

Die elektrische Doppelschicht¹⁾

Von Alexander Naumowitsch Frumkin

Es werden in großen Umrissen die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Theorie der elektrischen Doppelschicht beschrieben.

Um die Struktur dieser an der Phasengrenze Metall/Lösung sich ausbildenden Schicht experimentell zu untersuchen, stehen zwei Methoden zur Verfügung: einmal die direkte Kapazitätsmessung und zum anderen die Bestimmung von Elektrokapillarkurven. Die zweite Methode kann nur auf Metalle in flüssigem Zustand angewendet werden.

Die Kapazität der Doppelschicht ist nicht konstant, sondern sie ist eine Funktion des Potentials. Sie durchläuft in verdünnten Lösungen an der Stelle ein Minimum, wo die Metalloberfläche keine Ladung trägt. Andererseits werden durch Adsorption oberflächenaktiver Substanzen Maxima auf der C, φ -Kurve hervorgerufen. Die Adsorption derartiger als Verunreinigungen oft vorhandener Stoffe ist auch der Grund, daß man früher mit Hilfe der Elektrokapillarkurven andere Werte für die Kapazität erhalten hat als durch direkte Kapazitätsmessung. — Zwischen der Lage der elektrokapillaren Nullpunkte flüssiger Metalle und den Volta-Potentialen von Metallen im Vakuum bestehen enge Beziehungen.

Die Deutung der C, φ -Kurven und damit die Untersuchung der Doppelschicht ist bei festen Metallen schwieriger als bei flüssigen, da dann die Kapazität noch durch Risse, Mikroporen und adsorbierte Gase beeinflusst wird. — Ähnlich wie die Beziehungen zwischen Doppelschicht und Härte der Metalloberfläche, ihrer Benetzbarkeit und der äußeren Reibung kann auch die unterschiedliche Fallgeschwindigkeit von Teilchen verschiedener Metalle in zähen Flüssigkeiten erklärt werden.

Wesentlich ist weiterhin der Zusammenhang zwischen der Doppelschicht und der Kinetik von Elektrodenreaktionen. Hier sind das elektrokinetische Potential (ζ -Potential) und dasjenige Potential bedeutungsvoll, das im Abstand von einem Ionenradius von der Metalloberfläche besteht (ψ_1 -Potential). In einer Erweiterung der Theorie wird das ψ_1 -Potential als Ortsfunktion betrachtet. Dadurch können verschiedene Erscheinungen gedeutet werden, für die es früher keine befriedigende Erklärung gab.

Andere Untersuchungen lassen erkennen, daß das bisherige, relativ einfache, elektrostatische Schema nicht ausreichend ist, sondern daß nach und nach eine Art spezielle Oberflächenchemie der Metalle entwickelt werden muß.

Spektabilität, meine Damen und Herren!

Zunächst möchte ich der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Hochschule Dresden meinen innigsten Dank für die Erteilung der Würde eines Ehrendoktors aussprechen. Diese Erteilung muß ich als mich insbesondere ehrend empfinden, da sie von einer höchst berufenen Stelle kommt.

Seitdem Fritz Förster im Jahre 1900 hier das Laboratorium für Elektrochemie, welches sich später zu einem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie entwickelte, gründete, ist die Technische Hochschule Dresden ein allgemein anerkanntes Zentrum der elektrochemischen Forschung geworden. Obwohl die letzte Ausgabe der Försterschen Monographie „Elektrochemie wässriger Lösungen“ bereits 1922 erschien, bleibt dieses Buch noch heute eine reiche Quelle der Information über den Verlauf von Elektrodenvorgängen. Aus eigener Erfahrung weiß ich, wieviel Anregungen man aus dem „Förster“ schöpfen kann, wenn man ein neues Kapitel der Elektrochemie angreift. Nachfolger von Förster wurde Erich Müller, welcher sich große Verdienste durch die Ausarbeitung elektrochemischer Meßmethoden sowie durch die Entwicklung der Lehre von der Passivität erwarb. Das Laboratorium von Erich Müller zog viele Wissenschaftler aus dem Auslande an, unter denen sich auch eine Reihe von Forschern aus der Sowjetunion befand. Mit Freude

kann ich feststellen, daß Prof. K. Schwabe die von Förster und Müller geschaffene Tradition fortgesetzt und den Rahmen der elektrochemischen Forschung in Dresden wesentlich erweitert hat. Die verschiedensten Zweige der Elektrochemie werden heute in Dresden unter seiner Leitung erfolgreich entwickelt.

Als Vortragsthema habe ich „Die elektrische Doppelschicht“ gewählt, ein Problem, welches ich vor vielen Jahren angegriffen habe und dessen gegenwärtigen Zustand ich jetzt darzustellen versuchen werde.

Die Vorstellung von einer aus zwei Schichten von Ladungen von entgegengesetztem Zeichen gebildeten Doppelschicht, welche in die Wissenschaft von H. v. Helmholtz eingeführt wurde, hatte anfänglich den Charakter eines abstrakten Schemas. Allmählich füllte sie sich mit konkretem Inhalt, der experimentellen Untersuchungen sowie mit Hilfe bestimmter Modelle durchgeführten Rechnungen entstammte. Ich werde nicht versuchen, alle Etappen der Geschichte dieses Problems hier darzulegen. Die sich auf die Doppelschicht Metall/Lösung beziehenden quantitativen Daten, über die wir heute verfügen, entstammen in erster Linie zwei experimentellen Methoden. Diese sind die unmittelbare Messung der Kapazität der Doppelschicht und die Bestimmung von Elektrokapillarkurven, welche die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen Metall und Elektrolytlösung von der Potentialdifferenz zwischen beiden Phasen wiedergeben. Die zahlreicheren und exakteren Daten sind mit dem flüssigen Metall Quecksilber erhalten worden. Ich

¹⁾ Vortrag, gehalten am 9. Mai 1958 an der Technischen Hochschule Dresden anlässlich der Erteilung der Würde eines Dr. rer. nat. h. c.

möchte zunächst einige Zeichnungen vorführen, welche gewisse wichtige Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht illustrieren. Die experimentellen Daten sind mit Hilfe von Kapazitätsmessungen erhalten worden, welche mit Wechselstrom auf dieselbe Weise ausgeführt werden wie die Messung der Kapazität eines gewöhnlichen Kondensators. Da aber die Kapazität der Doppelschicht C eine Funktion der Potentialdifferenz φ ist, so ergibt der Versuch nur den Wert der differentiellen Kapazität C gleich $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$, wo ε die Flächendichte der Ladung der metallischen Belegung der Doppelschicht bedeutet. Bild 1 gibt die Abhängigkeit der Kapazität vom Potential für den

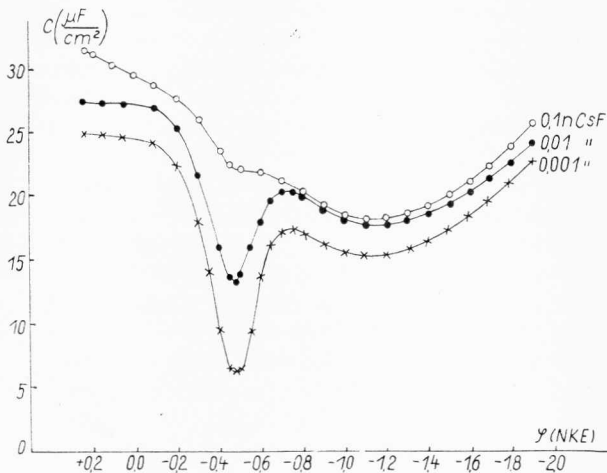


Bild 1 Differentielle Kapazität einer Hg-Elektrode in CsF-Lösungen

Fall von Lösungen verschiedener Konzentration wieder (nach Messungen von B. Damaskin und N. Nikolaeva-Fedorovich). Im Falle von verdünnten Lösungen beobachtet man auf der C, φ -Kurve ein Minimum, welches bei Vergrößerung der Konzentration verschwindet. Dieses Minimum entspricht dem Nullwert der Ladung der Metalloberfläche. Es entsteht deshalb, weil bei kleinen Ladungen der mittlere Abstand zwischen der Metalloberfläche und den von ihr angezogenen Ionen am größten wird, oder, wie man es gewöhnlich zu sagen pflegt, die Doppelschicht bekommt einen diffusen Bau.

