

Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht.

Von

A. Frumkin.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 33.)

Diskussion des Zusammenhangs zwischen der Grösse der Überspannung und der Verteilung der H -Ionen in der Oberflächenschicht. Aufstellung einer Beziehung zwischen der Überspannung und dem elektrokinetischen Potential.

Nach ERDEY-GRUZ und VOLMER¹⁾ ist die Entladungsgeschwindigkeit der H -Ionen an einer Metallelektrode der Grösse

$$[H']_s e^{-\frac{\alpha_1 \varphi F}{RT}} \quad (1)$$

proportional, wo $[H']_s$ die Konzentration der H -Ionen in der Doppelschicht, φ die Potentialdifferenz Elektrode—Lösung und α_1 eine Konstante bedeutet. Die Annahme der Proportionalität mit $[H']_s$ führt aber, worauf auch diese Autoren selbst hinweisen²⁾, zu gewissen Schwierigkeiten bei der Ableitung der Gleichgewichtsbeziehung, da in der letzten die Konzentration in der Lösung $[H']$ und nicht die in der Doppelschicht $[H']_s$ auftreten muss. Im nachfolgenden möchte ich diese Verhältnisse etwas präzisieren, wodurch die Aufstellung einer Beziehung zwischen dem Abscheidungspotential des Wasserstoffs und dem Bau der Doppelschicht ermöglicht wird. Wir wollen zunächst mit ERDEY-GRUZ und VOLMER annehmen, dass nur die H -Ionen entladen werden, welche mit dem Metall in unmittelbarer Berührung stehen. Bezeichnen wir mit ζ das mittlere Potential in der Ebene, welche durch die Zentren dieser Ionen geht (Potential im Innern der Lösung gleich Null), so gilt für eine Doppelschicht die von der Sättigung noch genügend weit entfernt ist, die Beziehung:

$$[H']_s = [H'] e^{-\frac{\zeta F}{RT}}. \quad (2)$$

Die Annahme einer schwachen Besetzung der Doppelschicht ist bei negativer Ladung der Metalloberfläche immer berechtigt. In der Tat ist die aus kapillarelektischen Daten bestimmte Kapazität in

¹⁾ ERDEY-GRUZ und VOLMER, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 209. 1930. ²⁾ Loc. cit., S. 210.

diesem Falle etwa gleich $19 \cdot 10^{-6}$ Farad pro Quadratcentimeter¹⁾, woraus sich die Zahl der Ionen pro Quadratcentimeter bei einem Potentialsprung von 1 Volt zu

$$\frac{19 \cdot 10^{-6} \cdot 6'06 \cdot 10^{23}}{96540} = 1'2 \cdot 10^{14}$$

berechnen lässt. Die maximale Zahl von Ionen, welche pro Quadratcentimeter Oberfläche Platz finden können, ist dagegen, wenn man den Ionenradius gleich $1'5 \cdot 10^{-8}$ setzt, $1'28 \cdot 10^{15}$.

Bezeichnen wir weiterhin den Potentialabfall in der HELMHOLTZschen Doppelschicht mit ψ ($\psi = \varphi - \zeta$), und machen von dem Ansatz von ERDEY-GRUZ und VOLMER Gebrauch, führen aber in (1) statt φ die Grösse ψ ein, so bekommen wir für die Zahl der pro Sekunde entladenen H^+ -Ionen:

$$k_1[H]_s e^{-\frac{\alpha_1 \psi F}{RT}} = k_1[H^+] e^{-\frac{\alpha_1 \psi F}{RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}}. \quad (3)$$

Die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Vorgangs der Ionisierung von H -Atomen ist durch die Grösse

$$k_2[H] e^{\frac{\alpha_2 \psi F}{RT}} \quad (4)$$

gegeben, wo $[H]$ sowohl die Oberflächenkonzentration wie auch die ihr proportionale Volumenkonzentration der H -Atome bedeuten kann. Durch Gleichsetzen der Ausdrücke (3) und (4) bekommt man die Gleichgewichtsbedingung

$$(\alpha_1 + \alpha_2) \psi + \zeta = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H]} + \text{const};$$

folglich gilt $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$. ERDEY-GRUZ und VOLMER nehmen an, dass $\alpha_1 = \alpha_2$ ist; unter dieser Voraussetzung bekommt der Ausdruck (3) die Form

$$k_1[H^+] e^{-\frac{\psi F}{2RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}} = k_1[H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}}, \quad (5)$$

wo φ die frühere Bedeutung hat.

