

Adsorptionserscheinungen und elektrochemische Kinetik

Von A. FRUMKIN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

(Einführungsvortrag, vorgesehen für die 54. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e.V. in Goslar am 20. Mai 1955)

(Eingegangen am 22. Mai 1955)

Für das Verständnis der Adsorptionsbedingungen an Metalloberflächen ist es wesentlich, das Potential φ_N , welches dem Nullpunkt der Ladung der Metalloberfläche entspricht, zu kennen. Es wird eine Übersicht einiger Methoden gegeben, die zur Bestimmung von φ_N geeignet sind. Einwände gegen die von Oel und Strehlow vorgeschlagene Gegenüberstellung von „Lippmann-Potentialen“ und „Billiter-Potentialen“ werden erhoben.

Eine besonders ausgeprägte Abhängigkeit der Kinetik der elektrochemischen Reaktion von dem Zeichen der Ladung der Metalloberfläche und dem Bau der Ionendoppelschicht beobachtet man bei der Reduktion mehrwertiger Anionen, wie es auf Grund von theoretischen Betrachtungen auch zu erwarten war. Bei der Deutung der Beeinflussung der Kinetik elektrochemischer Vorgänge durch die Adsorption von Fremd-anionen muß man zwischen Effekten unterscheiden, die durch Veränderungen des Baues der Doppelschicht erklärt werden können, und solchen, die auf eine innigere chemische Wechselwirkung zwischen adsorbierten Anionen und Metalloberfläche hinweisen. Der Mechanismus der Einwirkung von adsorbierten Neutral-molekülen auf elektrochemische Vorgänge wird erörtert.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Forschung weisen auf enge und mannigfaltige Beziehungen zwischen den Adsorptionserscheinungen an der Grenzfläche Metall-Lösung und dem Verlaufe von elektrochemischen Vorgängen hin, deren Kenntnis für die Entwicklung der elektrochemischen Kinetik unumgänglich ist. Ich möchte in diesem Vortrage einige auf diesem Gebiete erhaltene Resultate darlegen, wobei aber durchaus kein Versuch gemacht sein soll, eine erschöpfende Übersicht dieser Frage zu geben.

Die Adsorptionserscheinungen an der Trennungsfläche Metall-Lösung werden in hervorragendem Maße durch das elektrische Feld der Doppelschicht beeinflusst; für das Verständnis des Mechanismus der elektrochemischen Vorgänge ist es daher notwendig, das Zeichen der Ladung der Metalloberfläche und die Potentialverteilung in der Doppelschicht zu kennen. Um diese bei gegebenem auf eine bestimmte Vergleichselektrode bezogenem Potential φ der Elektrode ermitteln zu können, muß man über die Lage des Nullpunktes der Ladung unterrichtet sein. Das Potential φ_N , bei dem die Ladung der Metalloberfläche gleich Null wird, ist eine für ein gegebenes Metall charakteristische Konstante¹⁾, vorausgesetzt, daß der Einfluß von spezifischen, auf Coulombsche Kräfte nicht zurückführbaren Adsorptionsvorgängen, die den Nullpunkt der Ladung in bekannter Weise beeinflussen, vernachlässigt werden kann. Da im Nullpunkte der Ladung die Ionendoppelschicht beseitigt ist und das Galvanipotentiale Metall-Lösung nur durch die Verteilung der Elektronenwolke in der Nähe der Metalloberfläche und die Orientierung der Wasserdipole bedingt ist, so muß ein enger Zusammenhang zwischen der Differenz der Potentiale φ_N^A und φ_N^B , die für zwei Metalle A und B Nullwerten der Ladung entsprechen, und dem Voltapotentiale Metall B-

Metall A, V_{BA} , bestehen²⁾. Dieser Zusammenhang kann durch eine angenäherte Beziehung ausgedrückt werden:

$$\varphi_N^A - \varphi_N^B \simeq V_{BA}. \quad (1)$$

Gleichung (1) müßte streng gelten, wenn die PD Metall-Lösung im Nullpunkte der Ladung sich additiv aus der PD Metall-Vakuum und Vakuum-Lösung zusammensetzen würde. Letzteres scheint aber nicht der Fall zu sein, da der aus den Messungen von Klein und Lange³⁾ ermittelte Wert des Voltapotentiale Hg-Lösung im kapillarelektischen Maximum nicht verschwindet, sondern etwa $-0,30$ V ausmacht⁴⁾. Diese Abweichung von der Additivität ist aber nicht sehr groß und hängt wahrscheinlich von der Natur des Metalles nicht stark ab. Die Gültigkeit der Gleichung (1) konnte für einige Metallpaare bestätigt werden⁵⁾, aber das vorliegende Beobachtungsmaterial ist zu spärlich und die Messungen von Voltapotentiale sind nicht genau genug, um endgültige Schlüsse zu ziehen. Die Differenz der φ_N -Werte ist selbstverständlich nicht als eine Differenz zweier Einzelpotentiale zu betrachten, sondern enthält auch das Galvanipotentiale Metall B-Metall A.

Die einfachste und auch genaueste Methode zur Bestimmung der φ_N -Werte besteht in der Ermittlung der Lage des kapillarelektischen Maximums; bei gewöhnlichen Temperaturen ist diese Methode aber nur auf Quecksilber, flüssige Amalgame und Gallium anwendbar.

²⁾ A. Frumkin und A. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem. 136, 451 (1928); M. Temkin, Известия Акад. Наук СССР, Серия Химическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim.] 235 (1946).

³⁾ O. Klein und E. Lange, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 570 (1937).

⁴⁾ A. Frumkin, J. chem. Physics 7, 552 (1939).

⁵⁾ S. Karpachew und A. Stromberg, Acta physicochim. URSS 12, 523 (1940); 16, 331 (1942); S. Karpachew, V. Kochergin und E. Jordan, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 521 (1948).

¹⁾ A. Frumkin, Physik. Z. Sowjetunion 4, 239 (1933).

Umfangreiches Material über das kapillarelektische Verhalten von geschmolzenen Metallen ist von Karpachew und Mitarbeitern gesammelt worden⁵⁾. Es sind zahlreiche Methoden zur Ermittlung von Nullpotentialen fester Metalle vorgeschlagen worden, deren kritische Betrachtung aber außerhalb der Möglichkeiten dieses Vortrages liegt. Nach den Erfahrungen, die in unserem Laboratorium gesammelt worden sind, sind zur Zeit als vertrauenswürdig insbesondere Werte zu betrachten, die nach folgenden drei Methoden bestimmt wurden:

1. Direkte Verfolgung der Veränderungen der Zusammensetzung der Lösung, die mit der Ausbildung der Ionendoppelschicht verbunden sind. Neben den üblichen

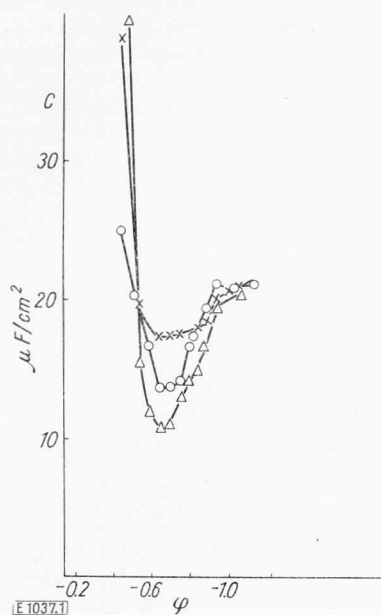


Abb. 1

Abhängigkeit der Kapazität einer Pb-Elektrode in H_2SO_4 vom Potential, mit Wechselstrom gemessen (1000 bis 10000 Hz)

xxx 0,1 n H_2SO_4 ; ooo 0,01 n H_2SO_4 ;

△△△ 0,001 n H_2SO_4

analytischen Verfahren können dabei zweckmäßig auch radioaktive Indikatoren ausgenutzt werden. Die Adsorptionsmethode ist besonders im Falle von Elektroden mit einer großen und genügend stabilen Oberfläche anwendbar, wie platinisiertes Platin oder Kohle, die als Gas-elektroden funktionieren⁶⁾.

2. Bestimmung des Potentials, welches einem Minimum der Kapazität der Ionendoppelschicht C in verdünnten Elektrolytlösungen entspricht. Diese von Vorsina und Frumkin⁷⁾ für den Fall von Quecksilber ausgearbeitete Methode ist auf feste Elektroden anwendbar, vorausgesetzt, daß deren Oberfläche genügend

glatt ist⁸⁾. Abb. 1 stellt die Resultate von Messungen von D. Leikis und B. Kabanow dar, die sich auf Pb in H_2SO_4 verschiedener Konzentration beziehen. Die Bleielektrode wurde durch Züchten eines fadenförmigen Einkristalls aus geschmolzenem Blei erhalten und die Oberfläche durch schwache kathodische Polarisation in H_2SO_4 noch weiter ausgeglättet⁹⁾. Die C, φ -Kurven sind den mit Hg-Elektroden erhaltenen durchaus ähnlich und zeigen ein charakteristisches Minimum in der Nähe des Nullpunktes.

3. Ermittlung der Abhängigkeit der Härte bzw. Festigkeit vom Potential. Diese von P. Reh binder und E. Wenström¹⁰⁾ vorgeschlagene Methode beruht darauf, daß die Ausbildung der Ionendoppelschicht an der Trennungsfläche Metall-Lösung die Grenzflächenspannung erniedrigt und die Entwicklung von Mikrorissen und folglich auch die spröde Dispergierung sowie die plastische Verformung des Metalls erleichtert. Das Härtemaximum entspricht daher dem Nullwerte der Ladung. Die Härte wurde aus der Dämpfung von Schwingungen eines schweren Pendels bestimmt, das sich mittels zweier grob aufgerauhter Glaskügelchen auf die zu untersuchende polarisierte Metalloberfläche stützte. Da die Dispergierung des Metalls mit einem Verbrauch von Energie verbunden ist, so ist es zweckmäßig, den umgekehrten Wert der relativen Abnahme der Schwingungsamplitude A je Zeiteinheit $-\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial t}$ als Maß der

Härte zu betrachten. Kurve I, Abb. 2 stellt die Abhängigkeit der auf diese Weise definierten Härte H vom Potential im Falle von Pb in 0,1 n NaCl nach Reh-

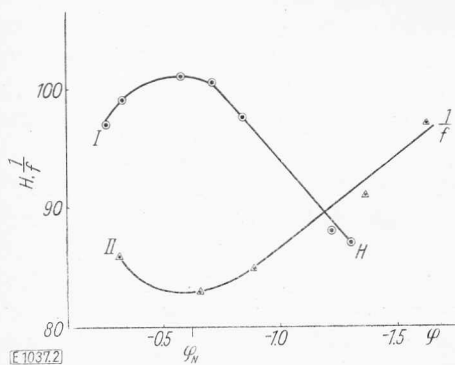


Abb. 2

Abhängigkeit der Härte H und der äußeren Reibung f von Blei vom Potential

ooo H ; △△ $\frac{1}{f}$

⁶⁾ A. Shlygin, A. Frumkin und V. Medwedowsky, Acta physicochim. URSS 4, 911 (1936); A. Frumkin und A. Shlygin, ibid. 5, 819 (1936); E. Kuchinsky, R. Burstein und A. Frumkin, ibid. 12, 795 (1940).

⁷⁾ M. Vorsina und A. Frumkin, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 24, 918 (1939).

⁸⁾ T. Borissowa, B. Erschler und A. Frumkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 925 (1948); T. Borissowa und B. Erschler, ibid. 24, 337 (1950); E. Ajasjan, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 100, 473 (1955).

⁹⁾ B. Kabanow und S. Jofa, Acta physicochim. URSS 10, 617 (1939).

¹⁰⁾ P. Reh binder und E. Wenström, Acta physicochim. URSS 19, 36 (1944); Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 68, 329 (1949); Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 26, 12 (1952); W. Klinkenberg, K. Lücke und G. Masing, Z. Metallkunde 42, 361 (1951).

binder, Wenström und Lichtman dar. Verkleinert man die Spannungen, welche das Pendel in der Metallunterlage hervorruft, indem man statt aufgerauhter Glaskügelchen solche mit glatter Oberfläche benutzt, so wird der Energieverbrauch nicht mehr durch die Dispergierung oder Deformation des Metalles, sondern in erster Linie durch die äußere Reibung f bestimmt, welche durch die Anwesenheit einer Ionendoppelschicht vermindert wird, worauf Bowden und Tabor zuerst hingewiesen haben¹¹⁾. Der Nullwert der Ladung entspricht jetzt einem Maximum von f und folglich einem Minimum der Größe $-\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial t}$, welche in diesem

Falle $\frac{1}{f}$ proportional ist. Diese Abänderung der Methode von Rehbinder und Wenström wurde von Bockris und Parry-Jones vorgeschlagen¹²⁾. Kurve II, Abb. 2, wurde unter Versuchsbedingungen aufgenommen, welche den in der Arbeit der englischen Forscher realisierten nahekommen (Pb in $n \cdot \text{KCl}$). Einige Nullpunktpotentiale, die nach den hier besprochenen Methoden bestimmt wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt*):

Tabelle 1

Elektrode	φ_N	Lösung	Methode
Cadmium	−0,9 −0,7	$5 \cdot 10^{-3}n \text{ KCl}$ $5 \cdot 10^{-3}n \text{ KCl}$	Kapazitätsminimum Härtemaximum
Thallium	−0,82 −0,69	$10^{-3}n \text{ KCl}$ $n \text{ Na}_2\text{SO}_4$	Kapazitätsminimum Härtemaximum
Blei	−0,67 −0,62	$10^{-3}n \text{ H}_2\text{SO}_4$ $0,1n \text{ NaCl}$	Kapazitätsminimum Härtemaximum
Thallium-amalgam gesättigt	−0,65	$1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$	Elektrokapillarkurve
Gallium	−0,6	$1n \text{ KCl}$ $+ 0,1n \text{ HCl}$	Elektrokapillarkurve
Eisen	−0,37	$10^{-3}n \text{ H}_2\text{SO}_4$	Kapazitätsminimum
Quecksilber	−0,19	Verdünnte Elektrolyte	Elektrokapillarkurve
Silber	0,05	$0,1n \text{ KNO}_3$	Adsorptionsmessungen
Aktivierete Kohle	0−0,2	$1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ $+ 0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4$	Adsorptionsmessungen
Platin (Oberfläche H enthaltend)	0,11	$1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ $+ 0,01n \text{ H}_2\text{SO}_4$	Adsorptionsmessungen
Tellur	0,6	$1n \text{ Na}_2\text{SO}_4$	Härtemaximum

Oel und Strehlow¹³⁾ haben in der letzten Zeit vorgeschlagen, zwischen „Lippmann-Elektroden“ und „Billiter-Elektroden“ zu unterscheiden. Beim Potential der „Lippmann-Elektrode“ ist die Ladung der Metalloberfläche gleich Null, der durch die Orientierung der Wasserdipole bedingte Potentialsprung bleibt aber

bestehen. Dieses dürfte der Definition nach der Größe φ_N entsprechen. Beim „Billiter-Potential“, welches von der Natur des Metalles unabhängig sein soll und bei $+0,475$ liegt, verschwindet das Potentialgefälle im Elektrolyten. Nach Oel und Strehlow wird das „Lippmann-Potential“ mit polarisierbaren, das „Billiter-Potential“ mit unpolarisierbaren Elektroden erhalten.