Das schematische Bild einer diffusen Doppelschicht wurde bekanntlich zum ersten Mal von dem französischen Physiker G. Gouy vorgeschlagen. Bei Vergrößerung der Ladung und der Konzentration der Lösung nimmt der Abstand zwischen beiden Belegungen der Doppelschicht ab, und die Ionen nähern sich der Metalloberfläche. Es ist üblich, die Ionen, welche sich bis zu einem minimalen durch den Ionenradius bestimmten Abstände der Metalloberfläche nähern, als sich in der Helmholtz'schen Schicht befindend zu bezeichnen.

C, φ -Kurven von der Form, wie sie hier angeführt sind, wurden zum ersten Mal im Laboratorium des Vortragenden vor dem Kriege erhalten; die Methodik dieser Messungen wurde von Grahame in den USA später verfeinert. Diese Messungen haben eine Prüfung der von Gouy, Stern, Grahame und dem Vortragenden entwickelten quantitativen Theorien der Doppelschicht ermöglicht. In der Nachkriegsperiode ist es Grahame gelungen, auf

diesem Wege wesentliche Fortschritte in der Ausbildung der Theorie der Doppelschicht zu erzielen.

Ist das Potential der Metalloberfläche positiver als das Potential des Nullpunktes der Ladung, so ist die Metalloberfläche positiv geladen und zieht Anionen aus der Lösung an; bei Potentialen, welche negativer als das Nullpotential liegen, werden Kationen angezogen. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Daten zeigen, daß das Verhalten der Kationen und der Anionen an der Grenzfläche Metall/Lösung verschieden ist: Die minimale Entfernung, bis zu der das Zentrum des Ions sich der Metalloberfläche nähern kann, ist wesentlich kleiner im Falle von Anionen als im Falle von Kationen, weshalb die Kapazität bei positiver Ladung der Hg-Oberfläche stets größer ist als bei negativer. Es hat den Anschein, daß die Hydrathülle bedeutend leichter aus dem Raume zwischen Ion und Metalloberfläche ausgepreßt wird, wenn wir es mit Anionen zu tun haben. Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, ist die Kapazität auf dem positiven Aste der Kurve sogar im Falle von CsF größer als auf dem negativen, obwohl das F^- -Ion zu den am stärksten, das Cs^+ -Ion zu den am schwächsten hydratisierten einwertigen Ionen gehört. Weiterhin, und dieses ist besonders wichtig für das Verständnis des Mechanismus von Elektrodenvorgängen, übersteigt die Menge der Anionen in der Ionenbelegung der Doppelschicht in der Regel die Menge, welche durch die Metalloberfläche angezogen werden könnte, wenn die Wechselwirkung zwischen den Ladungen des Metalls und den Ionen nur durch Coulombsche Kräfte bedingt wäre. Diese Erscheinung wird gewöhnlich als spezifische Adsorption bezeichnet; sämtliche einwertige Anionen werden an der Trennungsfläche Hg/Lösung spezifisch adsorbiert, mit der von Grahame festgestellten Ausnahme des F^- -Ions. Große organische Kationen, wie etwa das $N(C_4H_9)_4^+$ -Ion, werden auch spezifisch adsorbiert. Bis vor kurzem wurde angenommen, daß anorganische Kationen, insbesondere die Kationen der Alkalimetalle, von der Oberfläche nur durch Coulombsche Kräfte angezogen werden. Es gelang uns aber unlängst zu zeigen, daß in der Reihe $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ eine anwachsende, wenn auch schwach ausgesprochene, spezifische Adsorption beobachtet wird.

Bild 2 versinnlicht eine andere interessante Eigenschaft der Adsorptionserscheinungen an der Grenzfläche Metall/Lösung. Die hier angeführte C, φ -Kurve bezieht sich auf eine Lösung, welche einen anorganischen Elektrolyten und eine oberflächenaktive Substanz, und zwar ein Salz des großen Tetrabutylammoniumkations, enthält. In diesem Falle werden in einem gewissen Potentialgebiete stark herabgesetzte C -Werte beobachtet. Bei den entsprechenden Potentialwerten wird die Ionenbelegung der Doppelschicht von den großen organischen Kationen gebildet, der Abstand zwischen den Ladungen von entgegengesetzten Vorzeichen wird vergrößert und die Kapazität der Doppelschicht wird verkleinert. Das Potentialgebiet der Adsorption begrenzen auf der Kurve zwei scharfe Maxima, zwei Spitzen. Diese geben die Werte der Potentiale an, bei denen ein Übergang von einer von organischen Ionen besetzten zu einer von diesen Ionen freien Oberfläche stattfindet. Bei genügend hoher Ladungsdichte ε wird nämlich die Besetzung der Oberfläche durch die die Kapazität herabsetzenden organischen Kationen energetisch unvorteilhaft, und diese werden durch die kleineren anorganischen Ionen sowie durch Wassermoleküle aus der Oberflächenschicht verdrängt. Eine eingehendere

Betrachtung des Mechanismus dieses Vorganges zeigt, daß unter bestimmten Bedingungen die Verdrängung der organischen Kationen in einem engen Potentialintervall erfolgen muß. In diesem Intervall ruft eine kleine Änderung des Potentials eine große Änderung der Adsorptionsverhältnisse und folglich auch der Ladung hervor, was das Auftreten der ausgesprochenen Maxima auf der C, φ -Kurve bedingt.

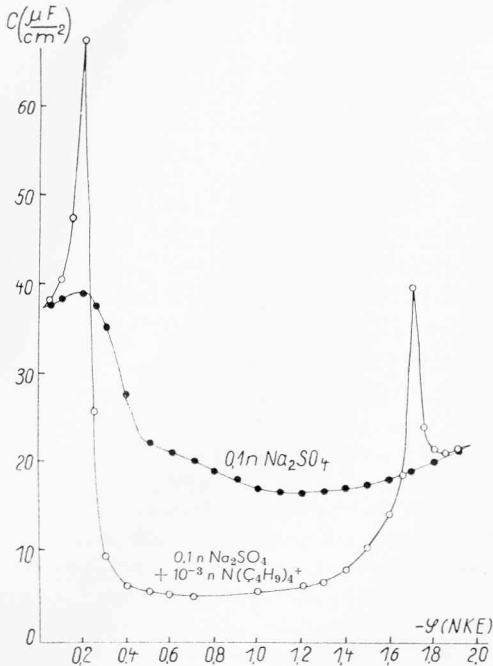


Bild 2 Differentielle Kapazität einer Hg-Elektrode in Gegenwart von Tetrabutylammoniumionen

