

Bemerkung zur Theorie der Wasserstoffüberspannung

Von *A. Frumkin*

Die Ansichten über das Wesen der Wasserstoffüberspannung η sind zur Zeit noch geteilt. Die von Erdey-Gruz und Volmer¹ zuerst klar formulierte Theorie der verzögerten Entladung des H^+ -Ions hat eine weitere Entwicklung durch die Berücksichtigung des Einflusses der Konzentration der H^+ -Ionen in der Oberflächenschicht auf die Kinetik des Entladungsvorganges² bekommen. Verfasser³ und (in einer allgemeineren Form) Horiuti und Polanyi⁴ konnten weiterhin zeigen, dass die Tafelsche Gleichung der Überspannung als ein Sonderfall einer für eine grosse Klasse von Vorgängen geltenden Beziehung betrachtet werden kann, deren quantenmechanische Behandlung in der zitierten Arbeit von Horiuti und Polanyi gegeben ist. Diese Möglichkeit, die Gesetzmässigkeiten der H^+ -Entladung mit denen, welche andere Reaktionen beherrschen, in Zusammenhang zu bringen, ist als ein besonderer Vorteil der Theorie der verzögerten Ionenentladung zu betrachten.

Die Beweiskraft der Argumente, welche zu Gunsten dieser Theorie angeführt werden können, wurde aber in der letzten Zeit bestritten. Es ist nämlich Okamoto, Horiuti und Hirota gelungen⁵, mit Hilfe der Methode des Übergangszustandes zu zeigen, dass ein angenähert richtiger Wert des Koeffizienten α in der

¹ Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., **A 150**, 209 (1930); Volmer, Sow. Phys., **4**, 346 (1933).

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

³ Frumkin, Z. physik. Chem., **A 160**, 116 (1932).

⁴ Horiuti u. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, **2**, 505 (1935).

⁵ Okamoto, Horiuti u. Hirota, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **29**, 223 (1936).

Tafelschen Gleichung $\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$ auch aus der Rekombinationstheorie, d. h. unter der Annahme, dass die Reaktion $\text{Me-H} + \text{Me-H} \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2$ (im folgenden Schema I) geschwindigkeitsbestimmend ist, erhalten werden kann. Sie zogen in ihrer Ableitung die Besetzung der Metalloberfläche und die zwischen den adsorbierten Atomen wirkenden Kräfte in Betracht. Die Rechnung wurde für den Fall einer Nickelelektrode, d. h. eines Metalls, welches Wasserstoff stark adsorbiert, durchgeführt und gilt allerdings nur für ein begrenztes Intervall der Überspannungswerte (bei hohen η -Werten kommt man zu einem Grenzstrom, was der Erfahrung widerspricht). Auf Grund dieser und einiger anderer Ausführungen kommen Horiuti und Okamoto⁶ zu dem Schlusse, dass die Überspannung auf Ni, Au, Ag, Cu und Pt durch den Rekombinationsmechanismus bestimmt wird, während für Hg, Pb und Sn nach diesen Autoren die Reaktion zwischen adsorbiertem Wasserstoff und H⁺-Ion $\text{Me-H} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ geschwindigkeitsbestimmend ist. Letzterer Mechanismus, welchen Horiuti und Okamoto als elektrochemischen bezeichnen, ist mit dem, welchen Heyrovsky⁷ sowie Bowden und Rideal⁷, vorgeschlagen haben, im wesentlichen identisch (im Folgenden mit II bezeichnet). In den Arbeiten von Lewina und Sarinsky⁸ über die Überspannung an Quecksilber liegt, wie mir scheint, experimentelles Material vor, welches wesentlich genauer ist als das früher publizierte⁹. An Hand dieses Materials möchte ich zunächst zeigen, dass im Falle

⁶ Horiuti u. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **28**, 231 (1936).

⁷ Heyrovsky, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **46**, 582 (1927); Herasymenko u. Slendyk, Z. physik. Chem., **A 149**, 123 (1930); Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **A 120**, 78 (1928).

⁸ Lewina u. Sarinsky, Acta Physicochimica URSS, **6**, 491 (1937).