Uns scheint diese Gegenüberstellung theoretisch sowie experimentell unbegründet; dementsprechend haben wir in Tab. 1 φ_N -Werte aufgenommen, die nach der bei ihrer Bestimmung angewandten Meßmethode als „Billiter-Potentiale“ betrachtet werden können (z.B. im Falle von Wasserstoff enthaltendem Pt). Selbstverständlich ist der Einstellungsmechanismus der Potentialdifferenz Metall-Elektrolyt verschieden, je nachdem wir es mit einer ideal polarisierbaren oder einer unpolarisierbaren Elektrode zu tun haben. Für den Bau der Doppelschicht, die sich auf einen Gleichgewichtszustand bezieht, ist dieses aber belanglos*).

Dieser Gedankengang sei durch folgendes Beispiel illustriert. Der φ_N -Wert für Hg ist ein typisches „Lippmann-Potential“, da bei dem Potential des kapillarelektrischen Maximums die Konzentration der Hg_2^{2+} -Ionen in der Lösung verschwindend klein ist und das Quecksilber in einer genügenden Näherung als eine ideal polarisierbare Elektrode betrachtet werden kann. In $n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ist φ_N etwa $-0,20 \text{ V}$ gleich. Setzen wir nun dem Hg $0,001\% \text{ Tl}$ zu, so verschiebt sich der in derselben Grundlösung bestimmte Ladungsnullpunkt kaum¹⁵⁾ ($\varphi_N = -0,21$), da der kleine Tl-Zusatz die Zusammensetzung der Metalloberfläche nicht merklich verändert. Das Nullpunktpotential ist aber jetzt ein „Billiter-Potential“ geworden, denn die diesem Potential entsprechende Konzentration der potentialbestimmenden Tl^+ -Ionen ist nicht verschwindend klein, sondern etwa $2,5 \cdot 10^{-4} n$. Der hier angeführte φ_N -Wert wurde tatsächlich nach einer den „Billiter-Potentiale“ angemessenen Methode bestimmt, nämlich aus der Umkehr des Stromes zwischen einer tropfenden und einer ruhenden Elektrode bei Veränderung der Tl^+ -Konzentration. Daß der Zustand der Grenzfläche Tropfelektrode-Lösung beim φ_N -Potential ein Gleichgewichtszustand ist, folgt aus der guten Übereinstimmung zwischen den von Frumkin und Cirves mittels Tropfelektroden und den von Frumkin und Gorodetzka¹⁶⁾ mit

¹¹⁾ F. Bowden und D. Tabor, Properties of the metallic Surfaces. Inst. Metals 1953; Bowden und Young, Research 3, 235 (1950).

¹²⁾ J. Bockris und Parry-Jones, Nature [London] 171, 930 (1953).

* Alle in diesem Vortrage angeführten φ -Werte mit Ausnahme von Abb. 3, 9 und 12 beziehen sich auf eine Normalwasserstoffelektrode.

¹³⁾ H. Oel und H. Strehlow, Z. physik. Chem., N. F. 1, 241 (1954); Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 665 (1954).

* Dementsprechend kann die Richtigkeit der thermodynamischen Behandlung nicht davon abhängen, wie groß die als Rechengrößen auftretenden Konzentrationen der potentialbestimmenden Ionen sind. Dies ist der Grund, weshalb die verschiedenen Methoden der thermodynamischen Behandlung der Theorie der Elektrokapillarität¹⁴⁾ zu identischen Resultaten führen.

¹⁴⁾ A. Frumkin, Z. physik. Chem. 103, 55 (1923); S. Craxford, Trans. Faraday Soc. 36, 85 (1940); D. Grahame, Chem. Reviews 41, 441 (1947); D. Grahame und R. Whitney, J. Amer. chem. Soc. 64, 1548 (1942).

¹⁵⁾ A. Frumkin und F. Cirves, J. physik. Chem. 34, 74 (1930).

¹⁶⁾ A. Frumkin und A. Gorodetzka, Z. physik. Chem. 136, 451 (1928).

einem Kapillarelektrometer an Tl-Amalgamen erhaltenen φ_N -Werten. Gegen die experimentellen Methoden, die von Oel und Strehlow zur Ermittlung der φ_N -Werte angewandt wurden, lassen sich viele Einwände erheben. Ich möchte hier nur darauf hinweisen, daß der Einfluß der schwer zu beseitigenden Oxydschichten in keinem Falle außer acht gelassen werden kann, wie es Oel und Strehlow tun. Von Proskurnin und Frumkin¹⁷⁾ wurde φ_N für Ag nach einer Methode bestimmt, die der Eintauchmethode von Oel und Strehlow recht nahe kommt; es ergab sich dabei tatsächlich ein dem „Bil-liter-Potentiale“ naheliegender φ_N -Wert gleich 0,51 V. Später wurde in demselben Laboratorium das Problem ein zweites Mal von Veselovsky in Angriff genommen¹⁷⁾, wobei für Entfernung von Oxydschichten oder adsorbierter Sauerstoffatome gesorgt wurde, im übrigen aber dieselbe Meßmethode angewandt wurde. Das Versuchsergebnis, welches in Tab. 1 aufgenommen worden ist, war jetzt ein wesentlich anderes, nämlich φ_N gleich etwa 0,05 V. Auch im Falle von Platin hat die Anwesenheit von adsorbierten O-Atomen eine Verschiebung von φ_N nach positiveren Werten zur Folge, die fast 1 V erreichen kann⁶⁾.

Bei der praktischen Ausnützung von φ_N -Werten muß man nicht vergessen, daß diese nicht nur durch allerhand Adsorptionsvorgänge stark beeinflusst werden, sondern, genauso wie Voltapotentiale, von der kristallographischen Beschaffenheit der Metalloberfläche abhängen müssen. Entsprechendes experimentelles Material liegt zur Zeit leider noch nicht vor.

Von der Lage des Nullpunktes der Ladung hängt es ab, ob bei einem gegebenen Potential eine bevorzugte Adsorption von Anionen oder Kationen zu erwarten ist; diese Beziehungen sind aus der Theorie der Elektrokapillarität gut bekannt, so daß hier nicht näher auf sie eingegangen werden soll. Mit Hilfe von Kapazitäts-⁸⁾ oder Härtemessungen¹⁰⁾ kann man nachweisen, daß die Adsorption von Neutralkmolekülen an festen Elektroden in Gegenwart von Elektrolyten genauso wie im Falle von Hg nur innerhalb eines begrenzten Potentialgebietes erfolgt, welches den Nullpunkt der Ladung einschließt. Die bekannte Abhängigkeit der Adsorbierbarkeit von Neutralkmolekülen vom Potentialsprünge in der Ionen-doppelschicht ändert sich in charakteristischer Weise, wenn es sich um Verbindungen handelt, die einen aromatischen Ring enthalten¹⁸⁾, wie es aus dem Vergleiche der Elektrokapillarkurven von Naphthalin und Dekalin (Abb. 3) ersichtlich ist. Während Dekalin aus einer CH_3OH -Lösung bei Potentialen, welche um etwa 0,5 positiver als das dem Nullwerte der Ladung entsprechende liegen, von der Metalloberfläche nicht mehr adsorbiert wird, bleibt die Adsorption von Naphthalin auch bei wesentlich positiveren Potentialen bestehen. Die erhöhte Adsorbierbarkeit von aromatischen Verbindun-

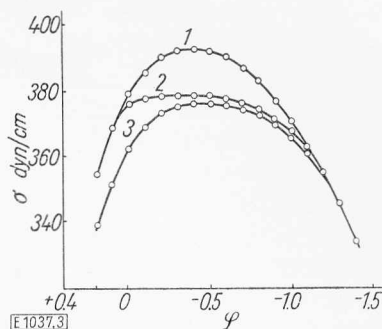


Abb. 3

Elektrokapillarkurven von Dekalin und Naphthalin in methylalkoholischer NH_4NO_3 -Lösung. Vergleichselektrode Hg, Hg_2Cl_2 in CH_3OH mit KCl und NH_4NO_3 gesättigt

1: Grundlösung; 2: + 0,3m Dekalin;

3: + 0,3m Naphthalin (nach M. Gerowitch).

gen, die sich insbesondere bei positiven Ladungen der Metalloberfläche äußert, hängt wahrscheinlich mit einer Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen des Benzolringes und der Metalloberfläche zusammen. Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolringen, wie Chrysen oder Tetracen, werden an Hg aus einer äthylalkoholischen Lösung bei einer Konzentration von 10^{-4} m noch stark adsorbiert, wobei die Adsorbierbarkeit auch bei den höchsten realisierbaren Ladungen der Metalloberfläche erhalten bleibt¹⁸⁾.

Im weiteren sollen an einigen Beispielen Zusammenhänge zwischen den von der Ladung abhängenden Adsorptionseigenschaften von Metalloberflächen und dem Verlauf elektrochemischer Vorgänge erörtert werden*).

Wie von T. Krjukowa²⁰⁾ am Beispiel von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ festgestellt wurde, beobachtet man unter bestimmten Bedingungen bei der Reduktion von Anionen bei Potentialen, welche in der Nähe des Nullpunktes der Ladung oder negativer liegen, eine anomale Abhängigkeit der Stromdichte von der Polarisierung**). Ähnliche Erscheinungen sind dann bei der Reduktion vom FeCy_6^{3-} , PtCl_6^{2-} , PtCl_4^{2-} , $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4^{2-}$, RhCl_6^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, ClO_2^- , CdJ_4^{2-} , $\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$ u. a. an Hg⁻²²⁾23), Pb-, Cd⁻²⁴⁾, Cu⁻²⁵⁾, Tl-

*) Diese Fragen hat unabhängig L. Antropow behandelt¹⁹⁾.

¹⁹⁾ L. Antropow, Труды Ереванского Политехнического института им. К. Маркса 2, 71, 97 (1946); Труды совещания по электрохимии, Москва 1953, S. 380.

²⁰⁾ T. Krjukowa, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 65, 517 (1949).

**) Anomale Polarisationskurven von Anionen waren auch früher aus der analytischen Literatur bekannt²¹⁾, wurden aber als durch „polarographische Maxima“ entsteht gedeutet.

²¹⁾ I. Kolthoff und G. Matsujama, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 17, 615 (1945); Souhay, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2, 17 (1948).

²²⁾ A. Frumkin und G. Florianowitch, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 80, 907 (1951); A. Frumkin, Вестник Московского Университета 9, 37 (1952); N. Nikolajewa und V. Presnjakowa, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 87, 61 (1952); T. Kalisch und A. Frumkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 28, 473 (1954); G. Florianowitch und A. Frumkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 29, N 10 (1955).

²³⁻²⁵⁾ Siehe folgende Seite.

¹⁷⁾ M. Proskurnin und A. Frumkin, Z. physik. Chem. A 155, 29 (1931); V. Veselovsky, Acta physicochim. URSS 11, 815 (1939).

¹⁸⁾ M. Gerowitch, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 96, 543 (1954).