Die Vergrößerung der Ladungsdichte ruft eine Verkleinerung der Grenzflächenspannung σ hervor; der Nullpunkt der Ladung entspricht daher dem Maximum der Elektrokapillarkurve. Da aus der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Potential mit Hilfe der Lippmann-Helmholtzschen Gleichung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -\varepsilon \quad (1)$$

die Ladungsdichte ε berechnet werden kann, sind im Prinzip beide Methoden — die der Messung der differentiellen Kapazität und die der Bestimmung der Elektrokapillarkurven — einander äquivalent. Während einer langen Zeitperiode beruhte der überwiegende Teil der Information über die Struktur der Doppelschicht auf kapillarelektischen Daten. Die nicht gerade zahlreichen Messungen der Kapazität, die während dieser Periode ausgeführt worden sind, ergaben wesentlich niedrigere C -Werte als die aus kapillarelektischen Messungen berechneten. Es gelang dem Vortragenden, gemeinschaftlich mit M. Proskurnin, zu zeigen, daß diese Diskrepanz durch die Adsorption von Spuren von oberflächenaktiven Verunreinigungen auf der Oberfläche der Elektroden während der Kapazitätsmessungen bedingt war. Nach der Beseitigung dieser Fehlerquelle ergaben beide Methoden identische Resultate. Die Genauigkeit der Kapazitätsmessungen kann bei Verwendung moderner elektro-

nischer Meßapparaturen bis zu einem Grade gesteigert werden, welcher im Falle der Grenzflächenspannungsmessungen zur Zeit nicht erreichbar ist, was eine fast vollkommene Verdrängung der Methode der Elektrokapillarkurven durch die der Kapazitätsmessungen zur Folge hatte. Meines Erachtens aber ist dieses für die Entwicklung des Problems als Ganzes nachteilig; ich glaube, daß die klassischen kapillarelektischen Methoden bei der Lösung zahlreicher Fragen ihre Bedeutung vollständig behalten.

Kapillarelektische Messungen können mit einem beliebigen flüssigen Metall ausgeführt werden. Dieses ermöglicht ihre Verwendung zur Beantwortung der Frage von der Abhängigkeit des Baues der Doppelschicht von der Natur des Metalls. Auf Bild 3 sind die Elektrokapillarkurven von Hg und von einem 41 %-Tl-Amalgam in einer $n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zusammengestellt. Wie ersichtlich, liegen die Nullpunkte der Ladung dieser metallischen Phasen bei verschiedenen Potentialen; der Unterschied beträgt 0,45 Volt. Nach V. Kusnezow beträgt der Unterschied zwischen den Nullpunktpotentialen von flüssigem Te und Tl, aus der Lage der kapillarelektischen Maxima in einer $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ -Schmelze berechnet, etwa 1,25 V.

Die Feststellung der Tatsache, daß die Nullpunkte der Ladung verschiedener Metalle bei verschiedenen Potentialen liegen, war insofern von Bedeutung, als sie zu einem gewissen Grade die Klärung der Frage von der Verteilung der Spannung einer galvanischen Kette zwischen den verschiedenen Grenzflächen, welche die Elektrochemiker seit Voltas Zeiten aufregte, mit sich brachte. Nachdem Walter Nernst mit Hilfe seiner osmotischen Theorie die Bedeutung des Auftretens von Ionendoppelschichten an den Grenzflächen Metall/Lösung für die Ausbildung der E.M.K. der galvanischen Ketten zeigte, entstand im Kreise der Elektrochemiker die Tendenz, nur die Potentialsprünge in diesen Doppelschichten zu beachten. Dagegen wuchs unter Physikern mit der Entwicklung der Vakuumtechnik mehr und mehr die Überzeugung von

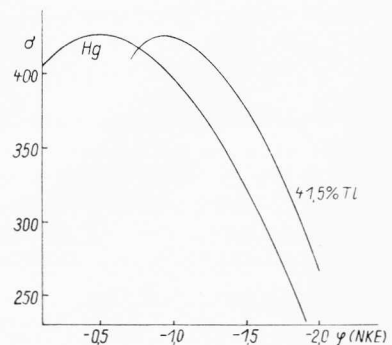


Bild 3 Elektrokapillarkurven von Hg und Tl-Amalgam in einer $n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung

der Realität der Volta-Potentiale, die zwischen zwei sich im Vakuum befindenden Metallen gemessen werden, wenn auf ihren Oberflächen keine freien Ladungen vorhanden sind. Die kapillarelektischen Messungen verhelfen diesen Widerspruch aufzuheben. Die Potentialdifferenz von 1,25 Volt, die zwischen Te- und Tl-Elektroden in der Salzsäure gemessen wird, wenn die

Ladungsdichten der Belegungen der Doppelschichten auf Null gebracht werden, ist ja dem im Vakuum gemessenen Volta-Potential weitgehend analog; in vielen Fällen kommen beide Größen auch quantitativ nahe aneinander. Die Analogie zwischen dem Verhalten der Grenzfläche Metall/Elektrolyt im Ladungsnullpunkt und dem der Grenzfläche Metall/Vakuum tritt auch deutlich bei der Zusammenstellung der Grenzflächen- und Oberflächenspannungen hervor. Auf Bild 4 sind die Oberflächenspannungen von Sn + Cd-Legierungen und die sich auf das Maximum der Elektrokapillarkurven beziehenden

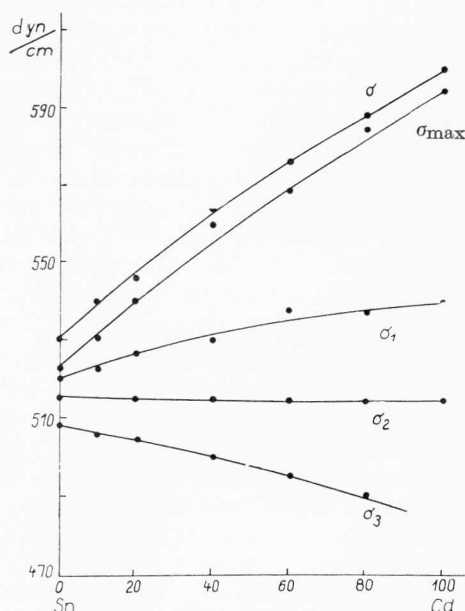


Bild 4 Oberflächenspannung σ von Sn + Cd-Legierungen und Grenzflächenspannung an der Trennungsfläche zwischen Metall und LiCl + NaCl-Schmelze bei 450° in Abhängigkeit vom Cd-Gehalt (in Atomprozenten)

$\sigma_{\max}$ Grenzflächenspannung im Maximum der Elektrokapillarkurven,
 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ Grenzflächenspannungen bei konstantem Potential φ ; $\varphi = -0,1, -0,03, +0,05$ V (gegen Pb in derselben Salzsämelze gemessen).

Grenzflächenspannungen in einer LiCl + NaCl-Schmelze angeführt (nach Versuchen von V. Kusnezow). Wie ersichtlich, ist der Gang beider Kurven vollkommen analog, während die bei konstantem Potential ermittelten Grenzflächenspannungen eine ganz andere Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung zeigen.

