

E. LANGE

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen)

Ueber elektrochemische Grundbegriffe [1]

Die Festlegung klarerer elektrochemischer Definitionen, als sie bisher z. T. noch verwendet werden, ist eine für den Unterricht und für die Forschung in der Elektrochemie wichtige, internationale Aufgabe, der auch die diesjährige, 2. Tagung des Internationalen Komitees für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik gebührende Aufmerksamkeit schenkt. Bei solchen Definitionen muss auch auf angrenzende Gebiete z. B. der Elektronen-Emission, der thermoelektrischen Grössen, ferner auf gewisse elektrotechnische Gepflogenheiten (etwa betr. «EMK») hinreichende Rücksicht genommen werden. Diesen Anforderungen dürften die nachstehenden, z. T. langjährig erprobten Vorschläge, deren Zusammenstellung auch für eine andere Diskussion [2] verwendet wurde, logisch und sachlich entsprechen. Von zweitrangiger Bedeutung sind dabei die zwar auch bewährten, aber schliesslich doch jeder einzelnen Sprache individuell anzupassenden Bezeichnungen und Symbole. Vor allem über letztere kann man, unter Verwendung etwaiger Gegenvorschläge, verhältnismässig leicht zu einer Einigung gelangen, sofern solche den zu stellenden Anforderungen des *gesamten* Systems entsprechen.

In sachlicher Hinsicht bedarf es dabei stets hinreichender Klarheit über die zugrunde liegenden Messdaten und darauf fussenden Begriffe, insbesondere bezüglich der dabei vorkommenden Stoffe, Stoffänderungen, Energien, Energieänderungen, also der einschlägigen chemisch-thermodynamischen Aussagen über Gleichgewichte und reversible Vorgänge. Damit lassen sich dann die darüber hinausgehenden irreversiblen Komplikationen deutlich herauschälen.

1. Die elektrochemische Einzelphase und ihre Potentiale im stromlosen Zustand.

11) Allgemeines zur Definition von «Potential» und «Spannung».

Erfolgt der Uebergang eines Stoffsystems St mit der Masse m g bzw. der Ladung q Coulomb bzw. von n Mol des Stoffes i von einem willkürlich gewählten Bezugszustand (Ort) 0 zu einem Zustand (Ort) 1 unter Aenderung des potentiellen Arbeitsinhaltes des betreffenden Stoffsystems $\Delta A_{St} = \int_0^1 dA_{St}$, dann ist

$\Delta A_{St}/m = V_1$ das Gravitations-Potential am Ort 1 bzw.

$\Delta A_{St}/q = \psi_1$ das elektrische Potential am Ort 1 bzw.

$\Delta A_{St}/n = \mu_i$ das chemische Potential des Stoffes i in der Phase 1,

wobei man dem Bezugszustand (Ort) 0 das entsprechende Potential Null zuordnet.

Unter der *Potentialdifferenz* zwischen dem Zustand (Ort) 1 und dem Zustand (Ort) 2 versteht man bei (ausgesprochen oder unausgesprochen) festgelegtem *Zählsinn* 1, 2, 3 ... die Differenz der betreffenden Potentiale im nachstehenden Sinne

$$\Delta V = V_2 - V_1 \text{ bzw. } \Delta\psi = \psi_2 - \psi_1 \text{ bzw. } \Delta\mu = \mu_2 - \mu_1.$$

Unter der elektrischen *Spannung* zwischen den Punkten 1 und 2 eines elektrischen Feldes versteht man bei (ausgesprochen oder unausgesprochen) festgelegtem *Zählsinn* 1, 2 ... den elektrischen *Potentialabfall* oder die entsprechende *negative Potentialdifferenz*:

$$\text{Spannung } U_{1,2} = \psi_1 - \psi_2 = -(\psi_2 - \psi_1) = -\Delta\psi.$$

Eine positive Spannung $U_{1,2} > 0$ innerhalb einer chemisch homogenen Phase kann Ursache des Strömens positiver Elektrizität von 1 nach 2 sein.

Elektrische Feldstärke. In einem homogenen elektrischen Feld zwischen zwei Punkten 1 und 2 im Vakuum auf der gleichen Kraftlinie bei einem Abstand $\Delta x = x_2 - x_1$ und einer Spannung $U_{1,2} = \psi_1 - \psi_2 = -\Delta\psi$ beträgt das *Potentialgefälle*, die

$$\text{Feldstärke } \mathcal{E} = U_{1,2}/\Delta x = -\frac{\Delta\psi}{\Delta x}.$$

12) Chemische Potentiale der Ionen einer Einzelphase.

Zur thermodynamischen Festlegung der chemischen Bindungskraft, mit der ein in definierter Konzentration (mindestens rund 10^{-8} molar) in einer elektrochemischen Einzelphase 1 vorhandenes Ion 1 (oder Molekül) an diese gebunden ist, dient bekanntlich sein (die entsprechende Bildkraftwirkung des Ions mit enthaltendes) chemisches Potential $\mu_i = (dG/dn_i)$. Zur Bezeichnung von Ionen wurde von einem internationalen Gremium vorgeschlagen z. B. Ag^+ , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Cl^- , S^{-2} , P^{-3}

Ob und wie μ_i *konzentrationsabhängig* ist, hängt von der *Bindungsart* [3] des Ions i ab. Bei *Phasenbindung*, z. B. des Ag^+ in metallischem Silber, wo also das betreffende Ion stöchiometrisch an eine reine Phase gebunden ist, liegt *keine Konzentrationsabhängigkeit* vor. Bei *Lösungsbindung*, z. B. des Ag^+ in AgNO_3 -Lösung, ist bei $f = 1$ nach

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i = \mu_i^0 + 2,3 \cdot RT \cdot \lg c_i$$

eine Konzentrationsabhängigkeit des μ_i vorhanden. Schliesslich gilt z. B. für ein eingestelltes Gleichgewicht $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$: $\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{OH}^-}$. Danach kann also μ_{H^+} auch dann thermodynamisch definiert sein, wenn zwar c_{H^+} sehr klein, dagegen $c_{\text{H}_2\text{O}}$ und c_{OH^-} hinreichend gross sind. Dies gilt auch dann, wenn der betreffende Reaktionsteilnehmer, hier H^+ , in der Mischphase praktisch überhaupt nicht mehr in Lösungsbindung merklicher Konzentration vorhanden ist, sondern beim Eintritt in diese Phase von aussen überhaupt *nur* stöchiometrisch an einen anderen Partner, hier OH^- , gebunden wird. Dies möge als *Reaktionsbindung* bezeichnet werden. Charakteristisch für sie ist eine oft *mehrfache Konzentrationsabhängigkeit* des μ_i , z. B. für das Elektron in einer Lösung mit Fe^{+2} und Fe^{+3}

$$\mu_{\text{e}^-} = \mu_{\text{Fe}^{+2}} - \mu_{\text{Fe}^{+3}} + RT \ln c_{\text{Fe}^{+2}} - RT \ln c_{\text{Fe}^{+3}}.$$

Ähnliches gilt, wenn ein an einer solchen Reaktionsbindung des i in 1 beteiligter elektroneutraler Reaktionspartner, z.B. ij im Gleichgewicht mit einer Nebenphase $2ij$ von definiertem chemischen Potential $2\mu_{ij}$ steht, während $1c_{ij}$ noch praktisch undefiniert klein bleibt. Z.B. gilt für eine $n/10$ KJ-Lösung (1) mit angrenzendem Bodenkörper AgJ (2) $1\mu_{Ag}^+ = 2\mu_{AgJ} - 1\mu_{J^-}$.

13) Elektrische und elektrochemische Potentiale.

In elektrischer Hinsicht lässt sich jede elektrisch leitende Einzelphase 1, je nach Vorzeichen und Menge der in ihr vorhandenen Ueberschussionen, durch ein sogenanntes *äusseres elektrisches Potential* 1ψ kennzeichnen, das auf den Wert Null im ladungsfreien Unendlichen bezogen ist. Ferner ist im allgemeinen ein *Oberflächenpotential* 1χ aufgrund einer elektrischen Doppelschicht an der Phasenoberfläche, vorhanden, was gleichbedeutend mit einem ebenfalls auf den Wert Null im Unendlichen bezogenen, inneren elektrischen Potential bei Abwesenheit von Ueberschussladungen ist. Demzufolge hat eine Phase 1 mit einem Oberflächenpotential 1χ und einem äusseren Potential 1ψ ein *inneres elektrisches Potential*

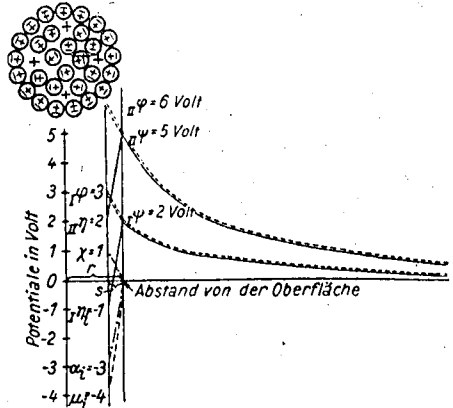


Abb. 1

Schematisches Beispiel der elektrischen Potentiale (φ , ψ , χ) einer Phase (H_2O -Kugel, $r = 1$ cm) und der Potentiale μ_i , a_i , η_i einer $z_i = 1$ wertigen Ionenart, in Volt

$$1\varphi = 1\psi + 1\chi \quad (\text{Fig. 1}).$$

Zusammen mit dem entsprechenden chemischen Potential $1\mu_i$ eines Ions i besitzt dieses in der Phase 1 ein *elektrochemisches Potential*

$$1\eta_i \equiv 1\mu_i + z_i \cdot \mathcal{F} \cdot 1\varphi,$$

wobei η_i und μ_i in Joule/Mol ausgedrückt sind, $\mathcal{F} = 96487$ Coul/Aequiv. und z. B. $z_i = 2 \frac{\text{Aequiv.}}{\text{Mol}}$ und $\varphi = -0,7$ Volt betragen. Werden μ_i und η_i z. B. in kcal/Mol ausgedrückt, dann ist $\mathcal{F}$ durch den Umrechnungsfaktor $F = 23,06 \frac{\text{kcal}}{\text{Volt. Aequiv.}}$ zu ersetzen. Fasst man μ und χ gemäß

$$1a_i \equiv 1\mu_i + z_i \cdot F \cdot 1\chi = -A_i \cdot F \cdot |z_i|$$

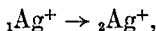
zusammen, so stellt $1a_i$ das *reale Potential* und $1A_i$ die entsprechende, prinzipiell messbare *Austrittsarbeit* (genauer: « Austrittsspannung ») des Ions i dar.

2. Das elektrochemische Zweiphasensystem, die einfache Elektrode und ihre Potentiale im stromlosen Gleichgewicht.

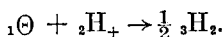
Werden zwei leitende homogene Phasen 1 und 2, die eine und nur eine Ionenart i in je einer definierten Bindungsart gemeinsam haben, in Berührung gebracht, so bilden sie ein elektrochemisches Zweiphasensystem mit einem potentialbestimmenden Vorgang, eine sogenannte *einfache Elektrode*. Die beiden

Phasen mögen mit von *links nach rechts zunehmendem Zählsinn* hingezeichnet werden. Bisweilen wird mit « Elektrode » auch nur eine, etwa metallische Phase bezeichnet, oder statt Elektrode auch « Halbelement » gesagt.

Der Uebergang von i aus der vorgegebenen *definierten* Bindung in 1 in die vorgegebene *definierte* Bindung in 2 (oder umgekehrt) ist die *potentialbestimmende Bruttoreaktion*, beispielsweise im System (Fig. 2) Silber/Silbernitrat-Lösung:



und im System Pt (1)/In HCl-Lösung (2)/H₂-Gas (3): (Fig. 3)



Die bisweilen im ersten System angewandte Schreibweise für den potentialbestimmenden Vorgang $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \ominus$ wird nicht benützt; denn das Elektron ist daran kaum mehr beteiligt als z. B. das NO₃⁻-Ion. Dagegen nehmen $\ominus$ und NO₃⁻ am Stromtransport in den homogenen Phasen teil.

