

# Der Mechanismus der Ionisierung von molekularem Chlor an einer Platinelektrode

Von A. FRUMKIN und G. TEDORADSE

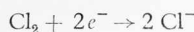
Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Universität Moskau

(Eingegangen am 7. Januar 1958)

Es wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ionisierung von gelöstem Chlor in Säurelösungen an einer rotierenden glatten Pt-Scheibenelektrode vom Potential, der Umdrehungszahl und der  $\text{Cl}^-$ -Ionenkonzentration untersucht. Die erhaltenen Resultate können am besten auf Grund der Annahme gedeutet werden, daß die Reaktion nach dem Schema  $\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_{\text{ads}} + \text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_{\text{ads}} + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$  verläuft. Bei genügend starker Rührung und nicht allzu kleiner Überspannung sind beide Schritte irreversibel.

## Einleitung

Während der Vorgang der Oxydation des  $\text{Cl}^-$ -Ions zu  $\text{Cl}_2$  an Platin mehrfach Gegenstand der Untersuchung war, hat die in entgegengesetzter Richtung verlaufende Reaktion



anscheinend weniger Beachtung gefunden, obgleich ein wesentlicher Beitrag zu diesem Gegenstande in der Arbeit von Chang und Wick<sup>1)</sup> enthalten ist. Das Studium der Ionisierung von  $\text{Cl}_2$  bietet insofern gewisse Vorteile im Vergleiche mit dem der Entladung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen, als die bekannten störenden durch die Oxydation der Pt-Oberfläche bedingten Passivierungserscheinungen in diesem Falle weniger hervortreten.

Im nachfolgenden wird über einige Resultate der Untersuchung der Kinetik der  $\text{Cl}_2$ -Ionisierung mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode aus glattem Platin berichtet. Im Falle einer Scheibenelektrode, welche um eine zu ihrer Ebene senkrechte Achse rotiert, hat nach Lewich<sup>2)</sup> die Diffusionsschicht an allen Stellen der Elektrodenoberfläche dieselbe Dicke. Diese Eigenschaft der rotierenden Scheibenelektrode macht sie zur Untersuchung von Vorgängen, welche bei kleinen Rührgeschwindigkeiten diffusionsbegrenzt, bei großen aber kinetisch begrenzt sind, besonders geeignet.

## Experimenteller Teil

Die Elektrode wurde hergestellt durch Einschmelzen eines Platindrahtes in ein Glasrohr, dessen Ende sodann plangeschliffen wurde; ihre geometrische Oberfläche betrug  $0,785 \text{ mm}^2$ . Die Elektrode wurde zunächst durch mehrfache abwechselnde anodische (bis 1,5 V gegen N.K.E.) und kathodische (bis -0,4 V) Polarisation in 0,05 n HCl aktiviert. Da die Stromstärke wegen der Passivierung der Elektrode bei konstantem Potential mit der Zeit allmählich abfällt, wurde, um reproduzierbare Resultate zu erhalten, bei der Aufnahme von Polarisationskurven (mit Ausnahme der Kurven von Abb. 1) folgendes Meßverfahren verwendet: Die Elektrode wurde zunächst annähernd 3 sec bis zur  $\text{H}_2$ -Entwicklung kathodisch polarisiert, das gewünschte Potential angelegt und während 15 sec kon-