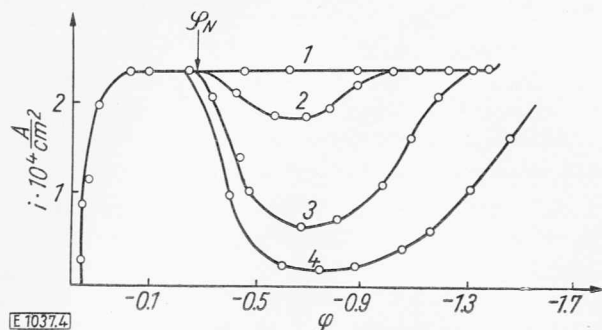


Abb. 4

Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential in einer 10^{-3} n $K_2S_2O_8$ -Lösung in Gegenwart von Na_2SO_4 mit einer amalgamierten rotierenden Scheibenelektrode bei 3,8 Umdrehungen je sec aufgenommen

Na_2SO_4 -Konzentration: 1: n; 2: 0,1 n; 3: 0,008 n; 4: 0

Amalgam²⁶⁾ und Pt-Kathoden²⁷⁾ in wässrigen sowie CH_3COCN ²⁸⁾-Lösungen beobachtet worden. Abb. 4 stellt die mit $S_2O_8^{2-}$ an einer rotierenden amalgamierten Kathode erhaltenen Resultate dar. Wie ersichtlich, wird in verdünnten Lösungen von $K_2S_2O_8$ in der Nähe des Nullpunktes der Ladung von Quecksilber ein Abfall der Stromdichte beobachtet, der bei viel negativeren Potentialen in einen neuen Anstieg übergeht. Der Abfall der Stromdichte verschwindet, wenn die Gesamtionenkonzentration der Lösung durch Zusatz eines indifferenten Elektrolyten – hier Na_2SO_4 – genügend vergrößert wird; im Falle von mehrwertigen Kationen genügen schon minimale Konzentrationen, um das

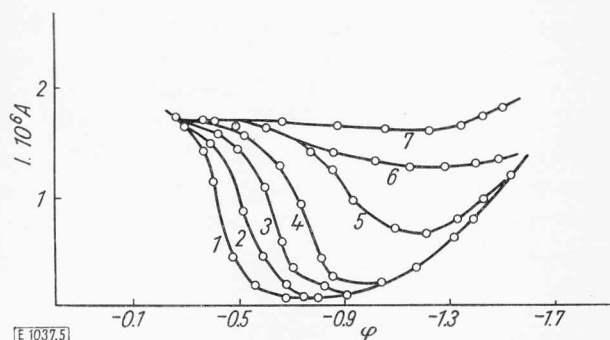


Abb. 5

Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential in einer 10^{-3} n $K_2S_2O_8$ -Lösung in Gegenwart von La^{3+} -Ionen mit einer Tropfelektrode aufgenommen. La^{3+} -Ionenkonzentration: 1: 0; 2: $3 \cdot 10^{-6}$ m; 3: $6 \cdot 10^{-6}$ m; 4: $9 \cdot 10^{-6}$ m; 5: $1,5 \cdot 10^{-5}$ m; 6: $2 \cdot 10^{-5}$ m; 7: $5 \cdot 10^{-5}$ m

²³⁾ H. Laitinen und E. Onstott, J. Amer. chem. Soc. 72, 4565 (1950); J. Žežula, Chem. Listy 47, 492, 969 (1953); N. Konopick, Mh. Chem. 83, 255 (1952).

²⁴⁾ N. Nikolajewa, N. Schapiro und A. Frumkin, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 86, 581 (1952).

²⁵⁾ A. Lewin, E. Uksche und N. Brylina, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 88, 697 (1953); A. Djakow, ibid. 93, 685 (1953).

²⁶⁾ T. Kalisch und A. Frumkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 28, 801 (1954).

²⁷⁾ N. Nikolajewa und A. Grossmann, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 95, 1013 (1954).

²⁸⁾ S. Wawzonek und W. Runner, J. electrochem. Soc. 99, 457 (1952).

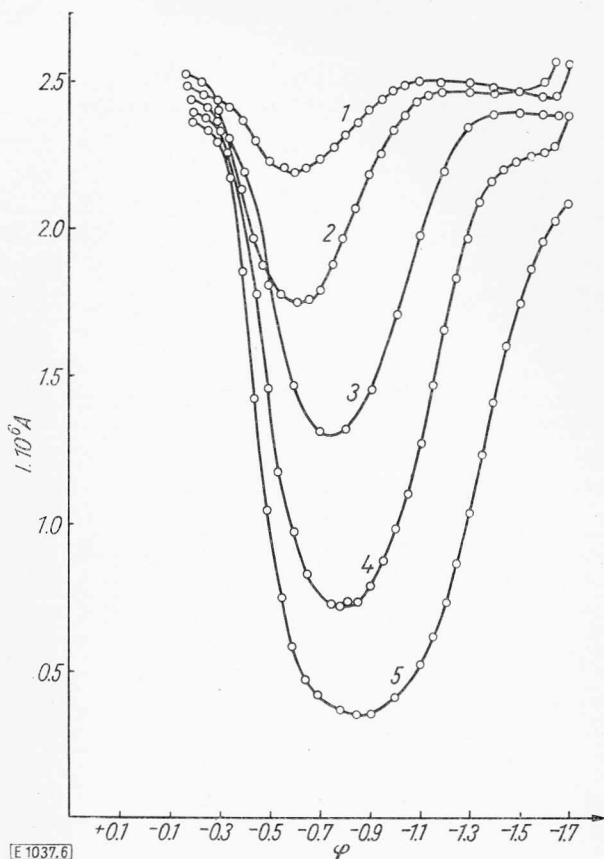


Abb. 6

Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential in einer 10^{-3} n $K_2S_2O_8$ -Lösung in Gegenwart von 10^{-2} n Alkalimetallchloriden mit einer Tropfelektrode aufgenommen. 1: CsCl; 2: RbCl; 3: KCl; 4: NaCl; 5: LiCl. Nach N. Nikolajewa, B. Damaskin und R. Akopjan

Minimum der Stromdichte zu unterdrücken*), wie es aus Abb. 5**) ersichtlich ist. Bemerkenswert sind die

*) Die Beschleunigung der Anionenreduktion durch mehrwertige Kationen wurde erstmals von Heyrovský und Tokuoka am Beispiel von NO_3^- - und BrO_3^- -Anionen beobachtet²⁹⁾. Diese werden erst bei negativeren Potentialen reduziert und zeigen keinen Abfall der Stromdichte auf der Polarisationskurve. Der elektrochemische Vorgang der Reduktion von NO_3^- und einiger anderer sich ähnlich verhaltender Anionen wird in Gegenwart von La^{3+} -Ionen durch das Reaktionsprodukt, das OH^- -Ion, katalysiert, was sprunghafte Änderungen der Stromdichte in nicht gepufferten Lösungen zur Folge hat. Eine halbquantitative Theorie dieser Erscheinungen wurde von Frumkin und Shdanow entwickelt³⁰⁾, auf der Annahme fußend, daß durch die Anlagerung des OH^- -Ions an das zu reduzierende Anion dessen Adsorption auf der durch La^{3+} -Ionen positiv aufgeladenen Hg-Oberfläche erleichtert wird.

²⁹⁾ M. Tokuoka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 4, 444 (1932); J. Heyrovský, Actualités Scientifiques et industr. 90, Paris (1934); M. Tokuoka und J. Ruzicka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 6, 339 (1934); E. Vopicka, ibid. 8, 349 (1936).

³⁰⁾ A. Frumkin und S. Shdanow, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 92, 629, 789 (1953); 96, 793 (1954); 97, 867 (1954).

**) Die Polarisationskurven der Abb. 5 sind mit einer Hg-Tropfelektrode aufgenommen worden; bei Potentialen, welche positiven Ladungen der Hg-Oberfläche entsprechen, sind diese Kurven durch polarographische Maxima erster Art entsteht,

großen Unterschiede, die mit Kationen von gleicher Ladung, aber von verschiedenem Radius beobachtet werden (Abb. 6). Adsorbierbare Fremdanionen, wie z. B. Br^- und J^- vermindern die Geschwindigkeit der $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Entladung bei Potentialen, welche positiven Ladungen der Oberfläche entsprechen.

Der Abfall der Stromstärke in der Nähe des Nullpunktes der Ladung ist durch elektrostatische Abstoßung zwischen Metalloberfläche und reduzierbarem Anion zu erklären²⁰⁾²²⁾. Eine ähnliche Vorstellung wurde später auch von Randles und Somerton ausgenutzt, um die geringe Größe der Austauschstromdichte zwischen CrCy_6^{3-} und CrCy_6^{4-} an einer Hg-Oberfläche zu deuten³¹⁾. Ist diese Erklärung richtig, so sollte man einen Zusammenhang zwischen dem Potential, bei dem der Abfall der Stromstärke eintritt, und φ_N erwarten. In der Tat wird ein angenäherter Parallelismus zwischen beiden Größen beobachtet, wie es aus Abb. 7 ersichtlich ist. Die Potentiale der Ladungsnullpunkte auf Abb. 7 sind Mittelwerte von den in Tab. 1 an-

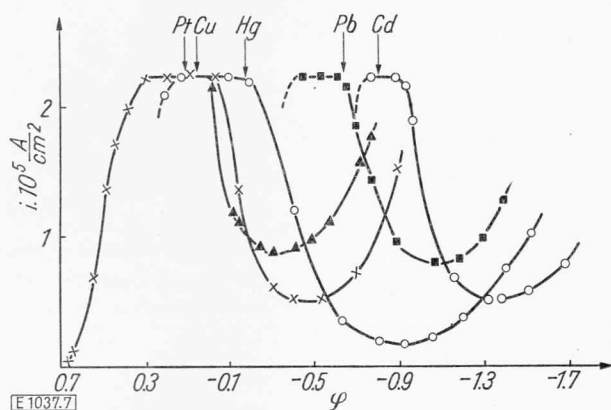


Abb. 7

Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential in einer 10^{-3} n $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 10^{-3} n Na_2SO_4 -Lösung mit verschiedenen Metallelektroden aufgenommen

×× Pt; ▲▲ Cu; ●● Hg; ■■ Pb; ○○ Cd

Die senkrechten Pfeile geben die Lage der Ladungsnullpunkte an

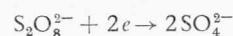
gegebenen φ_N -Werten; φ_N für Cu ist von Uksche und Lewin aus der Abhängigkeit des Randwinkels an der Dreiphasengrenze Metall-Cu-Lösung vom Potential ermittelt worden³²⁾. Die angegebenen Werte der Grenzstromdichten gelten für Hg; für die übrigen Kurven sind die diffusionsbedingten Grenzstromdichten durch die Wahl des Maßstabes zum Zusammenfallen mit dem Werte für Hg gebracht worden, um den Vergleich der Kurven zu erleichtern.

weshalb auf Abb. 5, 6 und 8 nur die negativen Ladungen der Hg-Oberfläche entsprechenden Teile der Kurven wiedergegeben wurden. Es muß noch beachtet werden, daß sich bei kleinen Polarisierungen der Reduktion von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ die Ionisation des Metalles der Elektrode überlagert.

³¹⁾ J. Randles und K. Somerton, Trans. Faraday Soc. 48, 937, 951 (1952).

³²⁾ E. Uksche und A. Lewin, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 105, N 1 (1955).

Die quantitative Theorie der bei der Anionenreduktion auftretenden Erscheinungen kann zur Zeit noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Von Frumkin und Florianowitch²²⁾ ist ein Versuch gemacht worden, die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential im gesamten Potentialgebiete von einem einheitlichen Standpunkte aus zu deuten. Es wurde dabei angenommen, daß ein Gleichgewicht zwischen den reduzierbaren Anionen, die sich in der Doppelschicht, und denen, die sich auf größerer Entfernung von der Elektrodenoberfläche befinden, besteht und daß die Geschwindigkeit der Reaktion durch den Elementarakt der Elektronenanlagerung an das adsorbierte Anion bestimmt wird. Ob im Falle des $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Anions zwei Elektronen nach



gleichzeitig oder, was wahrscheinlicher ist, in getrennten Schritten nach



angelagert werden, kann zur Zeit nicht eindeutig entschieden werden, ist aber für die formale Behandlung der Kinetik des Vorganges unwesentlich, wenn der erste Schritt als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet wird. Bezeichnen wir mit $[A]$ die Anionenkonzentration in einer Entfernung von der Elektrode, die groß gegenüber der Dicke der Ionendoppelschicht ist, mit $[A]_s$ die Konzentration in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche, mit ψ_1 das Potential in einem dem Radius des reagierenden Teilchens gleichen Abstände von der Elektrodenoberfläche und mit n die Zahl der Ladungen des reagierenden Teilchens (im Falle von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ $n = -2$), so ist

$$[A]_s = [A] \exp\left(-\frac{n\psi_1 F}{RT}\right). \quad (2)$$

Aus Gleichung (2) erhält man nach den üblichen Ansätzen der Theorie der langsamen Entladung mit Berücksichtigung der Konzentrationsverminderung infolge des Stromdurchanges den angenäherten Ausdruck*)

$$\frac{i}{1 - \frac{i}{i_d}} = K c_A \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{\alpha - n}{\alpha} \psi_1\right). \quad (3)$$

i ist die Stromdichte, i_d die diffusionsbedingte Grenzstromdichte, c_A die Konzentration der reagierenden Substanz im Lösungsinnen, K und α sind konstante Größen ($0 < \alpha < 1$). Die unter weitgehend vereinfachten Voraussetzungen abgeleitete Gleichung (3), welche auch auf die Reduktion von Kationen und Neutralkomplexen angewandt werden kann, erlaubt die bei der Reduktion von $0,001$ n $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ an einer Hg-Tropfelektrode in Gegenwart von $0,001$ n, $0,01$ n und $0,1$ n KCl bei negativer Ladung der Hg-Oberfläche beobachtete Abhängigkeit der Stromstärke von Potential und Kon-

*) Von den Verfeinerungen, die bei der exakten Anwendung der Theorie der Konzentrationspolarisation auf eine an einer Tropfelektrode verlaufende irreversible Reaktion eingeführt werden müssen³³⁾, soll hier abgesehen werden.

³³⁾ N. Mejman, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 1454 (1948); V. Bagozky, ibid. 22, 1466 (1948).

zentration recht befriedigend wiederzugeben. Dabei wurde n gleich -2 , α gleich $0,28$ gesetzt und ψ_1 nach der Theorie von Stern berechnet²²⁾. Der Abfall der Stromdichte ist durch das Glied $\frac{\alpha - n}{\alpha} \psi_1$ bedingt; in der Nähe des Nullpunktes der Ladung ändert sich ψ_1 stark bei Veränderung von φ und da $\frac{\alpha - n}{\alpha}$ in unserem Falle $8,1$ gleich ist*), so überwiegt der Einfluß des Gliedes mit ψ_1 den von φ . In größerem Abstände vom Nullpunkte wird die Änderung von ψ_1 mit φ klein und der normale Gang der Polarisationskurve wird wiederhergestellt.

