

Wasserstoffüberspannung und Auflösung von Metallen.

I. Die Auflösung von Blei in Säuren

Von *A. Frumkin* und *J. Kolotyrkin*

1. Einleitung

Die Auflösung von Metallen in Säuren wird gewöhnlich als Folge der Wirkung lokaler Mikroelemente, welche wegen der chemischen und physikalischen Inhomogenität des korrodierenden Metalls auftreten, gedeutet.

Der Zusammenhang zwischen der Lösungsgeschwindigkeit und der elektromotorischen Kraft der Lokalelemente wird in der von *Palmaer*¹ entwickelten Theorie der Lokalelemente durch folgende Formel angegeben:

$$\rho = \frac{\kappa}{C} \left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{p_2} - \eta \right), \quad (1)$$

wo ρ — die Auflösungsgeschwindigkeit (in elektrischen Einheiten), κ — die elektrische Leitfähigkeit der Lösung, C — der Widerstandskapazität der Mikroelemente, p_1 , p_2 — der osmotische Druck der Ionen des sich lösenden Metalls und der Wasserstoffionen, P_1 , P_2 — Lösungstensionen des Metalls und Wasserstoffs, η — die Wasserstoffüberspannung auf den kathodischen Bezirken.

Diese Formel schliesst, ausser des Gleichgewichtspotentials, auch die Wasserstoffüberspannung ein, die als eine konstante Grösse betrachtet wird.

In Wirklichkeit hängt die Überspannung, wie bekannt, von der Zusammensetzung der Lösung wie auch von der Stromdichte so stark ab, dass die Einführung der Überspannung als einer konstanten Grösse

¹ W. Palmaer, „Corrosion of Metals“, 1929.

in eine Gleichung, welche die Stromstärke einschliesst, zu falschen Schlussfolgerungen führen muss.

Im Falle einer Reihe von Metallen, z. B. der Eisengruppe, können auch die Potentiale der Anoden nicht als konstant betrachtet werden, da ihre Polarisierbarkeit sehr bedeutend sein kann.

Schliesslich kann man auch die Grösse C , den Widerstand des Systems, welche in die Formel als eine empirische Konstante eingeht, nicht als konstant betrachten, da bei einer ungleichen Polarisation der verschiedenen Teile des Lokalelements bei Änderung der Stromdichte der Widerstand wegen Änderung der Strombahnen sich wesentlich ändern muss.

Alle Grössen, welche zum rechten Teil der Gleichung (1) gehören, hängen also ihrerseits von der Stromstärke ab, was die praktische Ausnutzung der Gleichung erschwert.

Die Gleichung (1) kann zweckmässig auf folgende Weise dargestellt werden²:

$$\rho = \frac{x}{C} (\varphi_A - \varphi_K), \quad (2)$$

wo φ_A und φ_K die Potentiale der Anoden und Kathoden, welche von der Stromdichte abhängig sind, bedeuten.

Falls die Leitfähigkeit der Lösung gross genug ist und die Abmessungen der Mikroelemente klein sind, ist der Widerstand des Systems, auf eine Einheit der Oberfläche berechnet, sehr klein. In diesem Fall kann man den Potentialsprung in der Lösung im Vergleich mit der Elektrodenpolarisation vernachlässigen und folglich annehmen, dass

$$\varphi_A = \varphi_K. \quad (3)$$

Die Gleichung (3) schliesst die quantitative Lösung des Problems von der Geschwindigkeit der Metallaufösung ein, da die Grössen φ_K und φ_A von der Stromdichte der Selbstaufösung des Metalls abhängen, welche folglich aus der Bedingung $\varphi_A = \varphi_K$ bestimmt werden kann.

Die Dichte des Stromes der Selbstaufösung muss man dabei nicht auf die Oberflächeneinheit der Kathoden und Anoden beziehen, deren Oberflächen meistens unbekannt sind, sondern auf die Einheit der Metalloberfläche im ganzen. Die Annahme der vollständigen Polarisation der Lokalelemente, d. h. der Verwirklichung der Bedingung (3) ist

² Liebreich, Korrosion und Metallschutz, 5, 20 (1929).

schon in der Korrosionsliteratur³ ausgenutzt worden, doch ohne Ausnutzung der Gesetze der elektrochemischen Kinetik zur Bestimmung der Abhängigkeit der Grössen φ_A und φ_K von der Stromdichte.

In einer der nachfolgenden Arbeiten dieser Serie werden quantitative Berechnungen des Potentialabfalles in der Lösung für Lokalelemente unter idealisierten Umständen angegeben, welche die Grenzen der praktischen Anwendbarkeit der Gleichung (3) zu bestimmen erlauben.

Wegen der experimentell bewiesenen grossen Bedeutung der Lokalelemente für viele Fälle der Metallaufösung werden oft unbegründete Schlüsse über die Unmöglichkeit der Auflösung von Metallen mit physikalisch und chemisch homogener Oberfläche gemacht. Die Theorie der Metallaufösung kann aber von einem etwas anderen Standpunkt betrachtet werden, wobei der prinzipielle Unterschied zwischen dem Verhalten homogener und inhomogener Oberflächen verschwindet.

Falls man nämlich annimmt, dass auf der Elektrodenoberfläche gleichzeitig mehrere elektrochemische Reaktionen stattfinden, deren Geschwindigkeiten nach den Gesetzen der elektrochemischen Kinetik durch die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Lösung bestimmt werden, im übrigen aber voneinander unabhängig sind, so kann aus der Konstanz der Zahl der Ladungen auf der Oberfläche der stationäre Wert des sich auf der Oberfläche einstellenden Potentials abgeleitet werden und daraus können auch die Geschwindigkeiten einzelner Reaktionen berechnet werden⁴.