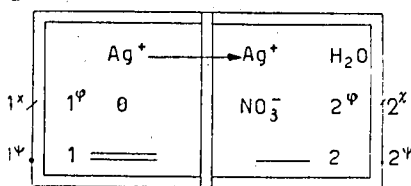


Abb. 2
Einfache Elektrode Ag/AgNO₃

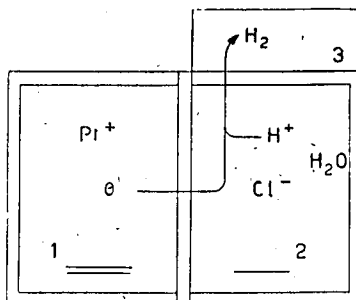


Abb. 3
Saure Wasserstoffelektrode

Bei eingestelltem *elektrochemischen Gleichgewicht* ist

$${}_1\eta_i \equiv {}_1\mu_i + z_i \cdot F \cdot {}_1\varphi = {}_2\eta_i \equiv {}_2\mu_i + z_i \cdot F \cdot {}_2\varphi;$$

das Ion i kann also, von einem etwaigen Potentialberg abgesehen, ohne Arbeitsaufwand von einer Phase in die andere übergangen; stets verläuft dabei die potentialbestimmende Brutto-Reaktion in beiden Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit. Dann hat sich, als negative Differenz der inneren elektrischen Potentiale, eine *Gleichgewichts-Galvanispannung*

$${}_{1,2}g \equiv {}_1\varphi - {}_2\varphi = -({}_2\varphi - {}_1\varphi) = -({}_1\mu_i - {}_2\mu_i)/z_i \cdot F$$

eingestellt; ihr Sitz ist die *elektrochemische Doppelschicht*, mit einem Ionen- und einem Dipolanteil $g = g_{\text{Jon}} + g_{\text{Dipol}}$ und entsprechenden Kapazitäten. Gleichzeitig stellt sich, als negative Differenz der äusseren elektrischen Potentiale der beiden Phasen, die *Voltaspannung*

$${}_{1,2}v \equiv {}_1\psi - {}_2\psi = ({}_1\varphi - {}_2\varphi) - ({}_1\chi - {}_2\chi) = -({}_1\alpha_i - {}_2\alpha_i)/z_i \cdot F$$

ein. v ist prinzipiell stets messbar, während g einzeln nicht messbar ist.

Das Verständnis der Galvani- und Voltaspannung setzt also sowohl für eine solche einfache Elektrode als auch für kompliziertere Elektroden stets die genaue Kenntnis ihrer stofflichen Natur voraus. Es wird durch eine zweckmässige graphische Darstellung ausserordentlich gefördert. Hierbei haben sich Phasensym-

bole [4] bewährt, wobei feste Phasen durch doppeltes Unterstreichen und flüssige durch einfaches Unterstreichen von Gasphasen unterschieden werden.

In einer über vorstehendes etwas hinausgehenden verallgemeinerten Formulierung stellt also eine potentialbestimmende Brutto-Reaktion eine mit Ladungsdurchtritt durch die Zweiphasengrenze verbundene heterogene Reaktion, einen «potentialbestimmenden Ionenübergang» zwischen dem Inneren der beteiligten Phasen dar, wo die «potentialbestimmenden Reaktionsteilnehmer» (Ionen, Elektronen, Molekeln) in thermodynamisch definierten Konzentrationen vorhanden sind. An einer einfachen Elektrode, d. h. einem elektrochemischen Zweiphasensystem mit nur einer potentialbestimmenden Brutto-Reaktion, ist diese notwendig und hinreichend für die thermodynamische Festlegung der Gleichgewichts-Galvanispannung auf Grund der allgemeinen elektrochemischen Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum \nu_i \cdot \eta_i = 0$$

Diese potentialbestimmende Brutto-Reaktion besagt im einzelnen noch nichts über den kinetisch wichtigen *potentialbestimmenden Mechanismus* d. h. über die durchlaufenen Zwischenreaktionen und Zwischenzustände. Hier sind u. U. verschiedene Wege denkbar, die in der elektrochemischen Kinetik eine spezifische Rolle spielen können. Sofern über die Art des übergangsfähigen Ions kein Zweifel besteht, kann man dieses als «*potentialbestimmendes Ion*» angeben.

Der obige Begriff der Galvanispannung g bezog sich zunächst auf das elektrochemische Gleichgewicht an einem einfachen Zweiphasensystem. Im *erweiterten Sinne* kann man von Galvanispannung g auch sprechen, wenn kein oder noch kein Gleichgewicht für eine potentialbestimmende Ionenart besteht oder wenn in Wirklichkeit ausser den zwei Phasen 1 und 2 noch eine dünne Zwischenphase vorhanden ist.

Wenn die Gleichgewichts-Galvanispannung g_i für das Ion i nicht eingestellt ist, sondern eine davon abweichende Galvanispannung g_0 besteht, kann man eine

Ueberspannung dieses Brutto-Vorganges oder Ions i $\Delta g_i \equiv g_0 - g_i$,

angeben die massgebend für sein Uebergangsbestreben von 1 $\rightarrow$ 2: $1\eta_i - 2\eta_i = z_i \cdot F \cdot \Delta g_i$ ist. (Für den stromlosen Zustand wurde Δg_i früher als Fehlspannung bezeichnet [3]).

Liegt die potentialbestimmende Ionenart i einer einfachen Elektrode in (1) in definierter Phasenbindung und in (2) in definierter *Lösungsbindung* vor, so ergibt sich, z.B. für die einfache Elektrode Ag/AgNO₃-Lösung eine *konzentrationsabhängige Gleichgewichts-Galvanispannung* (2) (Abb. 2)

$$g_{Ag^+} = - (1\mu_{Ag^+} - 2\mu_{Ag^+})/F = - (1\mu_{Ag^+} - 2\mu_{Ag^+})/F + \frac{RT}{F} \ln z_{Ag^+} \cdot c_{Ag^+} = \\ = g + 0,059 \cdot \lg c_{Ag^+}.$$

g bezieht sich auf $z_{Ag^+} \cdot c_{Ag^+} = 1$. Wenn in diesem Sinne die Galvanispannung g im Experiment tatsächlich *konzentrationsrichtig* anspricht, so ist dies ein wichtiges Anzeichen für vorhandene Reversibilität der potentialbestimmenden Brutto-reaktion. Erfahrungsgemäss liegt die untere Grenzkonzentration des potentialbestimmenden Ions für die thermodynamische Definiertheit von μ und g unter günstigen Bedingungen bei etwa 10^{-8} molar. Der osmotische Druck einer Ionenlösung der Konzentration c_i bei $g = 0$ wurde von Nernst «Lösungstension» genannt.

Auch die *Voltaspannung* ist konzentrationsabhängig [5]; im besonderen gilt bei $d_2\chi/dc = 0$:

$${}_{1,2}v = \underline{g} + ({}_1\chi - {}_2\chi) + 0,059 \cdot \lg {}_2c_{Ag^+} = \underline{v} + 0,059 \lg {}_2c_{Ag^+}$$

In einem solchen System kann überdies u.U. die Menge der zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht erforderlichen potentialbestimmenden Ionen, hier der Ag-Ionen, einschliesslich einer gleich grossen Zahl von Gegenionen, aus dem entsprechenden Verlust $AgNO_3$ in der Mischphase ermittelt werden. Für diese sogenannte «*potentialbestimmende Ionenadsorption*» Γ [6] gilt unter günstigen Bedingungen bei Fremdelektrolyt-Ueberschuss die einfach-logarithmische Adsorptionsisotherme

$$\Gamma_{Ag^+} = \underline{\Gamma}_{Ag^+} + \frac{RT}{z^+ F} \cdot C \cdot \ln c_{Ag^+}$$

wobei sich Γ_{Ag^+} auf die Aktivität $a_{Ag^+} = 1$ bezieht und C (wenigstens angenähert) die elektrostatische Kapazität der betreffenden elektrochemischen Doppelschicht je cm^2 darstellt.

Ist das potentialbestimmende Ion i in (1) in Phasenbindung, dagegen in (2) in *Reaktionsbindung* vorhanden, so kann seine Gleichgewichts-Galvanispannung von zwei (oder mehr) *Konzentrationen* der potentialbestimmenden Teilchen abhängen. Z.B. gilt für die saure Wasserstoffelektrode $Pt(1)/c \text{ n HCl Lösung (2)}/H_2\text{-Gas (3)}$ (Abb. 3).

$$g = -({}_1\mu_O - {}_2\mu_O)/z_O \cdot F = \underline{g} - 0,029 \lg {}_2p_{H_2} + 0,059 \lg {}_2c_{H^+},$$

wobei g für $c_{H^+} \cdot f_{H^+} = 1$ und $p_2 = 1$ gilt. Ist an dem potentialbestimmenden Vorgang z.B. eine an die Lösung (2) angrenzende feste Nachbarphase (3), z.B. festes

AgJ im System $Ag/KJ\text{-Lösung (Fig. 4)}$, beteiligt, so ergibt sich für die Gleichgewichts-Galvanispannung

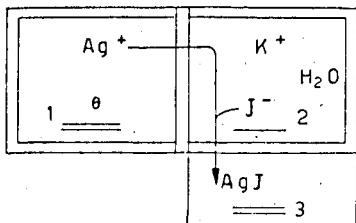


Abb. 4
Elektrode 2. Art

$$g = -({}_1\mu_{Ag^+} - {}_2\mu_{AgJ} + {}_2\mu_{J^-})/F - 0,059 \lg {}_2c_{J^-}.$$

Diese sogenannte *Elektrode 2. Art* ist charakteristisch für eine grosse Zahl von praktischen Elektroden, die zunächst nicht ohne weiteres einen definierten potentialbestimmenden Vorgang erwarten lassen. Oft reichen aber

sehr geringe, u.U. nicht sichtbare dünne Schichten von festen Oxyden oder anderen Verbindungen aus, um z.B. unter Mitwirkung der ohnehin in einer wässrigen Lösung vorhandenen Ionen (H^+ , OH^-) verhältnismässig definierte Galvanispannungen hervorzurufen. (Arbeiten von Gatty und Spooner [7], Lange und Nagel [3], Pourbaix [8], u.a.).

5. Die elektrochemische Einzelphase im Stromfluss.

Geht man nach den vorausgehenden energetisch-stofflichen Gleichgewichtsaussagen über stromlose Phasensysteme zum einfachsten Makroobjekt der elektrochemischen Kinetik, der *stromdurchflossenen Einzelphase* über, so ist auch hier eine eindeutige Festlegung der Potentialverhältnisse erforderlich. Hierzu

möge eine positive x -Richtung einer hingezeichneten Elektrolyt-Phase, analog dem Zählerinn in einem Mehrphasensystem, von links nach rechts gerichtet festgelegt werden. Ein in diesem Zählerinn fliessender elektrischer Strom (« positive Ladungen ») möge durch $J > 0$, ein entgegen dem Zählerinn fliessender Strom durch $J < 0$ gekennzeichnet werden. Ferner ist so auch das positive Vorzeichen einer Wanderungsgeschwindigkeit dx/dt sowie eine örtliche Potentialänderung $d\varphi$ oder $\Delta\varphi = \varphi - \varphi$ zwischen dem Ort 1 und dem Ort 2 (bei ausgesprochen oder unausgesprochen) festgelegtem Zählerinn gegeben.

Massgebend für die auf ein Ion i auf der Strecke dx ausgeübte Kraft ist das *elektrochemische Potential* GEFÄLLE

$$-d_i\eta_i/dx = -d_i\mu_i/dx - z_i \cdot F \cdot d_i\varphi/dx$$

Dabei können das chemische Potentialgefälle $-d\mu/dx$ und das elektrische Potentialgefälle $-d\varphi/dx$ in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung auf ein Ion i wirken. Oft besteht $-d\mu/dx$ einfach in einem Konzentrationsgefälle: $-d\mu/dx = -RT \cdot d \ln c/dx$.

Wirkt in einer Elektrolytphase vom Querschnitt q , Länge L bei einer Konzentration des Ions j c_j Mol/Liter oder $n \cdot c_j$ Äquivalent/Liter ein rein elektrisches Potentialgefälle $\mathcal{E} = U/L = -d\varphi/dx$ auf j , so resultiert bei einer Viskositätskonstanten η' , dem Ionenradius r_j und der Wertigkeit z_j eine

$$\text{Wanderungsgeschwindigkeit } w_j = \frac{U \cdot z_j \cdot e}{1800 \cdot \pi \cdot L \cdot r_j \cdot \eta'} [\text{cm. sek}^{-1}]$$

Bei $\mathcal{E} = \frac{U}{L} = 1$ [Volt/cm] folgt die

$$\text{Beweglichkeit } u_j = w_j \cdot \frac{1}{\mathcal{E}} \cdot \frac{|z_j|}{z_j} = \frac{|z_j| \cdot e}{1800 \cdot \pi \cdot r_j \cdot \eta'} [\text{cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1} \cdot \text{Volt}^{-1}]$$

Ferner gilt:

$$\text{Teilstrom des Ions } j: J_j = w_j \cdot q \cdot c_j \cdot z_j \cdot \frac{\mathcal{F}}{1000} (\text{Coul/sek}),$$

Ionenleitwert oder *Ionenleitfähigkeit* $\lambda_j = u_j \cdot q/L \cdot z_j \cdot \mathcal{F} \cdot c_j/1000$ [Ω^{-1}],

Spezifischer Ionenleitwert oder *spez. Ionenleitfähigkeit*

$$z_j = J_j \cdot L/U \cdot q = u_j |z_j| \cdot \mathcal{F} \cdot c_j/1000 [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}],$$

Ionenaquivalentleitfähigkeit $\Lambda_j = z_j \cdot 1000/(c_j \cdot |z_j|) = u_j \cdot \mathcal{F}$ ($\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1}$ Äquiv. $^{-1}$).