⁹ Die Überspannungswerte in der vor kurzem erschienenen Arbeit von Naray-Szabo (Z. physik. Chem., **A 178**, 355, 1937) scheinen mir durch Versuchsfehler, wohl infolge mangelhafter Reinigung der verwendeten Lösungen, völlig gefälscht zu sein.

Die von der Schule von Heyrovsky mit tropfenden Kathoden ausgeführten Versuche (Tomes, Coll. trav. Chim. Tchécoslovaquie **9**, 150, 1937, Novak, ibid. **9**, 207, 1937) ergaben stets höhere Werte von α (ca. $\frac{2}{3}$ in älteren Arbeiten und 0,58 in der letzten Arbeit von Novak). Die zum Teil auf eine sehr geistreiche Weise ausgeführten Versuche scheinen mir für eine genaue Prüfung der Überspannungsgleichung doch ungeeignet zu sein. Die bei niedrigen Stromdichten mit tropfenden Kathoden ausgeführten Messungen müssen nämlich auf den nicht-faradayischen Strom kor-

des Quecksilbers, auch wenn man die Verfeinerungen in die Ableitung der Reaktionsgleichung einführt, welche die Methode des Übergangszustandes liefert, die experimentellen Tatsachen nur auf Grund der Annahme, wonach die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion durch $\text{Me} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Me-H} + \text{H}_2\text{O}$ (Schema III) dargestellt wird, erklärt werden können. Lewina und Sarinsky⁸ konnten die Gültigkeit der Tafelschen Gleichung mit einem $\alpha = 0,5$ in 0,1 norm. HCl von einer Überspannung von etwa 0,5 V an nachweisen. Nun haben Borissowa und Proskurnin¹⁰ die Kapazität einer Hg-Elektrode bis zu einer Überspannung von etwa 0,88 V gemessen und gezeigt, dass diese im Überspannungsgebiete ihren normalen, für eine negative Hg-Oberfläche charakteristischen Wert behält. Die Konzentration der adsorbierten H-Atome in der Hg-Oberfläche bleibt also bei diesen Potentialen klein, und die H-Atome müssen sich nach den idealen Gasgesetzen verhalten. Würde die Reaktion II geschwindigkeitsbestimmend sein, so müsste unter diesen

Bedingungen die Stromstärke $e^{\frac{\eta F}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_2 \eta F}{RT}} = e^{\frac{(1+\alpha_2) \eta F}{RT}}$ proportional sein, wo der erste Faktor von der Konzentration der H-Atome, der zweite von dem Einflusse des Feldes auf die Aktivierungsenergie herrühren würde. Die Konstante α in der Tafelschen Gleichung müsste also zwischen 1 und 2 liegen, während das Experiment 0,5 ergibt¹¹.

Ein reiner Rekombinationsmechanismus ergibt klassisch gerechnet $\alpha = 2$; der Einfluss der Besetzung der Metalloberfläche mit H-Atomen auf die Wahrscheinlichkeit des Übergangszustandes, der von Horiuti und Mitarbeitern herangezogen wird, fällt hier weg;

rigiert werden; bei höheren Stromdichten bringt das Auftreten der Konzentrationspolarisation eine neue Unsicherheit mit sich, insbesondere da die elementare Theorie der Konzentrationspolarisation auf eine Hg-Kathode sicher nur mit einem gewissen Vorbehalt angewandt werden kann. Jedenfalls bedarf die Frage der Überspannung an einer tropfenden Kathode einer erneuten Untersuchung.

¹⁰ Borissowa u. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS, **4**, 819 (1936).

¹¹ Heyrovsky berücksichtigt den Einfluss des Feldes auf die Aktivierungsenergie nicht, was auf Grund von Schema II zu $\alpha = 1$ führen muss. (S. Anmerkung bei der Korrektur, Seite 484).