Diese Betrachtungsweise ist in gleichem Masse auf homogene und inhomogene Oberflächen anwendbar, wenn nur diese als äquipotentiale betrachtet werden (Bedingung 3). Der Einfluss der Inhomogenität der Oberfläche besteht dabei in der Änderung der Grössen, welche die Geschwindigkeiten einzelner Reaktionen charakterisieren, zum Beispiel der Grösse der Überspannung auf der Metalloberfläche. A. Frumkin⁵ und Hammet und Lorch⁶ wiesen zuerst auf die Möglichkeit der quantitativen Ausnutzung der Gesetze der elektrochemischen Kinetik zur Bestimmung der Anflösungsgeschwindigkeit von Metallen im Zusammen-

³ Siehe z. B. Hoar and Havenhand, J. Iron Steel Inst., 133, 239 (1936).

⁴ Obrutschewa u. Frumkin, C. R. Acad. Sci. USSR, Nr. 4, 11 (1936).

⁵ Frumkin, Z. Physik. Chem., A, 160, 116 (1932).

⁶ Hammet and Lorch, J. Am. Chem. Soc., 54, 2128 (1932).

hang mit der Deutung der experimentellen Resultate von Brönstedt und Kane⁷ über die Kinetik der Auflösung von Natriumamalgam in Pufferlösungen. Diese Autoren zeigten, auf welche Weise die experimentell gefundene Proportionalität zwischen der Lösungsgeschwindigkeit und der Quadratwurzel aus der Natriumkonzentration im Amalgam aus der Tafel'schen Formel für die Wasserstoffüberspannung abgeleitet werden kann.

Die Bedingungen, welche auf einer Metalloberfläche beim gleichzeitigen Stattfinden einiger elektrochemischer Reaktionen auftreten, wurden eingehend von Wagner und Traud⁸ untersucht, die insbesondere gezeigt haben, wie die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinkamalgams aus dem Elektrodenpotential und der Wasserstoffüberspannung auf der Quecksilberoberfläche berechnet werden kann.

Der Versuch von Gatty und Spooner⁹, die Überspannungsdata für die Berechnung der Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen auszunutzen, gab keine vollkommen befriedigenden Resultate.

Falls das Metall in eine Lösung seiner Salze eingetaucht ist, wird sich zwischen dem Metall und der Lösung ein Potentialsprung einstellen, welcher durch das Bestehen eines kinetischen Gleichgewichts zwischen der Bildung und der Entladung der Metallionen charakterisiert ist.

Die Geschwindigkeiten beider Prozesse werden durch die Grösse des Potentialsprunges bestimmt.

Wir werden durch F_1 die Geschwindigkeit des Überganges von Metallionen in die Lösung bezeichnen, durch F_2 die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Prozesses, d. h. des Ionenübergangs aus der Lösung auf die Metalloberfläche. Dann haben wir für das Gleichgewichtspotential

$$F_1 = F_2. \quad (4)$$

Das Gleichgewichtspotential wird durch die Bilanz der elektrischen Ladungen, welche die Elektrode aufnimmt und abgibt, so auch durch die Stoffbilanz zwischen der Elektrode und der Lösung charakterisiert. Die Verschiebung des Potentials in der einen oder anderen Richtung

⁷ Brönstedt and Kane, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3624 (1931).

⁸ Wagner and Traud, Z. Elektrochem., **44**, 391 (1938).

⁹ Gatty and Spooner, „The Elektrode Potential Behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions“, Oxford, 1938.

vom Gleichgewichtswerte führt zur Störung dieser Bilanz, also zum Auflösen oder Abscheiden des Metalls.

In der Anwesenheit von Wasserstoffionen oder von Molekülen, welche Donoren dieser Ionen sein können, ist es notwendig auch die Bildung der Wasserstoffmoleküle aus seinen Ionen (oder aus anderen Molekülen) sowie auch die entgegengesetzte Reaktion des Übergangs von Wasserstoffmolekülen in den Ionenzustand in Betracht zu ziehen.

Wir wollen nun die Geschwindigkeit dieser Reaktionen in elektrischen Einheiten entsprechend durch F_3 und F_4 bezeichnen. Dann folgt im stationären Zustande aus der Konstanz der Zahl der Oberflächenladungen¹⁰

$$F_1 - F_4 = F_2 - F_3 \quad (5a)$$

oder

$$F_1 - F_2 = F_3 - F_4. \quad (5b)$$

Falls man die Grössen $F_1 - F_2$ und $F_3 - F_4$ als von der Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung abhängig betrachtet, so werden der stationäre Wert des Potentials als Lösung der Gleichung (5b) und die Geschwindigkeit der Metallauflösung aus den entsprechenden Werten von $F_1 - F_2$ oder $F_3 - F_4$ erhalten.

Offenbar sichert die Erfüllung der Gleichung (5) zum Unterschiede von dem Falle, welcher durch die Gleichung (4) beschrieben ist, nur die Konstanz der Ladungszahl auf der Metalloberfläche, nicht aber die konstante Zusammensetzung der aneinander grenzenden Phasen.

Bei der Anwesenheit eines durch das System fliessenden Stromes muss die Gleichung (5b) durch folgende Gleichung ersetzt werden:

$$i = (F_3 - F_4) - (F_1 - F_2) \quad (6)$$

wenn man durch i die Stromdichte bezeichnet und annimmt, dass das positive Zeichen von i dem Kathodenstrom entspricht.

Wir wollen jetzt einige spezielle Fälle betrachten, wo man einige in den Gleichungen (5) und (6) auftretende Grössen vernachlässigen kann.