Diese elementare Theorie bedarf zweifellos vieler Ergänzungen. Um die in Gegenwart von mehrwertigen Kationen beobachteten Erscheinungen zu deuten, sind die vereinfachten Vorstellungen über die Struktur der Doppelschicht, welche der Theorie von Gouy-Stern zugrunde liegen, ungenügend; es muß die Umladung der Metalloberfläche, die mit der Ausbildung von Ionenpaaren in der Doppelschicht wahrscheinlich zusammenhängt, in Betracht gezogen werden. Daß in Gegenwart von drei- und vierwertigen Kationen die negativ geladene Hg-Oberfläche tatsächlich umgeladen wird, folgt eindeutig aus den Kapazitätsmessungen von Vorsina und Frumkin³⁴⁾.

Bei der Reduktion einiger Anionen beobachtet man bei Steigerung der Konzentration des Zusatzelektrolyten kein Verschwinden des Stromminimums, sondern nur eine Einengung des Potentialbereiches, in dessen Grenzen die Polarisationskurve einen anomalen Gang besitzt. Als Beispiel kann das zuerst von Laitinen und Onstott untersuchte Anion PtCl_4^{2-} angeführt werden²³⁾; ähnlich verhält sich PtCl_6^{2-} . Um den Abfall der Stromdichte in Gegenwart von n KCl (vgl. Abb. 8) zu deuten,

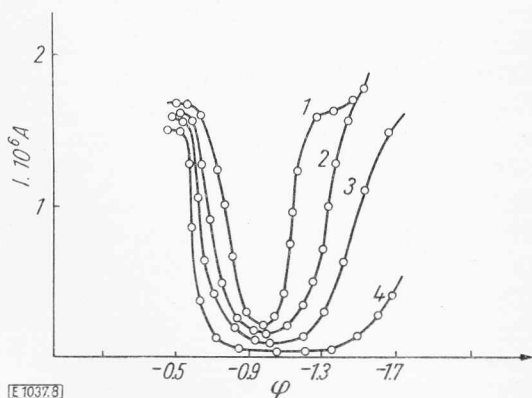


Abb. 8

Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential in einer K_2PtCl_4 -Lösung in Gegenwart von KCl mit Hilfe einer Tropfelektrode aufgenommen. KCl-Konzentration: 1: n ; 2: $0,1 n$;

3: $0,01 n$; 4: 0

Nach G. Florianowitch

*) Im Falle der H^+ -Entladung ist $\alpha = 0,5$, $n = 1$ und $\frac{\alpha - n}{\alpha} = -1$. Dieses erklärt, weshalb der Einfluß des ψ_1 -Potentials, welcher bei der Anionenreduktion für den Verlauf der i -, φ -Kurven maßgebend ist, bei der Wasserstoffionenentladung viel weniger ins Gewicht fällt.

³⁴⁾ M. Vorsina und A. Frumkin, Acta physicochim. URSS 18, 242 (1943).

welcher in diesem Falle bei Potentialen eintritt, die bedeutend negativer als das Potential des Ladungsnullpunktes liegen, muß man annehmen, daß spezifisch adsorbierte [nach der Terminologie von Grahame³⁵⁾ sich in der inneren Helmholtz'schen Schicht befindende] Anionen reduziert werden, deren Oberflächenkonzentration sich mit φ auch bei hoher Gesamtkonzentration der Lösung genügend stark verändert.

Besonders interessant erscheint die Frage von der Natur des Elementaraktes der Anionenreduktion bei starken negativen Ladungen der Metalloberfläche (zweiter aufsteigender Ast der Polarisationskurve). Messungen des Temperaturkoeffizienten der Stromdichte erlauben, die Aktivierungsenergie dieser Reaktion zu ermitteln. Solche Messungen sind von N. Nikolajewa und G. Furaschkowa für die Systeme $0,001 n \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0,01 n \text{ KCl}$ und $0,001 n \text{ K}_2\text{PtCl}_6 + 0,1 n \text{ KCl}$ ausgeführt worden, wobei es sich ergab, daß die Aktivierungsenergie im Minimum*) der i , φ -Kurve bei 25°C im ersten Falle $0,7$ Calorien beträgt, im zweiten praktisch gleich Null ist. Eine weitere Verringerung dieser Aktivierungsenergie kann also das Anwachsen der Stromstärke, welches bei negativeren Potentialen auftritt (2ter aufsteigender Ast der Polarisationskurve) nicht erklären. Weiterhin folgt aus Rechnungen die Lewich durchgeführt hat³⁷⁾, daß bei genügend negativen ψ_1 -Potentialen das Gleichgewicht zwischen Anionen in der Doppelschicht und im Innern der Lösung nicht mehr bestehen kann und als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Annäherung des Anions an die negativ geladene Metalloberfläche auftreten muß. Dieses Ergebnis sowie die Resultate der Messungen des Temperaturkoeffizienten legen die Vermutung nahe, daß die Elektronen vom Metall auf das Anion bei hohen negativen Potentialen durch einen Tunneleffekt übergehen, und daß der zweite Anstieg der Stromstärke bei wachsender negativer Ladung der Oberfläche mit einer Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit des Elektronenüberganges auf größere Entfernungen verbunden ist. Daß die Rechnungen von Lewich mit den Beobachtungsergebnissen ohne die Annahme eines Tunnelüberganges nicht in Einklang gebracht werden können, wurde schon von Frumkin und Florianowitch betont²²⁾. Auch Randles und Somerton halten einen Tunnelmechanismus im Falle des Elektronenaustausches zwischen CrCy_6^{3-} und CrCy_6^{4-} an einer Hg-Oberfläche für wahrscheinlich³¹⁾. Möglich besteht eine Analogie zwischen der Anionenreduktion an einer stark negativ geladenen Elektrodenoberfläche und dem verhältnismäßig schnell-

³⁵⁾ D. Grahame, J. electrochem. Soc. 98, 343 (1951); D. Grahame, M. Poth und J. Cumming, J. Amer. chem. Soc. 74, 4422 (1952).

*) Da die Stromstärke im Minimum der Polarisationskurve potentialunabhängig ist, fallen hier die bekannten Schwierigkeiten, die sonst bei der Berechnung der Aktivierungsenergie von elektrochemischen Vorgängen auftreten³⁶⁾, weg.

³⁶⁾ M. Temkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22, 1081 (1948); J. N. Agar, Discuss. Faraday Soc. 1, 81 (1947).

³⁷⁾ B. Lewich, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 67, 309 (1949).

len Ladungsaustausch, welcher in der Lösung zwischen Anionen wie MoCy_8^{4-} und MoCy_8^{3-} oder FeCy_6^{4-} und FeCy_6^{3-} ³⁸⁾ auftritt. Leider liegen keine Daten über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktionen von der Ionenstärke der Lösung vor.

Das Studium der Anionenreduktion erlaubt, noch weitere Schlußfolgerungen zu ziehen, die sich auf die Natur des Elementaraktes, auf den Einfluß der Adsorptionserscheinungen, sowie auf die Rolle des Materialtransportes zur Elektrode beziehen, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

Es erscheint aussichtsvoll, einen Zusammenhang zwischen den hier erläuterten Hindernissen, die bei der Reduktion mehrwertiger Anionen auftreten, und der bevorzugten Teilnahme an elektrochemischen Vorgängen von komplexen Anionen mit kleinerer Ladung, die Gerischer³⁹⁾ mit Hilfe von Wechselstrommessungen bewiesen hat, aufzustellen.

Die Adsorptionserscheinungen, die bei der Reduktion von mehrwertigen Anionen eine so große Rolle spielen, sind auch in den Fällen von großer Bedeutung, wo Anionen, ohne am eigentlichen elektrochemischen Vorgange teilzunehmen, dessen Geschwindigkeit dennoch beeinflussen. Die einfachste Deutung dieser Effekte verknüpft sie mit der durch die Adsorption der Anionen bedingten Änderung der Struktur der Doppelschicht, welche durch eine Verschiebung des ψ_1 -Potentials nach negativeren Werten ausgedrückt werden kann⁴⁰⁾. Diese Veränderung des ψ_1 -Potentials führt zu einer Vergrößerung der Oberflächenkonzentration von reagierenden Ionen, wenn sie positiv geladen sind, und, gemäß Gleichung (3), zu einer Beschleunigung des elektrochemischen Vorganges^{*}). Dementsprechend wird die Wasserstoffüberspannung an Hg in saurer Lösung bei Potentialen, die nicht zu stark negativ sind, durch Cl^- , Br^- und J^- herabgesetzt. Adsorbierte Fremdkationen üben eine entgegengesetzte Wirkung aus, indem sie das ψ_1 -Potential positiver machen. Bei der Reduktion eines Anions bewirkt die Adsorption eines zweiten indifferenten Anions, wie schon früher erwähnt, eine Verlangsamung des Vorganges, in erster Linie wegen Verminderung der Oberflächenkonzentration der reagierenden Teilchen. Dieser Schluß wird durch den Versuch bestätigt⁴²⁾, obgleich einige Einzelheiten der dabei beobachteten Erscheinungen noch unklar bleiben⁴²⁾⁴³⁾.

³⁸⁾ J. Cobble und A. Adamson, J. Amer. chem. Soc. 72, 2276 (1950); R. Wolfgang, ibid. 74, 6144 (1952).

³⁹⁾ H. Gerischer, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 604 (1953).

⁴⁰⁾ S. Jofa, B. Kabanow, E. Kuchinsky und F. Chistyakov, Acta physicochim. URSS 10, 317 (1939).

^{*}) Bei genügend hoher Konzentration des reagierenden Kations muß nicht nur die Änderung der Konzentration, sondern auch die Änderung des Aktivitätskoeffizienten in der Oberflächenschicht berücksichtigt werden⁴¹⁾.

⁴¹⁾ S. Jofa und A. Frumkin, Acta physicochim. URSS 18, 183 (1943).

⁴²⁾ T. Kalisch und A. Frumkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 28, 473 (1954).

⁴³⁾ A. Martirosjan und T. Krjukowa, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 27, 851 (1953).

Eine hemmende Wirkung der Anionenadsorption, welche durch eine Veränderung des Baues der Iondoppelschicht erklärt werden kann, muß auch bei der Reduktion von Neutralkörpern auftreten, wie es aus Gleichung (3) für $n = 0$ folgt. In diesem Falle ist aber die hemmende Wirkung nicht durch eine Verminderung der Konzentration der zu reduzierenden Moleküle in der Oberflächenschicht, sondern durch eine Veränderung der Größe des effektiven Potentialsprunges $\varphi - \psi_1$ bedingt. Da die Aktivierungsenergie der Reaktion, an der adsorbierte Neutralkörper teilnehmen, linear mit $\varphi - \psi_1$ anwächst, bewirkt ein negativeres ψ_1 eine Vergrößerung der Aktivierungsenergie und eine Verlangsamung der Reaktion. Zu dieser Gruppe von Erscheinungen gehört die hemmende Wirkung, welche adsorbierbare Anionen wie Cl^- , Br^- , J^- und CN^- im Falle der O_2 -Reduktion an einer Hg-Elektrode ausüben⁴⁴⁾. Die Überspannung dieser Reaktion steigt z. B. um etwa 0,2 V, wenn man von $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ zu $2n \text{ H}_2\text{SO}_4 + n \text{ KBr}$ übergeht. Bei genügend hohen p_{H} -Werten ist die Geschwindigkeit der Reduktion von O_2 zu H_2O_2 an Hg diffusionsbedingt⁴⁵⁾). Dementsprechend üben in Gegenwart von $n \text{ KOH}$ verhältnismäßig schwach adsorbierbare Anionen wie Cl^- oder Br^- keinen Einfluß auf die Form der Polarisationskurve aus. Obwohl die Geschwindigkeit des eigentlichen elektrochemischen Vorganges herabgesetzt wird, bleibt sie groß genug und die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges wird wie in der Ausgangslösung durch die Diffusion von O_2 und des an der Kathode entstehenden H_2O_2 bestimmt. In Gegenwart von stärker adsorbierbaren Anionen wie CN^- oder J^- ist aber die Hemmung so groß, daß auch im alkalischen Medium die elektrochemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend wird.

Aus dem Dargelegten sollte man nicht den Schluß ziehen, daß die Einwirkung von adsorbierten Anionen auf elektrochemische Vorgänge in allen Fällen auf solche einfache elektrostatische Effekte zurückzuführen ist. Es ist höchst wahrscheinlich, daß adsorbierte Anionen den Verlauf von elektrochemischen Vorgängen auch auf andere Weise beeinflussen können, aber da diese Fragen in der letzten Zeit in der Literatur schon besprochen worden sind⁴⁷⁾, möchte ich sie hier nicht näher betrachten. Dagegen möchte ich die Aufmerksamkeit auf den Umstand lenken, daß der Charakter der Einwirkung von Anionen auf elektrochemische Vorgänge in vielen Fällen auf eine innigere chemische Wechselwirkung zwischen

⁴⁴⁾ I. Bagozkaja, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 26, 659 (1952).

⁴⁵⁾ V. Bagozky und I. Jablokowa, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 27, 1663 (1953); V. Bagozky und D. Motow, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 71, 501 (1949).

^{*}) Daraus ergab sich die Möglichkeit, im alkalischen Gebiet mittels tropfenden Quecksilbers eine reversible und gut reproduzierbare O_2 -, H_2O_2 -Elektrode zu realisieren⁴⁶⁾.

⁴⁶⁾ I. Jablokowa und V. Bagozky, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 85, 599 (1952).