Bezeichnen wir mit i die Stromstärke an der Kathode, so folgt aus (5)

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}. \quad (6)$$

¹⁾ Vgl. FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 250. 1928. Die aus kapillarelektrischen Daten berechneten Kapazitätswerte scheinen mir zur Zeit die sichersten zu sein; direkte Messungen des Ladungsstromes einer Hg -Oberfläche ergeben bekanntlich merklich kleinere Werte, was also eine noch geringere Besetzung der Oberfläche ergeben würde. Von einer näheren Diskussion dieser Frage möchte ich hier absehen, da sie in einer Arbeit behandelt werden soll, welche demnächst in Sow. Phys. erscheinen wird.

Die Grösse ζ ist nach der Theorie von STERN¹⁾ dem bekannten elektrokinetischen Potential der Kolloidchemie gleich oder von diesem jedenfalls wenig verschieden. Bei konstanter H^+ -Ionenkonzentration reduziert sich Gleichung (6) auf:

$$\varphi + \zeta = -\frac{2RT}{F} \ln i + \text{const.} \quad (6a)$$

Die anfangs erwähnte Schwierigkeit ist jetzt aufgehoben; dagegen weicht die Beziehung (6a) zwischen φ und i von der, die ERDEY-GRUZ und VOLMER auf Grund von Versuchen von BAARS²⁾ und BOWDEN³⁾ für richtig halten, nämlich

$$\varphi = -\frac{2RT}{F} \ln i + \text{const} \quad (7)$$

etwas ab, da ζ eine Funktion von φ ist. Die Grösse dieser Abweichung kann man abschätzen, wenn man ζ nach der Theorie von STERN berechnet, wie dies weiter unten auseinandergesetzt wird. Betrachten wir z. B. die Intervalle der φ -Werte, auf die sich die Messungen der Wasserstoffüberspannung an tropfendem Quecksilber von HERASYMENKO und ŠLENDYK⁴⁾ beziehen. Einige ζ -Werte sind mit den entsprechenden φ -Werten bei zwei verschiedenen Konzentrationen in der nachfolgenden kleinen Tabelle zusammengestellt. Die φ -Werte wurden in dieser Arbeit gegen eine normale Kalomelektrode gemessen, was durch den Index φ_k angedeutet werden soll.

Tabelle 1. Abhängigkeit des ζ -Potentials von dem Abscheidungspotential φ_k , berechnet nach der Theorie von STERN.

0.1 norm. HCl		0.001 norm. HCl	
φ_k	ζ	φ_k	ζ
— 1.20	— 0.070	— 1.30	— 0.184
— 1.30	— 0.075	— 1.40	— 0.189
— 1.40	— 0.079		

Die Veränderung von ζ beträgt also in dem Intervall, in welchem Überspannungsmessungen ausgeführt werden, nur einen kleinen Bruchteil der Veränderung von φ , so dass die entsprechende Korrektur in den Grenzen der Versuchsfehler bleibt. Die Verhältnisse würden wesentlich

1) STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. 2) BAARS, Ber. Ges. Beförd. Naturw. Marburg **63**, 213. 1928. 3) BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 107. 1929.

BOWDEN und RIDEAL, Pr. Roy. Soc. **120**, 59. 1928. Bei höheren Stromstärken findet allerdings BOWDEN einen doppelt so grossen Wert des Koeffizienten vor $\ln i$.

4) HERASYMENKO und ŠLENDYK, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 123. 1930.

Wir wollen jetzt die Abhängigkeit des Abscheidungspotentials φ von der Konzentration der Lösung bei konstant gehaltener Stromstärke betrachten. In diesem Falle gehen die Gleichungen (6) und (8) in dieselbe Beziehung über

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln[H'] + \text{const.} \quad (9)$$

Wir wollen zunächst an Hand dieser Gleichung den Einfluss der H' -Ionenkonzentration auf φ untersuchen. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Versuche werden in Gegenwart eines grossen Überschusses eines Fremdelektrolyten ausgeführt, so dass die Grösse ζ bei Veränderung von $[H']$ konstant bleibt. In diesem Falle verschiebt sich nach (9) die Grösse φ um 0.116 bei zehnfacher Verkleinerung der H' -Konzentration. Dieser Schluss steht mit dem Ergebnis von HERASYMENKO und ŠLENDYK in bester Übereinstimmung, BOWDEN¹⁾ findet dagegen, dass die Überspannung bei kleinen Stromstärken von $[H']$ unabhängig ist, d. h. φ ändert sich bei zehnfacher Verkleinerung von $[H']$ wie das reversible Wasserstoffpotential um 0.058. Bei höheren Stromstärken beobachtete aber BOWDEN wie HERASYMENKO und ŠLENDYK eine doppelt so grosse Verschiebung.