Erstens, wenn das sich bei der Auflösung des Metalls in Säure einstellende Potential bei bedeutend negativeren Werten als das rever-

¹⁰ Falls das Potential des Metalls im nicht stationären Zustande sich schnell genug mit der Zeit ändert, muss noch in Betracht genommen werden, dass eine gewisse Elektrizitätsmenge zum Aufladen seiner Oberfläche gebraucht wird.

sible Wasserstoffpotential liegt, wie es z. B. im Falle von Blei stattfindet, kann man die Grösse F_4 vernachlässigen. Wir wissen weiter aus den Untersuchungen der Polarisierbarkeit von Elektroden, dass im Falle einer Reihe von Metallen die Geschwindigkeit der Prozesse, bei welchen Metallionen erscheinen oder verschwinden, im Vergleich mit der Entladungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen gross ist. So wird diese Bedingung sicher realisiert, im Falle von Blei oder Zinkamalgam, da die Polarisierbarkeit dieser Elektroden klein ist und die Wasserstoffentwicklung auf Blei und Quecksilber mit grosser Überspannung stattfindet.

Unter dieser Bedingung kann man in der Gleichung (5) ausser F_4 auch die Grösse F_3 neben F_1 und F_2 vernachlässigen, d. h. das Potential, welches die Elektrode annimmt, hängt von dem Lösungsprozess des Metalls nicht ab, oder mit anderen Worten, das Potential wird durch die Konzentration der Metallionen nach den gewöhnlichen, dem Gleichgewichte entsprechenden Formeln, bestimmt.

Falls man das Potential auf diese Weise fixiert, so wird die Geschwindigkeit der dritten Reaktion F_3 auch bekannt sein, weil wir für Wasserstoff die allgemeine Beziehung kennen, welche die Geschwindigkeit seiner Abscheidung mit dem Potential der Metalloberfläche verknüpft. Für Überspannungen genügender Grösse wird diese Beziehung durch die Formel von Tafel ausgedrückt.

Falls diese Gesetzmässigkeit für den Fall des stationären sich bei der Auflösung einstellenden Potentials erhalten bleibt, können wir aus der Grösse dieses Potentials und der Wasserstoffüberspannung auf dem sich lösenden Metall auch die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmen.

Wenn die Geschwindigkeit der Metallionenbildung klein ist, so kann man die Grösse F_3 neben F_2 nicht vernachlässigen und das stationäre Potential wird im Vergleich mit dem Gleichgewichtspotential bei derselben Metallionenkonzentration nach positiveren Werten verschoben.

In den Fällen, wo zwischen Metall und Lösung ein sehr langsamer Ionenaustausch stattfindet, insbesondere, wenn die ursprüngliche Konzentration der Metallionen klein ist, kann man die Grösse F_2 neben F_3 vernachlässigen.

Als Beispiel kann wahrscheinlich das Verhalten von Nickel in Säuren dienen, da die Bildung und Entladung seiner Ionen wie bekannt sehr langsam vorgeht.

Das Potential, welches sich auf einer derartigen Elektrode einstellt,

ist das Resultat einer Kompensation der Reaktion der Metallionenbildung und der Wasserstoffionenentladung: $F_1 = F_3$. Dieses Potential ist in Bezug auf die Metallionen kein Gleichgewichtspotential und ist in diesem Sinne vom Potential, welches z. B. Blei in Säurelösungen aufnimmt, prinzipiell verschieden.

Solch ein Potential muss von der Wasserstoffionenkonzentration, so wie auch von der Lösungsgeschwindigkeit und folglich auch von der Oberflächenstruktur des Metalls abhängen.

Im Falle von Blei, muss man zur Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit ausser der Wasserstoffüberspannung auch noch die Metallionenkonzentration kennen, welche sich unter den Bedingungen der Auflösung einstellt und das Gleichgewichtspotential bestimmt. Um auf dieselbe Frage für Metalle die sich wie Nickel verhalten zu antworten, muss man die Abhängigkeit des Metallpotentials von der Geschwindigkeit seines anodischen Übergangs in Ionen kennen. Diese letzte Grösse kann auch von der Zusammensetzung der Lösung abhängen. Falls die Geschwindigkeit der Prozesse, welche die Konzentration reagierender Teilchen in der Lösung ausgleichen (Diffusion, Konvektion u. a.) mit der Reaktionsgeschwindigkeit vergleichbar ist, so werden in die Gleichung (5) ausser des Potentials als unbekannte Grössen auch noch die Konzentrationen der Metall- und Wasserstoffionen, die sich im stationären Zustande einstellen, eingeführt. Wir haben aber immer die Möglichkeit noch zwei Gleichungen aufzustellen, welche die Grössen $F_1 - F_2$ und $F_3 - F_4$ mit der Geschwindigkeit des Transports der Metallionen von der Oberfläche und der Geschwindigkeit der Zufuhr der Wasserstoffionen zur Oberfläche in Zusammenhang bringen, und auf diese Weise ebenso viele Gleichungen wie unbekannte Grössen zu bekommen.

Diese Überlegungen wurden eingehend von einem von uns in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit entwickelt¹¹.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt darin, an dem Beispiel der Auflösung von Blei in Salz- und Schwefelsäure zu zeigen, dass diese Vorstellungen die Kinetik der Auflösung von festen Metallen befriedigend wiederzugeben erlauben.

¹¹ Frumkin, Veröffentlichungen der zweiten Korrosionstagung. Herausgegeben von der Akademie der Wissenschaften d. UdSSR, 1939.

2. Experimenteller Teil

Die experimentelle Prüfung der diskutierten Vorstellungen bestand in der Aufnahme einer genauen Überspannungskurve auf dem untersuchten Metall und zum Messen der Wasserstoffabscheidungsgeschwindigkeit auf demselben Metall ohne Polarisation, mit der nachfolgenden Zusammenstellung dieser Grössen.

