_n \gg i$ und k vergleichbar mit i wird, erhalten wir aus (6) die Gleichung für die verzögerte Entladung (4); und umgekehrt, wenn $k \gg i$ und i_n vergleichbar mit i ist, dann nimmt (6) folgende Gestalt an:

$$\eta = -\frac{RT}{2F}\ln\left(1 \pm \frac{i}{i_n}\right), \quad (6a)$$

die die übliche für die verzögerte Rekombination ist.

Durch Logarithmierung von (6) erhalten wir für den kathodischen Prozess:

$$-\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha_1 F}\ln i - \frac{RT}{\alpha_1 F}\ln\left[1 - \sqrt{1 + \frac{i}{i_n}}\exp.\left\{\frac{\eta F}{RT}\right\}\right] \quad (7a)$$

und für den anodischen Prozess:

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha_2 F}\ln i - \frac{RT}{\alpha_2 F}\ln\left[\sqrt{1 - \frac{i}{i_n}} - \exp.\left\{-\frac{\eta F}{RT}\right\}\right]. \quad (7b)$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass alle von W. Roiter und E. Polujan angeführten Tabellenwerte von der Gleichung (6) oder (7) nicht weniger gut erfasst werden als durch die von ihnen vorgeschlagene Gleichung. Z. B. wird das Zahlenmaterial für die kathodische Wasserstoffüberspannung an platiniertem Platin (Tabelle 3 im Original), welches die Autoren vergeblich in Übereinstimmung mit der Gleichung von Erdey-Gruz und Volmer [die analog der Gleichung (4) ist] zu bringen suchen, durch die Gleichung (6a) ziemlich gut wiedergegeben, wie dies aus Fig. 1 ersichtlich ist.

Aus Fig. 1 folgt gleichfalls, dass das umkehrbare Potential ε_0 in diesem Falle offenbar mit einem Fehler von 1,5 mV bestimmt

worden ist, der für Messungen grosser Polarisationen unbeträchtlich ist. Jedoch für den Fall, wo die Polarisation 20—30 mV nicht übersteigt, wirkt sich dieser Fehler auf die Grösse i_n aus. In Tabelle 1 sind die aus Gleichung (6a) berechneten Werte von i_n mit den entsprechen-

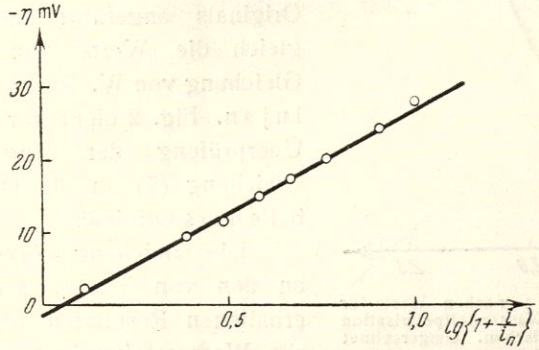


Fig. 1. Umgerechnete Werte von Roiter für die kathodische Wasserstoffpolarisation $i_n = 12 \cdot 10^{-4}$ A.

den Werten von K aus Tabelle 3 des Originals verglichen; hierbei wurde bei der Berechnung von i_n der obenerwähnte Fehler in der Messung des umkehrbaren Potentials berücksichtigt.

Tabelle 1

η mV	$i \cdot 10^4$	$i_n \cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$ (nach Roiter)
1,8	3,2	10,7	43,8
9,3	16,0	11,7	40,4
11,5	23,0	12,6	45,9
15,0	32,0	11,8	47,4
17,2	40,0	11,7	50,6
19,9	53,0	11,9	56,3
24,3	77,5	11,5	64,3
27,8	99,0	10,8	69,1

Ebenso werden von Gleichung (6) oder (7) auch die komplizierteren, von W. Roiter und E. Polujan untersuchten Fälle erfasst, in