2. Wird die Verdünnung der Säure in Abwesenheit von Fremdelektrolyten ausgeführt, so ändert sich ζ mit der Konzentration, und zwar gilt, wie aus der Theorie von STERN leicht ersichtlich ist²⁾, bei nicht zu hohen (aber auch nicht extrem niedrigen) Konzentrationen die Beziehung

$$\zeta \sim \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln[H'] \quad (10)$$

und folglich

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln[H'] + \text{const.} \quad (11)$$

¹⁾ BOWDEN, Trans. Farad. Soc. **24**, 473. 1928. ²⁾ Aus der Theorie von STERN folgt in diesem Falle (den Sinn der Bezeichnungen siehe weiter unten):

$$k(\varphi - \zeta) = -dF[H'] \left(e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - e^{\frac{\zeta F}{RT}} \right) - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} [H']^{1/2} \left(e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} - e^{\frac{\zeta F}{2RT}} \right).$$

Bei mittleren Verdünnungen und hohen φ -Werten ist $e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$ gross gegen Eins, und ζ klein gegen φ , so dass diese Gleichung sich auf folgende reduziert:

$$k\varphi \sim -dF[H'] e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} [H']^{1/2} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}}.$$

Daraus ergibt sich unmittelbar die im Text angeführte Beziehung, wenn man φ als annähernd konstant betrachtet.

Wir wollen jetzt die Abhängigkeit des Abscheidungspotentials φ von der Konzentration der Lösung bei konstant gehaltener Stromstärke betrachten. In diesem Falle gehen die Gleichungen (6) und (8) in dieselbe Beziehung über

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln[H'] + \text{const.} \quad (9)$$

Wir wollen zunächst an Hand dieser Gleichung den Einfluss der H' -Ionenkonzentration auf φ untersuchen. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Versuche werden in Gegenwart eines grossen Überschusses eines Fremdelektrolyten ausgeführt, so dass die Grösse ζ bei Veränderung von $[H']$ konstant bleibt. In diesem Falle verschiebt sich nach (9) die Grösse φ um 0.116 bei zehnfacher Verkleinerung der H' -Konzentration. Dieser Schluss steht mit dem Ergebnis von HERASYMENKO und ŠLENDYK in bester Übereinstimmung, BOWDEN¹⁾ findet dagegen, dass die Überspannung bei kleinen Stromstärken von $[H']$ unabhängig ist, d. h. φ ändert sich bei zehnfacher Verkleinerung von $[H']$ wie das reversible Wasserstoffpotential um 0.058. Bei höheren Stromstärken beobachtete aber BOWDEN wie HERASYMENKO und ŠLENDYK eine doppelt so grosse Verschiebung.

2. Wird die Verdünnung der Säure in Abwesenheit von Fremdelektrolyten ausgeführt, so ändert sich ζ mit der Konzentration, und zwar gilt, wie aus der Theorie von STERN leicht ersichtlich ist²⁾, bei nicht zu hohen (aber auch nicht extrem niedrigen) Konzentrationen die Beziehung

$$\zeta \sim \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln[H'] \quad (10)$$

und folglich

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln[H'] + \text{const.} \quad (11)$$

¹⁾ BOWDEN, Trans. Farad. Soc. **24**, 473. 1928. ²⁾ Aus der Theorie von STERN folgt in diesem Falle (den Sinn der Bezeichnungen siehe weiter unten):

$$k(\varphi - \zeta) = -dF[H'] \left(e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - e^{\frac{\zeta F}{RT}} \right) - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} [H']^{1/2} \left(e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} - e^{\frac{\zeta F}{2RT}} \right).$$

Bei mittleren Verdünnungen und hohen φ -Werten ist $e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$ gross gegen Eins, und ζ klein gegen φ , so dass diese Gleichung sich auf folgende reduziert:

$$k\varphi \sim -dF[H'] e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} [H']^{1/2} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}}.$$

Daraus ergibt sich unmittelbar die im Text angeführte Beziehung, wenn man φ als annähernd konstant betrachtet.

In diesem Falle sollte also das Abscheidungspotential von der $[H^+]$ -Ionenkonzentration genau so wie das reversible H_2 -Potential abhängen. Messungen, die zur Prüfung dieses Schlusses geeignet wären, sind nur von HERASYMENKO und ŠLENDYK ausgeführt worden.

HERASYMENKO und ŠLENDYK geben die Grösse des Abscheidungspotentials φ_k an, welche einer bestimmten Stromstärke¹⁾ bei verschiedenen $[H^+]$ -Werten entsprechen. Ich habe aus diesen Daten nach Gleichung (9) die entsprechenden ζ -Werte berechnet (Tabelle 2, 3. Reihe) und mit denen nach der Theorie von STERN ermittelten verglichen. Die Konstante in Gleichung (9) wurde aus dem mit einer 0.1 norm. HCl -Lösung beobachteten φ_k -Wert und dem zugehörigen nach STERN berechneten ζ -Wert bestimmt.