Als erstes Objekt wurde Blei gewählt aus Gründen, welche oben erörtert wurden. Die Messung der Wasserstoffabscheidungsgeschwindigkeit bei dem stationären Potential auf einer glatten Bleielektrode ist mit grossen Fehlerquellen verknüpft, da diese Geschwindigkeit sehr klein ist. Daher führten wir alle unsere Messungen mit einer Bleischwamm-elektrode mit einer grossen wahren Oberfläche aus.

Die Elektrode wurde mittels Aufbringen einer Bleioxydpaste auf ein Bleigitter, von der Art der Akkumulatoren-gitter, bereitet. Als Material zum Bereiten von Gitter und Paste dienten reine Kahlbaumsche Reagenzien. Nach dem Aufbringen und Trocknen der Paste bei mässiger Temperatur ($\sim 80^\circ \text{C}$) wurde die Elektrode in Schwefelsäure kathodisch polarisiert (geformt), dabei fand die Reduktion der Oxyde bis zum metallischem Blei statt.

Um die Oberfläche noch mehr zu entwickeln, wurde die Elektrode mehreremal anodisch bis zur Bildung von Bleisulfat oxydiert mit nachfolgender kathodischer Reduktion bis zu metallischem Blei. Nach der endgültigen Reduktion war die Elektrode von hellgrauer, etwas bläunlicher Farbe.

Die Messungen wurden in Schwefel- und Salzsäurelösungen ausgeführt. Die Lösungen wurden aus chemisch reinen Säuren mit doppeltdestilliertem Wasser bereitet. Um die Säurelösungen von verschiedenen metallischen Beimengungen zu reinigen, wurden sie auf einer Bleikathode unter Durchrühren mit Wasserstoff kathodisch polarisiert.

Die Wasserstoffüberspannung wurde von uns nach einer etwas ungewöhnlichen Methode gemessen. Statt der Stromdichtemessungen bei gegebenem Potential, haben wir die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung durch Volumenmessungen bestimmt. Aus den erhaltenen Daten wurde die Stromstärke, welche der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung äquivalent ist, berechnet. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit, von allen, auf der Elektrode ablaufenden Prozessen, welche sich bei den Messungen des Gesamtstromes summieren, nur

die Entladungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zu messen. Die Aufnahme genauer Überspannungskurven nach der gewöhnlichen Methode, welche voraussetzt, dass die der Abscheidungsgeschwindigkeit von Wasserstoff äquivalente Stromstärke, der Gesamtstärke des durch das System fliessenden Stromes gleich ist, verlangt, wie bekannt, grosse Peinlichkeit zum Ausschliessen von Depolarisationsprozessen. Kleine Mengen von Sauerstoff oder eines anderen Depolarisators im Elektrolyten verursachen einen schnellen Abfall der Überspannungskurve bei kleinen Stromdichten.

Die Versuchsanordnung ist auf Fig. 1 angegeben.

Die Elektrode wurde in die Polarisationszelle *C* untergebracht. Die Hilfselektroden befanden sich in derselben Zelle von beiden Seiten der Hauptelektrode und wurden bei der Polarisation als Anoden ausgenutzt.

Als Hilfselektroden dienten von demselben Material wie die Hauptelektrode angefertigte Platten, welche bis zur Bleisuperoxydbildung polarisiert wurden.

Bei den Versuchen in Salzsäure wurde der Kathodenraum vom Anodenraum getrennt, was durch das Überführen der Hilfselektroden in andere, mit der Hauptzelle mittels Hebel vereinigte Zellen, erreicht wurde. Als Elektrolyt diente in den Zellen mit den Hilfselektroden $8N \text{H}_2\text{SO}_4$, was die Stabilität der Elektroden sicherte.

Als Bezugs-elektrode wurde während der Messungen mit H_2SO_4 die Merkurosulfatelektrode in einer Lösung von H_2SO_4 derselben Konzentration wie in der Hauptzelle gebraucht; in den Messungen mit Salzsäure kam eine Kalomelelektrode mit Salzsäure als Elektrolyt zur Verwendung.

Für die Wasserstoffmessungen diente ein Trichter *A*, welcher in die zur Messung dienende Bürette *B* überging. Vor den Messungen wurde

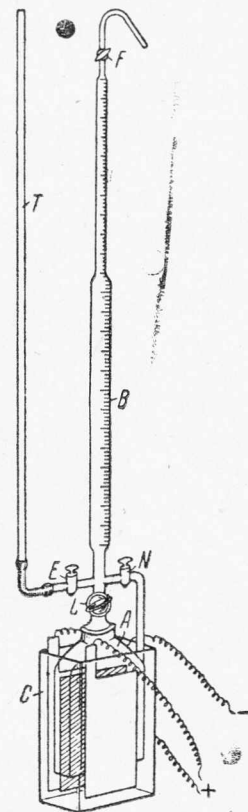


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Überspannung und der Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung beim stationären Potential auf einer Bleischwamm-elektrode.

der Trichter auf die Elektrode aufgesetzt und so wie auch die Bürette mit dem Elektrolyten gefüllt. Die Messungen des Wasserstoffvolumens fingen an nachdem der Hahn *L* geschlossen wurde; bei geschlossenen Hähnen *L* und *N* wurde mittels eines Hilfsrohres *T* das Flüssigkeitsniveau in der Bürette auf Null gebracht. Die Hähne *E* und *F* wurden geschlossen, die Hähne *L* und *N* geöffnet; das Gas, welches sich während dieser Zeit gesammelt hatte, ging in die Bürette über, wo es gemessen wurde.