stant gehalten, und sodann die Stromstärke gemessen. Bei der Aufnahme der Kurven von Abb. 1 wurde die Vorbehandlung durch kathodische Polarisation nur einmalig vor dem eigentlichen Versuch durchgeführt. Zur Ermittlung der kathodischen Überspannung der  $\text{Cl}_2$ -Ionisierung wurde das Potential der Elektrode gegen eine sich mit  $\text{Cl}_2$  im Gleichgewicht befindende in dieselbe Lösung tauchende Pt-Elektrode gemessen. Als Elektrolyt kamen Lösungen zur Verwendung, welche  $\text{Cl}^-$ -Ionen in bestimmter Konzentration enthielten und mit  $\text{Cl}_2$  bei Atmosphärendruck evtl. bei einem niedrigeren Partialdruck gesättigt wurden. Um den störenden Einfluß der Passivierung der Elektrode möglichst herunterzudrücken, wurden sämtliche Messungen in stark sauren Lösungen ( $\text{HClO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ausgeführt, wodurch auch der Ohmsche Spannungsabfall in der Lösung auf einen Minimalwert gebracht wurde. Die Versuchstemperatur betrug  $25^\circ\text{C}$ . Werden die Polarisationskurven polarographisch, das heißt unter stetiger Veränderung des Potentials aufgenommen (Abb. 1), so tritt eine Hysteresisschleife auf: die kathodische Stromdichte  $i$  ist kleiner, wenn man von positiveren zu negativen Potentialen übergeht, als in dem Falle, wenn die Potentialänderung in umgekehrter Richtung vorgenommen wird. Die bei Vergrößerung und Verkleinerung der kathodischen Polarisation beobachteten Stromstärken fallen nur nach Erreichen des Grenzwertes der Stromstärke zusammen.

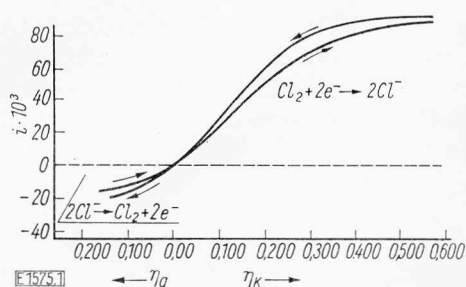


Abb. 1

Stromdichtespannungskurve des Vorganges  $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$  in 0,6 n  $\text{HClO}_4$  + 0,023 n HCl polarographisch aufgenommen:  $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ Atm}$ .  $m = 25$  Umdrehungen je Sekunde

Der bei wachsender kathodischer Polarisation auftretende Grenzstrom ist durch die Geschwindigkeit der Diffusion von gelöstem Chlor bedingt. Daß es sich hier nicht um einen kinetischen Grenzstrom handelt, folgt aus der Tatsache, daß im Einklang mit der Theorie von Lewich Proportionalität zwischen der Stromdichte des Grenzstromes  $i_d$  und  $m^{1/2}$  besteht, wo  $m$  die Zahl der Umdrehungen während einer Sekunde bedeutet (Abb. 2).

<sup>1)</sup> F. T. Chang und H. Wick, Z. physik. Chem. Abt. A 172, 448 (1935).

<sup>2)</sup> B. Lewich, Физико-химическая гидродинамика, [Physiko-chem. Hydrodynamik] Moskau, 1952; Discuss. Faraday Soc. 1, 37 (1947).

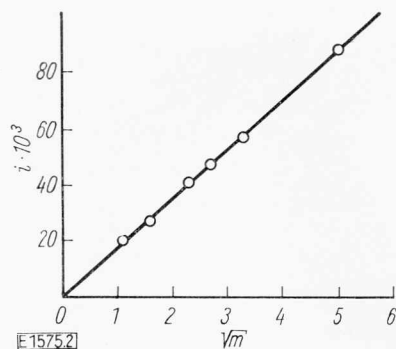


Abb. 2

Abhängigkeit der Dichte des Diffusionsgrenzstromes der  $\text{Cl}_2$ -Ionisierung in 1,3 n  $\text{HClO}_4 + 0,05$  n  $\text{HCl}$  von  $m^{1/2} \cdot p_{\text{Cl}_2} = 1$  Atm.