Hieraus folgt z. B. für einen binären, vollständig dissoziierten Elektrolyten j_k : $\lambda_{jk} = \lambda_j + \lambda_k$.

Der hierbei zu einer Ionenart, etwa j , gehörende

$$\text{Stromanteil } \vartheta_j = \lambda_j/(\lambda_j + \lambda_k) = u_j/(u_j + u_k)$$

wurde von Hittorf als *Ueberführungszahl* bezeichnet.

Die oft beobachtete exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit mancher fester Stoffe, z.B. von PbCl_2 gemäss der Beziehung für die Beweglichkeit $u = A \cdot \exp(-E/RT)$ führt zur Annahme einer Ablösenergie E des beweglichen Ions. Bezeichnet man die sekundliche Zahl der von einem Ursprungsort aus denkbaren Ionensprünge ohne hemmende Potentialschwellen mit $\vec{N} = \bar{N}$, und die

bei hemmenden Ablöseenergien mit $\vec{n}, \overleftarrow{n}$, so ergibt sich als Ueberschuss der Sprünge in der Richtung der Potentialänderung $d\varphi$

$$\Delta \vec{n} = \vec{n} - \overleftarrow{n} = N \cdot \exp(-E/RT) [\exp(-d\varphi \cdot z \cdot F / 2RT) - \exp(d\varphi \cdot z \cdot F / 2RT)]$$

bei grosser Feldstärke eine exponentielle Zunahme der mit Δn zusammenhängenden Stromstärke mit $-d\varphi$, im Einklang mit Beobachtungen z.B. an Gläsern. Dagegen folgt für sehr geringe Feldstärken:

$$\Delta n = -N \cdot \exp(-E/RT) \cdot z \cdot F \cdot d\varphi / RT \sim d\varphi,$$

also Proportionalität des Stromes mit der Feldstärke im Sinne des *Ohmschen Gesetzes* [9].

Die offenbar wichtige Ablösearbeit E teilt man bisweilen noch auf in einen Anteil q_H für die Ablösung am Ursprungsort und q_L für die Lückenbildung am Ziel: $E = q_H + q_L$. Die Differenz $q_H - q_L = Q^*$ bezeichnet man als *Ueberführungswärme* [10]. Sie kommt im *thermoelektrischen* Homogeneffekt $d\varphi/dT = -Q_i^*/z_i \cdot F \cdot T$ der betreffenden Phase und in der *molaren Thomsonwärme*

$$\Delta Q_{Q_i} = \sum_i z_i \cdot F \cdot \sigma = C_i + z_i \cdot F \cdot d\varphi/dT + dQ^*/dT$$

sowie in entsprechenden Ausdrücken für den sogenannten *Soret-Koeffizienten* vor.

4. Die einfache Elektrode im reversiblen Stromfluss.

41). Allgemeine Kennzeichnungen je nach der Stromrichtung.

Für eine Klärung der energetischen und stofflichen Grunderscheinungen in einer stromdurchflossenen Elektrode empfiehlt es sich, stets von den entsprechenden *Gesichtspunkten* des praktisch *reversiblen* Stromflusses auszugehen. Hierbei haben sich zunächst einige mit der jeweiligen Stromrichtung zusammenhängende *Bezeichnungen* bewährt. Fasst man vorerst ein *beliebiges* elektrochemisches Zweiphasensystem 1-2 ins Auge, das z.B. aus zwei aneinander stossenden «gleichwertigen» festen Metallhalogeniden (AgCl , PbCl_2) bestehen möge (Fig. 5), so kann man

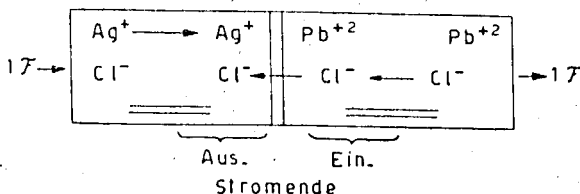


Abb. 5 • Beliebiges elektrochemisches Zweiphasensystem im Strom

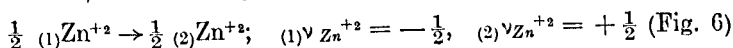
das eine Phasenende, in das von der Nachbarphase her der elektrische Strom («positive Ladungen») eintritt, allgemein als «*Einstromende*», und das andere Ende, aus dem der elektrische Strom austritt, als «*Ausstromende*» bezeichnen. Diese 2 Bezeichnungen haben natürlich nur im *Stromfluss* Sinn und sind unabhängig z. B. vom Vorzeichen der jeweiligen Galvanispannung, ferner davon, ob z. B. Kationen in der einen Richtung oder Anionen in der anderen Richtung übertreten. Stets stösst also ein «*Einstromende*» mittelbar an ein «*Ausstromende*».

In dem allerdings oft vorliegenden *Sonderfall*, wo von vornherein eines der

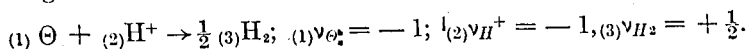
beiden aneinander stossenden Phasenenden vor dem anderen gewissermassen «bevorzugt» erscheint, was z.B. für die Metallphase einer Elektrode Metall/Lösung zutrifft, pflegt man das metallische Einstromende bekanntlich als *Kathode*, ein metallisches Ausstromende als *Anode* zu bezeichnen. Liegt dieses «bevorzugte» metallische Phasenende im Zähl Sinn (links) vor der Elektrolytphase, dann und nur dann wird das Metall bei positivem Stromfluss (d.h. $J > 0$) zur Anode, bei negativem Stromfluss (d.h. $J < 0$) zur Kathode.

42). Stoffliche Wirkung des reversiblen Stromflusses.

Für den reversiblen Stromfluss einer Elektrizitätsmenge von $t \cdot J = \pm 1 \mathcal{F}$ ≥ 0 kann man die *potentialbestimmende Reaktion* unmittelbar an der Zweiphasengrenze durch bestimmte *elektrolytische Formelmolzahlen* ν (11) ($\nu > 0$ für entstehende, $\nu < 0$ für verschwindende Stoffe) eindeutig kennzeichnen, z.B. für die Anode Zn/Zn-Salzlösung:



Aehnlich gilt für die Kathode Pt (1)/HCl-Lösg. (2)/H₂-Gas, (3):



Gleichzeitig findet *zwischen* jedem Phasenende und dem entsprechenden Phaseninneren ein Ladungs- und *Stoffaustausch* statt, der sich, unter der ideali-

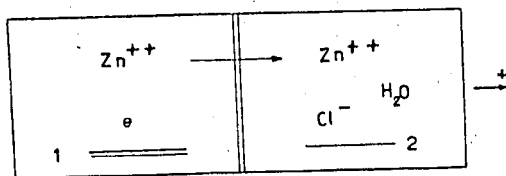


Abb. 6 - Zn-Anode

sierten Voraussetzung unverändert bleibender Konzentrationen wenigstens für ein von der Elektrodengrenzfläche hinreichend entferntes homogenes Lösungsgebiet, unter Verwendung der in (3) erwähnten Stromanteile (Ueberführungszahlen) jeder Ionenart, formulieren lässt.

Als *Gesamtresultat* von Null verschiedener Formelmolzahlen ν und Stromanteile ϑ lässt sich für jede Ionenart im Phasenendraum ein sogenannter *Phasenendumsatz* τ angeben (12), wobei Vorzeichen und Grösse jeweils leicht richtig angegeben werden können. So erhält man für ein Einstromende (Kathode) $\tau_j = \nu_j - \vartheta_j/z_j$ Mol der Ionenart j , oder für ein Ausstromende (Anode) $\tau_j' = \nu_j' + \vartheta_j/z_j$ Mol j , jeweils für 1 $\mathcal{F}$.

Aus solchen *Phasenendumsätzen* der einzelnen Ionen folgt dank aufrechterhaltener Elektroneutralität bei einfachen, z.B. binären Stoffen der beobachtbare *Phasenendumsatz* τ in Mol des betreffenden *elektroneutralen* Stoffes. Ein solcher eindeutiger, jederzeit kathodisch und anodisch ohne Polarisation (siehe Kap. 6) zu verwirklichender Zusammenhang zwischen Gesamtstrommenge (1 $\mathcal{F}$) und Phasenendumsatz τ — einschliesslich einem Nicht-auftreten von Null verschiedener τ -Werte in beliebig langer Strompause — ist ein scharfes *Kriterium* für die *Reversibilität* des potentialbestimmenden Vorganges einer einfachen Elektrode. Die weitere praktische und theoretische Bedeutung dieser Phasenendumsätze liegt darin, dass sie, wenn sie von Null verschieden sind, in den wirklichen Vor-

gängen der elektrochemischen Kinetik Konzentrationsänderungen und damit Potentialverschiebungen gegenüber dem ursprünglichen Gleichgewicht sowie dem reversiblen Idealfall zur Folge haben können. Selbst wenn die idealen Voraussetzungen dieser Ableitungen der Phasenendumsätze nicht ganz erfüllt sind, lassen sich oft noch brauchbare τ — Werte bestimmen. Die hierbei oft zu findende Bezeichnung « Ueberführungszahl » darf nicht für den Phasenendumsatz τ , sondern nur für den in τ eingehenden Stromanteil ϑ verwendet werden.

45). Energetische Wirkung des reversiblen Stromflusses (1).

Ausser den eben erörterten stofflichen Wirkungen eines reversiblen Stromflusses durch eine einfache Elektrode lassen sich auch einige zugehörige energetische Kennzeichen angeben. Bis auf einen geringfügigen, für die Richtung des reversiblen Ueberganges des potentialbestimmenden Ions allerdings wichtigen Unterschied der elektrochemischen Potentiale in beiden Phasen geht dieses Ion arbeitslos aus einer Phase in die andere. Dabei braucht zunächst eine etwaige, für die praktische Kinetik wichtige hemmende Potentialschwelle noch nicht mitberücksichtigt zu werden. Jedenfalls können, wie bei allen reversibel verlaufenden Vorgängen, im allgemeinen *latente* Wärmen auftreten; dies sind die sogenannten *Peltierwärmen*. Unter der molaren Peltierwärme ${}_{1,2}\Pi_i$ versteht man die von der Zweiphasengrenze 1,2 an einen äusseren Wärmebehälter Qb isotherm und reversibel abgegebene latente Wärme, wenn 1 Mol der potentialbestimmenden Ionenart i im reversiblen Stromfluss aus Phase 1 in Phase 2 übergeht. Ist dieses potentialbestimmende Ion i zugleich in beiden Phasen allein beweglich, was z.B. für die Elektronen in einem Zweimetallsystem zutrifft, sodass keine von Null verschiedenen Phasenendumsätze auftreten, so setzt sich die molare Peltierwärme nach

$${}_{1,2}\Pi_i = T \cdot ({}_1s_i - {}_2s_i) + {}_1Q_i^* - {}_2Q_i^*$$

aus einem Glied mit der Differenz (${}_1s_i - {}_2s_i$) der partiellen molaren Entropien und zwei Ausdrücken zusammen, die die in (3) erwähnten Ueberführungswärmen darstellen. Dagegen würden sich für eine von 1 $\mathcal{F}$ durchflossene Anode Silber/Silbernitratlösung mit den Stromanteilen ${}_2\vartheta_{Ag^+}$ und ${}_2\vartheta_{NO_3}$ und von Null verschiedenen τ — Werten unter der Annahme konzentrationsunabhängiger Ueberführungswärmen, für ${}_{1,2}\Pi_{Ag^+}$ ergeben:

$$\begin{aligned} {}_{1,2}\Pi_{Ag^+} &= T({}_1s_{Ag^+} - {}_2s_{Ag^+}) + RT \ln {}_2c_{Ag^+} - \\ &- {}_1Q_{Ag^+}^* - {}_2\vartheta_{Ag^+} \cdot {}_2Q_{Ag^+} + {}_2\vartheta_{NO_3} - {}_2Q_{NO_3}^* - \end{aligned}$$

Diese für die elektrochemische Kinetik interessante Ueberführungswärme ${}_1Q_i^*$ eines Ions i in einer Phase 1 kommt auch vor in den Ausdrücken für den Temperaturkoeffizienten der Thermokraft einer Thermokette mit *verschwindenden* Phasenendumsätzen τ :

$$\begin{aligned} z \cdot F \cdot d_{1,2} \varepsilon / dT &= \frac{d({}_{1,2}\Pi_i / T)}{dT} = \frac{{}_1C_i}{T} - \frac{{}_2C_i}{T} + \frac{z_i \cdot F}{T} \cdot \frac{d_1 \varphi}{dT} - \\ &- \frac{z_i \cdot F}{T} \cdot \frac{d_2 \varphi}{dT} + \frac{1}{T} \cdot \frac{d_1 Q_i^*}{dT} - \frac{1}{T} \cdot \frac{d_2 Q_i^*}{dT} \end{aligned}$$

oder mit von Null verschiedenen Phasenendumsätzen τ , z.B. für die Thermokette Pb/PbCl₂

$$2\frac{3}{2} \cdot F \cdot \frac{d_{1,2} z}{dT} = \frac{d(1,2 \Pi_{Pb+2}/T)}{dT} = \frac{{}_1C_{Pb+2}}{T} - \frac{{}_2C_{Pb+2}}{T} - \frac{2 \cdot {}_1Q_{\Theta}^*}{T^2} -$$

$$- \frac{2}{T} \cdot \frac{d_1 Q_{\Theta}^*}{dT} - \frac{2 \cdot {}_2Q_{Cl^-}^*}{T^2} + \frac{2}{T} \cdot \frac{d_2 Q_{Cl^-}^*}{dT}$$

7. Bedeutung der stofflichen und energetischen Wirkungen an der einfachen Elektrode im reversiblen Stromfluss für das elektrochemische Dreiphasensystem und die ideale galvanische Zelle.