Die Messbürette hatte zwei Messbereiche: ein gewöhnliches für Wasserstoffmessungen bei hohen Überspannungen und ein zweites — für Mikromessungen bei kleinen Überspannungen. Die Reihenfolge der Messungen war die folgende: die Elektrode wurde während 24 Stunden bei einer Stromdichte von 2×10^{-3} A pro cm^2 scheinbarer Oberfläche kathodisch belastet; dann wurde die Überspannungskurve aufgenommen, der Strom ausgeschaltet und 30 min später die Wasserstoffmessungen bei stationärem Potential ausgeführt.

Beim Übergang von einem Potential zum anderen, stellte sich der stationäre Wert der Wasserstoffabscheidungsgeschwindigkeit nicht sofort ein, sondern mit verschiedener Geschwindigkeit, abhängig davon, in welchem Überspannungsgebiete dieser Übergang stattfand.

Zur Einstellung einer stationären Wasserstoffabscheidungsgeschwindigkeit bei hohen Überspannungen ($\sim 0,75$ V) brauchte man nicht über 5 min nach einer Änderung des Potentials um 0,05 V abzuwarten. Im Gebiete der Überspannungen, welche dem stationären Potential von Blei in $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$, d. h. 0,36 V gegen eine reversible Wasserstoffelektrode in derselben Lösung gemessen, nahe liegen, stellt sich die stationäre Gasabscheidungsgeschwindigkeit unter denselben Bedingungen während 25—30 min ein.

Die Punkte, welche der Wasserstoffabscheidungsgeschwindigkeit beim stationären Potential entsprechen, sind auf der Kurve als gestrichene Kreise angegeben. Bei der Aufnahme der Überspannungskurve wurde ausser der Wasserstoffabscheidungsgeschwindigkeit auch die Stärke des Gesamtstromes, welcher durch die Elektrode floss, gemessen, wie es bei gewöhnlichen Messungen der Überspannungskurven üblich ist.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen mit derselben Elektrode war befriedigend. Die Überspannungskurven, welche mit verschiedenen Elektroden aufgenommen waren, unterschieden sich voneinander durch

ihre Neigung: die Grösse *b* in der Tafelschen Gleichung variierte von $b=0,12$ bis $b=0,10$ (Fig. 2).

Die Nichtreproduzierbarkeit der Neigung der Kurven kann durch einen verschiedenen Reinheitsgrad der verschiedenen Elektroden erklärt

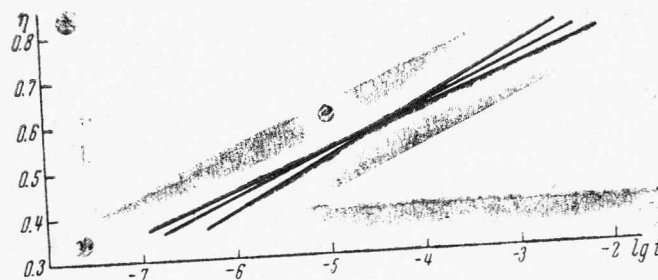


Fig. 2. Mit verschiedenen Elektroden aufgenommene Wasserstoffüberspannungskurven.

werden, doch bedarf diese Frage noch einer nachträglichen experimentellen Untersuchung.

Die halblogarithmische Wasserstoffüberspannungskurve in $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ im Gebiete der Stromdichten von $2,4 \times 10^{-3}$ A/ cm^2 bis $5,3 \times 10^{-7}$ A/ cm^2

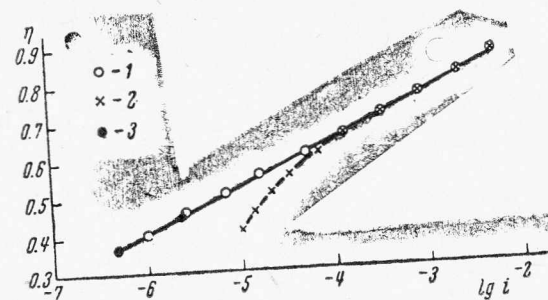


Fig. 3. Wasserstoffüberspannung auf einer Bleischwamm-elektrode in $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$. 1 — aus der Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung; 2 — aus der Stromstärke; 3 — Punkt, welcher der Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung ohne Polarisation entspricht.

scheinbarer Oberfläche, welche nach der von uns angewandten Methode aufgenommen wurde, ist auf Fig. 3 angegeben, sowie die aus der Stromstärke bestimmte Kurve.

Falls man die Kurven der Fig. 3 zusammenstellt, sieht man, dass beide Kurven bei hohen Stromdichten zusammenfallen. Unterhalb einer

Stromdichte gleich $1,3 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ scheinbarer Oberfläche zeigt die aus der Stromstärke bestimmte Kurve einen ziemlich schnellen Abfall, dagegen behält die aus der Wasserstoffabscheidungsgeschwindigkeit bestimmte Kurve eine konstante Neigung. Das grosse Auseinandergehen der Kurven bei kleinen Stromdichten wird dadurch erklärt, dass in unseren Versuchen der Kathodenraum vom Anodenraum nicht getrennt war, was zur Anwesenheit grosser Sauerstoffmengen im Elektrolyten und, folglich, zu grossen Depolarisationseffekten führte.

Die konstante Neigung der Kurven, welche aus der Wasserstoffabscheidungsgeschwindigkeit bestimmt wurden, weist auf die Unabhängigkeit der Überspannung von der Anwesenheit von Sauerstoff im Elektrolyten hin. Dieses letzte bestätigt, dass die Reduktion von Sauerstoff zum Wasser ein elektrochemischer Vorgang ist, welcher auf der Elektrode parallel und unabhängig von der Wasserstoffionenentladung verläuft.

Um die von uns erhaltenen Überspannungsdaten mit den in der Literatur für glatte Bleielektroden angegebenen zu vergleichen, musste man die wahre Elektrodenoberfläche abschätzen. Dieses wurde durch Kapazitätsmessungen der Doppelschicht nach Kabanov und Jutkewitsch¹² ausgeführt.