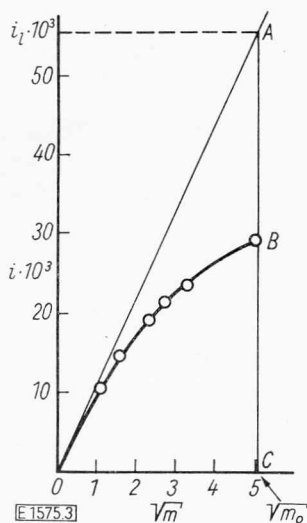


Abb. 3

Abhängigkeit der Stromdichte  $i$  der  $\text{Cl}_2$ -Ionisierung in 1,9 n  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$  n  $\text{HCl}$  von  $m^{1/2} \cdot \eta_K = 0,040$

Ist die kathodische Überspannung  $\eta_K$  nicht groß genug, so daß die beobachtete Stromdichte  $i$  kleiner als  $i_d$  ist, so treten bei höheren  $m$ -Werten ausgesprochene Abweichungen von einer Proportionalität zwischen  $i$  und  $m^{1/2}$  auf (Abb. 3), woraus folgt, daß die Ionisierung von  $\text{Cl}_2$  bei höheren Stromdichten irreversibel verläuft. Zwischen  $\frac{1}{i}$  und  $\frac{1}{m^{1/2}}$  besteht, wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, eine lineare Beziehung, was auf eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Ausgangssubstanz  $\text{Cl}_2$  hinweist (siehe Anhang). Für eine Reaktion erster Ordnung gilt bei gegebenem Potential

$$i = k c_m \quad (1)$$

wo  $c_m$  die Konzentration der reagierenden Substanz in der Nähe der Oberfläche bedeutet. Der diesem Potential entsprechende kinetische Grenzwert der Stromdichte  $i_l = k c$  wird erreicht, wenn  $c_m$  der Konzentration im Lösungsinnen gleich wird. Die Größe  $i_l$  kann aus der Ordinate des Schnittpunktes der extrapolierten  $\frac{1}{i}$ - $\frac{1}{m^{1/2}}$ -Geraden mit der Ordinatenachse bestimmt werden, die  $\frac{1}{i_l}$  gleich ist (Abb. 4).

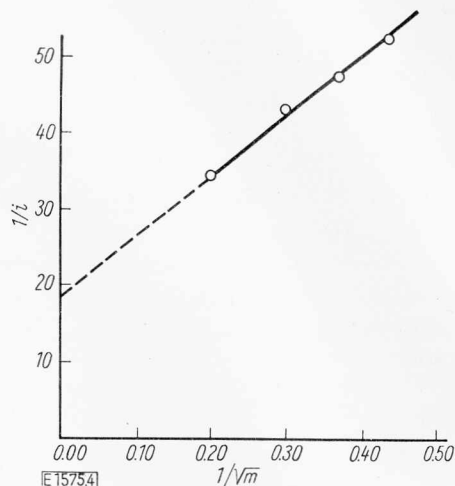


Abb. 4

Beziehung zwischen  $\frac{1}{i}$  und  $\frac{1}{m^{1/2}}$ .  
Versuchsbedingungen wie Abb. 3

Der Stromdurchgang bewirkt in den untersuchten Systemen nicht nur eine Verarmung an  $\text{Cl}_2$ , sondern auch eine Anreicherung an  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der Nähe der Elektrodenoberfläche; wie weiter unten aber gezeigt wird, ist die Kinetik des Elektrodenvorganges von der Konzentration der  $\text{Cl}^-$ -Ionen bei nicht zu kleinen Werten von  $\eta_K$  unabhängig. Für die Ausführung der

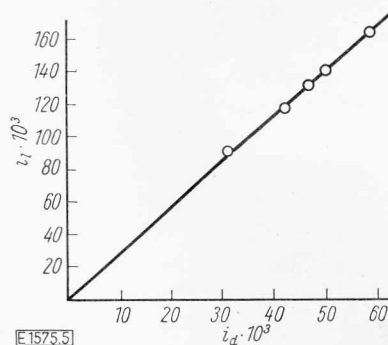


Abb. 5

Abhängigkeit des kinetischen Grenzstromes  $i$  in 1,2 n  $\text{HClO}_4 + 0,1$  n  $\text{HCl}$  von der Konzentration des Chlors. Letztere ist gegeben durch den  $m = 25$  entsprechenden Wert des Diffusionsgrenzstromes  $i_d$ .  $\varphi = 0,980$  (gegen N.K.E.)