Auf Grund der vorstehenden Aussagen über die stofflichen und energetischen Erscheinungen beim reversiblen Stromfluss durch ein elektrochemisches Zweiphasensystem ergeben sich für ein stromdurchflossenes elektrochemisches Dreiphasensystem (Fig. 7) entsprechende Ausdrücke, in denen erwartungsgemäss die

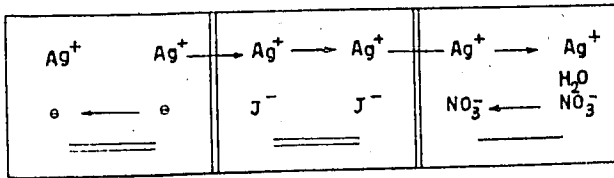


Abb. 7 - Elektrochemisches Dreiphasensystem

von den *nicht*-thermodynamischen, aber kinetisch wichtigen Stromanteilen ϑ der Mittelphase abhängenden Glieder fortfallen, dagegen die von den elektrolytischen Formelmolzahlen ν abhängenden thermodynamisch wichtigen Glieder erhalten bleiben. So kann man die beiden Phasendumsätze τ einer Mittelphase zu einem *Phasenraumumsatz* ρ zusammenfassen.

Noch ausgeprägter kommt dies in den entsprechenden thermodynamischen Gesamtaussagen über das wichtigste elektrochemische Mehrphasensystem zum Ausdruck: Ein elektrochemisches *Vierphasensystem* 1, 2, 3, 4, 1', mit chemisch gleichen (oft metallischen) Endphasen 1 und 1', in dem nicht alle Phasendumsätze τ verschwinden, nennt man eine *galvanische Zelle*. Wenn im besonderen an jeder Zweiphasengrenze nur je *eine* potentialbestimmende Ionenart vorhanden ist, möge ein solches elektrochemisches Vierphasensystem als *ideale galvanische Zelle* bezeichnet werden (Fig. 8).

Dann stellen die chemisch *gleichen* Endphasen 1 und 1' die *eigentlichen Pole* dieser Zelle und die Differenz ($\varphi - \varphi'$) ihrer inneren elektrischen Potentiale die entsprechende Ruhespannung, *Eigenspannung*, oder besser *Zellspannung* $\mathcal{E}$ dar:

$$\mathcal{E} \equiv \varphi - \varphi' = {}_{1,2}\mathcal{G} + {}_{2,3}\mathcal{G} + {}_{3,4}\mathcal{G} + {}_{4,1'}\mathcal{G};$$

Wo keine Verwechslung mit dem allgemeinen Symbol E für Energie möglich ist, kann man als Symbol für die Zellspannung statt $\mathcal{E}$ auch E schreiben. Für $\mathcal{E}$ wird bisher oft «*elektromotorische Kraft*» (abgekürzt EMK) gesagt. Da jedoch gegen dieses Wort, z.B. wegen verschiedener Bedeutungen Bedenken (*) bestehen, möge im folgenden das Wort *Zellspannung* verwendet werden.

(*) a) Wörtlich bedeutet «*elektromotorische Kraft*» jede Kraft, die eine stets von Elektronen oder Ionen getragene elektrische Ladung in Bewegung setzen kann, d. h. also jede Wirkung *elektrostatistischer*, *chemischer kinetischer*, *Gravitations- oder Induktionsenergie*.

b) Oft nennt man alle «*ladungstrennenden Kräfte*» elektromotorische Kräfte, d. h. solche, die auf entgegengesetzte Ladungen, entgegengesetzten elektrischen Anziehungskräften, trennend wirken können. Hierher gehören also Wirkungen von chemischer, kinetischer, Gravitations- und Induktionsenergie.

Galvanische Zellen, in denen eine oder mehrere Gas- oder Misch-Phasen vorkommen, haben eine *konzentrationsabhängige Zellspannung*. Für den Sonderfall von *Grundzuständen* dieser Misch- oder Gasphasen, d.h. bei der Aktivität = 1 der potentialbestimmenden Ionen (oder Molekeln), geht die Zelle in eine *Grundzelle* mit einer «Grundzellspannung» oder besser kurz «*Grundspannung*» über.

Grundzellen, die als gemeinsame Bezugselektrode die *Normal-Wasserstoff-Elektrode* aufweisen, haben oft angegebene Bezugs-Grundspannungen, von denen eine Reihe in Fig. 9 graphisch dargestellt sind, einschliesslich der Aktivitäts-Abhängigkeit der entsprechenden Bezugs-Zell-Spannungen. Für diese Grundspannungen findet man im Schrifttum die Bezeichnung «*Normalpotential*», doch erweckt diese wie auch das Wort «*Potential*» für Zellspannung, (z. B. Redoxpotential) den irrtümlichen Eindruck, als handle es sich dabei stets um Absolutwerte (oder wenigstens Relativ-Werte) der entsprechenden *einzelnen* Galvanispannungen. Die Zellspannung einer idealen Zelle besteht aber aus 4 Galvanispannungen, und diejenige einer realen galvanischen Zelle mit zwei verschiedenen Metallen und 2 aneinander stossenden Elektrolytlösungen, zwischen denen bloss eine (oft zu vernachlässigende) «*Diffusionsspannung*» (Diffusionspotential) vorhanden ist, aus 3 Galvanispannungen, nicht aber, wie bisweilen behauptet wird, aus 2 Galvanispannungen [13].

Falls die chemisch gleichen Pole 1 und 1' auch gleiche Oberflächenpotentiale $\chi = \chi'$ haben, ist auch

$$\mathcal{E} = {}_1\psi - {}_1'\psi = {}_{1,2}v + {}_{2,3}v + {}_{3,4}v + {}_{4,1}v',$$

also $\mathcal{E}$ gleich der Summe von 4 Voltaspannungen [14] (Fig. 10).

Die Zellspannung $\mathcal{E}$ hängt eng zusammen mit einem entsprechenden Unterschied $({}_1\eta_i - {}_1'\eta_i)$ der *elektrochemischen* Potentiale der beweglichen Ionen in den Polen 1 und 1', im Sinne von

$$\mathcal{E} \equiv ({}_1\varphi - {}_1'\varphi) = ({}_1\eta_i - {}_1'\eta_i)/z_i \cdot F; \text{ z. B. } = ({}_1\eta_o - {}_1'\eta_o)/z_o \cdot F$$

Wegen der Gleichheit ${}_1'\eta_i = {}_1\eta_i$ gilt auch

$$\mathcal{E} = {}_1\varphi - {}_1'\varphi = ({}_1\eta_i - {}_1'\eta_i)/z_i \cdot F, \text{ z. B. } = ({}_1\eta_o - {}_1'\eta_o)/z_o \cdot F$$

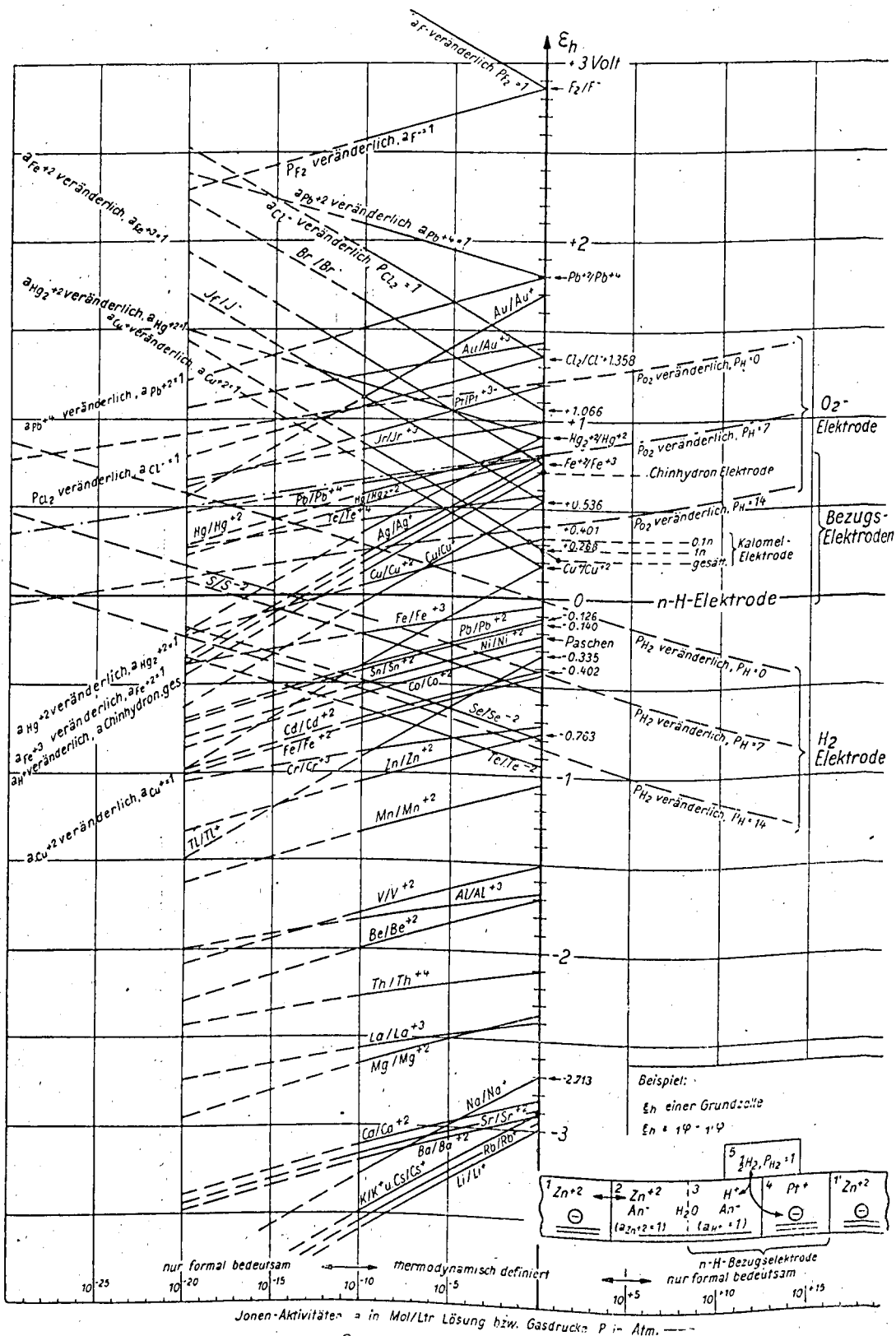
c) Im europäischen Schrifttum wird der aus chemischen Gründen entstehende *elektrische* Potentialabfall $({}_1\varphi - {}_1'\varphi)$ als elektromotorische Kraft oder Zellspannung einer galvanischen Zelle bezeichnet. Zur Vermeidung von Missverständnissen glaubte Pohl, hierfür «*Urspannung*» vorschlagen zu sollen.

d) In der Elektrotechnik, nach dem AEF, wird aber gerade die *chemische* «*Kraft*», mit der in einer galvanischen Zelle der Bruttostoffumsatz so in Gang zu bringen versucht wird, dass dabei 1 Coulomb positiver Ladungen im Zellsinn durch die Zelle gedrängt wird, in Joule/Coulomb = Volt ausgedrückt und als «*eingeprägte elektromotorische Kraft*» $E_s = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \lambda} / F$ bezeichnet. Sie baut sekundär einen rein elektrischen Potentialabfall von entgegengesetzt wirkender Triebrichtung, die Zellspannung $\mathcal{E} = -E_s$ auf. Für dieses E_s war früher von Günther-Schulze das Wort «*Urspannung*» vorgeschlagen worden.

e) In der Thermodynamik von Lewis-Randall (USA) bezieht sich die Reaktionsarbeit $\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S + p \cdot \Delta V \left(- \frac{d\mathcal{G}}{d\lambda} \right)$ auf die Reaktion, die bei Zehlsinnstrom ($J > 0$) stattfindet. Die «*electromotive forces*»

E ist, umgekehrt wie $\mathcal{E}$ definiert durch $E \equiv {}_1\varphi - {}_1'\varphi (= -\mathcal{E})$; es gilt demnach wiederum $E = -\Delta F/z \cdot F$.

f) Im Grundversuch der Elektroinduktion wird für die *ladungsstrennende* Ursache der elektrischen Spannung $U_{1,2}$ an der Leiterschleife, wie später erwähnt, die Bezeichnung «*induzierte elektromotorische Kraft*» E_i verwendet. Im übrigen bedeutet das Wort «*Kraft*» im allgemeinen eine Abnahme eines Arbeitsinhaltes je *Längeneinheit*, während obige Definitionen eine Abnahme des Arbeitsinhaltes je *Ladungseinheit* bedeuten. Die *Arten* des also so verschieden und einander widersprechend, dass mehrfach vorgeschlagen worden ist, dieses Wort überhaupt nicht mehr zu verwenden. Mindestens sollte in jedem Fall klar erkennbar sein, welche der verschiedenen Bedeutungen von EMK gemeint ist. Bisweilen sagt man auch, nicht ganz unmissverständlich, «*Potential*», z. B. Redoxpotential, einer Elektrode, meint aber damit die Zellspannung einer aus dieser Elektrode und der n-H-Elektrode als Bezugselektrode bestehenden galvanischen Zelle.



losen Zustand. Im Stromfluss stellt die innere elektrische Potentialdifferenz ($\varphi - \varphi_1$) zwischen den eigentlichen Polen 1 und 1' die «Arbeitsspannung» U_J dar, die nach Grösse und u.U. auch nach Vorzeichen von der Zellspannung abweichen kann.