Die Kapazität ergab sich in einem Versuche als $18500 \mu\text{F/cm}^2$ gleich. Wenn wir nach Kabanov und Jutkewitsch die Kapazität einer glatten Bleielektrode gleich $20 \mu\text{F/cm}^2$ annehmen, so finden wir, dass die wahre Oberfläche unserer Elektrode 925 Mal grösser als die scheinbare war.

Die von uns erhaltene, auf die wahre Oberfläche berechnete Kurve, ist auf Fig. 4 angegeben. Auf derselben Figur sind die sichersten Wasserstoffüberspannungsdaten für Blei aus den Arbeiten von Kabanov und Jofa mit Mitarbeitern aufgetragen^{13, 14}; der Unterschied zwischen der oberen und der unteren punktierten Kurven ist durch den verschiedenen Reinheitsgrad von Blei bedingt, welcher in den verschiedenen Messungen zur Verwendung kam.

Wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, fällt die auf die wahre Oberfläche berechnete Wasserstoffüberspannung für Bleischwamm gut genug

¹² Kabanov u. Jutkewitsch, Z. physik. Chem. (russ.), **13**, 813 (1939).
Заказ 411 Закржевская р 12

¹³ Kabanov, Philippov, Wanjukova, Jofa u. Prokofjeva, Z. physik. Chem. (russ.), **13**, 341 (1939).

¹⁴ Kabanov u. Jofa, Acta Physicochimica URSS, **10**, 617 (1939).

mit der Überspannung auf glattem Blei zusammen. Dieses bedeutet, dass im Falle von Blei die Überspannung wenig von der Oberflächenstruktur abhängt. Das Intervall wahrer Stromdichten, in welchem die Überspannung von uns gemessen wurde, liegt von $2,6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ bis $5,8 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$. Die untere Stromdichtengrenze, welche in den Arbeiten mit glattem Blei erreichbar war, liegt bei ca. $5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, was einer Überspannung von 0,6 V entspricht. Es wurde von einigen

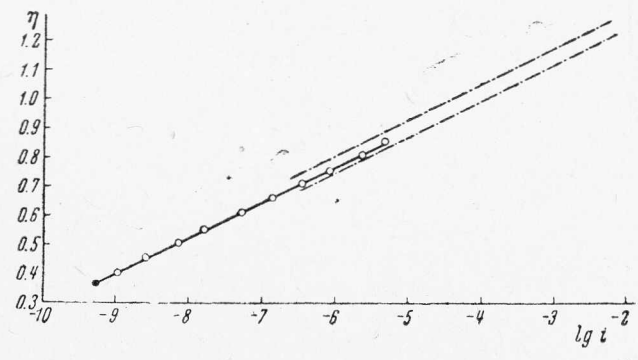


Fig. 4. Wasserstoffüberspannung auf einer Bleischwamm-elektrode, auf die wahre Oberfläche berechnet. Punktierte Kurven aus der Arbeit von Kabanov und Jofa über glatte Bleielektroden.

Autoren angenommen, dass bei Überspannungen, die unterhalb 0,6 V liegen, die Überspannungskurve eine erhöhte Neigung besitzt. Diese Neigungsänderung der Kurve ist in der Arbeit von Jofa und Kabanov¹³ durch eine Adsorption von Bleisulfat auf der Elektrodenoberfläche, welche in der Nähe des stationären Potentials auftritt, gedeutet worden unter der Annahme, dass das Bleisulfat die Wasserstoffionenentladung katalytisch beschleunigt.

Es ist aus Fig. 4 ersichtlich, dass die von uns erhaltene Kurve geradlinig bis zum stationären Potential verläuft. Die Änderung der Kurvenneigung und also auch die vermeintliche katalytische Wirkung von Bleisulfat auf die Wasserstoffionenentladung wurden nicht beobachtet. Die Änderung der Kurvenneigung bei kleinen Stromdichten, welche in früheren Arbeiten beobachtet wurde, kann durch das ungenügende Ausschliessen von Sauerstoff, gegen dessen Anwesenheit die gewöhnliche Methode der Aufnahme der Überspannungskurve insbesondere bei kleinen Elektrodenoberflächen sehr empfindlich ist, erklärt werden.

Auf der Fig. 5 ist die in der üblichen Weise (d. h. aus der Strom-

dicke) bestimmte Kurve für Bleischwammelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre angegeben, wobei die von Kabanov und Jofa für glattes Blei ausgearbeitete Methode zur Verwendung kam. Da unsere

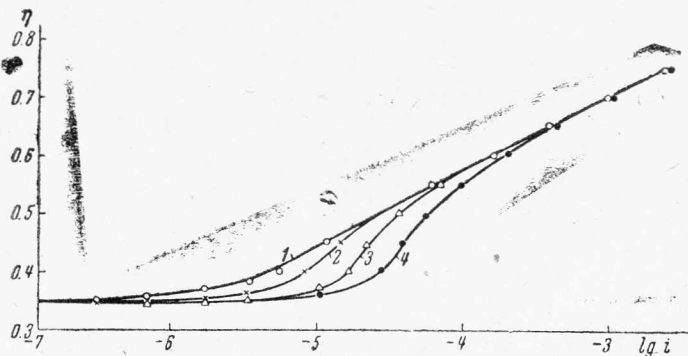


Fig. 5. Der Einfluss eines Sauerstoffgehaltes im Wasserstoff, welcher den Elektrolyten sättigte auf die aus der Stromstärke bestimmten Wasserstoffüberspannungskurven. 1 — Sauerstofffrei; 2 — 0.10% Sauerstoff; 3 — 0.50% Sauerstoff; 4 — 1.00% Sauerstoff.