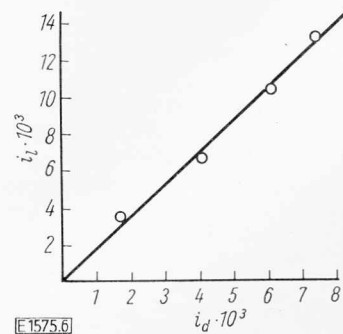


Abb. 6

Abhängigkeit des kinetischen Grenzstromes  $i_l$  in 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01$  n  $\text{HCl}$  von dem der Konzentration des Chlors proportionalen Diffusionsgrenzstrom ( $m = 25$ ).  $\varphi = 0,960$

Extrapolation von  $i$  auf  $i_l$  ist das Auftreten einer Konzentrationspolarisation bezüglich des Reaktionsproduktes jedenfalls belanglos.

Bei Veränderung des Partialdruckes von  $\text{Cl}_2$ , welcher in dieser Versuchsserie durch von Sauerstoff befreiten Stickstoff verdünnt wurde, erwies sich  $i_l$  als proportional  $i_0$ , also der Konzentration von  $\text{Cl}_2$  in der Lösung (Abb. 5 und 6), was die erste Ordnung der Reaktion bezüglich  $\text{Cl}_2$  bestätigt. Die Beziehung zwischen der Überspannung  $\eta_K$  und  $i_l$  ist eine logarithmische, wenn  $\eta_K$  60 mV übersteigt (Abb. 7), wobei der Tafelsche

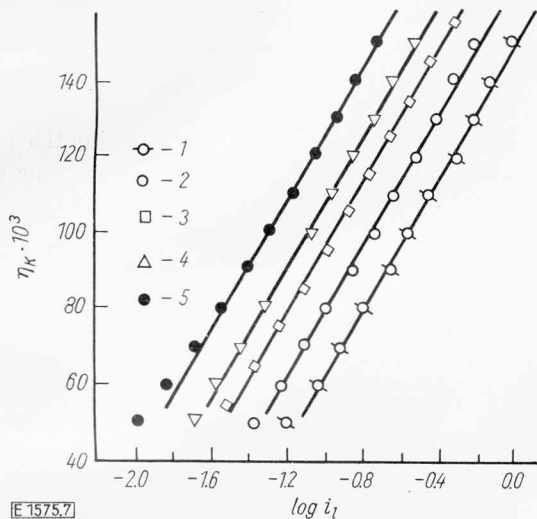


Abb. 7

$\eta_K$ ,  $\log i_l$ -Kurven der  $\text{Cl}_2$ -Ionisierung in  $2,2 \text{ n HClO}_4 + x \text{ HCl}$ .  
 $1 \ x = 0,063$ ,  $\varphi_r = 1,073$ ;  $2 \ x = 0,037$ ,  $\varphi_r = 1,087$ ;  $3 \ x = 0,021$ ,  
 $\varphi_r = 1,102$ ;  $4 \ x = 0,012$ ,  $\varphi_r = 1,115$ ;  $5 \ x = 0,0043$ ,  $\varphi_r = 1,141$   
 (gegen N.K.E.)

Koeffizient  $b$  gleich 85 mV ist ( $\alpha = 0,69$ ). Die durch Extrapolation der Tafelschen Geraden auf  $\eta = 0$  ermittelten Austauschstromdichten  $i_0$  sind in der zweiten Spalte der Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1  
Austauschstromdichte  $i_0$  (extrapoliert) in  $2,2 \text{ n HClO}_4 + \text{HCl}$

| [HCl]   | $i_0 \cdot 10^3$ | $R = \left( \frac{\partial \eta}{\partial i_l} \right)_{\eta=0}$ | $R i_0$ |
|---------|------------------|------------------------------------------------------------------|---------|
| 0,012 n | 5,7              | 4,0                                                              | 0,023   |
| 0,021 n | 8,0              | 3,0                                                              | 0,024   |
| 0,037 n | 13               | 2,0                                                              | 0,026   |
| 0,063 n | 16               | 1,5                                                              | 0,024   |
|         |                  |                                                                  | 0,024   |