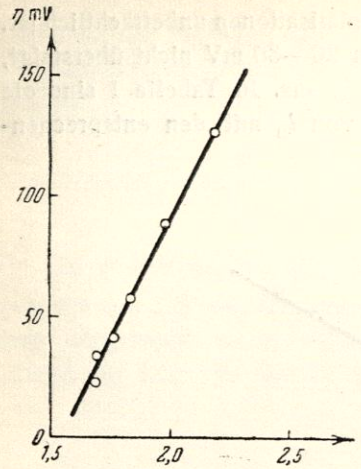


Fig. 2. Die Roiterschen Werte für die anodische Wasserstoffpolarisation nach der kathodischen. Umgerechnet bei $i_n = 35 \cdot 10^{-4}$ A; $b = 0{,}204$; $\alpha = 0{,}3$. Auf der Abszisse sind die Werte von

$$\lg i \cdot 10^4 - \lg \left\{ \sqrt{1 - \frac{i}{i_n}} - e^{-\frac{\eta F}{RT}} \right\}$$

aufgetragen.

welchen offensichtlich die Geschwindigkeiten der beiden Stadien (a) und (b) vergleichbar sind. So sind in Tabelle 2 die nach Gleichung (6) umgerechneten Daten der Tabelle 1 des Originals angeführt und zum Vergleich die Werte von k aus der Gleichung von W. Roiter u. E. Polujan. Fig. 2 dient zur graphischen Überprüfung der Anpassung der Gleichung (7) an die Daten der Tabelle 4 des Originals.

Die Gleichung (7a) wurde auch an den von Volmer und Wick[6] erhaltenen Resultaten für die anodiche Wasserstoffauflösung an Platin, Gold und Iridium (Fig. 3) geprüft. Gleichung (7) steht in Übereinstimmung auch mit diesen Daten, sowie

Tabelle 2

$i \cdot 10^4$	η mV	$k \cdot 10^4$ aus Gl. (6) für $i_n = 30 \cdot 10^{-4}$ ($\alpha = 0{,}5$)	$k \cdot 10^4$ (nach Roiter)
1,8	3,2	18,9	30,0
3,0	5,0	21,0	31,6
5,0	9,7	17,5	28,6
8,0	14,3	20,8	32,6
9,5	16,7	21,9	33,8
11,0	20,8	18,9	32,7
16,5	35,1	19,4	33,0
20,5	49,1	18,4	33,1
23,5	61,2	18,5	33,5

mit den Daten von Chang und Wick[15] für die Bromionenentladung (Fig. 4).

[15] F. Chang u. H. Wick, Z. physik. Chem., **A 172**, 448 (1935).

Im Zusammenhange mit dem oben Dargelegten erhebt sich ganz natürlich die Frage über die Art der Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte für solche Fälle, wo die Geschwindigkeiten mehrerer beliebiger oder sogar aller Stadien des Elektrodenprozesses vergleichbare Werte haben und somit in höherem oder schwächerem Grade die Polarisation bestimmen. Um nicht unnötig die Frage

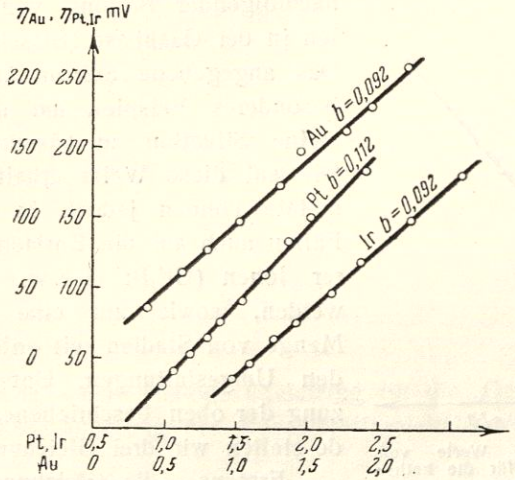


Fig. 3. Abhängigkeit der anodischen Wasserstoffpolarisation an Gold-, Platin- und Iridiumelektroden von der Stromstärke nach Angaben von Volmer und Wick, für $i_n = 12 \cdot 10^{-5}$ bzw. $11 \cdot 10^{-5}$ bzw. $21{,}3 \cdot 10^{-5}$ A.
Auf der Abszisse sind die Werte von

$$\lg i \cdot 10^6 - \lg \left\{ \sqrt{1 - \frac{i}{i_n}} - e^{-\frac{\eta F}{RT}} \right\}$$ aufgetragen.