Horiuti und Okamoto finden $\alpha = \frac{1}{2}$, aber ihre Ableitung bezieht sich anscheinend auf den Fall einer mit H-Atomen gesättigten Metalloberfläche, was allerdings von den Autoren nicht präzisiert wird.

dagegen müsste man noch sehen, welche Korrektur angebracht werden muss, wenn man den Dipolcharakter der Me-H-Bindung berücksichtigt¹². Dieser ist in der letzten Zeit durch Adsorptionsmessungen für den Fall von Pt-Elektroden nachgewiesen worden¹³. Bezeichnet man das effektive Dipolmoment der Me-H-Bindung im Übergangszustande, welcher der Reaktion 1 entspricht, durch μ , so wird die

Geschwindigkeit der Reaktion durch $e^{\frac{2\eta F}{RT}} \cdot e^{-\frac{2\mu\eta N}{dRT}}$ bestimmt sein, wo d die Dicke der Doppelschicht, N die Avogadro'sche Zahl ist. (μ ist positiv, wenn das positive Ende des Dipols vom Metalle zur Lösung gerichtet ist). Die Konstante α in der Tafelschen Gleichung wird also von 2 auf $2(1-\beta)$ herabgesetzt. Die Grösse $\beta = \frac{\mu N}{d}$ für den uns interessierenden Fall ist unbekannt; kann aber aus den schon zitierten Messungen von Šlygin¹³ für den Fall von an Platin gebundenen H-Atomen abgeschätzt werden. In dieser Arbeit wurde die Änderung des Adsorptionspotentials von atomaren Wasserstoff an Platin beim Übergange von einer sauren zu einer alkalischen Lösung bestimmt. Diese hängt stark vom Grade der Besetzung ab, übersteigt aber nicht 0,1 V, während die Differenz der Elektrodenpotentiale $\Delta\varphi$ 0,62 V beträgt. Da die Änderung des Adsorptionspotentials gleich $\frac{\Delta\varphi}{d}\mu N$ ist, bekommen wir für β den Maximalwert 0,16. Die Einführung dieser Korrektur würde also die Tafelsche Konstante nur bis auf den Wert 1,7 herabdrücken. Wir kommen also zu dem Schlusse, dass der beobachtete Wert der Tafelschen Konstante $\alpha=0,5$ im Falle von Quecksilber nicht erklärt werden kann, wenn man annimmt, dass an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion adsorbierte H-Atome teilnehmen. Es bleibt also nur die Annahme übrig, wonach die Reaktion III, d. h. $\text{Me} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Me-H} + \text{H}_2\text{O}$ geschwindigkeitsbestimmend ist.

Wir wollen jetzt zu dem Einflusse der Konzentration und der Zusammensetzung der Lösung auf die Überspannung übergehen.

¹² Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Aktivierungsenergie von Reaktionen, an denen adsorbierte H-Atome teilnehmen, ist zuerst von Bowden (Proc. Roy. Soc., A 126, 107, 1929) zur Deutung der Tafelschen Gleichung herangezogen worden. Bowden berücksichtigt aber nicht den Unterschied zwischen adsorbierten H-Atomen und H'-Ionen.

¹³ Frumkin u. Šlygin, Acta Physicochimica URSS, 5, 819 (1936).

Nach II und III nehmen an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion die H-Ionen der Doppelschicht teil, und es tritt daher in der Gleichung zwischen Stromstärke und Überspannung das ζ -Potential auf, welches die Konzentration der H'-Ionen der Doppelschicht bestimmt². Dieses Resultat wurde durch die Arbeit von Lewina und Sarinsky bestätigt¹⁴. Für den Sonderfall einer erdünnten Säurelösung, welche kein Neutralsalz enthält, ergibt die Theorie, dass die Überspannung von der Konzentration unabhängig sein muss, solange die Oberfläche eine merkliche negative Ladung trägt. Dieses Resultat kommt aber nur durch Berücksichtigung der Abhängigkeit des ζ -Potentials von der Verdünnung heraus, welche bedingt, dass trotz der Verdünnung die Konzentration der H'-Ionen in der Doppelschicht konstant bleibt und gilt nur unter den angeführten Bedingungen: z. B. in Gegenwart eines Überschusses eines Neutralsalzes steigt dagegen die Überspannung um ca. 0,058 V bei zehnfacher Verdünnung. Letztere Beziehung bedeutet, dass die Entladungsgeschwindigkeit der H'-Ionen ihrer Konzentration einfach proportional