Elektrode eine grosse wahre Oberfläche hatte (1260 mal grösser als die scheinbare) wurde die Wirkung kleiner Mengen von Sauerstoff und anderer Depolarisatoren, welche bei Messungen mit glattem Blei von Bedeutung sind, fast nicht beobachtet.

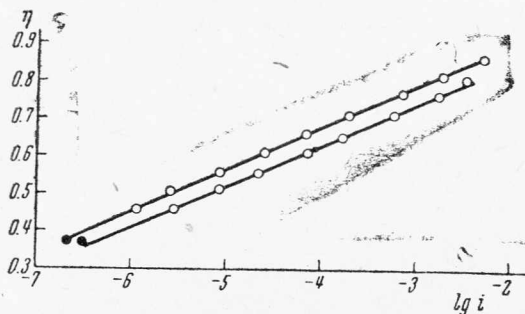


Fig. 6. Wasserstoffüberspannung auf einer Bleischwammelektrode. Obere Kurve 8 N H_2SO_4 ; untere Kurve 3 N H_2HCl . — Punkte, welche aus der Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung beim stationären Potential (ohne Polarisation) berechnet wurden.

Die Kurve hat einen gleichmässigen Gang mit einer Neigung gleich 0.12 fast bis zum stationären Potential. Bei den Potentialen, welche dem stationären Potential nahe sind, macht sich die Auflösung von Blei an bemerkbar, welche die Wasserstoffionenentladung teilweise

kompensiert; dieses ändert den Gang der Kurve, welche in eine der Abszissenachse parallele Gerade übergeht, ähnlich wie die Überspannungskurven auf Nickel in sauren Lösungen¹⁵.

Fig. 5 zeigt, dass die Zugabe kleiner Sauerstoffmengen zum Wasserstoff, mit welchem der Elektrolyt in der Zelle gesättigt wird, die aus der Stromstärke bestimmte Überspannungskurve stark ändert; bei kleinen Stromdichten findet der charakteristische Abfall der Kurve statt, welcher mit dem Wachsen des Sauerstoffgehalts immer stärker hervortritt.

Die Überspannungskurve, welche in 3 N HCl aufgenommen wurde (Fig. 6), hat dieselbe Neigung wie die in 8 N H_2SO_4 aufgenommene Kurve, liegt aber 50 mV tiefer.

3. Die Kinetik der Auflösung von Blei

Es ist aus den auf Fig. 3 und 6 angegebenen Kurven ersichtlich, dass die Logarithmen der Stromdichte, welche der Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung beim stationären Potential entsprechen, genau auf die Überspannungskurven, die auf dasselbe Potential extrapoliert sind, fallen. Die Gesetzmässigkeit der Wasserstoffentwicklung, welche in der Tafelschen Gleichung enthalten ist, wird also auch in den Fällen bei, behalten, wo die äussere Polarisation fehlt. Dieses gibt die Möglichkeit, falls man die Wasserstoffüberspannung und das stationäre Potential des Metalls in Säure kennt, die Geschwindigkeit der Selbstauflösung eindeutig zu bestimmen. Die Geschwindigkeit der Selbstauflösung von Blei beim stationären Potential blieb in unseren Versuchen in den Grenzen der Versuchsfehler konstant, was durch Tabelle 1 bestätigt wird.

Tabelle 1

Änderung der Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung auf einer Bleischwammelektrode mit der Zeit bei stationärem Potential

Zeit nach dem Ausschalten der Polarisation	Abscheidungs-geschwindigkeit von Wasserstoff in $cm^3/St.$
10 Stunden	0.0157
43 „	0.0142
66 „	0.0151

Die Konstanz der Auflösungs-geschwindigkeit ist vor allem ein Beweis der Homogenität des sich auflösenden Metalls. Die Selbstauflösung eines inhomogenen Metalls führt gewöhnlich zur Veränderung

¹⁵ Lukowzew, Lewina and Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 11, 21 (1939).

seiner Oberfläche und folglich der Überspannung, was auch die Selbstauflösungsgeschwindigkeit wesentlich beeinflusst.

Bei der angegebenen Versuchsdauer konnte man die Bedeckung der Bleioberfläche mit einer Schicht des sich bildenden Bleisulfats vernachlässigen, was für die Erhaltung einer konstanten Lösungsgeschwindigkeit auch von Bedeutung ist.

Bei Bestimmung des stationären Potentials unter Umständen, wo die Geschwindigkeit der Prozesse, die sich auf das Wasserstoffion beziehen, klein ist, im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Prozesse, in welchen das Metallion teil nimmt, können wir einige Fälle unterscheiden. Der einfachste Fall ist der, wenn die Metallionenkonzentration in der Lösung vor dem Versuch durch Zugabe von Metallionen fixiert ist, und dabei die Auflösung so langsam vor sich geht, dass man die Konzentrationsänderung vernachlässigen kann. Die Erfüllung dieser Bedingungen wurde in den Versuchen von Wagner und Traud über die Auflösung von Zinkamalgen vorausgesetzt.