Bei kleinen Überspannungen ( $|\eta| < 20 \text{ mV}$ ) besteht zwischen  $\eta$  und  $i_l$  eine lineare Beziehung (Abb. 8). Die Werte des Proportionalitätsfaktors  $R = \left( \frac{\partial \eta}{\partial i_l} \right)_{\eta=0}$  sind in der dritten Spalte von Tab. 1 angegeben.

Es wurde weiterhin die Abhängigkeit des Potentials der Kathode  $\varphi$  und der Überspannung  $\eta_K$  bei Atmosphärendruck von  $\text{Cl}_2$  von der Konzentration der  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der Lösung  $c'$  untersucht, welche in den Grenzen von  $4,3 \cdot 10^{-3}$  bis  $63 \cdot 10^{-3} \text{ n}$  variierte. Das

Potential der Kathode sowie das Gleichgewichtspotential der  $\text{Cl}_2$ -Elektrode  $\varphi_r$  wurden gegen eine Normalkalomelektrode gemessen, ohne eine Korrektur auf das Flüssigkeitspotential anzubringen. In Abb. 9 sind die verschiedenen  $c'$ -Werten entsprechenden  $\varphi$ ,  $\log i_l$ -Kurven im Bereich ihres geradlinigen Verlaufes (d.h. bei  $\eta > 60 \text{ mV}$ ) angegeben, welche, wie ersichtlich, praktisch zusammenfallen: das Kathodenpotential ist also von der  $\text{Cl}^-$ -Ionenkonzentration unabhängig. Dagegen zeigen die  $\eta_K$ ,  $\log i_l$ -Kurven (Abb. 7) eine regelmäßige Verschiebung bei der Veränderung von  $\varphi_r$ , und

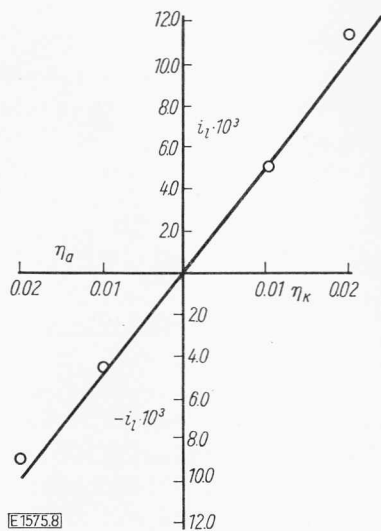


Abb. 8

Beziehung zwischen  $i_l$  und  $\eta$  in der Nähe des Gleichgewichtspotentials.  $2,2 \text{ n HClO}_4 + 0,037 \text{ n HCl}$

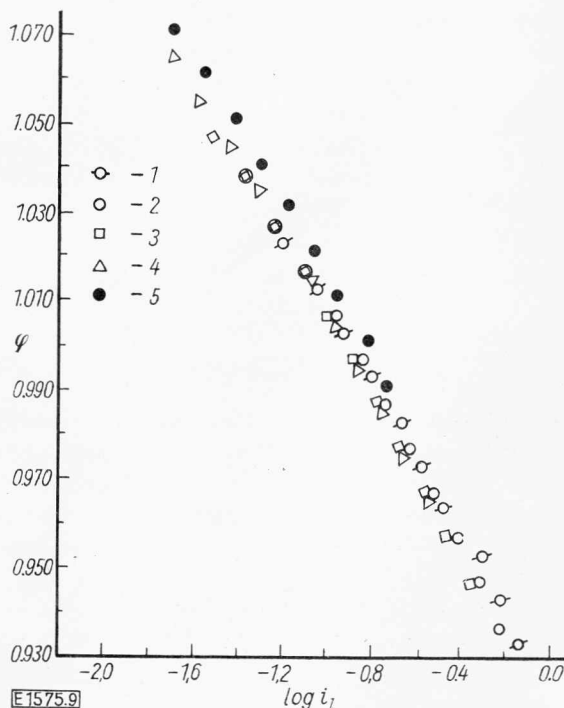


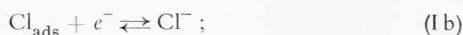
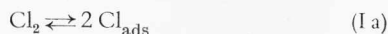
Abb. 9