ist ($i = \text{const} [\text{H}'] e^{\frac{-\varphi F}{2RT}}$); der Unterschied zwischen der Konzentration in der Doppelschicht und im Innern der Lösung verschwindet in diesem Falle. Nach Schema I sollte die Überspannung aber immer von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig sein¹⁵. Die Versuche von Lewina und Sarinsky stehen mit den Schlussfolgerungen aus Schema II und III im Einklange. In reinen verdünnten Säurelösungen ist die Überspannung konzentrationsunabhängig; Neutralsalze beeinflussen die Überspannung, indem sie das ζ -Potential herabdrücken. In konzentrierteren (> 1 norm.) Salzsäurelösungen tritt ein starker Abfall der Überspannung auf (unveröffentlichte Messungen von S. Jofa). Die Beobachtungen, welche sich auf den Einfluss der Zusammensetzung der Lösung beziehen, sind also mit Schema I unvereinbar, lassen aber die Wahl zwischen II und III

¹⁴ Lewina u. Sarinsky, Acta Physicochimica URSS, im Druck.

¹⁵ Berücksichtigt man das Dipolmoment des Übergangszustandes, so muss auch nach I die Verteilung des Potentials in der Doppelschicht einen gewissen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion ausüben. Wie leicht einzusehen ist, tritt aber in diesem Falle das ζ -Potential in der Überspannungsgleichung mit dem Koeffizienten β auf, sodass der entsprechende Effekt, wenigstens für nicht allzuverdünnte Lösungen, praktisch vernachlässigt werden kann.

noch offen. Die Gesamtheit der experimentellen Daten ist für den Fall von Quecksilber nur mit Schema III vereinbar. Hiermit scheint mir die Frage über den Mechanismus der Wasserstoffüberspannung für den Fall von Quecksilber eindeutig geklärt zu sein. Anders liegen die Verhältnisse im Falle von Metallen mit hohem Adsorptionspotential für Wasserstoff, deren Oberfläche im Überspannungsgebiete mit adsorbiertem Wasserstoff bedeckt ist. Aus der Form der Abhängigkeit der Überspannung von der Stromstärke kann in diesem Falle, wie aus den Rechnungen von Okamoto, Horiuti und Hirota folgt, kein eindeutiger Schluss über den Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion gemacht werden, zumal auch die experimentellen Daten der verschiedenen Autoren, insbesondere an Platin, einander widersprechende Resultate ergeben (starke Abhängigkeit der Konstante α von dem Zustande der Oberfläche?). Allerdings können die Resultate von Kabanow¹⁶, welcher die Überspannung an Pt und Ag bei hohen Stromstärken in einem sehr grossen Intervall von Potentialwerten gemessen hat, wobei die Beziehung $\alpha = 0,5$ sich als gültig erwies, mit der Rekombinationstheorie nicht vereinbart werden. Wesentlich wäre es, festzustellen, ob die Überspannung an Metallen, die zu dieser Klasse gehören, vom ζ -Potential abhängt; solche Versuche sind im Karpow-Institut unlängst begonnen worden.

Eine andere Methode, welche wichtige Angaben über das Wesen der Überspannung in diesem Falle liefern kann, ist die Messung des Potentials an einer Seite eines dünnen Metallhäutchens, welches von der anderen Seite polarisiert wird. Messungen dieser Art mit Palladium und Tantal sind von Aladschalowa und Iwanow im Karpow-Institut ausgeführt worden und haben gezeigt, dass ein grosser Teil der Überspannung auf die Diffusionsseite des Metallhäutchens übergeht: die Übertragung der Überspannung durch den gelösten Wasserstoff ist wohl nach Schema I und II zu deuten, nicht aber nach Schema III in seiner ursprünglichen Form. Ich glaube, dass das Verhalten von Metallen mit niedriger Überspannung bei nicht zu kleinen Stromstärken am ehesten auf Grund der abgeänderten Schema II und III gedeutet werden kann; doch mögen die hier angeführten Schlüsse nur als vorläufige hingestellt werden. Wir wollen

¹⁶ Kabanow, Acta Physicochimica URSS, 5, 193 (1936).