Bedeutendere Schwierigkeiten bereitet die Untersuchung der Struktur der Doppelschicht auf der Oberfläche von festen Metallen, obwohl die Verwendung von Metallen mit großer spezifischer Oberfläche die unmittelbare Beobachtung der Änderungen der Zusammensetzung der Lösung, welche die Ausbildung der Doppelschicht an der Trennungsfläche Metall/Lösung begleiten, möglich macht. Kommt zum Beispiel mit Wasserstoff gesättigtes platinisiertes Platin mit einer verdünnten NaCl-Lösung in Berührung, so ist die durch die Ionisierung des adsorbierten Wasserstoffs hervorgerufene Ansäuerung der Lösung der unmittelbaren Beobachtung zugänglich; das gleiche gilt für die Verminderung der Konzentration der Na^+ -Ionen, welche von der sich negativ aufladenden

Metalloberfläche angezogen werden. Die Methoden der Untersuchung dieser eigenartigen mit der Ausbildung der Doppelschicht verbundenen Konzentrationsänderungen wurden im Laufe der letzten Jahre durch Verwendung radioaktiver Indikatoren von D. Strajesko und N. Balaschova verfeinert, haben aber bis jetzt nur im Falle von Platin und aktiver Kohle Resultate ergeben, aus denen Schlüsse bezüglich der Doppelschichtstruktur gezogen werden konnten.

Die Methode der Bestimmung der differentiellen Kapazität kann man unmittelbar auf feste Metalle anwenden, und es wurden auch zahlreiche derartige Versuche ausgeführt. Leider hat es sich herausgestellt, daß die Deutung der mit festen Metallen erhaltenen C, φ -Kurven viel weniger eindeutig ist als im Falle von flüssigen Metallen. Die Schwierigkeiten, welche bei Kapazitätsmessungen mit festen Metallen auftreten, sind zum Teil durch Mikroporen und Risse, zum Teil durch adsorbierte Sauerstoff- und Wasserstoffsichten bedingt. Auch die Inhomogenität der Oberfläche ist in dieser Beziehung von Bedeutung.

Es gelingt trotzdem, auch mit festen Metallen unter Beibehaltung bestimmter Versuchsbedingungen C, φ -Kurven zu erhalten, aus denen Schlüsse über charakteristische Eigenschaften der Doppelschicht gezogen werden können. Als Beispiel möchte ich Bild 5 anführen, auf dem nach Versuchen von D. Leikis C, φ -Kurven von Silber in Na_2SO_4 -Lösungen verschiedener Konzentration aufgezeichnet sind. Wie ersichtlich, wird in verdünnten Lösungen ein Minimum der Kapazität beobachtet, welches dem Nullpunkt der Ladung des Silbers entspricht und dementsprechend bei Vergrößerung der Konzentration verschwindet. Bild 6 gibt die Abhängigkeit der differentiellen Kapazität des Silbers vom Potential in Gegenwart von Hexylalkohol wieder. Auf der Kurve sind zwei Maxima, welche das Adsorptionsgebiet beschränken, gut sichtbar, obwohl sie viel weniger ausgesprochen sind als im Falle von flüssigem Hg.

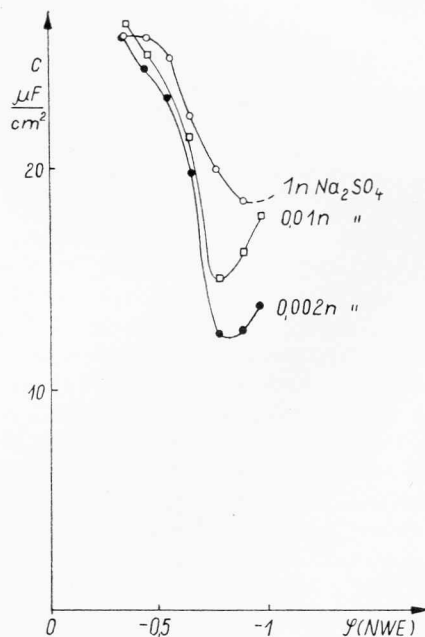


Bild 5 Differentielle Kapazität einer Ag-Elektrode in Na_2SO_4 -Lösungen

Die Grenzflächenspannung an der Trennungsfläche Metall/Lösung kann im Falle von festen Metallen nicht unmittelbar bestimmt werden, was die Aufnahme von Elektrokapillarkurven fester Metalle unmöglich macht. Am nächsten kommt man der Lösung dieser Frage, wenn man nach P. Reh binder die Abhängigkeit der Härte eines in eine Elektrolytlösung tauchenden Metalls vom Potential bestimmt. Das Maximum der Härte entspricht dem Nullpunkte der Ladung. Die nach dieser auch von G. Masing geprüften Methode erhaltenen Resultate stimmen gut mit denen der in verdünnten Lösungen ausgeführten Kapazitätsmessungen überein. Beide Methoden wurden von B. Kabanov und Mitarbeitern zur Ermittlung der Potentiale der Nullladung von PbO_2 und Pb herangezogen. Es ergab sich, daß die Differenz zwischen diesen Potentialen etwa 2,5 Volt beträgt, daß also im Falle des Bleiakкумуляtors das Volta-Potential zwischen beiden Elektroden die Spannung der Kette sogar übersteigt.

Die Anwesenheit der Doppelschicht beeinflusst nicht nur die Grenzflächenspannung und die Härte, sondern auch eine Reihe anderer Eigenschaften von flüssigen und festen Metallen, wie z. B. die Benetzbarkeit, die äußere Reibung, die Stabilität von Suspensionen usw.

Ich möchte hier etwas näher auf eine von der Ladung der Doppelschicht abhängige Größe eingehen, nämlich auf die Fallgeschwindigkeit metallischer Teilchen in einer

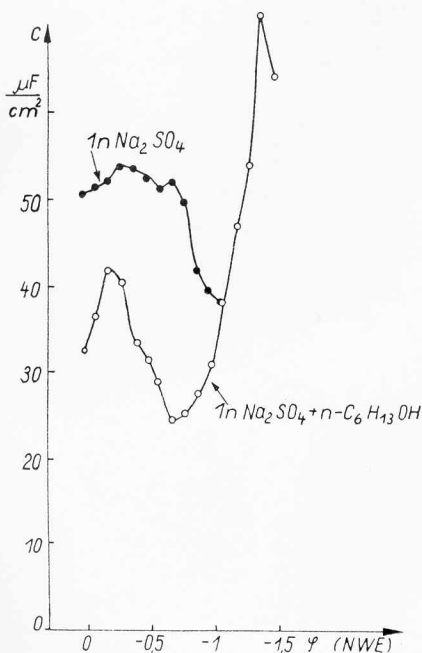


Bild 6 Differentielle Kapazität einer Ag-Elektrode in Gegenwart von $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$

zähen Flüssigkeit. Fällt ein sphärisches positiv geladenes leitendes Teilchen, auf dessen Oberfläche sich eine elektrische Doppelschicht befindet, unter dem Einflusse der Schwerkraft in einer Elektrolytlösung, wie es auf Bild 7 angedeutet ist, so werden die Ladungen der Doppelschicht durch die das Teilchen umspülende Lösung nach oben weggeschoben, wodurch ein Potentialgefälle in der das Teilchen umgebenden Elektrolytlösung entsteht. Dieses

Potentialgefälle ist, wie leicht einzusehen, um so größer, je kleiner die Leitfähigkeit der Lösung. Im Falle von festen Teilchen ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsbewegung innerhalb der Doppelschicht infolge der inneren Reibung gering, und das entstehende Potentialgefälle (sogenannter Dorn-Effekt), obwohl der Beobachtung zugänglich, ist klein. Anders verhalten sich flüssige Quecksilbertropfchen. In diesem Falle nimmt an der Bewegung auch die

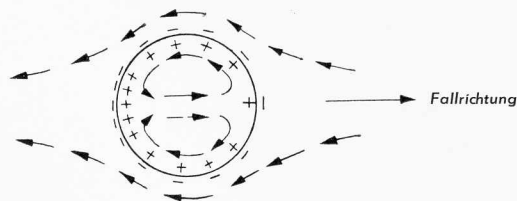


Bild 7 Schematische Darstellung der Verzerrung der Doppelschicht auf der Oberfläche eines in einer Elektrolytlösung fallenden Hg-Tropfchens. Die kleineren Pfeile geben die Richtung der Flüssigkeitsbewegung an.