kompliziert zu gestalten, betrachten wir z. B. das Schema, wo die mit der zwei- oder dreidimensionalen Diffusion der verschiedenen Teilchen (Ionen, Atome und Wasserstoffmoleküle) verbundenen Stadien unberücksichtigt bleiben, sowie auch die Stadien, wo Gasbläschen anhaften oder abreissen. Dann lässt sich der ganze Prozess in folgende drei Stadien einteilen:

Die eigentliche Entladung (entsprechend Ionisation):

$$H_3O^+ + \theta\,(Me) \rightleftarrows H(Me) + H_2O.$$

Molisierung oder Rekombination (entsprechend Demolisierung):

$$2H(Me) \rightleftarrows H_2(Me).$$

Desorption (entsprechend Adsorption) der Wasserstoffmoleküle:

$$H_2(Me) \rightleftarrows H_2 + (Me),$$

welche natürlich andere mögliche Behandlungen der Frage nicht ausschliessen, wie z. B. die Ersetzung des Rekombinationsstadiums auf dem Metalle durch die ursprüngliche Desorption des Wasserstoffatoms mit nachfolgender Bildung von Molekülen in der Gasphase (Bläschen) u. a. Das angegebene Schema ist nur ein besonderes Beispiel, um die allgemeine Situation zu charakterisieren. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate können jedoch in gewissen Fällen auch auf die Entladung anderer Ionen (Cl', Br' u. s. w.) erweitert werden, sowie auf eine beliebige Menge von Stadien mit entsprechenden Umgestaltungen. Unter Benutzung der oben beschriebenen Methode stellen wir drei Gleichungen auf.

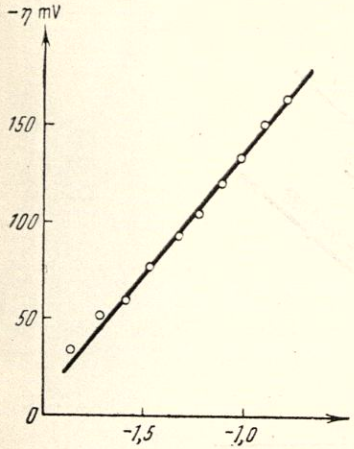


Fig. 4. Umgerechnete Werte von Chang und Wick für die katho-dische Bromlösung. Auf der Abszisse sind die Werte von $\lg i - \lg\left\{\sqrt{1-\frac{i}{i_n}} - e^{-\frac{\eta F}{RT}}\right\}$ aufgetragen.

Erstens — die Gleichung für die verzögerte Entladung in der ihr von A. N. Frumkin[16] verliehenen Form

$$i = k_I \Gamma_{H_3O^+} \exp.\left\{-\frac{\psi F}{RT}\alpha_1\right\} - k_{II}\Gamma_H \exp.\left\{\frac{\psi F}{RT}\alpha_2\right\},$$

für welche wir zur Vereinfachung annehmen, dass die Adsorption der Wasserstoffionen (und späterhin der Atome und Moleküle) weit von der Sättigung entfernt und die Lösung genügend konzentriert ist, d. h. $\xi = 0$.

Dann ist:

$$\Gamma_{H_3O^+} = C_{H_3O^+} \text{ und } \psi = \varepsilon,$$

d. h.

$$i = k_I C_{H_3O^+} \exp.\left\{-\frac{\varepsilon F}{RT}\alpha_1\right\} - k_{II}\Gamma_H \exp.\left\{\frac{\varepsilon F}{RT}\alpha_2\right\}. \qquad (8)$$

[16] A. Frumkin, Z. physik. Chem., **(A) 164**, 121 (1933).