die Vorgänge an einer Metallkathode, welche im Gebiete der Überspannung eine merkliche H-Belegung trägt, kurz erläutern, dabei aber folgende Annahmen machen: 1) der Rekombinationsvorgang verläuft langsam im Vergleiche zu der Entladung der Ionen an den besetzten Teilen der Metalloberfläche; 2) das Verhalten der adsorbierten H-Atome entspricht den Voraussetzungen, welche bei der Ableitung der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme gemacht werden. Letztere Annahme entspricht nicht den reellen Bedingungen, genügt aber für unsere Zwecke, da wir nur ein allgemeines Bild des Vorganges erzielen wollen. Um die Formeln nicht zu komplizieren, zu machen, wollen wir zunächst das ζ -Potential gleich Null setzen, d. h. den Unterschied zwischen gelösten H'-Ionen und H-Ionen in der Doppelschicht vernachlässigen. Wir beschränken uns hier ausserdem auf das Überspannungsgebiet, wo die Geschwindigkeit der Ionisierung des gasförmigen Wasserstoffs im Vergleiche zu der Entladungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann; die Vorgänge an einer Gaselektrode und beim Gleichgewichtspotential sollen später in einer anderen Arbeit behandelt werden (in diesem Falle mnss wohl auch Reaktion 1 in Betracht gezogen werden). Es sei [H] die Zahl der adsorbierten H-Atome, n —die Zahl der Plätze auf der Oberfläche, φ —das Kathodenpotential. Folgende Reaktionen können unter den genannten Voraussetzungen vor sich gehen:

1. Entladung eines H'-Ions auf einem freien Platze unter Bildung eines adsorbierten H-Atoms (Schema III). Die Geschwindigkeit

dieses Vorganges ist $k_1 \left(1 - \frac{[H]}{n}\right) [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}$, wenn wir den Faktor α im Exponent näherungsweise gleich $\frac{1}{2}$ setzen.

2. Ionisation eines adsorbierten H-Atoms unter Bildung eines H'-Ions. Geschwindigkeit gleich $k_2 \frac{[H]}{n} e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}$.

3. Entladung eines H'-Ions an einem adsorbierten H-Atom unter Bildung eines H₂-Moleküls. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges ist gleich

$$k_3 \frac{[H]}{n} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

Im stationären Zustand muss $[H]$ konstant bleiben, es gilt

$$k_1 \left(1 - \frac{[H]}{n}\right) [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} - k_2 \frac{[H]}{n} e^{\frac{\varphi F}{2RT}} - k_3 \frac{[H]}{n} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} = 0,$$

$$\frac{[H]}{n} = \frac{k_1 [H']}{k_1 [H'] + k_2 e^{\frac{\varphi F}{RT}} + k_3 [H']}, \quad (1)$$

$$i = 2Fk_3 \frac{[H]}{n} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}. \quad (2)$$

Wir wollen noch die Gleichgewichtskonzentration $\frac{[H]'}{n}$ der adsorbierten H-Atome einführen, welche bei gegebenem φ einem Gleichgewichte zwischen H'-Ionen und H-Atomen entsprechen würde. Diese ist, wie leicht einzusehen:

$$\frac{[H]'}{n} = \frac{k_1 [H']}{k_1 [H'] + k_2 e^{\frac{\varphi F}{RT}}}. \quad (3)$$

Bei kleinen kathodischen Polarisierungen kann das Glied $k_2 e^{\frac{\varphi F}{RT}}$ im Vergleich mit $k_1 [H']$ und $k_3 [H']$ gross werden; dann wird

$$\frac{[H]}{n} = \frac{[H]'}{n} = \frac{k_1}{k_2} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{RT}},$$

$$i = \frac{2Fk_1k_3}{k_2} [H']^2 e^{-\frac{3}{2} \frac{\varphi F}{RT}}. \quad (4)$$

In diesem Falle wäre, wie in der Theorie von Heyrovsky, die adsorbierte H-Atomschicht im Gleichgewichte mit den H'-Ionen der Lösung. Bei Steigerung der kathodischen Polarisation fällt aber das Glied mit k_2 rasch ab und kann schliesslich vernachlässigt werden; bei höheren Überspannungen haben wir daher

$$\frac{[H]}{n} = \frac{k_1}{k_1 + k_3}, \text{ wogegen } \frac{[H]'}{n} = 1$$

$$i = 2Fk_3 \frac{k_1}{k_1 + k_3} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}. \quad (5)$$