Wir wollen jetzt annehmen, dass man die Konzentrationsänderung des Salzes nicht vernachlässigen kann, z. B. dass die Anfangskonzentration gleich Null ist. Um in diesem Fall irgend einen bestimmten Wert des stationären Potentials zu erhalten, muss man offenbar die Bedingungen der Diffusion und des Rührens fixieren. Nehmen wir z. B. an, dass in einer gewissen Entfernung von dem sich auflösenden Metall, seine Ionenkonzentration gleich Null bleibt. Dann ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls bei bestimmter Rührgeschwindigkeit offenbar gleich

$$F_1 - F_2 = K_1 c = K_1 K e^{\frac{2(\varphi - \varphi_{Pb})}{RT}},$$

wo K_1 eine Konstante ist, welche von der Rührgeschwindigkeit abhängt, c — die gesamte Bleikonzentration in der Lösung an der Metalloberfläche, $\frac{c}{K}$ — seine Konzentration in Form von Pb^{2+} -Ionen und φ_{Pb} — das normale Potential Pb/Pb^{2+} bedeuten. In den Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren kann die Grösse K infolge Komplexbildung hohe Werte

erreichen. Andererseits hängt in der Tafelschen Formel $F_3 = e^{-\frac{\varphi - a}{b}}$ die Grösse a ihrerseits auch noch von der Säurekonzentration ab, was hier aber nicht näher erörtert werden soll. Wenn wir die Werte für $F_1 - F_2$ und F_3 einander gleich setzen, können wir den stationären Wert

von φ finden. Man kann sich leicht überzeugen, dass eine Vergrößerung von K , d. h. eine Verstärkung der Komplexbildung, eine Verschiebung des stationären Potentials der Selbstauflösung von Blei gegen negativere Werte veranlassen muss. Diese Erscheinung wird in Wirklichkeit beobachtet, wie aus unveröffentlichten Überspannungsversuchen von Jofa mit Blei in HCl und HBr-Lösungen verschiedener Konzentration folgt. In dem uns in dieser Abhandlung interessierenden Falle sind die Bedingungen bedeutend einfacher. Wegen der kleinen Löslichkeit von $PbSO_4$ erreicht die Lösung sehr schnell die Konzentration, bei welcher das Salz ausfällt. Wäre die Kristallisationsgeschwindigkeit von $PbSO_4$ unendlich gross, so sollte sich an der Metalloberfläche eine Gleichgewichtskonzentration von Blei einstellen, welche der Sättigung der Lösung mit $PbSO_4$ entspricht. Nach den Angaben von Harned und Hammer¹⁶ ist das Gleichgewichtspotential des Systems $Pb/8 NH_2SO_4$ gesättigt mit $PbSO_4/H_2$ bei $25^\circ - 0.371$. Das stationäre Auflösungspotential von Blei in der Säure derselben Konzentration, auf die entsprechende reversible Wasserstoffelektrode bezogen liegt nach unseren Messungen bei -0.36 . Der unbedeutenden Unterschied von 0.01 kann durch den Einfluss der Entladung von Wasserstoffionen erklärt werden, jedoch ist es aber wahrscheinlicher, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit von $PbSO_4$ einen endlichen Wert hat und dass die Lösung in der Nähe der Oberfläche gegen das feste Sulfat etwas übersättigt ist. Diese Annahme wird auch in einer noch unveröffentlichten Abhandlung von Kabanov¹⁷ bestätigt.

Das nahe Zusammenfallen des Gleichgewichtspotentials und des stationären Potentials weist auf die Unrichtigkeit der Anschauung von W. Müller¹⁸ hin. Dieser letzte erklärte in seiner Polemik mit Wagner und Traud, dass das Zusammenfallen der berechneten und beobachteten Mengen des entwickelten Wasserstoffs nur ein Beweis dafür ist, dass das gemessene Potential des Metalls seinem wahren Potential auf den kathodischen Bezirken gleich ist, jedoch kann nach Müller zwischen den anodischen Bezirken und der Lösung in den Poren der Deckschicht noch ein hoher ohmscher Potentialabfall liegen.

¹⁶ Harned and Hammer, J. Am. Chem. Soc., **67**, 33 (1935).

¹⁷ Kabanov, C. R. Acad. Sci. URSS, (im Druck).

¹⁸ W. Müller, Trans. Am. Electrochem. Soc., **76**, 167 (1939); Korrosion und Metallschutz, **16**, 2 (1940).

Da aber das Potential der anodischen Bezirke sogar falls man die Übersättigung mit Bleisulfat völlig ausser Betracht lässt nicht negativer als bei -0.371 liegen kann, so übersteigt dieser Potentialabfall jedenfalls nicht 0.01 V und ist wahrscheinlich noch bedeutend kleiner.

Zusammenfassung

1. Es wurden Wasserstoffüberspannungskurven auf einer Bleischwammelektrode mittels Bestimmung der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung durch Volumenmessungen aufgenommen. Nach diesem Verfahren wurden Überspannungskurven erhalten im Intervall der Stromdichten von 2.6×10^{-6} A/cm² bis 5.8×10^{-10} A/cm², auf die wahre Oberfläche berechnet.

In Schwefel- und Salzsäurelösungen hat die Kurve im halblogarithmischen Netz einen linearen Gang bis zum stationären Potential und eine konstante Neigung, welche zwischen 0.10 und 0.12 liegt. Der lineare Kurvenverlauf weist auf die Abwesenheit der katalytischen Wirkung von Bleisulfat auf die Wasserstoffionenentladung hin. Es wurde bewiesen, dass der bei kleinen Stromdichten beobachtete schnelle Abfall der nach dem gewöhnlichen Verfahren, (mittels Stromstärkemessungen) aufgenommenen Überspannungskurven, durch Depolarisationserscheinungen bedingt ist.

2. Der Logarithmus der Stromdichte, welche der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung in Abwesenheit von Polarisation entspricht, fällt genau auf die bis zum stationären Potential extrapolierte Überspannungskurve. Dieses Potential liegt für Blei in $8\text{NH}_2\text{SO}_4$ dem Gleichgewichtspotential von Blei in mit PbSO_4 gesättigter $8\text{NH}_2\text{SO}_4$ nahe.

Die Auflösungsgeschwindigkeit von Blei, welche der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung äquivalent ist, wird durch die Wasserstoffüberspannung auf Blei und durch die Grösse des Gleichgewichtspotentials bestimmt. Dieses bestätigt die theoretischen Überlegungen, welche in den Arbeiten von Frumkin und Wagner und Traud entwickelt wurden.