Flüssigkeit innerhalb des Tropfchens teil, so daß die Doppelschicht viel stärker verzerrt wird. Das in diesem Falle auftretende Potentialgefälle kann den Dorn-Effekt auf das Millionenfache übersteigen. Das Potentialgefälle ist in der Lösung von unten nach oben gerichtet und vermindert die Fallgeschwindigkeit des positiv geladenen Teilchens. Demzufolge ist die Fallgeschwindigkeit eines Hg-Tropfchens in einer zähen Elektrolytlösung ladungsabhängig und erreicht einen Maximalwert, wenn das Tropfchen ungeladen ist. Die quantitative Theorie dieser Erscheinung, welche von B. Levich und dem Vortragenden entwickelt wurde, führt im Falle einer Flüssigkeit, deren Viskosität μ , wie die z. B. einer Glycerinlösung, genügend groß ist, zu folgender einfacher Beziehung

$$\frac{u}{u_s} = \frac{3\mu + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}}{2\mu + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}} \quad (2)$$

κ bedeutet hier die spezifische Leitfähigkeit der Lösung und u_s die minimale Fallgeschwindigkeit, welche extrem hohen Werten der Ladungsdichte ε entspricht. Diese ist der Geschwindigkeit gleich, mit der ein festes Kügelchen mit den Dimensionen des Tropfens in demselben Medium fallen würde. Aus der angeführten Gleichung folgt, daß je nach der Größe von $\frac{\varepsilon^2}{\kappa}$ die Fallgeschwindigkeit in den Grenzen zwischen u_s und $3/2 u_s$ variieren kann. Die ausgezogene Kurve auf Bild 8 wurde nach dieser Gleichung berechnet, während die Kreise experimentelle Daten von I. Bagozkaja darstellen. Die kleine Verschiebung der experimentellen Kurve im Vergleich mit der theoretischen in der Richtung positiverer ε -Werte ist durch die depolarisierende Wirkung von Sauerstoffspuren bedingt, welche aus der zähen Lösung nicht vollständig entfernt werden konnten.

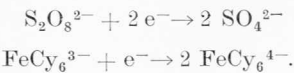
Auf ähnliche Weise kann die Bewegung eines metallischen Tropfchens unter der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes behandelt werden. Die Theorie dieser Bewegung ist für das Verständnis der sogenannten polarographischen Maxima, eines Problems, welches im Laboratorium von

Prof. K. Schwabe erfolgreich untersucht wird, von großer Bedeutung.

In den Fällen, die ich bis jetzt behandelt habe, wird die Wirkung der Doppelschicht durch die Größe der Ladungsdichte und durch ihre Abhängigkeit von der Potentialdifferenz zwischen beiden Phasen bestimmt. Dieses ist aber nicht immer der Fall. So hängt zum Beispiel die aus der Erscheinung der Kataphorese gut bekannte Beweglich-

von einer Einheit wenig verschieden. Mit ψ_1 ist das auf das Lösungsinere bezogene Potential in der Doppelschicht in einer einem Ionenradius gleichen Entfernung von der Grenzfläche bezeichnet. Obwohl das ψ_1 -Potential im allgemeinen nicht mit dem elektrokinetischen Potential identifiziert werden kann, müssen beide Größen bei genügender Verdünnung der Lösung sich einander nähern.

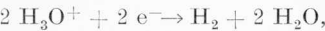
Wir wollen jetzt annehmen, daß das H^+ -Ion an einer negativ geladenen Oberfläche entladen wird, was meistens zutreffend ist. In diesem Falle ist ψ_1 negativ; der Absolutwert von ψ_1 ist um so größer, je diffuser die Doppelschicht ist. Daher muß sich gemäß der angeführten Gleichung bei Vergrößerung der Gesamtkonzentration der Lösung φ nach negativeren Werten verschieben, oder, mit anderen Worten, die Wasserstoffüberspannung muß steigen. Der Anstieg der Überspannung folgt bei Vergrößerung der Konzentration oder bei Einführung von mehrwertigen Kationen in die Lösung denselben Gesetzmäßigkeiten, die für den aus der Kolloidchemie gut bekannten Abfall der elektrokinetischen Beweglichkeit eines festen Teilchens unter gleichen Verhältnissen gelten. Der dargelegte Schluß hat es ermöglicht, eine Brücke zwischen den Resultaten der elektrochemischen Forschung und kolloidchemischen Daten zu schlagen. Diese sich auf die Reaktion der kathodischen H_2 -Entwicklung beziehenden Vorstellungen konnten auch beim Studium anderer Elektrodenvorgänge ausgenützt werden. Die Wirkung des ψ_1 -Potentials auf die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen erwies sich als besonders groß im Falle der Reduktion einer Reihe von Anionen, wie z. B.



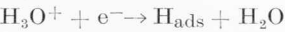
Wenn derartige Reaktionen an einer negativ geladenen Oberfläche vor sich gehen und die Doppelschicht genügend

keit fester Teilchen, wie es M. Smoluchovsky und H. Freundlich gezeigt haben, nicht von der Gesamtladung des Teilchens ab, sondern von der Größe des Potentials innerhalb der Doppelschicht in einer nicht ganz genau definierten Entfernung von der Oberfläche des festen Körpers. Letztere Größe wurde nach H. Freundlich als elektrokinetisches oder ζ -Potential bezeichnet.

Für die Elektrochemie ist es von besonderem Interesse, die Struktur der Doppelschicht mit der Geschwindigkeit von Elektrodenvorgängen zu verknüpfen. Die Feststellung eines derartigen Zusammenhanges wurde möglich, nachdem M. Volmer und T. Erdey-Gruz gezeigt haben, daß die Geschwindigkeit eines irreversiblen elektrochemischen Vorganges, wie z. B. der Reaktion



welche in eine Reihe von Stufen zerlegbar ist, durch den Verlauf des elektrochemischen Elementaraktes bestimmt werden kann. Dieser wird im Falle der kathodischen H_2 -Entwicklung durch die Gleichung



dargestellt. Unter den Annahmen, daß an der Reaktion nur die Ionen teilnehmen, welche mit der Elektrodenoberfläche in unmittelbare Berührung kommen, das heißt sich in der Helmholtzschen Schicht befinden, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Potentialabfall zwischen Elektrodenoberfläche und einer Ebene, welche einen Ionenradius von dem Metall entfernt ist, bestimmt wird, konnte ich folgende Beziehung zwischen dem Kathodenpotential φ und einer gewissen dem ζ -Potential nahe liegenden Größe, ψ_1 , aufstellen

$$\varphi = \text{const} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1, \tag{3}$$

wo α eine Konstante bedeutet. Die Ableitung setzt voraus, daß Stromdichte und pH der Lösung konstant bleiben. Da α oft nahe an einhalb liegt, ist der Koeffizient vor ψ_1