Es empfiehlt sich, von dem beim Stromfluss von 1 $\mathcal{F}$ positiver Ladungen im *Gegensinn* ($J < 0$) durch die galvanische Zelle stattfindenden *Gesamtstoffsatz* (Fig. 11) auszugehen, der sich aus den Phasenendumsätzen oder einfacher aus den entsprechenden elektrolytischen Formelmolzahlen ν entnehmen lässt. Die zugehörige *Reaktionsarbeit* ist $dG/d\lambda$, die *Affinität* (20) $= -dG/d\lambda$ (λ = Laufzahl, hott nakch Sey). Sie bezieht sich im besonderen in obigem Beisidel

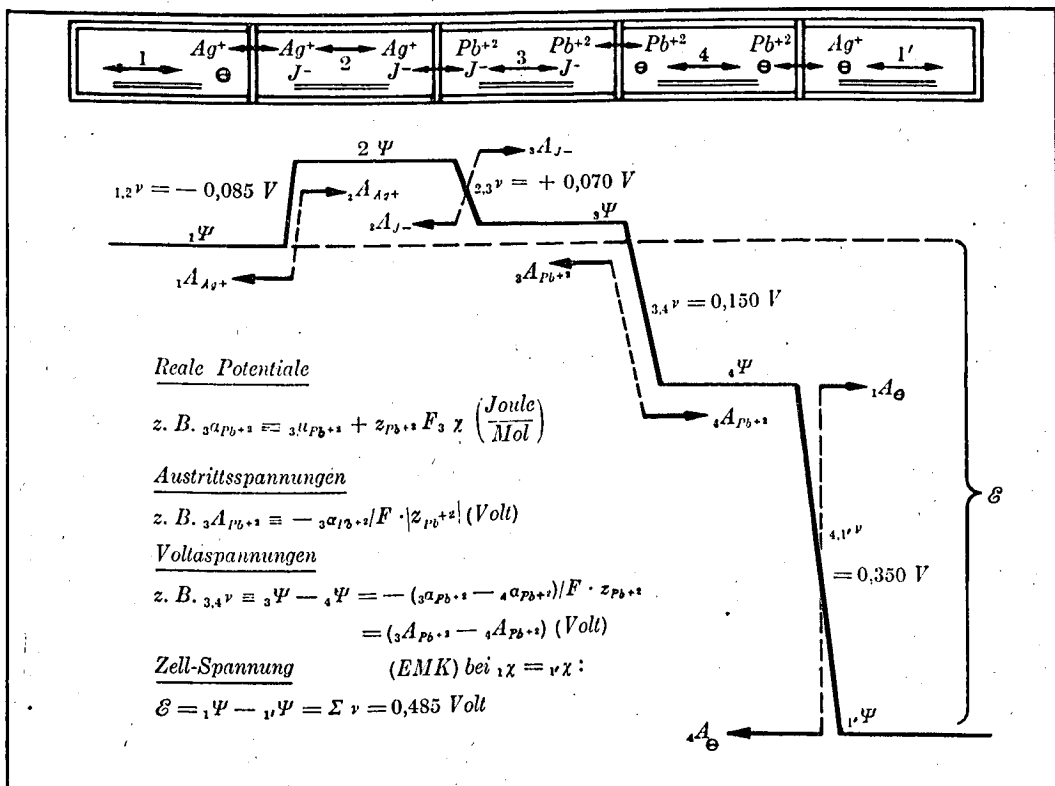


Abb. 10 - Ideale galvanische Zelle: Voltaspannungen

auf die chemische Reaktion $AgJ + \frac{1}{2} Pb \rightarrow Ag + \frac{1}{2} PbCl_2$. Aus diesen Festlegungen von $\mathcal{E}$ und $dG/d\lambda$ ergibt sich die wichtige Beziehung (1).

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{\mathcal{F}} \cdot \frac{dG}{d\lambda}$$

Aus den einzelnen molaren Peltierwärmen bei obigem reversiblen Stromfluss von 1 $\mathcal{F}$ im Gegensatz oder, einfacher, aus den zugehörigen $T \cdot \Delta s$ -Werten folgt die *latente Wärmetönung* $-T \cdot \Sigma \nu_i s_i$ der obigen reversiblen chemischen Gesamtreaktion (Fig. 12).

Die in diesen Bruttoaussagen systematisch verwendeten chemischthermodynamischen Grössen für Einzelionen, wie μ , s , Q^* und die elektrischen Einzelpotentiale φ und ψ sowie die Differenzen $\Delta\mu$, $\Delta\varphi$ lassen sich zwar nicht einzeln messen. Doch können hieraus kaum ernste Bedenken gegen ihre Verwendung

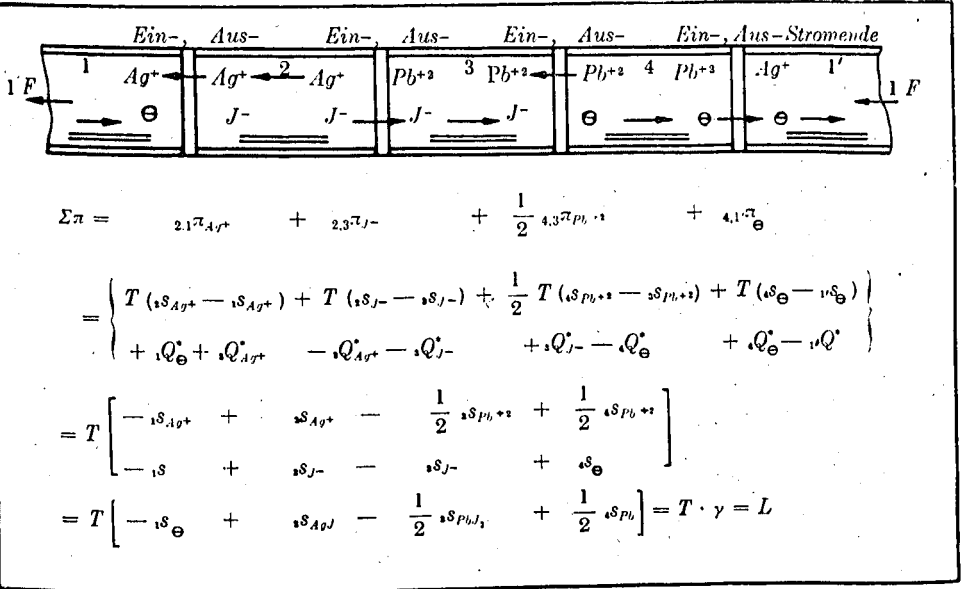


Abb. 12 - Ideale galvanische Zelle; Latente Wärmen bei reversiblen Stromfluß: $J \cdot t = -1 F < 0$

abgeleitet werden. Sonst wäre es z.B. unverständlich, wie die nicht bezweifelbaren Bruttogrößen der ganzen galvanischen Zelle wie $\mathcal{E}$, $dG/d\lambda$ und etwa die wichtige Bruttobeziehung $\mathcal{E} = dG/d\lambda / F$ aus einzelnen Anteilen der Einzelphasen oder der einzelnen Zweiphasensysteme definiert zustande kommen können.

6. Die Polarisation einer stromdurchflossenen einfachen Elektrode.

Berücksichtigt man die im [4] Abschnitt behandelten stofflichen und energetischen Wirkungen einer reversibel stromdurchflossenen einfachen Elektrode, wo also Unveränderlichkeit der entsprechenden Gleichgewichts-Galvanisierung vorausgesetzt war, so lassen sich die zusätzlichen Komplikationen in Form beobachtbarer Abweichungen von der Gleichgewichts-Galvanisierung, d.h. von Polarisationsbeträgen, vor allem bei höheren Stromdichten, klar erkennen. Auch auf diesem Gebiet der praktischen und theoretischen elektrochemischen Kinetik empfiehlt es sich, zunächst festzulegen, was sich, *unabhängig* von jeder Theorie, über die Definition und Messung der Polarisation an einer Elektrode eindeutig sagen lässt.

Zunächst ist eine besondere Gegenelektrode erforderlich, mit der man durch die Versuchselektrode einen bestimmten Strom senden kann. Diese Tätigkeit mit der Wirkung einer Polarisation kann man als «Polarisierung» bezeichnen. Da weiterhin der Absolutwert einer Galvanisierung nicht experimentell ermittelt werden kann, muss man im allgemeinen die Versuchselektrode mit einer geeigneten

Bezugsselektrode definierter Galvanispannung zu einer galvanischen Bezugzelle koppeln, um anhand von deren Zellspannung, wenigstens bis auf eine unbekannte Konstante, die interessierende Galvanispannung der Versuchselektrode messend verfolgen zu können. Bereits diese messbare Zellspannung stellt ein oft brauchbares Kennzeichen für den Polarisationszustand der Versuchselektrode dar. Kann man aber, wie meist, eine hinreichend definierte Galvanispannung der Versuchselektrode im stromlosen Zustand feststellen, dann lässt sich aus der Veränderung der Zellspannung der Bezugzelle während des Stromflusses ein besonders einfacher Ausdruck für die Polarisation ermitteln. Allerdings wird man manchmal erst noch eine Korrektur zu berücksichtigen haben, nämlich dann, wenn etwa in der zur Versuchselektrode gehörenden Elektrolytlösung ein ins Gewicht fallender Ohmscher Potentialabfall, entsprechend dem Widerstand der unveränderten Phase, vorhanden ist und zum Teil in die Zellspannung der Bezugzelle mit eingeht. Zweckmässig wird man dann die im allgemeinen mit einer Kapillare durchgeführte Abzweigung zur Bezugselektrode in verschiedener Entfernung von der Zweiphasengrenze der Versuchselektrode vornehmen und die entsprechenden Messwerte auf den Abstand Null extrapolieren. Denn würde man die Kapillare unmittelbar an die Metallelektrode anlegen, so können erfahrungsgemäss Störungen der Polarisation auftreten, weil dadurch die für die Grösse der Polarisation wichtige Stromdichte direkt am Kapillarende unerwünscht vermindert wird. Bezeichnet man den nach dieser Korrektur verbleibenden Wert der im Stromfluss vorhandenen Galvanispannung der Versuchselektrode mit g_J , und den im stromlosen Zustand mit g_{Ruhe} , so lautet die Definition der *Polarisation der Elektrode*

$$\Delta g_J = g_J - g_{\text{Ruhe}}.$$

Erfahrungsgemäss ist die so gewonnene Polarisation Δg_J der Versuchselektrode im allgemeinen dem *Vorzeichen* nach bei anodischer Belastung ($J > 0$) positiv, bei kathodischer Belastung ($J < 0$) negativ. Ausserdem ist sie, wenigstens anfangs, *zeitabhängig*, sodass streng genommen stets der Zeitpunkt t nach Beginn des Stromflusses im Zeitwert von $g_{J,t}$ sowie von $\Delta g_{J,t}$ durch einen Index t angegeben werden müsste.

Zur Vereinfachung nimmt man oft den Verlauf der Polarisation bei konstant vorgegebener Stromstärke auf: *Polarisations-Zeit-Kurve*: $\Delta g = f(t)$ oder die daraus folgende, wichtige *Polarisations-Ladungs-Kurve*: $\Delta g = f(q)$. Sie findet ihre Fortsetzung im Verlauf der sogenannten *Nachpolarisations-Zeit-Kurve* nach Unterbrechung des Stromflusses. Eine Art Gegenstück hierzu stellt die bisweilen aufgenommene *Strom-Zeit-Kurve*: $J = f(t)$ des Stromes durch Versuchs- und Gegenelektrode dar, falls die Polarisation Δg_J der Versuchselektrode konstant gehalten werden kann. In manchen Fällen nimmt nach hinreichender Zeit, sowohl an der Polarisations-Zeit-Kurve als auch an der Strom-Zeit-Kurve erkennbar, die Polarisation bzw. der Strom einen *stationären* Wert an. Die Funktion dieser zusammengehörenden Werte von Polarisation und Stromstärke, genauer Stromdichte i , ist die sogenannte *stationäre Polarisations-Strom-Kurve* $\Delta g = f(i)$ oder ihr reziproker Ausdruck, der oft *Strom-Spannungs-Kurve* $i = f(\Delta g)$ genannt wird.