Tabelle 2.

$[H^+]$		Abscheidungs- potential φ_k nach H. und Š.	ζ ber. nach Gleichung (9)	ζ ber. nach der Theorie von STERN	ζ ber. aus der Neutralsalzwirkung (unterer Grenzwert)
0.1	norm.	— 1.224	[— 0.071]	— 0.071	— 0.063
0.01	..	— 1.286	— 0.125	— 0.128	— 0.109
0.001	..	— 1.378	— 0.149	— 0.188	— 0.131
0.0001	..	— 1.475	— 0.167	— 0.247	

Im Falle einer 0.01 norm. Lösung herrscht also gute Übereinstimmung zwischen den nach Gleichung (9) und nach der Theorie der Doppelschicht berechneten ζ -Werten, bei höheren Verdünnungen bleiben aber die Daten der 3. Reihe hinter denen der 4. Reihe stark zurück. Diese Diskrepanz wird noch deutlicher beim Vergleich der beobachteten Abscheidungspotentiale mit den Forderungen der Gleichung (10). Die Verschiebung des φ -Wertes beim Übergang von 0.1 norm. zu 0.01 norm. liegt in der Tat dem theoretischen Wert 0.058 recht nahe, übersteigt aber bei weiterer Verdünnung diese Grösse um einen merklichen Betrag. Über den Grund dieser Abweichung lässt sich zur Zeit nichts bestimmtes aussagen. HERASYMENKO und ŠLENDYK deuten die beobachteten Resultate von der Annahme ausgehend, dass in verdünnteren Lösungen $[H^+]_s$ der Grösse $[H^+]$ proportional ist, was in Verknüpfung mit der Theorie von HEYROVSKY zur Beziehung

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{F} \ln i + \text{const.}$$

¹⁾ Da die Versuche mit tropfendem Hg ausgeführt worden sind, musste die beobachtete Stromstärke noch auf den Ladungsstrom der Tropfenelektrode korrigiert werden.

führt. Diese Annahme ist aber mit der Theorie der Doppelschicht unverträglich; in der Tat folgt aus (10) und (2), dass $[H']_s$ bei den in Betracht kommenden Verdünnungen von der Konzentration der Säure in der Lösung praktisch unabhängig ist¹⁾. Die Richtigkeit des letzteren Schlusses wird übrigens gerade durch die Angaben von HERASYMENKO und ŠLENDYK bestätigt: Letztere finden nämlich, dass die Stärke des Tropfelektrodenstromes, also die Ladung der *Hg*-Oberfläche bei den angewandten Polarisierungen von der Konzentration praktisch unabhängig ist²⁾. Alles in allem sind die in der Literatur vorhandenen Daten über die Abhängigkeit der Überspannung von der Konzentration teils zu widersprechend, teils wohl auch zu ungenau, als dass man einen sicheren Schluss über die Brauchbarkeit der Gleichung (9) zur Deutung dieser Konzentrationsabhängigkeit fällen könnte.

Dagegen gibt es einen besonders einfachen Fall, wo der Zusammenhang zwischen der Überspannung und dem Bau der Doppelschicht deutlich zutage tritt, und auf Grund von (9) auch quantitativ ausgewertet werden kann. Diesen Fall haben wir vor uns, wenn wir beide Grössen $[H']$ und i konstant halten, also die Veränderung der Überspannung bei Zugabe eines Neutralsalzes untersuchen. Gleichung (9) reduziert sich jetzt auf die einfache Beziehung

$$\varphi + \zeta = \text{const.} \quad (12)$$

Aus der Verschiebung des Abscheidungspotentials beim Neutralsalzzusatz lässt sich also unmittelbar die Veränderung des ζ -Potentials bestimmen. Gleichung (12) ermöglicht auf diese Weise eine einfache Berechnung des ζ -Potentials aus Polarisationsmessungen, während bis jetzt diese Grösse nur aus elektrokinetischen Daten ermittelt werden konnte. In dem Spezialfall, wenn durch einen geeigneten Neutralsalzzusatz das ζ -Potential praktisch ganz unterdrückt werden kann, ergibt Gleichung (12) sogar direkt den Absolutwert des ζ -Potentials in der ursprünglichen Lösung. Z. B. ist nach HERASYMENKO und ŠLENDYK φ_k in 0.01 norm. *HCl* gleich -1.286 , in 0.02 norm. *HCl* + norm. *BaCl*₂ dagegen gleich -1.395 , und folglich ζ in 0.01 norm. *HCl* gleich -0.109 , wenn letztere Grösse in Gegenwart von norm. *BaCl*₂ vernachlässigt wird. In Wirklichkeit ist diese noch etwa gleich -0.018 (siehe weiter unten), so dass diese Berechnung nur einen

1) Dieser Schluss gilt selbstverständlich nur in genügender Entfernung vom kapillarelektischen Maximum, also bei stärkeren kathodischen Polarisierungen.