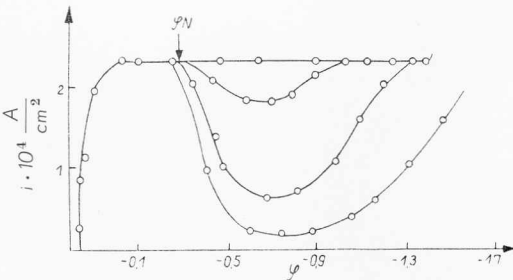


Bild 9 Stromdichte Spannungskurven der kathodischen Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ -Ionen

Von unten nach oben: 10^{-3} n $K_2S_2O_8$; 10^{-3} n $K_2S_2O_8 + 8 \cdot 10^{-3}$ n Na_2SO_4 ; 10^{-3} n $K_2S_2O_8 + 10^{-1}$ n Na_2SO_4 ; 10^{-3} n $K_2S_2O_8 + n$ Na_2SO_4 . φ_N — Nullpunktpotential von Hg

diffus ist, verursacht die Abstoßung des negativ geladenen reagierenden Teilchens durch die Elektrodenoberfläche eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit und demzufolge einen Abfall der Stromstärke, der auf der Stromstärke-Spannungs-Kurve ersichtlich ist, wie es zuerst von T. Krjukova festgestellt wurde (Bild 9). Bei Vergrößerung der Konzentration nimmt der Absolutwert des ψ_1 -Potentials ab, die Abstoßung wird vermindert, und

die Stromstärke bei negativen φ -Werten nimmt zu, wodurch die normale Form der Stromstärke-Spannungs-Kurven wiederhergestellt wird. Ein besonders rascher Anstieg der Stromstärke erfolgt, wenn in die Lösung Kationen vom $N(C_4H_9)_4^+$ -Typuseingeführt werden. Indem die kapillaraktiven Kationen von der Metalloberfläche adsorbiert werden, verschieben sie das ψ_1 -Potential zu positiveren Werten, was eine Beschleunigung der Anionenreduktion, z. B. der des Ferricyanidanions, zur Folge hat (Bild 10). Die beschleunigende Wirkung des $N(C_4H_9)_4^+$ -Ions verschwindet bei dem Potential, bei dem es von der Elektrodenoberfläche desorbiert wird.

Diese „ ψ_1 -Effekte“ können als eine überzeugende Illustration des Einflusses der Struktur der Doppelschicht auf die Kinetik von Elektrodenvorgängen betrachtet werden. Jedoch folgt aus einem eingehenderen Studium der Anionenreduktion, daß an dem von uns bis jetzt verwendeten Modell der Doppelschicht wesentliche Veränderungen angebracht werden müssen. Um dieses zu zeigen, wollen wir den Einfluß des $N(C_4H_9)_4^+$ -Kations auf die Reduktion eines anderen Anions, nämlich $PtCl_4^{2-}$, betrachten. Auf der Stromstärke-Spannungs-Kurve dieses Vorganges, ähnlich wie in den Fällen von $FeCy_6^{3-}$ und $S_2O_8^{2-}$, wird bei negativen Ladungen der Metalloberfläche ein mit der Abstoßung des Anions durch die Elektrodenoberfläche verbundener Abfall der Stromstärke beobachtet. Setzt man aber zu einer Lösung, welche $PtCl_4^{2-}$ -Ionen und einen Überschuß von Na_2SO_4 enthält, $N(C_4H_9)_4^+$ -Kationen zu, so ist das Resultat, welches ich einer Untersuchung von N. Nikolajeva-Fedorovich und L. Fokina entnehme, dem im Falle des $FeCy_6^{3-}$ -Anions beobachteten gerade entgegengesetzt. Nicht nur wird der Abfall der Stromstärke nicht zum Verschwinden gebracht, sondern er wird noch stärker ausgeprägt, wenigstens solange das Potential nicht zu negativ ist (Bild 11). In diesem Falle wirkt also der Austausch der Na^+ -Kationen der Ionenbelegung der Doppel-

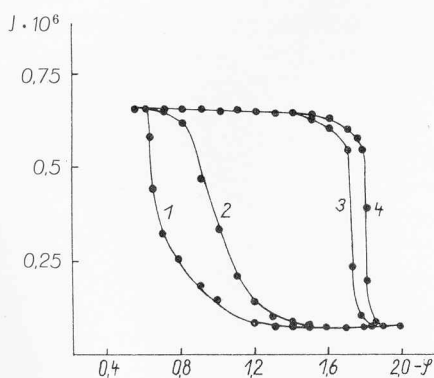


Bild 10 Stromstärke-Spannungs-Kurven der Reduktion von $Fe(CN)_6^{3-}$ -Ionen an einer tropfenden Hg-Kathode

1. $10^{-3} \text{ n } K_3Fe(CN)_6$
2. $10^{-3} \text{ n } K_3Fe(CN)_6 + 10^{-5} \text{ n } [(C_4H_9)_4N]_2 SO_4$
3. $10^{-3} \text{ n } K_3Fe(CN)_6 + 5 \cdot 10^{-5} \text{ n } [(C_4H_9)_4N]_2 SO_4$
4. $10^{-3} \text{ n } K_3Fe(CN)_6 + 10^{-4} \text{ n } [(C_4H_9)_4N]_2 SO_4$

schicht gegen $N(C_4H_9)_4^+$ -Kationen auf die Anionenreduktion reaktionshemmend und nicht reaktionsbeschleunigend, obwohl er eine Verschiebung des ψ_1 -Potentials nach positiveren Werten verursacht. Die

Erscheinung kann nicht gedeutet werden, solange wir, wie wir es bis jetzt gemacht haben, von der Annahme ausgehen, daß das ψ_1 -Potential nur von der Entfernung von der Elektrodenoberfläche abhängt, d. h. nur Mittelwerte des ψ_1 -Potentials in Betracht ziehen. In Wirklich-

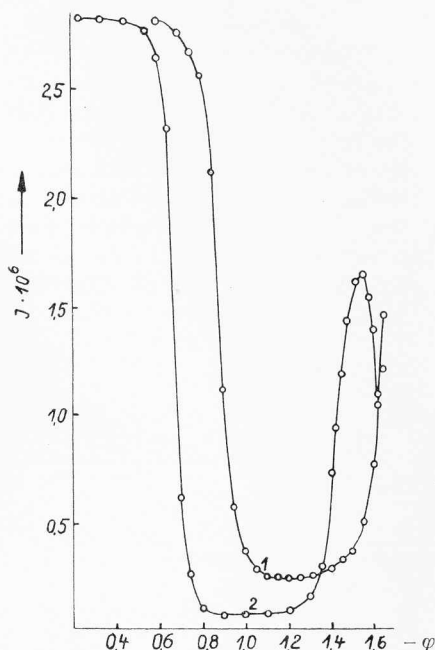


Bild 11 Stromstärke-Spannungs-Kurven der Reduktion von $PtCl_4^{2-}$ -Ionen an einer tropfenden Hg-Kathode

1. $10^{-3} \text{ n } K_2PtCl_4 + 0,1 \text{ n } Na_2SO_4$
2. $10^{-3} \text{ n } K_2PtCl_4 + 0,1 \text{ n } Na_2SO_4 + 10^{-3} \text{ n } [N(C_4H_9)_4]_2 SO_4$

keit muß sich das Potential in der Helmholtzschon Schicht von Punkt zu Punkt ändern, und zwar muß es in der Nähe der von der Oberfläche angezogenen Kationen positivere Werte annehmen. Dieses begünstigt die Bildung von Ionenpaaren zwischen den Kationen der Doppelschicht und den an der Reaktion teilnehmenden Anionen, wie es durch Bild 12 illustriert wird.