⁴⁷⁾ R. Piontelli, Comité international de thermodynamique et de cinétique électrochimiques, Compt. Rend. 2me Réunion, 1951, S. 185.

adsorbiertem Anion und Metalloberfläche hinweist^{48) 49)}. Als Endresultat einer derartigen Wechselwirkung kann eine vollständige Dehydratation des Anions eintreten, welches in das Metallgitter eindringt. Solche Erscheinungen werden z. B. an Eisenelektroden beobachtet. Wie schon erwähnt, erhöht die Anionenadsorption die Geschwindigkeit der H_2 -Entwicklung aus sauren Lösungen an der Oberfläche von Hg und vieler anderer Metalle, was mit den elementaren Vorstellungen über den Einfluß des Baues der Doppelschicht im Einklange steht. Eine Fe-Elektrode verhält sich aber wesentlich anders, denn ein Zusatz von Br^- oder J^- zu einer H_2SO_4 -Lösung erhöht die Wasserstoffüberspannung an Eisen, statt sie zu vermindern. Auch die anodische Auflösung von Fe wird durch diese Anionen gehemmt. Diese Erscheinungen sind in der letzten Zeit von Jofa und Mitarbeitern untersucht worden⁴⁸⁾, wobei die Adsorption von J^- mittels radioaktiven J^{131} bestimmt wurde. Es ergab sich, daß die Menge des adsorbierten Jods in den Grenzen $1 \cdot 10^{-10}$ bis $4 \cdot 10^{-10}$ Grammatome je cm^2 wahrer Oberfläche liegt, d. h. für die Ausbildung einer monoatomaren Schicht ungenügend ist; die adsorbierte Menge wächst ein wenig bei Temperaturerhöhung. Die Anwesenheit der Halogenatome auf der Oberfläche der Fe-Elektrode ruft wahrscheinlich eine Verminderung der Bindungsenergie von H-Atomen hervor, was die Ursache des Anwachsens der Wasserstoffüberspannung sein könnte. Die mit Wechselstrom gemessene Kapazität der Fe-Elektrode wird durch die Jodadsorption stark herabgesetzt⁵⁰⁾. Das wesentlichste Resultat der Adsorption von Halogenen an Eisen besteht in der Veränderung des Ladungsnullpunktes⁴⁸⁾, welcher zu positiveren Potentialen verschoben wird, ähnlich wie dies auch bei der Ausbildung von Oxydschichten auf Pt geschieht^{51) *)}. Dies hat eine weitgehende Änderung der Adsorptionseigenschaften der Eisenoberfläche zur Folge. Der φ_N -Wert von Eisen in H_2SO_4 ist etwa $-0,37$ V gleich⁵²⁾, der Ladungsnullpunkt ist also negativer als das Potential, welches Fe in $n H_2SO_4$ annimmt (etwa $-0,25$ V). Die

Eisenoberfläche ist beim Lösungspotential positiv geladen und adsorbiert organische Kationen wie z. B. $N(C_4H_9)_4^+$ nur schwach. Dementsprechend üben letztere fast keine Wirkung auf die Lösungsgeschwindigkeit von Fe in $n H_2SO_4$ aus. Ein Zusatz von KBr und besonders von KJ ruft schon bei geringen Konzentrationen eine Verschiebung des Ladungsnullpunktes nach positiveren Werten hervor, das Lösungspotential wird dagegen in Gegenwart von KJ etwas negativer. Dementsprechend wird die Fe-Oberfläche in KJ enthaltender H_2SO_4 -Lösung negativ aufgeladen, was die Adsorption organischer Kationen begünstigt. Die Kationenadsorption hat eine Positivierung des ψ_1 -Potentials zur Folge, was gemäß Gleichung (3) zu einer Verlangsamung der H^+ -Ionenentladung und, wie leicht einzusehen, auch der Ionisation von Fe mit sich führt. Die Lösungsgeschwindigkeit von Fe in KJ enthaltender Schwefelsäure wird daher durch oberflächenaktive organische Kationen stark herabgesetzt. Diese Beziehungen werden durch die Polarisationskurven der Abb. 9 illustriert.

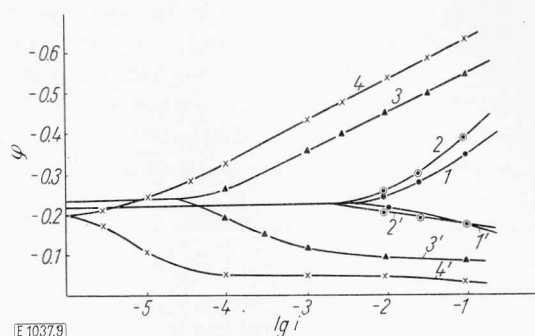


Abb. 9

Polarisationskurven der H_2 -Entwicklung an Eisen (1–4) und der anodischen Eisenauflösung (1'–4'): 1–1': $6n H_2SO_4$; 2–2': $6n H_2SO_4 + 0,001m [N(C_4H_9)_4]_2SO_4$; 3–3': $6n H_2SO_4 + 0,002n KJ$; 4–4': $6n H_2SO_4 + 0,001m [N(C_4H_9)_4]_2SO_4 + 0,002n KJ$

Die Potentiale sind gegen eine Wasserstoffelektrode in $6n H_2SO_4$ gemessen

⁴⁸⁾ S. Jofa und L. Medwedjewa, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 69, 213 (1949); S. Jofa, E. Ljachowezkaja und K. Scharifow, ibid. 84, 543 (1952); S. Jofa und G. Roshdestwenskaja, ibid. 91, 1159 (1953).

⁴⁹⁾ J. Kolotyrkin und N. Bune, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21, 581 (1947); 29, 435 (1955); Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 100, 295 (1955); J. Kolotyrkin und L. Medwedjewa, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 25, 1355 (1951).

⁵⁰⁾ V. Lossew, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 88, 499 (1953).

⁵¹⁾ A. Shlygin, A. Frumkin und V. Medwedowsky, Acta physicochim. URSS 4, 911 (1936).

*) Wenn wir von der Größe der Ladung einer Metalloberfläche sprechen, die chemisch gebundene Halogen- oder Sauerstoffatome enthält, so nehmen wir an, daß letztere mit dem Metallgitter verbunden sind. Die Ladung, welche eventuell ein J- oder O-Atom trägt, betrachten wir dementsprechend als zu der Metalloberfläche und nicht als zu der sich in der Lösung befindenden Ionenbelegung der Doppelschicht gehörend.

⁵²⁾ E. Ajasjan, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 100, 473 (1955).

Wie Kolotyrkin und Mitarbeiter⁴⁹⁾ in einer Reihe von unabhängigen Arbeiten gezeigt haben, entstehen bei genügend positiven Potentialen chemisorbierte Anionenschichten auf der Oberfläche von Pb, Cd und Tl. Bei Zimmertemperatur ist die Bildung dieser Schichten ein langsam verlaufender Vorgang, der stundenlang verfolgt werden kann. Die Anionenadsorption ruft eine graduelle Verminderung der Elektrodenkapazität hervor; aus Kapazitätsmessungen konnte der Schluß gezogen werden, daß der Ladungsnullpunkt sich dabei in der Richtung positiverer Potentiale verschiebt. Auch in diesen Fällen wird die Kinetik der Elektrodenvorgänge durch die Anionenadsorption stark beeinflusst. Dies hat zur Folge, daß auf der Tafelschen Kurve zwei Äste auftreten, die verschiedenen Werten der Konstante a entsprechen: der obere Ast gehört zu einer reinen, der untere zu einer chemisorbierte Anionen enthaltenden Metalloberfläche.

Besonders interessant ist der Einfluß, den adsorbierte Anionen auf die Pt-Wasserstoffelektrode ausüben. Durch Aufnahme von Ladungskurven wurde gezeigt, daß die Anionenadsorption die Bindungsenergie von H-Atomen an der Pt-Oberfläche herabsetzt, so daß diese in der Reihenfolge $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ abnimmt⁵³⁾. Aus Wechselstrommessungen folgt, daß die Stromdichte des Austausches zwischen adsorbierten H-Atomen und H^+ -Ionen in sauren Lösungen in derselben Reihenfolge etwas zunimmt⁵⁴⁾. Dagegen nimmt die Geschwindigkeit der Ionisation von molekularem H_2 an einer Pt-Elektrode infolge der Anionenadsorption stark ab, was zu einem Abfall der Stromdichte bei steigender anodischer Polarisation nach einem anfänglichen Anstiege in unmittelbarer Nähe des H_2 -Gleichgewichtspotentials führt⁵⁵⁾⁵⁶⁾. Die Ionisation von molekularem H_2 in Gegenwart von verschiedenen Anionen wurde von Frumkin und Ajkasjan mit Hilfe einer rotierenden Pt-Scheibenelektrode mit glatter aktiver Oberfläche bei Umdrehungszahlen untersucht, die in weiten Grenzen variiert wurden. Dies erlaubt den Einfluß der Diffusion zu eliminieren und Schlüsse über die Reaktionsordnung bezüglich des molekularen Wasserstoffs zu ziehen⁵⁷⁾⁵⁸⁾. Einige Versuchsergebnisse sind in Abb. 10 angegeben. Die Zusammenstellung der in den zitierten Arbeiten erhaltenen Resultate führt zum Schluß, daß die Anionenadsorption zu einer Verkleinerung der Zahl von aktiven Stellen an der Pt-Oberfläche führt, an denen die Reaktion

$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{ads}}$ mit genügend großer Geschwindigkeit verlaufen kann*). Dieser Effekt, wie es aus Abb. 10 ersichtlich ist, wächst bei der Steigerung der anodischen Polarisation und der Anionenadsorbierbarkeit. Soweit könnte man, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das Dipolmoment der Pt-H-Bindung mit seinem negativen Ende in der Richtung der Lösung orientiert ist, die beobachteten Resultate auf Grund der üblichen Vorstellungen über die Anionenadsorption deuten. In der Tat muß bei der erwähnten Polarität der Pt-H-Bindung die Anwesenheit von Anionen die Bindungsenergie Pt-H und folglich wohl auch die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$ herabsetzen. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, daß die Verhältnisse hier komplizierter liegen. Mit der Zeit wächst nämlich die Vergiftung der Elektrode durch adsorbierte Anionen an, was schließlich zu einer ausgeprägten Veränderung des Elektrodenverhaltens auch beim reversiblen Wasserstoffpotential führt (Abb. 11). An stark vergifteten Elektroden beobachtet man in einem großen Potentialbereich eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential; die adsorbierte Anionen enthaltende Oberflächenschicht des Pt bietet dem Stromdurchgange in diesen Fällen also einen beträchtlichen Übergangswiderstand dar.

Die Anionenadsorption, insbesondere die von Br^- und J^- , ist bei positiveren Potentialen irreversibel. Durch starke kathodische Polarisation können die

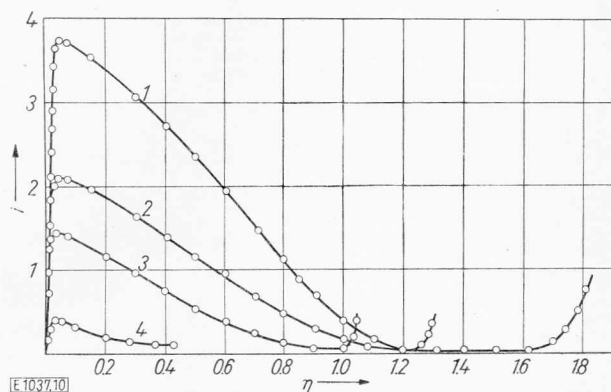


Abb. 10

Abhängigkeit der Stromdichte der H_2 -Ionisation i (in mA je cm^2) von der anodischen Überspannung η mit einer rotierenden glatten Pt-Scheibenelektrode bei 80 Umdrehungen je Sekunde aufgenommen

1: $n \text{ H}_2\text{SO}_4$; 2: $n \text{ HCl}$; 3: $n \text{ HBr}$; 4: $n \text{ KJ} + 0,1 n \text{ HCl}$

⁵³⁾ A. Frumkin und A. Shlygin, Acta physicochim. URSS 5, 819 (1936); 3, 791 (1935); B. Ershler, ibid. 7, 327 (1937); B. Ershler und A. Frumkin, Trans. Faraday Soc. 35, 464 (1939).

⁵⁴⁾ P. Dolin und B. Ershler, Acta physicochim. URSS 13, 747 (1940).

⁵⁵⁾ E. Ajkasjan und A. Fedorowa, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 86, 1137 (1952); A. Frumkin und E. Ajkasjan, ibid. 100, 315 (1955).

⁵⁶⁾ E. Wicke und B. Weblus, Z. Elektrochem. Ber. Bundesges. physik. Chem. 56, 169 (1952).

⁵⁷⁾ B. Lewich, Физико-химическая Гидродинамика, Moskau 1952.

⁵⁸⁾ D. Frank-Kamenetzky, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Moskau 1947.

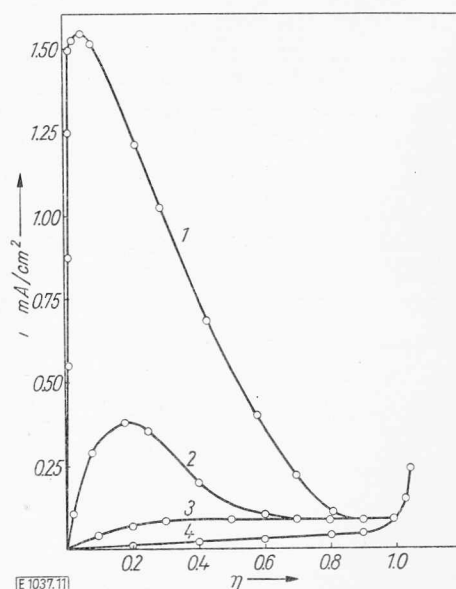


Abb. 11

Fortschreitende Herabsetzung der Geschwindigkeit der Ionisation von H_2 an einer Pt-Elektrode in $n \text{ HBr}$

1: i, η -Kurve in HBr unmittelbar nach der Aktivierung in $n \text{ H}_2\text{SO}_4$ aufgenommen; 2: nach 4 Stunden in HBr ; 3: nach 8 Stunden; 4: nach 24 Stunden (nach E. Ajkasjan)

*) An den verbleibenden aktiven Stellen wird aber die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges, d.h. der Reaktion $\text{H}_2 - 2e \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$, solange die Vergiftung nicht zu weit fortgeschritten ist, nicht durch die Adsorption von H_2 , sondern durch ein diesem Schritte nachfolgendes Stadium (wahrscheinlich durch die Ionisation von adsorbierten H-Atomen) bestimmt.