2) Loc. cit., S. 126.

unteren Grenzwert liefert; der Fehler, welcher der Vernachlässigung dieses Restbetrags entstammt, ist aber klein. Auf diese Weise sind die Zahlen der 5. Reihe der Tabelle 2 berechnet; unter allen Neutralsalzzugaben, die von HERASYMENKO und ŠLENDYK untersucht worden sind, habe ich die Kombination mit norm. $BaCl_2$ (norm. $CaCl_2$, norm. $SrCl_2$) ausgewählt, da letztere die grösste Ionenstärke hat und auch die stärkste Verschiebung von φ_k ergab. Es ist sehr bemerkenswert, dass man auf diese Weise zu Zahlen gelangt, welche im Falle von 0.1-norm. und 0.01 norm. HCl denen an Hand der Theorie von STERN

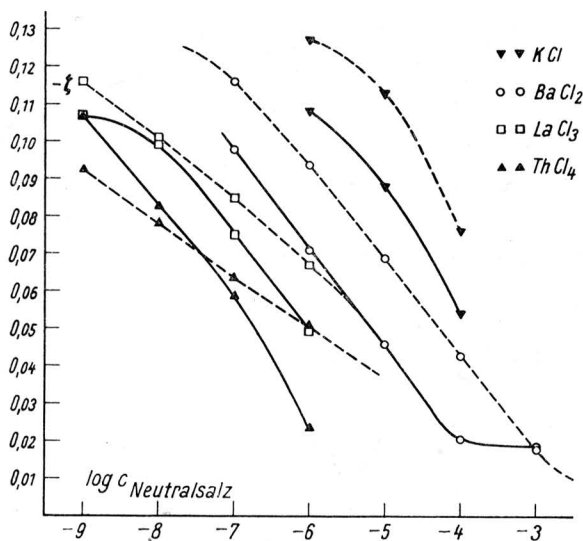


Fig. 1. Abhängigkeit des ζ -Potentials in 0.01 norm. HCl von der Neutralsalzkonzentration. Gestrichelte Kurven — berechnet nach der Theorie von STERN. Ausgezogene Kurven — berechnet aus Polarisationsmessungen.

berechneten sehr nahe liegen, in 0.001 norm. HCl ist aber das aus Polarisationsmessungen ermittelte ζ -Potential wieder zu klein. Weiterhin ist es von Interesse zu ermitteln, welche Abhängigkeit der Grösse ζ von der Konzentration des Neutralsalzes sich aus Gleichung (12) ergibt; diese Prüfung kann wiederum an Hand der Daten von HERASYMENKO und ŠLENDYK ausgeführt werden. Da direkte elektrokinetische Messungen mit Quecksilber nicht ausführbar sind, müssen allerdings auch in diesem Falle zur Kontrolle die nach der STERNschen Theorie berechneten ζ -Werte herangezogen werden. Ich habe auf diese Weise die Versuchsdaten von HERASYMENKO und ŠLENDYK, die sich auf

0.01 norm. KCl in Gegenwart von verschiedenen Neutralsalzen beziehen, bearbeitet; die Resultate sind in Fig. 1 zusammengestellt (Konzentration des Neutralsalzes in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter). Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gleichung (12), die gestrichelten nach der Theorie von STERN berechnet. Zur Ermittlung der Konstante in Gleichung (12) dienten die Werte von φ und ζ , welche sich auf 0.01 norm. HCl in Abwesenheit von Neutralsalzen beziehen: $\varphi_k = -1.286$ (nach HERASYMENKO und ŠLENDYK), $\zeta = -0.128$ (Tabelle 2), also $\text{const.} = -1.414$.

Die Berechnung nach der Theorie von STERN wurde unter der oben schon diskutierten Annahme durchgeführt, dass die Doppelschicht von der Sättigung weit entfernt ist. Ausserdem habe ich auf die Einführung von spezifischen Adsorptionspotentialen verzichtet und die Aktivität der Ionen ihrer Konzentration gleichgesetzt¹⁾. Weitere Einzelheiten sollen an Hand eines Beispiels, nämlich einer Lösung von $HCl + ThCl_4$ erörtert werden. Es seien c_1 , c_2 und c_3 die Konzentrationen der drei Ionen H^+ , Th^{4+} und Cl^- in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter, k die Kapazität und d die Dicke der HELMHOLTZschen Doppelschicht, D die Dielektrizitätskonstante des Wassers und $x = \frac{F\zeta}{RT}$. Dann ist unter den schon erwähnten Vereinfachungen die Ladung die in der HELMHOLTZschen Doppelschicht pro Quadratzentimeter sitzt:

$$\varepsilon_1 = dF(c_1 e^{-x} + c_2 e^{-4x} - c_3 e^x),$$

während die Ladung der diffusen Schicht nach GOUY²⁾

$$\varepsilon_2 = \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} \sqrt{c_1(e^{-x} - 1) + \frac{c_2}{4}(e^{-4x} - 1) + c_3(e^x - 1)}$$

gleichzusetzen ist; die totale Ladung der Metalloberfläche ist schliesslich nach STERN gleich

$$k(\varphi - \zeta) = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2. \quad (13)$$

Eine Übersichtsrechnung zeigt, dass die Glieder mit e^x in unserem Falle neben den anderen Summanden immer vernachlässigt werden können; führen wir noch die Bezeichnungen

$$c_1 + \frac{1}{4}c_2 + c_3 = a$$

und

$$c_1 e^{-x} + \frac{1}{4}c_2 e^{-4x} = z^2 + a \quad (14)$$

ein, so bekommen wir aus (13) die Gleichung

$$z^2 + \frac{1}{4dF} \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} z + \left(a - \frac{3}{4}c_1 e^{-x} + \frac{k(\varphi - \zeta)}{4dF} \right) = 0. \quad (15)$$

Die Grösse d habe ich einfach dem Durchmesser eines Wassermoleküls, d. h. $3.1 \cdot 10^{-8}$ cm gleichgesetzt, also wiederum keine individuelle Ionenkonstanten berücksichtigt. Für k ergeben kapillarelektische Messungen im Gebiet der kathodischen Polarisationen Werte, die zwischen 17 und $20 \cdot 10^{-6}$ Farad pro Quadratzenti-

¹⁾ Die Einführung der spezifischen Adsorbierbarkeiten wäre notwendig, um die von HERASYMENKO und ŠLENDYK beobachteten Abweichungen zwischen verschiedenen einwertigen Kationen (Li , Na , K , Rb) zu deuten, die Rechnung ist aber ohne dem recht langwierig. ²⁾ GOUY, J. Physique (4) 9, 459, 1910.

meter liegen²⁾; bei der Rechnung machte ich von dem Wert $19 \cdot 10^{-6}$ Gebrauch. Weiterhin ist $T=292$ und $D=81$. Nach der Einführung dieser numerischen Werte erhalten wir:

$$z^2 + 1.56 \cdot 10^{-2} z + [a - 0.75 c_1 e^{-x} + 1.59 \cdot 10^{-3} (\varphi - \zeta)] = 0. \quad (15a)$$

Bei der Ausführung der Berechnung ist noch zu beachten, dass die Grösse φ in der Theorie von STERN und folglich in den Gleichungen (13), (15) und (15a) den Potentialabfall in der Doppelschicht, welcher von der Anwesenheit von Ionenladungen herrührt, bedeutet. Sind die φ -Werte, wie das in der Arbeit von HERASYMENKO und ŠLENDYK der Fall ist, einfach gegen eine normale Kalomelektrode gemessen, so muss von diesen Werten noch das gegen dieselbe Elektrode gemessene Potential des Quecksilbers im kapillarelektischen Maximum abgezogen werden. Dieses wurde gleich -0.5 Volt gesetzt, also $\varphi = \varphi_k + 0.5$. Das eingeklammerte Glied in der Gleichung (15a) enthält die zunächst unbekannten Grössen ζ und e^{-x} ; man muss also bei der Auswertung von z von einem ungefähr abgeschätzten Wert von ζ ausgehen, diesen in (15a) einsetzen, dann z und nach (14) e^{-x} und ζ berechnen, letztere wieder in (15a) einführen usw. Ähnlich gestaltet sich die Rechnung auch für andere Säure—Salz-Gemische; in reinen Säurelösungen wird sie selbstverständlich viel einfacher.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, besteht keine streng quantitative Übereinstimmung zwischen den nach Gleichung (12) und nach der Theorie von STERN berechneten ζ —log c -Kurven; dagegen bekommt man aus den Polarisationsmessungen den allgemeinen Gang und die Lage der Kurven durchaus richtig. Dies ist um so mehr bemerkenswert, als bei dieser Rechnung von keinen individuellen Konstanten Gebrauch gemacht wurde. Es scheint mir, dass dieses Resultat, welches eine Verknüpfung zweier bis jetzt ganz getrennter Gebiete der Elektrochemie ermöglicht, als eine Bestätigung der hier angestellten Überlegungen betrachtet werden kann. Die qualitative Analogie zwischen der Veränderung des Abscheidungspotentials und der kolloidchemischen Wirkung der Neutralsalze ist ausserordentlich frappant und wurde schon von HERASYMENKO und ŠLENDYK klar hervorgehoben: „Bemerkenswerterweise herrschen bei diesem Effekt der Neutralsalze auf die Wasserstoffüberspannung dieselben Verhältnisse wie bei der Flockung von negativen Kolloiden durch Elektrolytzusätze.“ Die Theorie, die HERASYMENKO und ŠLENDYK zur Deutung dieses Effekts vorschlagen, geht von der Vorstellung einer Adsorptionsbehinderung der H^+ -Ionen durch fremde Kationen im Sinne von