Von diesem Standpunkt kann der Unterschied zwischen dem Verhalten des $PtCl_4^{2-}$ -Anions einerseits und dem der $S_2O_8^{2-}$ - und $FeCy_6^{3-}$ -Anionen andererseits zwanglos gedeutet werden. Das $PtCl_4^{2-}$ -Anion hat einen flachen Bau; es ist höchst wahrscheinlich, daß es sich im Übergangszustande der Reaktion dicht an die Quecksilberoberfläche anlagert, um so mehr als die in ihm enthaltenen Cl-Atome vom Quecksilber adsorbiert werden können. Unter diesen Umständen ist es verständlich, daß das elektrische Feld des großen Tetrabutylammoniumions, dessen Zentrum sich in einem verhältnismäßig beträchtlichen Abstand von der Metalloberfläche befindet, einen kleineren Einfluß auf die Geschwindigkeit des Elektrodenvorganges ausüben muß als das Feld des Na^+ -Ions, obwohl der Durchschnittswert des ψ_1 -Potentials im ersten Falle bedeutend positiver ist als im zweiten. Dagegen kann im Falle der $S_2O_8^{2-}$ - und $FeCy_6^{3-}$ -Ionen, welche einen räumlichen Bau besitzen, der die Reaktion begünstigende Einfluß der positiven Ladung des $N(C_4H_9)_4^+$ -Kations vollständig ausgenützt werden.

Es ist interessant, daß bei der Reduktion des PtCl_6^{2-} -Anions der erste Reaktionsschritt, nämlich der Übergang von PtCl_6^{2-} zu PtCl_4^{2-} , in demselben Maße kationenempfindlich ist, wie etwa die Reduktion von FeCy_6^{3-} , während der zweite Schritt, der in einer Reduktion des PtCl_4^{2-} zu metallischem Pt besteht, sich bezüglich der Beeinflussung durch Kationen davon ganz verschieden verhält.

Die kritische Zusammenstellung des gesamten Materials auf dem Gebiete der Anionenreduktion führt zu dem Schlusse, daß für die Geschwindigkeit der Reaktion nicht die Durchschnittswerte des ψ_1 -Potentials in einem bestimmten Abstände von der Oberfläche, sondern der lokale Wert in dem Punkte, wo sich das Zentrum des reagierenden Teilchens im Übergangszustande der Reaktion befindet, maßgebend ist. Es muß noch erwähnt werden, daß der Schluß auf die Notwendigkeit der

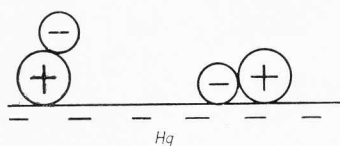


Bild 12 Schematische Darstellung der Bildung von Ionenpaaren an der Trennungsoberfläche Hg/Lösung

Berücksichtigung der Änderungen des ψ_1 -Potentials in einer der Elektrodenoberfläche parallelen Ebene bereits von O. Essin und B. Markov aus der Form der Abhängigkeit des Potentials der Nullladung von der Konzentration oberflächenaktiver Anionen gezogen wurde; Versuche, die quantitative Theorie der Doppelschicht in dieser Richtung zu erweitern, sind dann von B. Erschler, D. Grahame, B. Levich u. a. gemacht worden, haben aber bis jetzt noch zu keinem endgültigen Resultat geführt.

Die Untersuchung der Beeinflussung der Kinetik von Elektrodenvorgängen durch die Kationenadsorption, welche ich soeben besprochen habe, ist für die weitere Entwicklung der Theorie wesentlich. In der Praxis haben aber Elektrochemiker viel öfter mit einem anderen Falle zu tun, nämlich mit dem Einflusse, welchen die Anionenadsorption auf die Kinetik der Reaktionen ausübt, an denen Kationen teilnehmen.

Im letzten Teil meines Vortrages möchte ich, wenn auch kurz, diese Frage streifen, der zur Zeit ein großes Schrifttum gewidmet ist.

Wie ich schon erwähnt habe, ist die Anionenadsorption an Metalloberflächen viel stärker ausgesprochen als die Kationenadsorption; Anionen können nicht nur von positiv geladenen oder ungeladenen Oberflächen adsorbiert werden, sondern sogar an negativ geladenen, wenn die negative Ladung nicht allzu groß ist. Im Schrifttum wurde mehrmals betont, daß die Anionenadsorption auf Metalloberflächen durch dieselben chemischen Valenzkräfte bedingt ist, wie die Bildung von Komplexverbindungen mit einem positiv geladenen Zentralatom vom HgJ_4^{2-} -Typus. Dieses ist aber nicht immer der Fall. In Wirklichkeit können wir bei der Anionenadsorption alle Abstufungen von einer rein physikalischen, Van-der-

Waalsschen Adsorption bis zur Bildung richtiger chemischer Oberflächenverbindungen beobachten. So erweist sich nach B. Gurenkov die durch die Adsorption von HBr bedingte Verschiebung des Nullpunktpotentials an der Trennungsoberfläche Hg/Lösung der Veränderung des Potentialsprunges Luft/Lösung unter denselben Bedingungen recht ähnlich (Bild 13); im Falle der Adsorption von HBr auf einer ungeladenen Hg-Oberfläche haben wir es also in erster Linie mit einer physikalischen Adsorption zu tun. Wird aber die Metalloberfläche stark positiv aufgeladen, so tritt die Ähnlichkeit zwischen der Bildung von chemischen Verbindungen und der Adsorption von Anionen an Quecksilber und insbesondere an festen Metallen deutlich zutage.

Die Anionenadsorption ruft eine Verschiebung des ψ_1 -Potentials in der Richtung negativerer Werte hervor, was, wie leicht zu zeigen, zu einer Beschleunigung der Vorgänge, an denen Kationen teilnehmen, führen muß. In der Tat gelang es S. Jofa und B. Kabanov schon vor dem Kriege zu zeigen, daß die Anionenadsorption an Quecksilber eine starke Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung hervorruft. Wie die Untersuchungen von J. Heyrovsky, J. E. B. Randles und K. Schwabe gezeigt haben, ruft die Anionenadsorption auch eine bedeutende Beschleunigung der Entladung sowie der Bildung von Metallkationen hervor. Es ist zweifellos so, daß die Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen in der Oberflächenschicht in vielen Fällen nicht auf Grund des hier verwendeten stark vereinfachten elektrostatischen Schemas vollständig behandelt werden kann und daß wir es vielmehr oft mit einer Bildung von Komplexverbindungen zwischen den adsorbierten Anionen und den an der Reaktion teilnehmenden Kationen zu tun haben. Die Entscheidung zwischen den verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten kann in manchen Fällen Schwierigkeiten bereiten. So hat V. Losev festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Ionisation von Indium, welches in Amalgamform vorliegt, in Gegenwart von J^- -Ionen in einem weiten Konzentrationsintervall der Konzentration der letzteren proportional ist. Dieses kann als ein „ ψ_1 -Effekt“

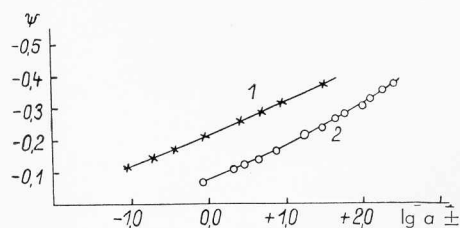


Bild 13 Abhängigkeit der Absorptionspotentiale in HBr-Lösungen vom mittleren Aktivitätskoeffizienten der Lösung

1. HBr-Lösung/Hg
2. HBr-Lösung/Luft

oder auch auf Grund der Annahme, daß der erste Reaktionsschritt in einer Bildung eines InJ^{2+} -Komplexes besteht, gedeutet werden.