Zur besseren Uebersichtlichkeit hat sich eine einheitliche graphische Darstellungsweise bewährt [8, 17], bei der, soweit wie möglich, positive Beträge der Galvanispannung, der Polarisation, der Ueberspannung oder der Zellspannung einer Zelle auf der Ordinate nach *oben*, negative nach *unten*, und im Zehlsinn *positive* Stromstärken ($J > 0$, anodisch) oder Stromdichten auf der Abzisse nach *rechts* und negative ($J < 0$, kathodisch) nach *links* aufgetragen werden.

Als *abgeleitete Polarisationsdaten* findet man u. a. die folgenden:

Zeitwert eines formalen « *Polarisationswiderstandes* » $R_t = \Delta g_t / J_t$

formaler stationärer « Polarisationswiderstand » $R_{\text{stat}} = \Delta g_{\text{stat}} / J_{\text{stat}}$

differentielle Polarisierbarkeit, zur Zeit t : $P_t = \left(\frac{d\Delta g}{dq} \right)_t = \left(\frac{d\Delta g}{dt} \right)_t \cdot 1/J$

Anfangspolarisierbarkeit, bei $t = 0$: $P_{t=0} = \left(\frac{d\Delta g}{dq} \right)_{t=0} = \left(\frac{d\Delta g}{dt} \right)_{t=0} \cdot 1/J$

Polarisationskapazität, zur Zeit t : $C_t = 1/P_t$

Anfangspolarisationskapazität, bei $t = 0$: $C_{t=0} = 1/P_{t=0}$.

Ausserdem findet man gelegentlich noch Angaben der mittleren Polarisierbarkeit für die Zeit $t_1 \rightarrow t_2$, der entsprechenden mittleren Polarisationskapazität, beide auch für den Sonderfall $t_1 = 0$, ferner (arithmetische oder quadratische) Mittelwerte, z.B. der Stromstärke, der Leistung, der Polarisationsarbeit, vor allem bei periodischer Belastung der Versuchselektrode.

In *Sonderfall*, dass der in die Definition von Δg_j eingehende Betrag g_{Ruhe} die Gleichgewichts-Galvanispannung g_{G_i} für eine bestimmte potentialbestimmende Brutto-Reaktion, für ein potentialbestimmendes Ion i darstellt, kann man die Polarisation analog 2) auch als

Überspannung des Ions i : $\Delta g_i = g_j - g_{G_i}$

bezeichnen.

7. Die Grund-Polarisationsarten an der einfachen Elektrode.

Für die in [6] erwähnte, eindeutig definierte und messbare Polarisation oder Überspannung können verschiedene Hemmungen des potentialbestimmenden Vorganges massgebend sein. Im einfachsten Fall kann jeweils nur *eine* Art, der nachfolgend erwähnten Hemmungen wirksam sein.

Massgebend kann erstens die *Hemmung der Diffusion* eines Reaktionsteilnehmers des potentialbestimmenden Vorganges zwischen dem *Inneren* einer homogenen Phase mit unveränderter Konzentration und ihrer *Grenzschicht* sein, wo wegen eines von Null verschiedenen Phasenendumsatzes τ eine veränderte Konzentration vorliegt. Eine allein hierdurch bedingte Polarisation wird « *Konzentrationspolarisations* » auch « *Diffusionspolarisation* » [15] genannt. Dabei wird z.B. zwischen der metallischen Grenzschicht und der Lösungsgrenzschicht eine gegenüber der stromlosen Elektrode *veränderte « Gleichgewichts-Galvanispannung »* angenommen. Praktische Verwirklichung: Ag/AgNO₃-Lösung mit KNO₃-Überschuss. Für diese ergibt sich als stationäre *Strom-Spannungs-Kurve*

$$J = J_{Gr} \left[1 - \exp \frac{z \cdot F \cdot \Delta g}{RT} \right].$$

wobei J_{Gr} die Grenzstromstärke, d. h. den Grenzwert der Reststromstärke = der stationären Diffusionsstromstärke, darstellt.

Eine zweite Art von Hemmungen kann in der *Wanderung von Ionen* in einem elektrischen Potentialabfall in der *inhomogenen* Phasengrenzschicht auftreten. (Bekanntlich sind ähnliche Hemmungen der Ionenwanderung im *homogenen* Phasengebiet durch die Art der Ermittlung des Polarisationsbetrages Δg_j definitionsmässig ausgeschaltet). Ein so hervorgerufener elektrischer Potentialab-

fall wird als *Widerstandspolarisation* [16] bezeichnet. Beispielsweise kann diese durch eine dünne, womöglich unsichtbare Deckschicht hohen spezifischen Widerstandes bedingt sein.

Drittens kann noch die *potentialbestimmende* Reaktion an der Zweiphasengrenze selbst, wie jede chemische Reaktion, durch eine hemmende Aktivierungsenergie beeinträchtigt sein: *Aktivierungspolarisation* oder *Reaktionspolarisation*. Während des elektrochemischen Gleichgewichtes wirkt die elektrochemische Aktivierungsenergie mit, um einen gleich schnellen Ablauf des potentialbestimmenden Vorganges in beiden Richtungen, die entsprechende *Stoßstromdichte* im Gleichgewicht, zu gewährleisten:

$$i_{Gi} = \frac{RT}{zF} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial \Delta g} \right)_{i=0}$$

i_{Gi} ist auch als Austauschstromdichte [16] bezeichnet worden. Wenn die Aktivierungspolarisation im Stromfluss allein auftritt, also z.B. keine zusätzliche Diffusionshemmung mitbeteiligt ist, muss sich die Aktivierungsenergie auf die unmittelbar an der Zweiphasengrenze ablaufende potentialbestimmende Reaktion erstrecken. Könnte man diese hemmende Potentialschwelle speziell dem Durchtritt des potentialbestimmenden Ions durch die elektrochemische Doppelschicht zuordnen, so könnte man von « Durchtrittspolarisation » sprechen (15). Hierbei und bei anderen ähnlichen Spezialisierungen der Hemmung würde man, aber bereits über die potentialbestimmende Brutto-Reaktion hinausgehend, genauere Aussagen über den potentialbestimmenden Mechanismus benötigen. Wenn an einer einfachen *Elektrode*, ausgehend von der Gleichgewichtsgalvanispannung $g_{Gi,j}$ der betreffenden potentialbestimmenden Bruttoreaktion oder Ionenart j als Ruhewert g_{Ruhe} , reine Konzentrations- oder Widerstands- oder Aktivierungs-*Polarisation* vorliegt, kann man auch von Konzentrations- bzw. Widerstands- bzw. Aktivierungs-*Überspannung* Δg , dieser potentialbestimmenden *Reaktion* oder *Ionenart* j sprechen.

Die genannten Polarisationsarten an einer einfachen Elektrode lassen sich dann verhältnismässig einfach überblicken, wenn die eingehenden Grundgrössen während des Stromflusses *unverändert* bleiben. z.B. wenn der massgebende Widerstand der Widerstandspolarisation, oder Aktivierungsenergie, Stosszahl und damit kathodischer und anodischer Gleichgewichtsstrom im Ausdruck für die Aktivierungspolarisation konstant bleiben. Aehnlich setzt man bei der Konzentrationspolarisation, trotz von Null verschiedener Phasenendumsätze τ , im Idealfall Konstanz der wahren Phasengrenzfläche und des Grenzstromes voraus. Wenn sich nun aber diese charakteristischen Grössen der Polarisationsarten *während des Stromflusses verändern*, müssen kompliziertere Polarisations-Zeit-Kurven zustande kommen, die ihre Deutung erschweren.

Es ist ferner möglich, dass gleichzeitig *mehrere* der genannten *Polarisationsarten* im Sinne einer *Hinterineinanderschaltung* von Hemmungen der *einen* potentialbestimmenden Brutto-Reaktion vorliegen. Beispielsweise dürften an manchen Elektroden Metall/Metall-Salz-Lösung ohne Fremdelektrolyt gleichzeitig gleiche Beträge von Konzentrations- und Widerstandspolarisation vorhanden sein. Ferner scheint an manchen Elektroden Metall/Lösung mit überschüssigem Fremdelektrolyt ausser Konzentrationspolarisation auch Aktivierungspolarisation [17] vorzuliegen. Die Beziehung für die entsprechende stationäre Strom-Spannungs-Kurve lautet

$$i = \frac{i_{Gr} \left(\exp \frac{\gamma z \cdot F \cdot \Delta g}{RT} - 1 \right)}{\frac{i_{Gr}}{i_{Gl}} \cdot \exp \frac{\gamma z \cdot F \cdot \Delta g}{RT} - 1},$$

wobei i_{Gr} = Grenzstromdichte, i_{Gl} = Gleichgewichtsstromdichte und γ den wirk-
samen Anteil der Ueberspannung darstellt.

Eine wichtige Aufgabe besteht darin, die einzelnen Polarisationsanteile einwandfrei experimentell voneinander zu trennen. Hierfür scheint eine genaue Aufnahme der Zeitabhängigkeit der Gesamtpolarisation geeignet (17) zu sein, und zwar stellt sich die Widerstandspolarisation im allgemeinen schneller (in rund 10^{-6} Sekunden) als die beiden übrigen Polarisationsarten ein. Ist sie dann zeitlich unveränderlich, dann scheint der unmittelbar anschliessende Verlauf sowohl bei reiner Aktivierungspolarisation als auch bei beginnender Konzentrationspolarisation mit einer Anfangspolarisationskapazität verbunden zu sein, die nahezu mit der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht übereinstimmt. Erst im weiteren Polarisationsverlauf, insbesondere der Konzentrationspolarisation, treten dann differentielle Polarisationskapazitäten auf, die vielfach grösser als die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht sein können.

Eine genaue Analyse deutet darauf hin, dass in Grenzfällen die Polarisationsarten überhaupt nicht verschiedener Natur und daher nicht zu trennen sind. So wie in 3) erwähnt wurde, dass, wenigstens in festen Phasen, Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei vielfacher Aufeinanderfolge differentieller Einzelsprünge der Ladungsträger mit jeweils einer bestimmten Ablösarbeit erwartet werden kann, dürfte Widerstandspolarisation in Schichten atomarer Dicke in Aktivierungspolarisation übergehen. Ähnliches gilt für den Uebergang von Konzentrations- in Aktivierungspolarisation. Ferner müssen bei Konzentrationspolarisation streng genommen stets auch Aenderungen der Ladungsmengen in der elektrochemischen Doppelschicht mitberücksichtigt werden, was ebenfalls bei Aktivierungspolarisation der Fall ist. Dieser Umstand gewinnt auch Bedeutung bei der Analyse der Nachpolarisations-Zeit-Kurve, wo man, ausgehend vom stationären Zustand, die gleiche Nachpolarisationskapazität im Anfang wie zu Beginn der entsprechenden Polarisations-Zeit-Kurve erwarten kann.

8. Die zweifache Elektrode im stromlosen Zustand.

Häufiger als die bisher behandelten *einfachen* Elektroden (mit nur *einer* potentialbestimmenden Brutto-Reaktion) sind elektrochemische Zweiphasensysteme mit zwei (oder mehr) bekannten potentialbestimmenden Brutto-Reaktionen, sogenannte *zweifache* (oder *mehrfache*) Elektroden. Ist damit auch der eigentliche potentialbestimmende Ionendurchtritt bekannt, so kann es sich entweder um zwei verschiedene durchtrittsfähige Ionenarten mit je *einer* Bindungsart in jeder Phase (fig. 13) oder nur um *eine* übergangsfähige Ionenart handeln, die in einer der beiden Phasen in *zwei* Bindungsarten (fig. 14) vorliegt. Diesen Brutto-Reaktionen, etwa i und j , pflegt man *Teilströme* J_i bzw. J_j zuzuordnen, die zusammen nach $J = J_i + J_j$ den jeweiligen *Gesamtstrom* ergeben. Danach kann also u. U. ein Teilstrom entgegen dem Gesamtstrom fließen. Wenn sich beide Teilströme nach $J_i + J_j = J = 0$ gerade kompensieren, resultiert eine insgesamt elektroneutrale Reaktion, die an einer « 2, 1, 1-fachen Elektrode » heterogen, an einer « 1, 2-fachen Elektrode » homogen verläuft. Jedem potentialbestimmen-

den Brutto-Vorgang entspricht, wenigstens formal, eine *Gleichgewichts-Galvani Spannung*, $g_{Gl,i}$ und $g_{Gl,j}$; diese können gleich oder verschieden sein. Durch Vergleich mit der gerade bestehenden Galvanispannung g_b ergeben sich zwei Ueberspannungen $\Delta g_i = g_b - g_{Gl,i}$ und $\Delta g_j = g_b - g_{Gl,j}$, die gleich, oder verschieden oder Null sein können.