²⁾ Vgl. S. 122, Anm. 1. Diese Messungen ergeben allerdings die totale Kapazität der Doppelschicht und nicht nur den Anteil, welcher auf die HELMHOLTZsche Schicht fällt; bei den hohen Konzentrationen (normale Lösungen), bei denen diese kapillarelektischen Messungen ausgeführt wurden, sind aber beide Grössen kaum verschieden.

LANGMUIR aus; HERASYMENKO und ŠLENDYK nehmen an, dass die für die Adsorption der H^+ -Ionen verfügbaren Stellen der Oberfläche durch die fremden Kationen besetzt werden, wodurch die Zahl der H^+ -Ionen in der Oberflächenschicht verringert und die Überspannung vergrößert wird. Die Grundvorstellung dieser Theorie, die übrigens eine Berechnung des ζ -Wertes nicht ermöglicht, scheint mir physikalisch unhaltbar zu sein, denn, wie oben schon auseinandergesetzt wurde, kann in diesen Fällen von einer Sättigung der Oberfläche mit adsorbierten Ionen und also auch von einer merklichen Platzwegnahme keine Rede sein. In Wirklichkeit nimmt die Menge der H^+ -Ionen in der Oberflächenschicht in Gegenwart eines Neutralsalzes ab, nicht weil ihnen jetzt eine kleinere Zahl freier Plätze zur Verfügung steht, sondern weil die elektrischen Ladungen der Metalloberfläche durch die Ladungen der hinzugesetzten Kationen abgeschirmt werden und die H^+ -Ionen folglich nicht mehr anziehen können.

Die Neutralsalzversuche erlauben auch gewisse Aussagen über die Anwendungsmöglichkeit der Theorie der Elektrolyse von GURNEY¹⁾ zu machen. GURNEY hat darauf hingewiesen, dass nach der Quantenmechanik die Entladung der Ionen nicht nur bei unmittelbarer Berührung mit der Kathode, sondern schon in einiger Entfernung durch Elektronensprung möglich ist. Die quantitative Durchrechnung dieser Vorstellung führt zu demselben Ausdruck für die Abhängigkeit des Abscheidungspotentials von der Stromstärke, welcher sich auch aus der Theorie von VOLMER ergibt, d. h. zu Gleichung (7). Zieht man in der Theorie von GURNEY den diffusen Bau der Doppelschicht in Betracht, so erhält man dementsprechend statt Gleichung (7) wiederum Gleichung (6a), nur ist jetzt der Wert von ζ , welcher in Gleichung (6a) eingeführt werden muss, nicht wie früher in einem dem Ionenradius $\frac{d}{2}$ gleichen Abstand von der Metalloberfläche zu nehmen, sondern in einem grösseren, den wir mit $y + \frac{d}{2}$ bezeichnen wollen. Hier bedeutet y die Entfernung zwischen der Ionenoberfläche und dem Metall im Moment des Elektronensprunges. Streng genommen handelt es sich dabei nur um einen Mittelwert, welcher von der Wahrscheinlichkeit der Elektronensprünge auf verschiedene Entfernungen abhängt; wir wollen aber der Einfachheit halber annehmen, dass alle Ionen in einer bestimmten Entfernung $y + \frac{d}{2}$ von der Metalloberfläche entladen werden. Nun ist nach der

¹⁾ GURNEY, Pr. Roy. Soc. (A) **134**, 137. 1931.