Anionen desorbiert werden bis auf einen Anteil, welcher, wie aus Beobachtungen von N. Balaschowa geschlossen werden kann, wahrscheinlich tiefer in das Metallgitter eindringt. Die bei der kathodischen Polarisation vom platinieren Pt desorbierte Jodmenge ist nach A. Obruchewa von der Größenordnung 10^{-10} Gramm-Atome je cm^2 wahrer Oberfläche, also wie im Falle der Adsorption von Jan Eisen kleiner, als es zur Ausbildung einer monoatomaren Schicht notwendig wäre. Chemisorbierte Halogenschichten üben einen merklichen Einfluß auch auf den Verlauf anderer elektrochemischer Vorgänge an der Pt-Oberfläche aus; so wird in ihrer Anwesenheit die Geschwindigkeit des ersten Stadiums der anodischen Sauerstoffentwicklung — der Ausbildung adsorbierter Schichten von O-Atomen — stark herabgesetzt⁵⁹⁾.

Die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von adsorbierten Halogenschichten ist erst vor kurzem in Angriff genommen worden und wird sicher noch viele andere neue Resultate ergeben. Aber auch das Studium der seit langer Zeit bekannten, aus Sauerstoffatomen bestehenden Schichten kann noch zu unerwarteten Ergebnissen führen. Bilden sich adsorbierte O-Atome (oder OH-Gruppen) auf einer Metalloberfläche bei anodischer Polarisation auf Kosten von H_2O -Molekülen oder OH^- -Ionen der Lösung, so kann man, wie es Ershler für den Fall von Pt⁶⁰⁾, Kabanow und Leikis für Eisen in alkalischer Lösung gezeigt haben⁶¹⁾, eine merkliche Verminderung der Geschwindigkeit der anodischen Metallauflösung, d.h. eine Passivierung des Metalls beobachten, auch wenn die Sauerstoffmenge noch kleiner ist, als es für die Ausbildung einer monoatomaren Schicht notwendig wäre. Ein wesentlich verschiedenes Resultat erhält man aber, wenn Sauerstoff auf die Metalloberfläche aus dem Gasraume gelangt. In Abb. 12 sind nach R. Burstein und V. Pawlowa Polarisationskurven angeführt, welche den Vorgang der anodischen Auflösung von Fe in 0,28n KOH wiedergeben. Das Eisen war vor dem Versuche in H_2 reduziert und im Hochvakuum nach Möglichkeit entgast und dann unter vermindertem Drucke bei Zimmertemperatur mit kleinen Portionen von gasförmigem Sauerstoff in Berührung gebracht, die von der Eisenoberfläche fast restlos gebunden wurden. Die auf diese Weise vorbereitete Elektrode kam demnach mit der von gelöstem Sauerstoff sorgfältig befreiten Lösung in Berührung, und die Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte wurde in üblicher Weise bestimmt. Wie aus Abb. 12 ersichtlich, ruft eine $6 \cdot 10^{15}$ Atome je cm^2 wahrer Oberfläche entsprechende Sauerstoffmenge eine merkliche Passivierung hervor. Dagegen passivieren kleinere Sauerstoffmengen das Eisen nicht, sondern

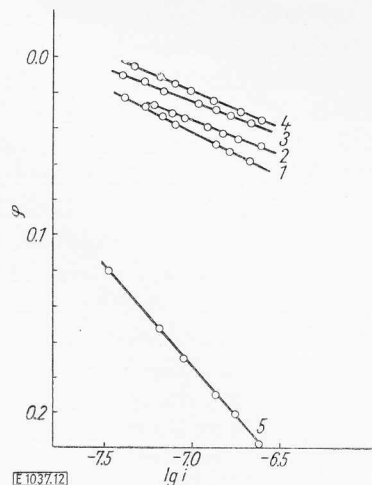


Abb. 12

φ , $\log i$ -Kurven an einer Fe-Elektrode in 0,28n NaOH aufgenommen

1: Elektrode vor dem Versuche entgast; 2: Elektrode nach Adsorption von $0,44 \cdot 10^{15}$ O-Atomen je cm^2 ; 3: desgleichen, $1,52 \cdot 10^{15}$ O-Atome je cm^2 ; 4: desgleichen, $3,02 \cdot 10^{15}$ O-Atome je cm^2 ; 5: desgleichen, $6 \cdot 10^{15}$ O-Atome je cm^2
Potentiale auf eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung bezogen. Adsorbierte Sauerstoffmengen und Stromdichten auf wahre Fe-Oberfläche umgerechnet

machen es sogar merklich aktiver. Die Aktivierung des Eisens durch Aufnahme von kleinen Sauerstoffmengen aus dem Gasraume wurde schon früher nach einer unabhängigen Methode konstatiert⁶²⁾. Eine ähnliche Beziehung wird auch zwischen aufgenommener Sauerstoffmenge und Elektronenaustrittsarbeit beobachtet⁶³⁾. Erfolgt die Sauerstoffaufnahme von der Eisenoberfläche bei 100° C, so erniedrigen kleinere Sauerstoffmengen die Austrittsarbeit, während größere sie erhöhen*). Die Frage, ob ein kausaler Zusammenhang zwischen den beiden Erscheinungen besteht, möchte ich zur Zeit noch offen lassen. Es ist wahrscheinlich, daß, wenn die Sauerstoffaufnahme bei nicht zu niedrigen Temperaturen erfolgt, die O-Atome aus den ersten Sauerstoffportionen sich unterhalb der äußersten Schicht von Fe-Atomen im Metall lagern.

Die Frage von der Einwirkung von adsorbierten organischen Molekülen auf die Kinetik von elektrochemischen Vorgängen, der eine umfangreiche Literatur gewidmet ist**), soll hier nur ganz kurz gestreift werden.

⁶²⁾ N. Schumilowa und R. Burstein, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 61, 475 (1948); R. Burstein, N. Schumilowa und K. Golbert, Acta physicochim. URSS 21, 785 (1946).

⁶³⁾ R. Burstein, M. Ssurowa und J. Seideman, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 24, 214 (1950); R. Burstein und M. Ssurowa, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 61, 75 (1948).

*) Erfolgt dagegen die Sauerstoffaufnahme bei -120°C , so wird immer eine Erhöhung der Austrittsarbeit beobachtet.

**) Literaturzusammenstellung siehe z.B. bei Frumkin⁶⁴⁾. Die Bedeutung der Nullpunktslage bei elektrochemischen Reaktionen, an denen organische Moleküle teilnehmen, ist besonders von L. Antropow erörtert worden⁶⁵⁾.

⁶⁴⁾ A. Frumkin, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 85, 373 (1952).

⁶⁵⁾ L. Antropow, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 24, 214 (1950).

⁵⁹⁾ B. Ershler, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 14, 139 (1944).

⁶⁰⁾ B. Ershler, Acta physicochim. URSS 19, 139 (1944).

⁶¹⁾ B. Kabanow, R. Burstein und A. Frumkin, Discuss. Faraday Soc. 1, 259 (1947); B. Kabanow und D. Leikis, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 58, 1685 (1947).

Wie im Anfange dieses Vortrages schon erwähnt wurde, werden wegen der Beeinflussung der Adsorptionsarbeit durch das elektrische Feld der Doppelschicht organische Neutralkmoleküle an Metalloberflächen aus Elektrolytlösungen nur in einem beschränkten, den Nullpunkt der Ladung einschließenden Potentialbereiche adsorbiert. Wie der Versuch zeigt, wird auch die Beeinflussung der elektrochemischen Vorgänge nur innerhalb dieses Potentialgebietes beobachtet. Bei einigen Systemen fallen die Grenzen des Adsorptionsgebietes mit den Grenzen der Beeinflussung der Kinetik zusammen, wie es z.B. für den Fall der H_2 -Entwicklung aus HCl-Lösungen an Hg in Gegenwart von Fettsäuren gilt⁶⁶⁾. Die Geschwindigkeit eines elektrochemischen Reduktionsvorganges kann aber auch in Gegenwart einer adsorbierten Schicht bei wachsender kathodischer Polarisation so groß werden, daß sie auf die nun diffusionsbedingte Geschwindigkeit des Gesamtvorganges keinen Einfluß mehr ausübt. In diesen Fällen wird bei wachsender kathodischer Polarisation die Grenze des Gebietes der Geschwindigkeitsbeeinflussung früher erreicht, als die Desorption der organischen Moleküle von der Elektrodenoberfläche eintritt⁶⁷⁾.

Die Beeinflussung des elektrochemischen Vorganges durch adsorbierte Neutralkmoleküle kann sich in einer Verlangsamung der Reaktion äußern, ohne daß der Mechanismus des Elementaraktes verändert wird⁶⁸⁾. Es kann aber auch in Gegenwart der adsorbierten Schicht in der Reaktion ein neuer geschwindigkeitsbestimmender Schritt auftreten, der in dem Übergange des reagierenden Teilchens aus dem Innern der Lösung auf die durch adsorbierte Fremdmoleküle besetzte Metalloberfläche besteht. In diesen Fällen beobachtet man in einem gewissen Potentialgebiete eine potentialunabhängige oder vom Potential nur wenig abhängige Stromdichte. Systeme, die sich auf diese Art verhalten, sind insbesondere von M. Loschkarew und Mitarbeitern untersucht worden⁶⁹⁾. Bei Annäherung an die Grenzen

sik. Chem.] 25, 1494 (1951). Труды Ереванского Политехнического Института им. К. Маркса 97 (1946).

⁶⁶⁾ N. Nikolajewa, A. Frumkin und S. Jofa, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 26, 1326 (1952).

⁶⁷⁾ A. Martirosjan und T. Krjukowa, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 27, 851 (1953).

⁶⁸⁾ Die adsorbierten Neutralkmoleküle können die Reaktion auch beschleunigen, indem sie z. B. als Protonenüberträger funktionieren und die Wasserstoffabscheidung katalysieren, wovon hier aber abgesehen werden soll [vgl. ⁶⁸⁾].

⁶⁹⁾ A. Frumkin und E. Andrejewa, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 90, 417 (1953).

⁷⁰⁾ M. Loschkarew, O. Essin und V. Ssotnikowa, Журнал общей Химии [J. allg. Chem.] 9, 1412 (1939); M. Loschkarew und A. Krjukowa, Журнал Физической

des Adsorptionsgebietes wird die adsorbierte Schicht für die reagierenden Teilchen in vielen Fällen besser durchlässig und die von Loschkarew beschriebene Hemmung geht in eine gewöhnliche Verlangsamung der Geschwindigkeit des Vorganges über, wobei die Potentialabhängigkeit wiederhergestellt wird. Wie V. Lossew fand, beobachtet man im System: ruhende Cd-Amalgamelektrode, $CdSO_4$ -Lösung in Gegenwart von Tetrabutylammoniumsulfat bei der Ionisierung des Cd nur eine Verlangsamung des elektrochemischen Vorganges, wogegen bei der kathodischen Polarisation in einem gewissen Potentialbereich eine fast potentialunabhängige Stromdichte beobachtet wird, die größer als die Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential ist. Bei wachsender kathodischer Polarisation tritt die eigentliche elektrochemische Reaktion, obwohl durch die Gegenwart der $N(C_4H_9)_4^+$ -Ionen stark gehemmt, wieder als geschwindigkeitsbestimmender Schritt auf, und zwar viel früher als das Potential erreicht wird, bei dem die $N(C_4H_9)_4^+$ -Ionen von der Hg-Oberfläche desorbiert werden (etwa $-1,30$ V⁷⁰⁾).

Zusammenhänge zwischen Potentialgefälle in der Ionendoppelschicht, Adsorptionserscheinungen und Kinetik elektrochemischer Vorgänge lassen sich nicht nur für metallische, sondern auch für aus leitenden Metalloxyden bestehende Elektroden aufstellen. Kabanow, Leikis und Kissilewa bestimmten die Lage des Kapazitätsminimums in verdünnter H_2SO_4 und fanden für PbO_2 φ_N gleich $1,8$ V⁷⁰⁾. Dieselbe Größe wurde in recht guter Übereinstimmung von Reh binder, Wenström und Leikis aus der Lage des Maximums der Härte von PbO_2 in H_2SO_4 -Lösung ermittelt. Kabanow und Mitarbeiter fanden dann, daß die Adsorption von H_2SO_4 an einer PbO_2 -Elektrode bei wachsender anodischer Polarisation in der Nähe dieses Potentials stark ansteigt. Die Veränderung der Struktur der Doppelschicht hat eine Veränderung der Konstante a in der Tafelschen Gleichung zur Folge, welche bei langsamer Aufnahme der anodischen Überspannungskurve der Sauerstoffentwicklung an einer PbO_2 -Elektrode bei demselben Potential beobachtet wird.

Химии [J. physik. Chem.] 23, 209, 1457 (1949); 26, 731 (1952); Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 62, 97 (1948); 81, 1097 (1951); M. Loschkarew, ibid. 77, 729 (1950).

⁷⁰⁾ Große organische Kationen werden in genügender Entfernung von dem Ladungsnullpunkte von der Hg-Oberfläche desorbiert, das Desorptionspotential ist aber bedeutend negativer als im Falle von Neutralkmolekülen.

⁷¹⁾ B. Kabanow, I. Kissilewa und D. Leikis, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 99, 805 (1954).

Diskussion

(Die Diskussionsbemerkungen wurden schriftlich eingesandt)

H. J. Oel und H. Strehlow, Göttingen: In der vorangehenden Arbeit wird von Frumkin unsere Gegenüberstellung der ladungsfreien Billiter- und Lippmann-Elektroden als „theoretisch und experimentell unbegründet“ bezeichnet. Wir glauben dagegen, daß der Unterschied von

Billiter- und Lippmann-Potential experimentell als gesichert betrachtet werden kann, wie am Beispiel des Silbers gezeigt werden möge. Am Silber wird von Veselowsky¹⁾

¹⁾ V. I. Veselowsky, Acta physicochim. URSS 11, 855 (1939).

ein Lippmann-Potential $\varphi_N = +0,05$ Volt gefunden, während außer von uns²⁾ auch von Zahrzewski³⁾, Billiter⁴⁾, Garrison⁵⁾, Bennewitz und Schulz⁶⁾ sowie von Patrick und Littler⁷⁾ mit verschiedenen Methoden ein Billiter-Potential etwa $+0,47$ Volt gemessen wurde. Auch für die anderen untersuchten Metalle gilt Entsprechendes. Da wir kürzlich⁸⁾ über eine theoretische Deutung dieser Fragen berichtet haben, können wir uns hier auf die experimentellen Einwände Frumkins beschränken.