Zweitens — die Gleichung für die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung der Wasserstoffatome infolge der Rekombination, welche für den stationären Zustand des Prozesses in folgender Gestalt geschrieben werden kann:

$$F\frac{d\Gamma_H}{dt} = i - k'\Gamma_H^2 + k''\Gamma_{H_2} = 0.$$

Hieraus folgt

$$\Gamma_H = \sqrt{\frac{k''\Gamma_{H_2} \pm i}{k'}} = \Gamma_H^0 \sqrt{1 \pm \frac{i}{i_n}}, \tag{9}$$

wo

$$i_n = \frac{k''}{k'}\Gamma_{H_2}.$$

Und drittens — eine analoge Gleichung für die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung der Wasserstoffmoleküle wegen der Desorption:

$$2F\frac{d\Gamma_{H_2}}{dt} = i - k_1\Gamma_{H_2} + k_2 C_{H_2}(\Gamma_\infty - \Gamma_{H_2}),$$

in welcher man Γ_{H_2} (in der Klammer) gegen Γ_∞ vernachlässigen kann) wenn die Adsorption weit von der Sättigung entfernt ist. Dann ist

$$\Gamma_{H_2} = \frac{1}{k_1}\left\{k_2\Gamma_\infty C_{H_2} + i\right\}. \tag{10}$$

Durch gleichzeitige Lösung von (8), (9) und (10) erhalten wir:

$$\pm i = k_1 C_{H_3O^+} \cdot \exp.\left\{-\frac{\varepsilon F}{RT}\alpha_1\right\} - k_{II}a\sqrt{1 \pm \frac{i}{i_n}}\exp.\left\{\frac{\varepsilon F}{RT}\alpha_2\right\}, \tag{11}$$

wo

$$a = \sqrt{\frac{k''k_2}{k'k_1}\Gamma_\infty C_{H_2}} \text{ und } i_n = \frac{k''k_2\Gamma_\infty C_{H_2}}{k_1 + k''}. \tag{12}$$

Man kann Gleichung (11) leicht in eine mit Gleichung (6) völlig identische Form überführen. Somit gestattet jener Umstand, dass Gleichung (6) befriedigend mit den experimentellen Daten von Hammet, W. Roiter u. E. Polujan, sowie von Volmer und Wick übereinstimmt, nicht im geringsten zu schlussfolgern, ob die Grösse der Überspannung neben der verzögerten Entladung nur durch die Rekombination oder gleichzeitig durch die Rekombination und Desorption bestimmt wird. Ebensowenig kann man auch in dem Falle, wo die Geschwindigkeit des Stadiums (a) gross ist und die Gleichung in die Form der verzögerten Rekombination übergeht (6a), behaupten, dass das Desorptionsstadium die Überspannung neben der Rekombination nicht bestimmt.

Es ist ferner nicht schwierig zu zeigen, dass ein beliebiges neues Stadium, das in das betrachtete Schema nach dem Rekombinationsstadium einbezogen wird (z. B. die zweidimensionale Diffusion der adsorbierten Wasserstoffmoleküle nach Stellen der Oberfläche hin, wo die Desorption am leichtesten vor sich geht), in welchem die Konzentrationsänderung linear von i abhängt, eine Gleichung von derselben Gestalt geben wird. Und umgekehrt führt die Einführung eines neuen Stadiums vor der Rekombination, wo die Konzentration wie vorhin linear von i abhängt (z. B. die Zulassung voraufgehender Wasserstoffatomdesorption), zu einer Gleichung von anderer Gestalt. Nämlich anstelle des Faktors $\left[a\sqrt{1 \pm \frac{i}{i_n}}\right]$ tritt ein Ausdruck vom Typ $bi + a\sqrt{1 \pm \frac{i}{i_n}}$ auf.

Somit ist die Gleichung, die den letzten Ausdruck als Faktor in dem Ausdruck für die Gegenreaktion enthält, schon so umfassend, dass sie keinen Unterschied z. B. zwischen den folgenden Schemata, deren Stadien vergleichbare Geschwindigkeiten besitzen, zu machen gestattet:

I	II
a) Die eigentliche Entladung. b) Zweidimensionale Diffusion der H-Atome nach den Stellen hin, wo die Rekombination am leichtesten vor sich geht.	a) Entladung. b) Zweidimensionale Diffusion der H-Atome nach den Stellen hin, wo die Desorption am leichtesten vor sich geht.

c) Rekombination.
d) Zweidimensionale Diffusion von H_2 nach den Stellen hin, wo die Desorption am leichtesten vor sich geht.
e) H_2-Desorption.

c) Desorption der H-Atome.
d) Rekombination in der Gasphase.