Theorie der diffusen Doppelschicht die Abhängigkeit des ζ -Potentials von y leicht zu berechnen und der Vergleich mit den aus Polarisationsmessungen ermittelten ζ -Werten erlaubt eine Abschätzung des oberen Grenzwertes der Entfernung, die für die Elektronensprünge in Betracht kommen kann. Bezeichnen wir mit ζ_y das Potential in einer Ebene, welche von der Ebene der Ionenzentren der HELMHOLTZschen Schicht im Abstand y steht (also $\zeta_0 = \zeta$), so gilt nach GOUY¹⁾ für einen 1-1-wertigen Elektrolyten von der Konzentration c :

$$\zeta_y = -\frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b+1}{b-1} e^{\frac{y}{l}} + 1 \right) : \left(\frac{b+1}{b-1} e^{\frac{y}{l}} - 1 \right) \quad (16)$$

Hier ist b statt $e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$ und l statt $\frac{1}{2F} \sqrt{\frac{RTD}{2\pi c}}$ eingeführt. Setzt man in (16) die numerischen Werte für die Konstanten ein und beachtet, dass in einer 0.1 norm. Lösung ($c = 10^{-4}$) bei den Versuchsbedingungen von HERASYMENKO und ŠLENDYK $\zeta = -0.071$ und in einer 0.01 norm. ($c = 10^{-5}$) $\zeta = -0.128$ ist (vgl. Tabelle 2), so bekommt man für diese Konzentrationen die Ausdrücke

$$-\zeta_y = 0.116 \log(10^{4.5 \cdot 10^6 y + 0.217} + 1) : (10^{4.5 \cdot 10^6 y + 0.217} - 1) \quad (16a)$$

und

$$-\zeta_y = 0.116 \log(10^{1.42 \cdot 10^6 y + 0.0682} + 1) : (10^{1.42 \cdot 10^6 y + 0.0682} - 1) \quad (16b)$$

Die ζ_y -Werte, welche in Tabelle 3 angeführt sind, wurden von mir nach Gleichung (16a) und (16b) berechnet.

Tabelle 3.

Abfall des ζ -Potentials in der diffusen Doppelschicht.

0.1 norm. HCl		0.01 norm. HCl	
y	ζ_y	y	ζ_y
0	-0.071	0	-0.128
$1 \cdot 10^{-8}$	-0.062	10^{-8}	-0.118
$3 \cdot 10^{-8}$	-0.048	$3 \cdot 10^{-8}$	-0.104
10^{-7}	-0.022	$5 \cdot 10^{-8}$	-0.094
		10^{-7}	-0.073
		$2 \cdot 10^{-7}$	-0.048

Nach Tabelle 2 (5. Reihe) liegt der untere Grenzwert für $-\zeta_y$ bei 0.063 in 0.1 norm. und bei 0.109 in 0.01 norm. HCl. Die Zusammenstellung dieser Zahlen mit denen der Tabelle 3 sollte uns zu dem Schluss führen, dass Elektronensprünge praktisch nicht mehr in Betracht kommen, wenn der Abstand zwischen der Ionenoberfläche und

1) GOUY, loc. cit.

dem Metall 1 bis $2 \cdot 10^{-8}$ cm übersteigt. Angesichts der vielen vereinfachenden Annahmen, welche der Rechnung zugrunde liegen, und der Unsicherheit der experimentellen Daten, möchte ich allerdings diesem quantitativen Schluss keinen allzu grossen Wert beilegen¹⁾. Es ist aber interessant festzustellen, dass Gleichung (12) unter Hinzuziehung der Theorie der Doppelschicht wenigstens prinzipiell die Abschätzung des Abstands zwischen Ionenoberfläche und Metall im Moment der Ionenentladung gestattet.

Zusammenfassung.

Die Berücksichtigung der Potentialverteilung in der Doppelschicht in der Theorie der Wasserstoffüberspannung führt zu folgender Beziehung zwischen Abscheidungspotential φ , Stromstärke i und elektrokinetischem ζ -Potential:

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln[H'] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const.}$$

Geht man von der Theorie von HEYROVSKY und nicht von der von ERDEY-GRUZ und VOLMER aus, so ist der Faktor $\frac{2RT}{F}$ vor $\ln i$ durch $\frac{RT}{F}$ zu ersetzen. Diese Gleichung, welche bei konstantem $[H']$ und i in die einfache Beziehung

$$\varphi + \zeta = \text{const}$$

übergeht, ermöglicht eine Berechnung des elektrokinetischen Potentials aus Polarisationsmessungen. Derartige Rechnungen wurden an Hand der Versuchsergebnisse von HERASYMENKO und ŠLENDYK über den Einfluss der Neutralsalze auf die Wasserstoffüberspannung durchgeführt und die erhaltenen Daten mit den Werten des ζ -Potentials verglichen, welche sich nach der STERNschen Theorie der Doppelschicht ermitteln lassen. Die Resultate dieser Zusammenstellung werden durch Fig. 1 illustriert.

¹⁾ Insbesondere würde man zu ganz anderen Resultaten gelangen, wenn man von den ζ -Werten ausgehen würde, welche die Polarisationsmessungen bei niedrigeren Konzentrationen der Säure ergeben (0.001 und 0.0001 norm.). Ich glaube aber, dass die bei höheren Konzentrationen ausgeführten Versuche grösseres Vertrauen verdienen.