Daß die von Frumkin erwähnte Messung an Thallium-Amalgam zum Lippmann-Potential führt, ist kein Beweis gegen unsere Auffassung. Eine Tropfenelektrode polarisiert sich auch bei Anwesenheit durchtrittsfähiger Ionen im Sinne einer Paschenschen Tropfenelektrode. Dieser Effekt wurde von uns an Quecksilber-Tropfenelektroden in quecksilberionenhaltiger Lösung beobachtet⁹⁾.

Von Frumkin wird weiterhin die oben erwähnte Messung Veselowskys¹⁾ angeführt, der durch Bestimmung des Adsorptionsnullpunktes von Ag^+ -Ionen an Silber ein Lippmann-Potential $+0,05$ Volt fand. Da es sich hier um eine unpolarierte Elektrode handelt, glaubt Frumkin, daß eine derartige Messung bei Annahme unserer Auffassung das Billiter-Potential ergeben müsse. Das ist nun aber nicht der Fall. Wegen des Aufbaus der Kompensationsdoppelschicht⁸⁾ verschwindet beim Billiter-Potential die Adsorption potentialbestimmender Ionen nicht. Im Prinzip führt die Methode zum Lippmann-Potential. Da aber die Adsorptionsmessungen nicht leicht zu reproduzieren sind und bisher nicht mit unabhängigen Methoden (etwa der Messung des Kapazitätsminimums) bestätigt wurden, haben wir diese Art der Bestimmung des Lippmann-Potentials nicht in unsere Tab. 1⁸⁾ aufgenommen.

Der Einwand von Frumkin, daß unsere Messungen durch Oxydschichten gefährdet sein könnten, beruht auf einem Mißverständnis. Die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. von kapillaraktiven Substanzen an der Elektrode, die bekanntlich die Meßergebnisse von Lippmann-Potentials stark beeinflusst, sind für die Bestimmung des Billiter-Potentials im Rahmen des Meßfehlers ohne Bedeutung. Die experimentellen Schwierigkeiten liegen hier in der Vermeidung von Asymmetriepotentialen der Elektroden sowie jeglicher Polarisation. Die Unabhängigkeit des Billiter-Potentials von kapillaraktiven Substanzen wurde von uns²⁾ explizit untersucht und wird auch von den Ergebnissen anderer Autoren gestützt. Sie ist für die von uns gegebene Deutung wesentlich.

Bezüglich der Potentiale φ_N , die von uns Lippmann-Potentiale genannt werden, stehen wir mit Frumkin in völliger Übereinstimmung. Wir halten es aber für erforderlich, auch die Gruppe von Experimenten widerspruchsfrei zu deuten, die das Billiter-Potential ergeben und die wir im Gegensatz zu Frumkin für experimentell gesichert halten. Für das theoretische Verständnis der Billiter-Potentiale können wir dabei auf unsere letzte Publikation⁸⁾ verweisen, die alle wesentlichen Argumente enthält. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

A. Frumkin, Moskau: Wie ich aus der Erwiderung von H. J. Oel und H. Strehlow, sowie aus ihrer letzten Arbeit⁸⁾

²⁾ H. J. Oel und H. Strehlow, Z. physik. Chem. N.F. 1, 241 (1954).

³⁾ C. Zahrzewski, Z. Physik 2, 146 (1902).

⁴⁾ J. Billiter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 8, 638 (1902).

⁵⁾ A. Garrison, J. Amer. chem. Soc. 45, 37 (1923).

⁶⁾ K. Bennewitz und J. Schulz, Z. physik. Chem. 124, 115 (1926).

⁷⁾ W. A. Patrick und C. L. Littler, J. phys. Chem. 54, 1016 (1950).

⁸⁾ H. J. Oel und H. Strehlow, Z. physik. Chem. N.F. 4, 89 (1955).

⁹⁾ H. J. Oel und H. Strehlow, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 665 (1954).

ersee, besteht zwischen uns eine weitgehende Übereinstimmung in der Deutung der von mir durch φ_N , von Oel und Strehlow als Lippmann-Potentiale bezeichneten Größen. Die Argumente von Oel und Strehlow haben jedoch meine Zweifel an der Existenz eines von der Natur des Metalles unabhängigen Billiter-Potentials nicht behoben. Nach Oel und Strehlow führen Adsorptionsmessungen zum Lippmann- und nicht zum Billiter-Potential. Wäre dieses richtig, so müßte auch die Tauchmethode das Lippmann-Potential ergeben. Bringt nämlich die Einführung einer frischen Metalloberfläche in die Lösung keine Konzentrationsänderung der potentialbestimmenden Ionen hervor, so bedarf die eingeführte Metalloberfläche auch keines Stromzuflusses, um das Gleichgewichtspotential anzunehmen. Wie schon erwähnt, sind auch die Messungen von Veselowsky, die zu einem $+0,05$ gleichen Nullpunktpotential führten, nach einer Methode ausgeführt worden, die im Prinzip als eine Tauchmethode betrachtet werden kann. Der wesentliche Unterschied bestand nur in dem sorgfältigen Ausschlusse von Sauerstoff und in der Entfernung von Oxydschichten. Der von Oel und Strehlow gegebenen Deutung der Tropfenelektrodenversuche¹⁰⁾ kann ich nicht beistimmen. Adsorbierte Wasserdipole beeinflussen in einem Metallkörper nur ihr elektrisches Spiegelbild; freie (makroskopisch getrennte) Ladungen könnten auf der Oberfläche dabei nur dann entstehen, wenn die Dimensionen des Wassermoleküles mit denen des Metallkörpers vergleichbar wären. Führt man den Tropfenelektrodenversuch so aus, wie es in der Arbeit von Frumkin und Cirves¹¹⁾ der Fall war, das heißt, bestimmt man die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen, bei der eine Umkehr des Stromes zwischen tropfendem und ruhendem Amalgam auftritt, so muß das Resultat dem eines „Tauchversuches“ äquivalent sein, da es sich in beiden Fällen um die Verschiedenheit der Potentiale zwischen einer Gleichgewichtselektrode und einer „frischen“ Metalloberfläche handelt. In Lösungen, die entsprechende potentialbestimmende Ionen erhalten, müßte also die Tropfenelektrode in der beschriebenen Schaltung das „Billiter-Potential“ ergeben, welches sich aber experimentell als mit dem Lippmann-Potential identisch erweist.

Nach Oel und Strehlow entspricht das Billiter-Potential einem Nullwert des Potentialabfalles in der an das Metall grenzenden Lösung, indem die Dipol- und die Ionendoppelschichtanteile des Potentialabfalles sich gegenseitig kompensieren. Ein auf diese Weise definierter Potentialwert muß selbstverständlich für jedes Metall existieren, es kann aber auf thermodynamischen Wege gezeigt werden, daß er keinem Maximum der Grenzflächenspannung Metall-Lösung entspricht¹²⁾.

Das Maximum der Grenzflächenspannung Hg-Lösung, welches Oel und Strehlow beim Billiter-Potential beobachteten, indem sie das Potential durch Zusatz eines Komplexbildners, z.B. von Triäthanolamin, oder eines Redoxsystems zu einer $0,001$ n HgNO_3 -Lösung variierten, trat nur dann auf, wenn das Quecksilber sich mit der Lösung längere Zeit in Berührung befand (jedenfalls mehr als 2 sec). So lange konnte aber die Ausbildung einer Gleichgewichtsdoppelschicht nicht dauern, so daß das Maximum durch Kompensation des elektrischen Feldes von orientierten Wasserdipolen

¹⁰⁾ H. J. Oel und H. Strehlow, loc. cit. S. 96.

¹¹⁾ A. Frumkin und F. Cirves, J. phys. Chem. 34, 74 (1930).

¹²⁾ Dieses folgt auch aus einer genaueren Betrachtung der in der Oberflächenschicht wirkenden Kräfte. Will man nämlich bei der Berechnung der Ladungsverteilung die Adsorption und Orientierung von Wassermolekülen berücksichtigen, so muß man auch konsequenter Weise bei der Ermittlung des tangentialen Druckes in der Oberflächenschicht, im Gegensatz zu Oel und Strehlow¹³⁾, auch nicht elektrostatische Abstoßkräfte berücksichtigen.

¹³⁾ H. J. Oel und H. Strehlow, loc. cit. ⁸⁾, S. 110.

durch das Feld einer Ionendoppelschicht nicht verursacht werden kann¹⁴⁾.

Die Erklärung des Zusammenfallens des nach elektrokinetischen Methoden ermittelten Nullpunktes (Nullpunkt des ζ -Potentials) mit dem Billiter-Potential scheint auch für Oel und Strehlow mit einigen Schwierigkeiten verbunden zu sein¹⁵⁾. Dieses Zusammenfallen wird auch durch Versuchsdaten nicht bestätigt. Wie nämlich Balaschowa und Frumkin¹⁶⁾ fanden, erfolgt die Umkehr der Ablenkung eines Pt-Drähtchens in einem elektrischen Felde in $2 \cdot 10^{-5}$ n H_2SO_4 oder HCl bei etwa 0,15–0,18 V in guter Übereinstimmung mit dem aus Adsorptionsmessungen ermittelten φ_N -Wert. Mit einer oxydierten Pt-Oberfläche beobachtet man aber nach derselben Methode einen Nullpunkt des ζ -Potentials bei etwa 0,5–0,6 V, also tatsächlich in der Nähe des Billiter-Potentials.

Schließlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß die von Oel und Strehlow gegebene Erklärung der Unabhängigkeit des Billiter-Potentials von der Natur des Metalles bei Übertragung auf die in dem System Me I/Vakuum/Me I/Me II auftretenden Grenzflächen zu dem Schlusse führen würde, daß das Voltapotentiale zwischen Me I und Me II immer gleich Null ist.

H. J. Oel und H. Strehlow, Göttingen: Als wesentlichster Einwand Frumkins gegen unsere Auffassung erscheint uns die Bemerkung über den Einfluß von adsorbierten Dipolen an der Metalloberfläche beim Tropfelektrodenversuch. Ist diese Frage geklärt, so lassen sich auch die anderen von Frumkin vorgebrachten experimentellen Argumente in unserem Sinne verstehen.

Es mögen daher die Verhältnisse an der Tropfelektrode nochmals etwas eingehender diskutiert werden. Wir wollen uns dabei auf die Besprechung einer Tropfelektrode in einer Lösung ohne durchtrittsfähige Ionen beschränken. Ein Modell einer derartigen Elektrode wird durch das folgende Diagramm veranschaulicht.

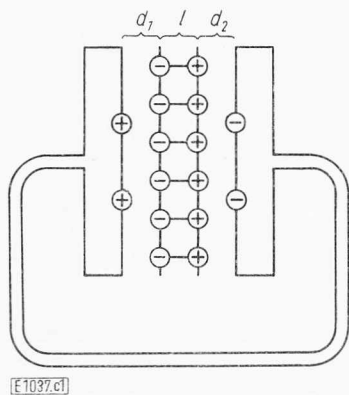


Abb. 1

Die adsorbierte orientierte Wasserschicht wird durch eine Doppelschicht der Dicke l und der Ladung Q_1 auf der Fläche F dargestellt. Diese Doppelschicht wird in einen Kondensator geschoben. Die negative Belegung der Doppelschicht habe von der linken Kondensatorplatte den Abstand d_1 und die positive von der rechten den Abstand d_2 . Die beiden Kondensatorplatten sind außen kurzgeschlossen und befinden sich mithin auf gleichem Potential. Daher muß die der eingeschobenen Doppelschicht entsprechende Potentialdifferenz V_1 durch eine gleich

große entgegengesetzt gerichtete Potentialdifferenz V_2 zu Null gemacht werden, die durch die auf der äußeren Kapazität influenzierten Ladungen hervorgerufen wird.

Wenn C_1 die Kapazität der inneren Doppelschicht, C_2 die der äußeren und Q_2 die auf der linken Kondensatorplatte influenzierte Ladung ist, so gelten folgende Beziehungen:

$$V_1 + V_2 = 0, \quad C_1 = \frac{4\pi F}{l}, \quad C_2 = \frac{4\pi F}{l + d_1 + d_2},$$

$$Q_1 = C_1 V_1 \quad \text{und} \quad Q_2 = C_2 V_2.$$

Daraus

$$Q_2 = - \frac{l}{l + d_1 + d_2} Q_1. \quad (1)$$

d_1 entspricht in unserem Modell dem Abstand der negativen Ladungen der Wasserdoppelschicht vom Rand des Metalls und d_2 dem Abstand der positiven Ladungen der Wasserdoppelschicht von dem Elektrodenabstand, bis auf den sich die Ionen der Lösung der Elektrode nähern können. Diese beiden Abstände sind nun von gleicher Größenordnung wie der Abstand l (10^{-9} – 10^{-8} cm), so daß nach Gleichung (1) Q_2 und Q_1 auch von vergleichbarer Größenordnung sind. Das bedeutet aber dann, daß Q_2 makroskopisch meßbar ist. Erst wenn d_2 sehr viel größer als $l + d_1$ wird, gelten die von Frumkin diskutierten Beziehungen.

