

Bemerkung zur Theorie der Wasserstoffüberspannung.

Von

A. Frumkin.

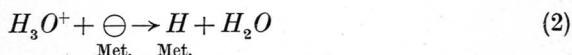
(Eingegangen am 20. 3. 32.)

Es wird gezeigt, dass das Gesetz, welches die Wasserstoffüberspannung mit der Stromstärke verknüpft und die Beziehung zwischen der katalytischen Wirksamkeit und den Affinitätskonstanten von schwachen Säuren und Basen auf einer gemeinsamen Grundlage beruhen.

Zwischen Stromstärke i und Überspannung η besteht bekanntlich folgender Zusammenhang:

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \log i; \quad (1)$$

α ist ein echter Bruch und in vielen Fällen gleich 0·5¹⁾. Dieses Gesetz kann theoretisch abgeleitet werden, wenn man die Reaktion



als den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang bei der Wasserstoffabscheidung betrachtet; aus der Theorie folgt, dass α zwischen den Grenzen 0 und 1 liegen muss, der numerische Wert von α bleibt aber etwas ungewiss²⁾.

¹⁾ BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 107. 1929. BAARS, Ber. Ges. Beförd. Naturw. Marburg **63**, 213. 1928. TAFEL, Z. physikal. Ch. **34**, 187. 1900. Eine schöne Bestätigung der Gleichung (1) gaben vor kurzem, ohne allerdings selbst darauf hinzuweisen, BRÖNSTED und ROSS KANE (J. Am. chem. Soc. **53**, 3624. 1931). Sie bestimmten die Geschwindigkeit der Zersetzung von Na-Amalgamen in verschiedenen Lösungen und fanden, dass diese der Wurzel aus der Na-Konzentration x des Amalgams proportional war. Da die Na-Ionenkonzentration während des Lösungsvorgangs praktisch wohl konstant blieb, so kann man setzen: $\eta = \text{const} + \frac{RT}{F} \log x$.

Wenn die Lösungsgeschwindigkeit von Na und folglich auch die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung $x^{1/2}$ proportional sind, geht diese Gleichung in der Tat in (1) über. ²⁾ ERDEY-GRÚZ und VOLMER, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 203. 1930. GURNEY, Pr. Roy. Soc. (A) **134**, 153. 1931. ERDEY-GRÚZ und VOLMER leiten die Beziehung $\alpha = 0\cdot5$ ab, indem sie stillschweigend von der Annahme Gebrauch machen, dass die Aktivierungsenergie des Vorgangs (2) durch das elektrische Feld an der Oberfläche genau um denselben Betrag erniedrigt wird, um den die Aktivierungsenergie des inversen Vorgangs vergrößert wird.

Die wasserstoffbeladene Elektrode kann als eine Säure im Sinne von BRÖNSTED¹⁾, d. h. als ein System, welches Protonen abzuspalten vermag, behandelt werden. Das Metall selbst ist dann als die zugehörige Base zu betrachten.

Die Basenkonstante der Elektrode K_B ist bei gegebenem Metall und wechselnder Polarisation der Grösse

$$\frac{[H]}{[H_3O^+]}$$

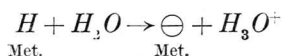
proportional; $[H]$ bedeutet hier die Gleichgewichtskonzentration der H -Atome in der Metalloberfläche, welche sich bei einem bestimmten η -Wert einstellen würde, wenn der Rekombinationsvorgang $2H \rightarrow H_2$ ausgeschaltet wäre. Daraus folgt nach der NERNSTschen Gleichung:

$$K_B = \text{const}_1 \cdot e^{\frac{\eta F}{RT}}. \quad (3)$$

Bezeichnen wir mit k_{ass} die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2), so folgt aus (1), da die Stromstärke i der Grösse k_{ass} proportional ist:

$$k_{\text{ass}} = \text{const}_2 \cdot e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}} = g_1 K_B^\alpha. \quad (4)$$

(Für die Geschwindigkeitskonstante k_{diss} der inversen Reaktion der Ionisierung eines H -Atoms

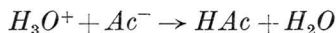


folgt daraus, da $\frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{ass}}} = \frac{1}{K_B} = K_A$ ist,

$$k_{\text{diss}} = g_1 K_A^{1-\alpha} = g_1 K_A^{\alpha'}, \quad (4a)$$

wo K_A die Säurekonstante der Elektrode ist.)

Nun hat BRÖNSTED aus dem katalytischen Verhalten von schwachen Säuren und Basen den Schluss gezogen, dass zwischen der Geschwindigkeitskonstante k_{ass} der Anlagerung eines H^+ -Ions an eine schwache Base, z. B. an ein Säureanion



und der Basenkonstante K_B von Ac^- (gleich $\frac{1}{K_A}$, wo K_A die Affinitätskonstante der Säure ist), ein Zusammenhang bestehen muss, welcher durch eine Gleichung von der Form

$$k_{\text{ass}} = g K_B^\alpha \quad (5)$$

¹⁾ Rec. Trav. chim. **72**, 718. 1923.

ausgedrückt werden kann; die Grösse α liegt zwischen 0 und 1¹⁾. Es gilt also für diesen Vorgang genau dieselbe Beziehung, welche das Gesetz der Wasserstoff- (und auch Sauerstoff-) Überspannung quantitativ ausdrückt. In beiden Fällen ändert sich die Aktivierungsenergie des Vorgangs der H^+ -Ionenanlagerung bei Änderung der äusseren Bedingungen um einen bestimmten Bruchteil seiner Affinität. Beschränkt man die Anwendung der Gleichung (5) zunächst auf eine Reihe von analog gebauten Säuren, z. B. auf verschieden substituierte Carbonsäuren, so wird die Analogie zwischen beiden Erscheinungsgruppen besonders frappant. In diesem Falle kann man nämlich annehmen, dass die Änderung der Affinitätskonstante beim Übergang von einer Säure zur anderen durch das elektrische Feld der Ladungen, welche die in das Molekül substituierte Gruppe tragen, bedingt wird, wobei die Beziehung zwischen dem elektrischen Potential dieser Ladungen an der Stelle, wo das H^+ -Ion angelagert wird und den Gleichgewichtskonstanten K_A und K_B durch eine der Gleichung (3) analoge Gleichung gegeben sein muss. Der Übergang von einer Säure zur anderen ist also mit einer Veränderung des Polarisationszustands der Elektrode in der Tat direkt vergleichbar. Die theoretischen Grundlagen der Anwendbarkeit der Gleichung (4) und (4a) auf verschiedene Reaktionen sollen in einer späteren Abhandlung erörtert werden.

¹⁾ BRÖNSTED, Chem. Rev. **5**, 231. 1928. H. S. TAYLOR (Z. Elektrochem. **20**, 201. 1914) hat als erster gezeigt, dass die katalytische Wirksamkeit von undissoziierten Säuremolekülen mit ihrer Affinitätskonstante durch eine der Gleichung (4a) analoge Beziehung verknüpft werden kann, und ähnliche Beziehungen für zahlreiche Fälle der Säuren und Basenkatalyse sind dann insbesondere von BRÖNSTED und seinen Mitarbeitern aufgestellt worden (Literatur bei KILPATRICK und MARY KILPATRICK, Chem. Rev. **10**, 213. 1932). Nimmt man an, dass die katalytische Wirksamkeit von undissoziierten Molekülen durch die Geschwindigkeit der Anlagerung oder Abspaltung eines Protons bedingt wird, so kommt man von diesen experimentellen Beziehungen direkt zu Gleichung (5) bzw. (4a).