Übereinstimmende Form der Abhängigkeit mit experimentellen Daten gestattet also ohne besondere ergänzende Untersuchungen über die Werte der einzelnen, in die Gleichung eingehenden Konstanten noch keinen eindeutigen Schluss auf den Charakter der Stadien, deren Geschwindigkeit die Polarisation bestimmt. In dieser Hinsicht haben W. Roiter u. E. Polujan recht, dass sie die Lösung der Frage über das zweite Stadium nicht vorwegnehmen. In dem hier betrachteten Falle kann z. B. offenbar die Untersuchung der Grenzstromdichte i_n bei anodischer Wasserstoffauflösung eine ergänzende Kenntnis verschaffen.

Auf eine ähnliche Unbestimmtheit stiessen früher die Autoren bei der Untersuchung des Charakters der Elektrodenpolarisation bei der Entladung der $Na^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$- und $NH^{\cdot}_4$-Ionen an der Quecksilberstrahlkathode [17], wo noch eine ergänzende Untersuchung der Änderung der Polarisation mit der Durchflussgeschwindigkeit des Quecksilberstrahls erforderlich war, um die Frage aufzuklären, ob hier nur eine verzögerte Diffusion der Atome ins Innere des Kathodenstrahls stattfindet oder dieselbe auch von einer verzögerten Entladung begleitet wird.

Neben den Ionen, die infolge der Entladung gasförmige Produkte ($H^{\cdot}$, Cl' u. s. w.) geben, sind die Metallionen von nicht geringerem Interesse. Ein spezifisch neues Stadium, das gleichfalls die Grösse der Polarisation bei der Abscheidung fester Metalle mitbestimmen kann, ist bekanntlich [18] die Aufbaugeschwindigkeit des Kristallgitters. Obwohl die Theorie der verzögerten Kristallisation bedeutend weniger ausgearbeitet ist als die Theorie der verzögerten

[17] O. Essin, M. Loschkarev u. K. Sofiysky, Acta Physicochimica URSS, **7**, 433 (1937). M. Loschkarev u. O. Essin, J. allg. Chem. (russ)., im Druck.

[18] T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem., **(A) 157**, 165 (1931).

Entladung, so lässt doch der Charakter des Abscheidungsprozesses fester Metalle an der Elektrode die Aufklärung der Art der Polarisationsabhängigkeit von der Stromdichte nicht ohne Interesse für den Fall erscheinen, wo neben dem Stadium (a) im Mechanismus der Überspannung die Aufbaugeschwindigkeit des metallischen Kristallgitters eine merkliche Rolle spielt.

Wir betrachten hier aus der Reihe der möglichen Wege des Kristallgitteraufbaus nur die verzögerte Bildung zweidimensionaler Kristallkeime, welche bei der elektrolytischen Metallabscheidung offenbar am wahrscheinlichsten ist, insofern die sich entladenden Ionen sich schon im Adsorptionsteil der Doppelschicht befinden (die verzögerte Bildung dreidimensionaler Keime ist bisher bei der Elektrolyse noch nicht beobachtet worden, nicht einmal aus der Untersuchung des Charakters der Stromdichte-Potential Kurve).