Der *stromlose Zustand* $J_i = J_j = J = 0$ ist am einfachsten im *elektrochemischen Doppeltgleichgewicht* $g_b = g_{Gl,i} = g_{Gl,j}$ etwa in einer reinen gesättigten AgCl-Lösung mit AgCl-Bodenkörper verwirklicht. (fig. 13). Hier herrscht also auch für die elektroneutrale Reaktion, die heterogene Auflösung von AgCl, chemisches Gleichgewicht, es gibt keine von Null verschiedene Ueberspannung, $\Delta g_i = \Delta g_j = 0$. Natürlich muss

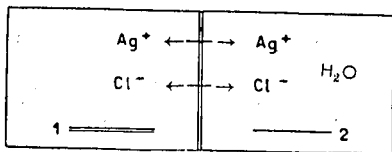


Abb. 13

Beispiel einer «2; 1,1 fachen Elektrode»

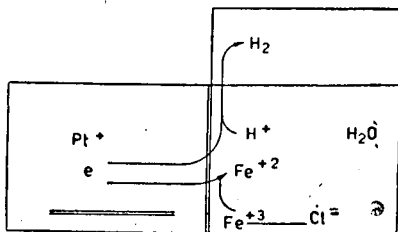


Abb. 14

Beispiel einer «1; 2 fachen Elektrode»

man für jede der beiden Reaktionen i und j je einen Gleichgewichts-Austauschstrom $J_{Gl,i}$ und $J_{Gl,j}$ annehmen.

Stromlosigkeit $J_i = J_j = J = 0$ kann aber an einer zweifachen Elektrode auch bestehen, wenn nur für *eine* potentialbestimmende Brutto-Reaktion i die *Gleichgewichts-Galvanispannung* $g_b = g_{Gl,i}$ eingestellt, also $\Delta g_i = 0$ ist, nicht aber die davon verschiedene Gleichgewichts-Galvanispannung $g_{Gl,j} \neq g_b$ der anderen potentialbestimmenden Brutto-Reaktion j , wenn nur letztere so stark kinetisch *gehemmt* ist, dass sie, trotz von Null verschiedener Ueberspannung $\Delta g_j = g_b - g_{Gl,j} \neq 0$, nicht abläuft, sodass $J_j = 0$ bleibt. Viele der thermodynamisch zweifachen Elektroden werden so zu *praktisch einfachen* Elektroden, z.B. die Elektrode Zn/Zn-Salz-Lösung mit gehemmtem Θ -Uebergang und einigermaßen konzentrationsrichtig eingestellter Galvanispannung $g_{Gl,Zn}^{+2}$.

Im übrigen lassen sich alle zweifachen Elektroden, an denen zwar für den Gesamtstrom $J = J_i + J_j = 0$, dagegen für die Teilströme $J_i = -J_j \neq 0$ gilt, nur verstehen, wenn man die Polarisationserscheinungen mitberücksichtigt.

9. Polarisationserscheinungen an der zweifachen Elektrode.

Die Polarisationserscheinungen an einer zweifachen (mehrfachen) Elektrode sind zweifellos komplizierter 3, 8, 17, 18) als die an einer einfachen Elektrode. Sie sollten sich aber noch überblicken lassen, wenn man von einzelnen, gegenseitig unabhängigen und reproduzierbaren stationären *Ueberspannungs-Teilstrom-Kurven* $\Delta g_i = f(J_i)$ und $\Delta g_j = f(J_j)$ oder ihren inversen Funktionen der beiden potentialbestimmenden Brutto-Reaktionen ausgehen kann (Ueberlagerungsprinzip). Besonders gilt dies, wenn jede derselben eine besonders einfache Form hat, d.h. wenn jeweils nur *eine* der 3 schon bei der einfachen Elektrode unterschiedenen, einzeln vorkommend denkbaren *Grund-Ueberspannungsarten* vorliegt. Z.B. würde *reine Widerstands-Ueberspannung* je eine geradlinige Kurve bedingen. *Reine Diffusions-Ueberspannung*, auf Grund alleiniger Diffusionshemmungen der

potentialbestimmenden Reaktionsteilnehmer zwischen Grenzschicht und Innerem der Mischphase, wäre gleichbedeutend damit, dass für die beiden heterogenen potentialbestimmenden Reaktionen unmittelbar an der Zweiphasengrenze, gemäss den stationär eingestellten veränderten Konzentrationen, elektrochemisches Doppelgleichgewicht besteht. Daher würde an einer 1, 2-fachen Elektrode dann auch die zugehörige elektroneutrale homogene Reaktion im chemischen Gleichgewicht stehen, also nicht einseitig ablaufen. Gleiches gilt, wenn keinerlei Hemmungen der Diffusion, sondern nur der potentialbestimmenden Reaktionen unmittelbar an der Zweiphasengrenze, also *reine Reaktions-überspannungen* vorliegen. Wenn weder diese heterogenen potentialbestimmenden Reaktionen noch die Diffusion der Reaktionsteilnehmer gehemmt sind, könnte es auch bei noch so grosser Hemmung der entsprechenden homogenen Reaktion zu keiner merkbareren Gesamtpolarisation kommen: es gibt also keine hiervon abhängende « Reaktions-Ueberspannung » im Sinne einer allein vorkommend denkbaren Grund-Ueberspannungsart. Dagegen könnten sich diese Hemmungen bei der Ueberlagerung von Hemmungen der Diffusion und der heterogenen potentialbestimmenden Reaktion als Komplikation bemerkbar machen.

Am einfachsten noch verhält sich eine ursprünglich im elektrochemischen Doppelgleichgewicht mit $g_{\text{alt},i} = g_{\text{alt},j} = g_{\text{Ruhe}}$ befindliche zweifache Elektrode, wenn sie mit $J \neq 0$ belastet wird, wobei sich der Gesamtstrom $J = J_i + J_j \neq 0$ aus zwei gleichgerichteten Teilströmen zusammensetzt. In diesem Fall stellen bei g_J die beiden von Null verschiedenen, gleich grossen *Ueberspannungsbeträge* der beiden potentialbestimmenden *Brutto-Reaktionen* i und j nach

$$\Delta g_i = \Delta g_j = \Delta g_J = g_J - g_{\text{Ruhe}}$$

zugleich den hier gleich grossen *Polarisationsbetrag* Δg_J der betreffenden zweifachen *Elektrode* dar, und man kann auch von einer *Polarisations-Gesamtstrom-Kurve* $\Delta g_J = f(J)$ sprechen.

Sind dagegen die formalen Gleichgewichts-Galvanispannungen voneinander verschieden, $g_{\text{alt},i} \neq g_{\text{alt},j}$, allerdings die beiden Ueberspannungs-Teilstrom-Kurven gegenseitig unabhängig, dann ergeben sich Polarisationsverhältnisse, wie sie in fig. 15 bei vereinfacht angenommener Geradlinigkeit der beiden Kurven graphisch dargestellt sind. Aus den Beträgen der im Strom herrschenden Galvanispannung g_J und den damit gegebenen, von Null verschiedenen Ueberspannungsbeträgen $\Delta g_i = g_J - g_{\text{alt},i}$ und $\Delta g_j = g_J - g_{\text{alt},j}$ und Teilströmen J_i und J_j folgt eine stationäre *Spannungs-Gesamtstrom-Kurve* $g_J = f(J)$. Diese weist insbesondere bei einer bestimmten, zwischen den beiden Gleichgewichts-Galvanispannungen $g_{\text{alt},i} > g_{\text{alt},j}$ liegende *Ruhespannung* g_{Ruhe} oder *Mischspannung* g_{Misch} beim Gesamtstrom $J = J_i + J_j = 0$ zahlenmässige Gleichheit des kathodischen Gleichstromes $J_i < 0$ und des anodischen Teilstromes $J_j = -J_i > 0$ auf. Bezogen auf g_{Ruhe} kann man wieder einen *Polarisationsbetrag* $\Delta g_J = g_J - g_{\text{Ruhe}}$ der betreffenden *Elektrode* definieren, der aber hier nach Vorzeichen und Grösse von einem bzw. beiden Ueberspannungsbeträgen Δg_i und Δg_j verschieden ist. Dieser Umstand unterstreicht die Notwendigkeit, die *Polarisation* als *Elektroden-eigenschaft* von der *Ueberspannung* jeder der beiden potentialbestimmenden *Brutto-Reaktionen* zu unterscheiden. Demzufolge kann man also an einer solchen zweifachen Elektrode ausser den beiden Ueberspannungs-Teilstrom-Kurven noch eine davon verschiedene *Polarisations-Gesamtstrom-Kurve* angeben. Bei g_{Ruhe} stellen beide Teilströme einen elektroneutralen irreversiblen Stoffumsatz dar, den man in einem System Metall/Lösung als *Korrosion* bezeichnet.

Enthält eine reale galvanische Zelle nicht nur, wie eine ideale galvanische Zelle, einfache Elektroden, sondern auch eine oder mehrere solche zweifache oder mehrfache Elektroden, mit einer von der Gleichgewichts-Galvanispannung abweichenden Mischspannung g_{Misch} , so ist die stromlos gemessene Ruhespannung der Zelle nicht eindeutig mit einer Affinität einer einfachen Brutto-Reaktion in dieser realen galvanischen Zelle verbunden. Wenn man den Reversibilitäts-Zusammenhang $\partial G/\partial \lambda = \mathcal{F} \cdot \mathcal{E}$ in die Bezeichnung «Zellspannung» $\mathcal{E}$ (= EMK) hineinlegt, kann man für die allgemeine Bezeichnung «Ruhespannung einer realen Zelle» nicht immer auch «Zellspannung» $\mathcal{E}$ sagen.

Die vorstehenden Polarisationserscheinungen einer zweifachen Elektrode sind immer noch verhältnismässig einfach überschaubar, wenn, wie bisher angenommen, jede der einzelnen Uberspannungs-Teilstrom-Kurven jeweils von dem Teilstrom der anderen potentialbestimmenden Brutto-Reaktion unabhängig und reproduzierbar ist (18). Oft ist aber in Wirklichkeit jede dieser Kurven

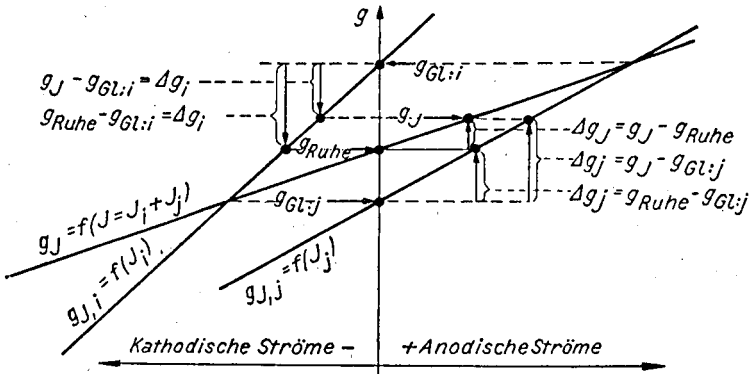


Abb. 15 - Zweifache Elektrode, schematische Darstellung der Polarisationsverhältnisse

1. Gleichgewichts-Galvanispannungen: $g_{\text{Gl},i} > g_{\text{Gl},j}$
2. Ruhespannung g_{Ruhe} (= g_{Misch})
3. Spannungs-Teilstromkurven (geradlinig vereinfacht): $g_{J,i} = f(J_i)$ und $g_{J,j} = f(J_j)$
4. Spannung-Gesamtstromkurve: $g_J = f(J = J_i + J_j)$
5. Uberspannung der potentialbestimmenden Brutto-Reaktionen:
 bei $J = 0$: $\Delta g_i = g_{\text{Ruhe}} - g_{\text{Gl},i} < 0$ und $\Delta g_j = g_{\text{Ruhe}} - g_{\text{Gl},j} > 0$
 bei $J > 0$: $\Delta g_i = g_J - g_{\text{Gl},i} < 0$ und $\Delta g_j = g_J - g_{\text{Gl},j} > 0$
6. Polarisation der zweifachen Elektrode $\Delta g = g_J - g_{\text{Ruhe}} > 0$

von spezifischen stofflichen und energetischen Faktoren, z.B. von dem Stromfluss durch diese Elektrode, mehr oder weniger abhängig und nicht ohne weiteres reproduzierbar. Ein besonders typischer Fall spielt oft eine auch praktisch wichtige Rolle. Ist nämlich von zwei thermodynamisch denkbaren potentialbestimmenden Brutto-Reaktionen i und j einer zweifachen Elektrode anfangs nur die eine, i , wenig gehemmt, die andere j dagegen ziemlich stark gehemmt, so kann z.B. durch eine anodische Belastung oder durch eine irreversible elektroneutrale chemische Reaktion die Hemmung der ersteren stark erhöht, dagegen die der zweiten stark vermindert werden. So entsteht aus der zunächst *praktisch einfachen* Elektrode *vorübergehend* eine *zweifache* Elektrode. Wenn nun im weiteren Stromfluss die Hemmung der ersten potentialbestimmenden Brutto-Reaktion i praktisch vollkommen wirksam, diejenige der zweiten aber weitgehend aufgehoben wird, dann kann mit diesem «Wechsel» der massgebenden potentialbestimmenden Brutto-Reaktion *praktisch* wieder eine *einfache* Elektrode entstehen:

man kann von « *Wechsel-Polarisation* » sprechen. Da diese Wechsellpolarisation im Stromfluss mit einem Wechsel der Elektrolyseprodukte verbunden ist, dürfte sie praktisch mit der bisweilen unterschiedenen « *Abscheidungs-Polarisation* » zusammenfallen.