Der Grad der Besetzung der Oberfläche durch H-Atome hängt von dem Verhältnisse zwischen den Konstanten k_1 und k_3 ab. Ist $\frac{k_1}{k_3}$

klein, so wird nur ein kleiner Bruchteil der Oberfläche durch die H-Atome in Anspruch genommen; im entgegengesetzten Falle nähert sich der Zustand der Oberfläche einer Sättigung. In erster Näherung muss die Grösse des Verhältnisses $\frac{k_1}{k_3}$ durch das Vorzeichen der Differenz $\frac{1}{2} D_{H_2} - U_H$, wo D_{H_2} die Dissoziationsenergie des H_2 -Moleküls, U_H — die Adsorptionsenergie eines H-Atoms an der Metalloberfläche ist, bestimmt sein:

$$\frac{1}{2} D_{H_2} - U_H > 0, \quad \frac{k_1}{k_3} < 1,$$

$$\frac{1}{2} D_{H_2} - U_H < 0, \quad \frac{k_1}{k_3} > 1.$$

Dieses folgt aus der Tatsache, dass bei der durch k_1 bestimmten Reaktion eine Me-H-Bindung gebildet wird, bei der durch k_3 bestimmten diese Bindung gelöst, dagegen ein H_2 -Molekül gebildet wird. Der erste Fall entspricht dem Verhalten der Metalle, welche Wasserstoff schwach oder gar nicht adsorbieren, der zweite — dem Verhalten der wasserstoffadsorbierenden Metalle. Die Beziehung zwischen i und φ wird durch den Grad der Besetzung nicht beeinflusst. Bei dieser Auffassung kann man zwischen Schema II und III nicht mehr unterscheiden, denn der Grad der Besetzung der Oberfläche durch H-Atome stellt sich so ein, dass die durch Schema II und III definierten Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Zum Unterschiede von Heyrovsky besteht aber kein Gleichgewicht zwischen H'-Ionen der Lösung und adsorbierten H-Atomen. Der Unterschied gegenüber der Volmerschen Auffassung besteht darin, dass Volmer den Vorgang der Bildung eines H_2 -Moleküls aus einem entladenen H-Atom und einem zweiten H'-Ion als unendlich schnell im Vergleiche mit der Entladung des H'-Ions betrachtet. Der Zustand der adsorbierten H-Atomschicht ähnelt dem einer ungesättigten Verbindung bei der Hydrierung mit atomarem H: einerseits werden neue H-Atome angelagert, andererseits unter Bildung von H_2 -Molekülen abgerissen.

Die Gleichungen (1) und (2) wurden ohne Berücksichtigung des ζ -Potentials abgeleitet. Es ist leicht zu zeigen, dass bei dessen Berücksichtigung

sichtigung Gleichung (1) unverändert bleibt, Gleichung (2) aber durch folgende ersetzt werden muss:

$$i = 2Fk_3 \frac{[H]}{n} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}}, \quad (2a)$$

und statt (5) bekommen wir

$$i = 2Fk_3 \frac{k_1}{k_1 + k_3} [H'] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} = \text{const} [H'] e^{-\frac{(\varphi + \zeta) F}{2RT}}. \quad (5a)$$

Lewina und Lukowzew haben in diesem Institut vor kurzem die Überspannung an Nickel in sauren Lösungen untersucht. Es scheint, dass die erhaltenen Resultate auf Grund der Gleichung (2a) und (5a) und der Annahme, dass bei den verwendeten Stromdichten der Nullpunkt der Ladung der Ni-Oberfläche in das Überspannungsgebiet fällt, zwanglos gedeutet werden können.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Moskau.

Eingegangen am
5. August 1937.

Anmerkung bei der Korrektur (zur Seite 477). In einer soeben erschienenen Arbeit (Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie, 9, 273, 1937) führt Heyrovsky in seine Theorie eine neue Vorstellung von der Besetzung der Oberfläche der Hg-Elektrode durch den entstehenden molekularen Wasserstoff. Diese Vorstellung ergibt einen kleineren α -Wert, scheint mir aber mit der Theorie der Gasadsorption, sowie mit den experimentellen Resultaten über die Kapazität und Grenzflächenspannung des Quecksilbers im Überspannungsgebiete unvereinbar zu sein.