In einigen Fällen ist aber der beobachtete Effekt sogar dem Zeichen nach von demjenigen verschieden, den man auf Grund einer elementaren elektrostatischen Betrachtung

tung erwarten könnte, was schon eindeutig auf das Auftreten einer engeren chemischen Wechselwirkung in der Oberflächenschicht hinweist. Als Beispiel möchte ich zunächst die Wasserstoffentwicklung an einer Bleikathode anführen. J. Kolotyrkin und L. Medvedjeva haben

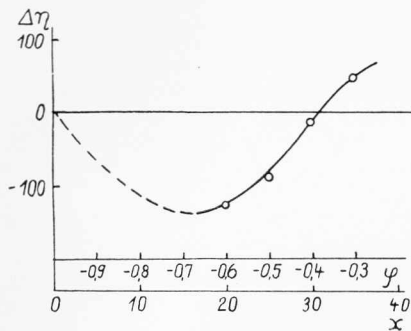


Bild 14 Abhängigkeit der Veränderung der Überspannung $\Delta\eta$ von dem Bedeckungsgrade x der Pb-Oberfläche durch adsorbierte J^- -Ionen in einer $n\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{ n KJ}$ Lösung

die Abhängigkeit der Kinetik dieses Vorganges von der aus einer $n\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{ n KJ}$ -Lösung bei verschiedenen Potentialen adsorbierten Jodmenge untersucht, welche radiochemisch bestimmt wurde. Wie aus Bild 14 ersichtlich ist, beobachtet man bei negativeren Potentialen und verhältnismäßig kleinen Besetzungsgraden der Elektrodenoberfläche ähnlich wie im Falle des Quecksilbers eine Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung, was als ein ψ_1 -Effekt gedeutet werden kann. Diese Erniedrigung geht aber beim Übergange zu positiveren Potentialen und höheren Besetzungsgraden in eine Erhöhung der Überspannung über. Diese Tatsache weist deutlich auf eine Veränderung der Natur der Bindung zwischen Blei und adsorbiertem Jod. P. Dolin und B. Erschler untersuchten vor dem Kriege die Kinetik der Reaktion $\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$ an Pt mit Hilfe von Wechselstrommessungen und kamen zu dem Schlusse, daß die Adsorption von Halogenanionen diese Reaktion beschleunigt, was mit dem elektrostatischen Schema in Übereinstimmung steht. Eine eingehendere Untersuchung derselben Reaktion, welche in der letzten Zeit von B. Kabanov und T. Birinzewa durchgeführt wurde, ergab aber teilweise abweichende Resultate (Bild 15). Geht man von einer H_2SO_4 -Lösung zu einer HCl - oder HBr -Lösung über, so beobachtet man wirklich zunächst einen Anstieg der Austauschstromdichte. Im Laufe der Zeit geht aber im Falle der HBr -Lösung dieser Anstieg in eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit über, was auf eine zeitliche Veränderung der Bindungsart des Broms an Platin hinweist. Die J^- -Adsorption bewirkt gleich vom Anfang an eine starke Hemmung des Vorganges. Es sei noch erwähnt, daß zum Unterschied von dem hier betrachteten Teilvorgang der Gesamtvorgang der Ionisation von molekularem Wasserstoff durch die Anionenadsorption immer gehemmt wird (E. Wicke und B. Weblus, A. Frumkin und E. Aikassjan), wobei diese Hemmung mit der Zeit stark anwächst. Einen ausgesprochen chemischen Charakter muß man der von S. Jofa und Mitarbeitern eingehend untersuchten Adsorption von Jod am Eisen zuschreiben,

welche nicht nur eine Erhöhung der Wasserstoffüberspannung, sondern auch eine Hemmung des anodischen Vorganges der Eisenauflösung hervorruft, so daß man von einer richtigen Passivierung des Eisens durch adsorbiertes Jod sprechen kann.

Der Titel meines Vortrages war „Die elektrische Doppelschicht“. Aus dem Dargebrachten folgt aber, daß die weitere Entwicklung der Theorie der Doppelschicht heutzutage nicht von einer Behandlung der chemischen und physiko-chemischen Erscheinungen an der Phasengrenzfläche auf einer breiteren Basis getrennt werden kann. Es handelt sich eigentlich um die Schaffung einer Oberflächenchemie der Metalle und wohl auch der Halbleiter, deren eigentümlicher Charakter durch die Wirkung des elektrischen Feldes der Doppelschicht bedingt ist.

Auf dem Gebiete der Elektrochemie gibt es eine Anzahl von noch ungelösten Problemen von großer praktischer Bedeutung, zu denen z. B. die elektrolytische Abscheidung hochschmelzender Metalle, die Schaffung leichter und billigerer elektrochemischer Stromquellen sowie viele andere gehören. Ich möchte die Hoffnung aussprechen, daß die Resultate der theoretischen Forschung bei der Lösung dieser und ähnlicher Probleme, wie es in der Vergangenheit schon mehrfach der Fall war, auch in der Zukunft von Nutzen sein werden.

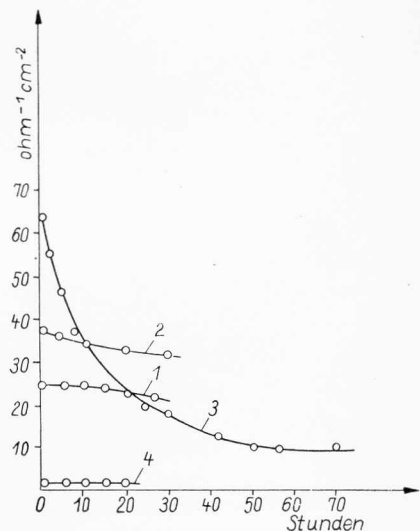


Bild 15 Abhängigkeit der Austauschstromdichte an einer Pt-Elektrode von der Dauer der Berührung mit der Lösung. Als Maß der Austauschstromdichte sind die reziproken Werte der Ohmschen Komponente der bei 50 kHz gemessenen Impedanz der Elektrode angegeben

1. $n\text{H}_2\text{SO}_4$ ($\varphi = 0,10\text{ V}$)
2. $n\text{HCl}$ ($\varphi = 0,12\text{ V}$)
3. $n\text{HBr}$ ($\varphi = 0,07\text{ V}$)
4. $n\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{ n KJ}$ ($\varphi = 0,0\text{ V}$).

Die Potentiale sind gegen eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung gemessen

Mein Vortrag fällt zeitlich mit der Woche der Deutsch-Sowjetischen Freundschaft zusammen. Ich möchte noch ganz zuletzt den Wunsch aussprechen, ihn als einen bescheidenen Beitrag zu der Durchführung dieses großen Unternehmens zu betrachten.