Für diesen Fall haben wir, der oben dargelegten Methode folgend, zwei Gleichungen: eine Gleichung für die verzögerte Entladung in der einfachsten Form

$$i = k_1 C_{Me^{++}} \exp.\left\{-\frac{\varepsilon F \alpha_1}{nRT}\right\} - k_{II} p_r \exp.\left\{\frac{\varepsilon F \alpha_2}{nRT}\right\} \qquad (13)$$

und eine Gleichung für die verzögerte Bildung zweidimensionaler Keimkristalle:

$$i = k_1 \exp.\left\{-\frac{a}{RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}\right\}, \qquad (14)$$

deren gemeinsame Lösung

$$i = k_1 C_{Me^{++}} \exp.\left\{-\frac{\varepsilon F \alpha_1}{nRT}\right\} - k_{II} p_\infty \exp.\left\{\frac{\varepsilon F \alpha_2}{nRT} - \frac{a}{RT(\ln i - \ln k_1)}\right\} \qquad (15)$$

ist. Aus Mangel an nötigem experimentellem Material, kann man diese Gleichung an der Erfahrung nicht prüfen. Die Möglichkeit einer solchen Kombination der Stadien, die die Überspannung bestimmen, ist schon daraus ersichtlich (in Analogie zum Wasserstoff), dass die Kurve für die kathodische Kupferabscheidung aus Lösungen einfacher Cu^{+++}-Salze am besten [19] durch (14), während die anodische Kurve [20] durch Gleichung (13) wiedergegeben wird.

[19] O. Essin u. A. Levin, J. allg. Chem. (russ.), **5**, 1302 (1935).
[20] O. Essin u. A. Antropov, J. allg. Chem. (russ.), im Druck.

Das Dargelegte zusammenfassend, können wir sagen, dass in Abhängigkeit von den Durchführungsbedingungen des Experiments die Polarisation bei der Entladung dieses oder jenes Ions entweder durch die Geschwindigkeit eines oder mehrerer, und nicht immer der gleichen Stadien bestimmt wird und dass die weitere Untersuchung der Bedingungen, die auf die Geschwindigkeit der einzelnen Stadien von Einfluss sind, offenbar gestatten wird, den Polarisationsmechanismus in erwünschter Richtung zu verändern.

Zusammenfassung

1. Es wird die Frage nach der Art der Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung für den Fall diskutiert, wo die Stadien der Entladung und der Rekombination gleichzeitig die Geschwindigkeit des gesamten Elektrodenprozesses bestimmen. Die von Hammet abgeleitete Gleichung wird in eine für beliebige mögliche Werte von α und für die Prüfung bequemere Form übergeführt. Es wird gezeigt, dass das von W. Roiter und E. Polujan, Volmer und Wick für Wasserstoff, sowie in gewissem Masse das für Brom von Chang und Wick erhaltene experimentelle Material, befriedigend durch diese Abhängigkeit erfasst wird.

2. Es wird der allgemeinere Fall untersucht, wo drei und mehr Stadien des Elektrodenprozesses (Z. B. eigentliche Entladung, Rekombination, zweidimensionale Diffusion des molekularen Wasserstoffs und dessen Desorption) vergleichbare Geschwindigkeiten haben. Es ist festgestellt worden, dass die allgemeine Form der Abhängigkeit, die man z. B. für den Fall erhält, wo das Rekombinationsstadium unmittelbar auf das Entladungsstadium folgt, identisch mit der Gestalt der Gleichung ist, die unter Berücksichtigung von nur zwei Stadien (Entladung und Rekombination) abgeleitet ist. Eine etwas andere Form der Abhängigkeit erhält man, wenn zwischen Entladung und Rekombination irgendein zusätzliches Stadium eingeschaltet wird (z. B. Desorption des atomaren Wasserstoffs mit nachfolgender Rekombination in der Gasphase).

3. Es wird auf die Möglichkeit einer ähnlichen Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten der verschiedenen Stadien für die Metallionenentladung hingewiesen. Zur Illustration wird die Gleichung für den Fall abgeleitet, wo die verzögerte Entladung und die Auf-

baugeschwindigkeit des Kristallgitters gleichzeitig die Polarisation bestimmen.

Anmerkung bei der Korrektur. Die Resultate der sehr interessanten Arbeit von A. Frumkin (Acta Physicochimica URSS, 7, 475, 1937) konnten die Verfasser leider nicht berücksichtigen, da die vorliegende Mitteilung schon im Druck war.

Uralisches Industrie-Institut,
Laboratorium für Elektrochemie,
Swerdlowsk.

Eingegangen am
10. Dezember 1937.