Eine solche Wechsellpolarisation liegt, von Einzelheiten abgesehen, stets beim Uebergang einer Elektrode aus dem sogenannten *aktiven* in den sogenannten *passiven* Zustand und umgekehrt vor. Beispielsweise ist die Passivierung des Eisens oder des Bleies dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronen zwischen Metall und Lösung verhältnismässig ungehindert übergehen können, während die Metallionen, trotz einer positiven Affinität des Ueberganges in die Lösung, bei u.U. ziemlich positiver Ueberspannung weitgehend daran gehindert sind. Charakteristisch für eine solche Wechsellpolarisation ist u.U. ihr relativ grosser Betrag, ihre zeitlich lange andauernde Veränderlichkeit und vor allem eine auch praktisch wichtige, von Null wesentlich verschiedene Nachpolarisation, z.B. beim Eisen.

Die vorstehende Art der Auffassung und analytischen Erforschung der praktisch zweifachen (und mehrfachen) Elektroden hat bereits so wertvolle Aufschlüsse (8) (17) (18) ergeben, dass sich auf dieser Grundlage noch weitere wichtige Ergebnisse erwarten lassen. In dieser Richtung liegt eine der Aufgaben, die sich das 1949 gegründete Internationale Komitee der elektrochemischen Thermodynamik und Kinetik gestellt hat.

10. Grundversuch der Elektroinduktion.

Da das Wort « elektromotorische Kraft » auch in der *Elektrotechnik* in bestimmter Weise verwendet wird, sei abschliessend auch auf einige einschlägige, dort vorkommende Grössen und Beziehungen hingewiesen.

Wird im Grundversuch der Elektroinduktion eine offene Leiterschleife in einem Leiter von festgelegtem Zählssinn so von einem sich um $d\Phi/dt > 0$ ändernden magnetischen Fluss Φ durchsetzt, dass der Zählssinn in der Schleife und der vom magnetischen Nordpol zum Südpol gerichtete magnetische Fluss in derselben Weise einander zugeordnet sind wie Drehsinn und Fortschreitesinn einer Rechtsschraube, dann werden die negativen beweglichen Ladungen (Elektronen) in der Leiterschleife in deren Zählssinn abgelenkt. Dann ist der im stromlosen Gleichgewicht erzeugte *Abfall* des inneren elektrischen Potentials zwischen den im Zählssinn definierten Enden 1 und 2 der offenen Schleife (Fig. 16) von überall gleicher, chemischer Zusammensetzung,

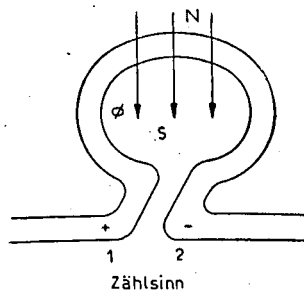


Abb. 16
Leiterschleife zum Grundversuch der Elektroinduktion

die *induktive Spannung* $U_{1,2} \equiv \varphi_1 - \varphi_2 = d\Phi/dt > 0$.

$U_{1,2}$ ist gleich der Änderung $d\Phi/dt$ des magnetischen Flusses. Man kann hier

die *induzierte elektromotorische Kraft* $E_i = -d\Phi/dt = -U_{1,2} < 0$

als « ladungstrennende » Ursache des Aufbaues einer im stromlosen Gleichgewicht kompensierenden *elektrischen Spannung* $U_{1,2}$ auffassen. Man hat E_i , das Analogon der « eingepprägten elektromotorischen Kraft » E_e in einer galvanischen Zelle, als « *Umlaufspannung* » bezeichnet.

11. Hintereinanderschaltung von Zelle, Ohmschem Widerstand und Induktionsschleife (19).

Eine Hintereinanderschaltung einer vom Strom J durchflossenen galvanischen Zelle mit der Arbeitsspannung, die trotz des Stromes gleich der Zellspannung $\mathcal{E}$

$$U_{1,4} = {}_1\varphi - {}_4\varphi = ({}_1\varphi - {}_2\varphi) + ({}_2\varphi - {}_3\varphi) + ({}_3\varphi - {}_4\varphi) \\ = \mathcal{E} + R \cdot J + U_{3,4}$$

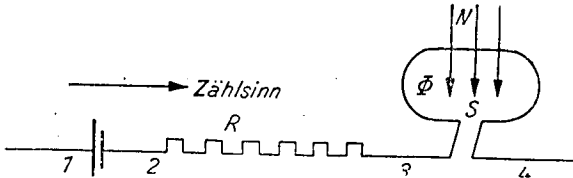


Abb. 17. Zelle, Widerstand und Induktionsschleife

geblieben sein möge, ferner eines Ohmschen Widerstands R und einer Induktionsschleife mit der Spannung $U = d\Phi/dt$ im Sinne von Abschnitt (10) ergibt auf Grund der jeweils im Zählsinn definierten Teils-pannungen für die Gesamts-pannung im Stromfluss J zwischen den chemisch gleichen Phasenteile n1 und 4 (Fig. 17).

$$U_{1,4} \equiv {}_1\varphi - {}_4\varphi = ({}_1\varphi - {}_2\varphi) + ({}_2\varphi - {}_3\varphi) + ({}_3\varphi - {}_4\varphi) \\ = \mathcal{E} + R \cdot J + U_{3,4}$$

oder bei mehreren solchen Teils-pannungen zwischen 1 und 4

$$U_{1,4} \equiv {}_1\varphi - {}_4\varphi = \Sigma \mathcal{E} + \Sigma R \cdot J + \Sigma U \\ = \Sigma \frac{\partial G}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{\mathcal{F}} + \Sigma R \cdot J + \Sigma d\Phi/dt \\ = -\Sigma E_e + \Sigma R \cdot J - \Sigma E_i$$

Bei Kurzschluss ist $U_{1,4} = 0$ oder

$$\Sigma \mathcal{E} + \Sigma R \cdot J + \Sigma d\Phi/dt = 0 \\ -\Sigma E_e + \Sigma R \cdot J - \Sigma E_i = 0.$$

In allgemeinen ist im Stromfluss J die Arbeitsspannung U^J einer galvanischen Zelle von ihrer stromlos definierten Zellspannung $\mathcal{E}$ verschieden, man spricht von einer *Polarisation der Zelle*

$$\Delta U = U_J - \mathcal{E}.$$

Die Ursache für ΔU liegt einmal in der an den einzelnen Zweiphasengrenzen auftretenden Polarisation Δg , und sodann in den innerhalb jeder stromdurchflossenen Einzelphase vom inneren Widerstand R_{innen} vorhandenen Ohmschen Potentialabfällen, z. B.

$${}_1U_\Omega = J \cdot {}_1R_{\text{innen}}.$$

Es ergibt sich also allgemein

$$\Delta U = U_J - \mathcal{E} = \Sigma \Delta g + \Sigma U_\Omega = \Sigma \Delta g + \Sigma J \cdot R_{\text{innen}}.$$

Nur wenn die Polarisationsbeträge $\Sigma \Delta g$ gegenüber den Ohmschen Potentialabfällen $\Sigma U_\Omega = \Sigma J \cdot R_{\text{innen}}$ in den einzelnen Phasen vernachlässigt werden können, kann man, unter Zusammenfassung der Einzelwiderstände der Einzelphasen zu einem «inneren Widerstand» R_z der betreffenden Zelle $R_z = \Sigma R_{\text{innen}}$, schreiben

$$\Delta U = U_J - \mathcal{E} = J \cdot R_z.$$

Diese Beziehung findet man häufig bei der Deutung der Polarisation einer ganzen galvanischen Zelle, ohne dass aber die genannten Voraussetzungen erfüllt sind.

Ein bekannter elektrochemisch wichtiger Sonderfall liegt vor, wenn die Polarisation ΔU der galvanischen Zelle allein durch Δg einer ihrer Elektroden bedingt ist, also

$$\Delta U = U - \mathcal{E} = \Delta g.$$

Dann kann dieser einzelne Δg - Wert aus dem messbaren Betrag ΔU entnommen werden. In manchen Fällen, z.B. wo $\mathcal{E}$ nicht hinreichend definiert ist, kann man zeitliche Aenderungen des betreffenden einfach aus denen von U_J entnehmen.

Literatur-Verzeichnis

- (1) Eine frühere Zusammenstellung von elektrochemischen Grundbegriffen siehe bei E. LANGE, « Handb. d. Expl. Phys. » XII, 2, S. 365.
- (2) Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft. Karlsruhe, Oktober 1950. S. a. Zeitschr. f. Elektrochem., 55 (1951) S. 76-92.
- (3) Siehe hierzu E. LANGE und K. NAGEL. Zur Thermodynamik zweifacher Elektroden mit zwei ungehemmten Ionenübergängen im stromlosen Zustand. « Z. Elektrochem. » 44 (1938) 792. Ferner Seite 865.
- (4) Bezüglich Phasensymbole vergl. E. LANGE, Symbole der Phasenlehre und Elektrochemie. « Z. Elektrochem. » 40 (1934) 655.
- (5) O. KLEIN und E. LANGE. Die Normalvoltagepotentiale der wichtigsten elektrochemischen Zweiphasensysteme, insbesondere der Elektroden Metall/Metallsalzlösung. « Z. Elektrochem. » 43 (1937) 570.
- (6) A. KELLERMANN und E. LANGE. Ueber die Adsorption potentialbestimmender Ionen. « Koll. Z. » 81 (1937) 88; 88 (1939) 341; 90 (1940) 90.
- (7) O. GATTY u. E. C. R. SPOONER. The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions. (1938).
- (8) M. POURBAIX. Bases thermodynamiques de la theorie de la corrosion. « Association belge pour l'étude, l'essai et l'emploi des matériaux ». n. 4, (1945), und andere Arbeiten, z. B. P. DELAHAY, M. POURBAIX und P. VAN RYSELBERGHE, Potential- p_H Diagrams. J. Chem. Education 27 (1950) 683.
- (9) UNABHÄNGIG vom AUTOR hat auch K. WIRTZ auf diesen Zusammenhang hingewiesen. S. z. B. Platzwechselprozesse in Flüssigkeiten. « Z. f. Naturf. » 3^a (1948) 672.
- (10) Siehe hierzu E. D. EASTMAN. Thermodynamik nichtisothermer Systeme. « Journ. Amer. Chem. Soc. » 48 (1926) 1482.
- (11) Wegen Formelnolzahlen vergl. W. SCHOTTKY. « Thermodynamik » 1929. E. LANGE. « Chemische Thermodynamik » 1949.
- (12) E. LANGE und K. NAGEL. Ueber Stoff-Strom-Arbeits-Beziehungen im idealen elektrochemischen Mehrphasensystem. « Z. Elektrochem. » 41 (1935) 575.
- (13) E. LANGE und K. NAGEL. Die Notwendigkeit der Mitberücksichtigung des Galvanipotentials Metall-Metall in der EMK elektrochemischer Ketten. « Z. Elektrochem. » 42 (1936) 51. Wegen der Definition der Affinität — $dG/d\lambda$ neben der Reaktionsarbeit $dG/d\lambda$ vgl. E. LANGE, Zur Standpunkts- und Vorzeichenfrage in der chemischen Thermodynamik. « Kolloid-Ztschr. » 88 (1939) 89.
- (14) E. LANGE. Messung der die EMK aufbauenden Voltagepotentiale einer festen elektrochemischen Kette. « Phys. Z. » 44 (1943) 249.
- (15) KL. VETTER. « Z. physikal. Chem. » 194 (1950) 199 u. 284.
- (16) G. FALK und E. LANGE. Ueber Widerstandspolarisation. « Z. Elektrochem. » 54, (1950) 132. Dasselbst weitere Literatur.
- (17) E. LANGE und K. NAGEL. Ueberlagerung von Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation an einer einfachen Elektrode mit überschüssigem Fremdelektrolyt. « Z. Elektrochem. » 53 (1949) 21.
- (18) C. WAGNER und W. TRAUD. Ueber die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Ueberlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Misch-elektroden. « Z. Elektrochem. » 44 (1938) 391.
- (19) Siehe Deutsche Normen DIN 1323, Elektrische Grössen.