Wird also an der Quecksilberelektrode durch chemische Adsorptionskräfte eine orientierte Dipolschicht erzeugt, so ergibt sich im äußeren Stromkreis ein meßbarer Strom im Sinne von Abb. 1. Ist die Tropfelektrode isoliert oder wird durch eine gegengeschaltete äußere Potentialdifferenz der Stromfluß verhindert, so lädt sich die Elektrode wegen der abtropfenden positiven Ladungen negativ auf, bis schließlich wegen des negativen Potentials der Elektrode keine positive Überschußladung mehr in der Metalloberfläche influenziert werden kann. Die Elektrode ist dann ladungsfrei und hat das Potential φ_N , das Lippmann-Potential, angenommen.

Die elektrische Doppelschicht, die für den Tropfelektrodenversuch die treibende Kraft darstellt, kann nicht mit der Nernstschen Doppelschicht identifiziert werden, wie von verschiedenen Autoren gezeigt wurde¹⁷⁾. Da der Tropfelektrodenversuch aber sehr definierte Resultate ergibt, muß eine andere Doppelschicht, eine Adsorptionsdoppelschicht, für die Elektrodenaufladung verantwortlich sein. Diese Adsorptionsdoppelschicht kann bei Abwesenheit kapillaraktiver Ionen nur durch das Lösungsmittel gebildet werden. Eine derartige Wasseradsorption an Quecksilber wird auch durch die Messungen von Karpatschew, Smirnow und Woltschenkowa¹⁸⁾ gestützt.

Auch wenn sich in der Lösung durchtrittsfähige Ionen (in geringer Konzentration) befinden, kann an einer Tropfelektrode das Lippmann-Potential erreicht werden. Das zeigen z.B. die älteren Untersuchungen an Tropfelektroden, die in quecksilberionenhaltigen Lösungen durchgeführt wurden, um „definierte Potentialverhältnisse“ zu gewährleisten. Nur wenn die zur Ausbildung der Kompensationsdoppelschicht der durchtrittsfähigen Ionen notwendige Zeit voll zur Verfügung steht, kann die Elektrode bezüglich dieser Ionen ins Gleichgewicht kommen. Diese Auffassung ist durch unsere Messungen an Tropfelektroden⁹⁾ in quecksilberionenhaltigen Lösungen erhärtet worden. Auch die Messungen von Frumkin und Cirves¹¹⁾ an Cadmiumamalgalen sind so zu verstehen.

Beim Billiter-Potential wird der Verschiebungsstrom der sich orientierenden Dipole gerade durch den vom Aufbau der Kompensationsdoppelschicht herrührenden Strom kompensiert.

¹⁷⁾ H. J. Oel und H. Strehlow, Z. physik. Chem. N. F. 4, 94 (1955); Zitate: 4, 6, 23.

¹⁸⁾ S. W. Karpatschew, M. S. Smirnow und S. S. Woltschenkowa, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 27, 1228 (1953); vgl. Diskussionsbemerkung M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 328 (1955).

¹⁴⁾ Es ist möglich, daß es sich hier um irgendwelche langsam verlaufende Adsorptionsvorgänge oder chemische Oberflächenprozesse handelt, deren Aufklärung jedenfalls noch weiterer Versuche bedarf.

¹⁵⁾ H. J. Oel und H. Strehlow, loc. cit.⁸⁾, S. 109.

¹⁶⁾ N. Balaschowa und A. Frumkin, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 20, 449 (1938); vgl. auch H. Kruij, Colloid Science Bd. I, S. 170 (1952).

siert. Die Adsorption potentialbestimmender Ionen verschwindet also gerade beim Billiter-Potential *nicht*, in Übereinstimmung mit Veselowsky¹⁾.

Ein thermodynamischer Widerspruch besteht nach dem oben Gesagten zwischen den beiden Elektrokapillarkurven (unpolarisiert und polarisiert) nicht. Bei der bisher allein diskutierten Lippmannschen Elektrokapillarkurve befindet sich das System bezüglich der durchtrittsfähigen Ionen nicht im Gleichgewicht. Sind die Bedingungen der „ideal polarisierbaren Elektrode“ weitgehend realisiert, so ist das System für dieses Gleichgewicht praktisch völlig gehemmt. Der experimentell unvermeidliche sehr kleine Ladungsdurchtritt an der Elektrode hat keinen meßbaren Einfluß auf das Elektrodenpotential.

Im Gegensatz hierzu stellt sich bei statischen Messungen⁹⁾ das Gleichgewicht vollständig ein. Daß der Abfall der Grenzflächenspannung bei $E_H \leq +400$ mV tatsächlich auf der Adsorption potentialbestimmender Ionen beruht, wird u.a. dadurch gestützt, daß mit verschiedenen Elektrolytsystemen (komplex gebundene Quecksilberionen, Redoxsysteme) ein Maximum der Grenzflächenspannung im gleichen Potentialbereich beobachtet wurde.

Die Kinetik dieser Adsorption genau zu verfolgen, ist experimentell recht schwierig. In diesem Sinne sind unsere bisherigen Messungen mehr qualitativ zu verstehen. Danach ist die Einstelldauer des Gleichgewichtes von der Größenordnung weniger Sekunden. Für unsere Arbeit waren die beiden Grenzfälle von Interesse. (Tropfgeschwindigkeit 0: entsprechend der unpolarisierten Elektrode und Tropfgeschwindigkeit $\rightarrow \infty$ entsprechend der polarisierten Elektrode.)

Die Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit von Metallen im unpolarisierten Zustand ist in Strenge nicht möglich, da sich die Probe notwendig im elektrischen Feld befinden muß. Eine Polarisation ist prinzipiell unvermeidlich; sie kann aber hinreichend klein gehalten werden, wenn die Lösung eine relativ hohe Konzentration potentialbestimmender Ionen enthält und wenn auch der eigentliche Ladungsdurchtritt nicht sehr gehemmt ist. Es existieren nur wenige Messungen, die diesen Forderungen wenigstens einigermaßen entsprechen. Diese ergeben aber einen Nullpunkt des ζ -Potentials im Bereich des Billiter-Potentials.

Zur letzten Bemerkung Frumkins ist zu sagen, daß zwar ein Metall Me_I im Kontakt mit einer Elektrolytphase, in der das Potential bis zum Rande des Metalls konstant ist, in Analogie zu einem System Me_I/Me_{III} betrachtet werden kann, nicht hingegen das Zweiphasensystem $Me_I/Vakuum$, bei der das Metall an eine nichtleitende Phase grenzt.

A. Frumkin, Moskau: H. J. Oel und H. Strehlow bemühen sich zu beweisen, daß die Existenz einer orientierten Dipolschicht an der Grenzfläche Metall-Lösung einen meßbaren Strom im äußeren Stromkreise einer Tropfelektrode hervorrufen kann. Sie beziehen sich dabei auf das in ihrer Diskussionsbemerkung¹⁹⁾ angeführte Schema (Abb. 1). Mit Hilfe dieses Schemas werden die Ladungen ermittelt, welche eine orientierte Dipolschicht influenziert, die sich zwischen zwei leitenden, durch einen Abstand von molekularer Größe getrennten Oberflächen befindet. Gegen die sich auf diesen Fall beziehende von Oel und Strehlow durchgeführte Rechnung habe ich keine Einwände zu erheben. Bei der Anwendung dieses Schemas auf eine Tropfelektrode wird vorausgesetzt, daß die Rolle einer von diesen Oberflächen der Trennungsfläche Metall-Lösung zukommt. Die andere Oberfläche, wenn ich die Ausführungen von Oel und Strehlow richtig verstanden habe, wird von den Ladungsmittelpunkten der Ionen gebildet, die sich auf kürzestem Abstände von der Metalloberfläche befinden.

Die Voraussetzung, daß die Anwesenheit von orientierten Dipolen eine räumliche Trennung von freien Ladungen in einer Elektrolytlösung hervorruft, ist nicht neu und wurde

schon in der Theorie der Wasserfallelektrizität in bezug auf an der Trennungsfläche Gas-Lösung adsorbierte Dipole mehrmals ausgenutzt²⁰⁾. Es ist zunächst zu bemerken, daß die durch eine derartige Trennung in der Oberflächenschicht bedingten Potentialsprünge recht klein sein müssen, weshalb ich diese in meiner ersten Erwiderung auch nicht besprochen habe²¹⁾. In der Tat, wären diese von beträchtlicher Größe, so müßten die in Gegenwart von adsorbierbaren Dipolmolekülen beobachteten Phasengrenzpotentiale von der Gesamtionenkonzentration der Lösung merklich abhängen, da die „Kompensationsdoppelschicht“ von Oel und Strehlow jedenfalls nur bei einem endlichen Elektrolytgehalt der Lösung sich ausbilden kann. Der Versuch zeigt aber, daß die durch die Adsorption von organischen Dipolmolekülen an der Trennungsfläche Gas-Lösung hervorgerufenen Potentialsprünge bei konstant gehaltener Aktivität der oberflächenaktiven Substanz vom Elektrolytgehalt der Lösung fast unabhängig sind²²⁾.

Es schien mir angebracht, diese Angabe über die mögliche Größe der durch die von orientierten Dipolmolekülen influenzierte Trennung von freien Ladungen bedingten Potentialdifferenzen hier kurz zu erwähnen; für das eigentliche Diskussionsthema ist dieses aber eigentlich unwesentlich. In der Tat, nehmen wir nach Oel und Strehlow an, daß positive Ladungen durch die orientierten Wassermoleküle im Quecksilber influenziert werden (Abb. 1, loc. cit., linke Seite), so werden dadurch unsere weiteren Schlüsse über das Verhalten der Tropfelektrode in keiner Weise geändert. Erfolgt nämlich auf Kosten der positiv geladenen Metalloberfläche Tropfenbildung, so werden nicht nur positive Ladungen der Metalloberfläche abgetrennt, sondern in äquivalenter Menge auch negative Ladungen der anliegenden Ionenbelegung der Doppelschicht mitgerissen, freie Ladungen entstehen daher auf der Elektrode nicht. In der Nichtberücksichtigung dieses Umstandes scheint mir der Grundfehler von Oel und Strehlow zu bestehen.

In einer allgemeineren Form könnte man auch sagen, daß die „Ladungen“ der Metalloberfläche auf Abb. 1 von Oel und Strehlow zu der „Ladung“, von der in der thermodynamischen Theorie der Elektrokapillarität die Rede ist und die mittels einer Tropfelektrode gemessen werden kann, überhaupt nicht mitgerechnet werden müssen, da für die Ausbildung dieser Ladungen weder ein Zufluß von Elektronen aus einer äußeren Stromquelle, noch ein Durchtritt von potentialbestimmenden Ionen durch die Trennungsfläche Metall-Lösung notwendig ist.

In bezug auf die anderen Ausführungen von Oel und Strehlow möchte ich mich auf eine Bemerkung beschränken. Es bleibt für mich nach wie vor unverständlich, wieso Oel und Strehlow die Tatsache außer acht lassen, daß die unter vollkommen gleichen Bedingungen bestimmten elektrokinetischen Nullpunkte von oxydiertem und nichtoxydiertem Platin sich um etwa 0,4 V unterscheiden.

Meinerseits möchte ich diese Diskussion hiermit abschließen. Eine Fortsetzung wird nur dann zweckmäßig sein, wenn neues experimentelles Material vorliegt.

H. J. Oel und H. Strehlow, Göttingen: Zu der letzten Erwiderung von A. Frumkin möchten wir folgendes bemerken: 1. Die Potentialdifferenz, die sich durch orientierte Adsorption von Dipolen an Phasengrenzen ausbildet, kann durchaus von der Größenordnung 1 V sein. Wenn man z.B. eine monomolekulare vollständig orientierte Wasserdipolschicht an der Phasengrenze annimmt, errechnet sich eine Potentialdifferenz von etwa 3 V. 2. Die Tatsache, daß auch die durch die adsorbierte Wasserschicht auf der Lösungsseite influenzierten negativen Ladungen (Anionen) an der Paschenschen Tropfelektrode zusammen mit den positiven Ladungen auf der

²⁰⁾ Vergleiche z.B. A. Frumkin und A. Obrutschewa, Kolloid-Z. 54, 2 (1931).

²¹⁾ A. Frumkin, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 819 (1955).

²²⁾ A. Frumkin, Z. physik. Chem. 111, 190 (1924).

¹⁹⁾ H. J. Oel und H. Strehlow, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 820 (1955).

Quecksilberseite von der Masse des Quecksilbers getrennt werden, ist uns keineswegs entgangen. Es bewegt sich tatsächlich mit dem fallenden Tropfen ein im wesentlichen elektro-neutraler Komplex von der Tropfelektrode zum Gefäßboden. (Wenn man von elektrokinetischen Erscheinungen – Dorn-Effekt – hierbei absieht.) Der den orientierten Dipolen entsprechende Verschiebungsstrom wird im Quecksilber durch das Abfließen der Elektronen von der Phasengrenze zur Bezugselektrode, in der Lösung durch den Fluß negativer Ladungen von der Bezugselektrode zur Tropfelektrode geschlossen.

3. Eine ungefähre Übereinstimmung von Billiter-Potential und ζ -Potential-Nullpunkt kann nur erwartet werden [H. J. Oel und H. Strehlow, Z. physik. Chem. N.F. 4, 101 (1955)], wenn die Lösung nicht zu verdünnt an potentialbestimmenden Ionen ist.

Auch wir möchten die Diskussion hiermit abschließen. Über weitere Experimente hoffen wir später berichten zu können.

E. Lange, Erlangen: Darf ich zu den Ausführungen von Herrn Frumkin und zu denen von Herrn Strehlow bemerken, daß man es m. E. sehr begrüßen kann, wenn solche den Bau der elektrochemischen Doppelschicht betreffende Untersuchungen, mit denen wir uns auch mehrfach beschäftigt haben, fortgeführt werden. Ich glaube auch, daß dabei das Vorhandensein einer Oxydschicht zwischen Metall und Elektrolytlösung in vielen Fällen mitberücksichtigt werden muß. Allerdings möchte ich auch nach unseren Erfahrungen bezüglich der von Herrn Strehlow gegebenen Deutungen eine gewisse Vorsicht zum Ausdruck bringen, ohne dies an dieser Stelle ausführen zu können.