Beziehung zwischen  $\varphi$  (gegen N.K.E.) und  $\log i_l$  in  $2,2 \text{ n HClO}_4$  mit wechselndem  $\text{Cl}^-$ -Gehalt.  
 Zusammensetzung der Lösungen wie Abb. 7

zwar nimmt beim Anwachsen von  $\varphi_r$  um 68 mV  $\eta_K$  um etwa 64 mV zu, in Übereinstimmung mit der praktischen Unabhängigkeit der Lage der  $\varphi$ ,  $\log i_i$ -Kurven von  $\varphi_r$ .

### Diskussion der erhaltenen Resultate

Der Übergang von  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{Cl}^-$  kann nach zwei verschiedenen Reaktionswegen erfolgen:



wobei unter  $\text{Cl}_2$  gelöstes Chlor verstanden wird. Nimmt man an, daß Schema I den Reaktionsmechanismus richtig wiedergibt, so folgt aus der Gültigkeit der Tafelschen Gleichung und der Unabhängigkeit des Kathodenpotentials von  $\text{Cl}^-$  bei merklichen kathodischen Überspannungen, daß der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend sein muß und der erste einem Gleichgewicht entspricht. In diesem Fall sollte  $[\text{Cl}_{\text{ads}}]$  und folglich die Stromdichte bei gegebenem Potential bei Veränderung von  $[\text{Cl}_2]$  sich proportional  $[\text{Cl}_2]^{1/2}$  ändern, wenn der Besetzungsgrad der Elektrodenoberfläche durch adsorbierte Cl-Atome klein ist. Bei hohen Besetzungsgraden wäre die Abhängigkeit der Stromdichte von  $[\text{Cl}_2]$  noch schwächer ausgeprägt. Schema I ist also anscheinend mit der beobachteten Proportionalität zwischen Stromdichte und Konzentration von  $\text{Cl}_2$  unvereinbar. Die hier angeführten Überlegungen sind allerdings unmittelbar nur auf eine Elektrode mit homogener Oberfläche anwendbar. Wir haben noch den Fall einer inhomogenen Oberfläche mit logarithmischer Adsorptionsisotherme in Erwägung gezogen, von den von Temkin abgeleiteten kinetischen Ansätzen<sup>3)</sup> Gebrauch machend, aber auch in diesem Fall kann die erste Ordnung der Reaktion bezüglich  $\text{Cl}_2$  nicht erklärt werden, wenn ein Gleichgewicht zwischen  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Cl}_{\text{ads}}$  bestehen soll.

Geht man von Schema II aus, so erhält man unter der Annahme, daß der erste Schritt in genügender Entfernung vom Gleichgewichtspotential irreversibel verläuft

$$i_i = 2k_1[\text{Cl}_2](1 - \Theta)e^{-\alpha\varphi F/RT}. \quad (2)$$

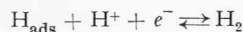
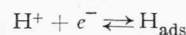
Hier bedeuten  $k_1$  die in elektrischen Einheiten ausgedrückte Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktion IIa,  $\alpha$  den Durchtrittsfaktor und  $\Theta$  den Besetzungsgrad der Oberfläche durch adsorbierte Cl-Atome. Gleichung (2) steht mit den bis jetzt erhaltenen Beobachtungsergebnissen, nämlich der Proportionalität zwischen  $i_i$  und  $[\text{Cl}_2]$ , der logarithmischen Beziehung zwischen  $\eta_K$  und  $i_i$  und der Unabhängigkeit der Größe  $\varphi$  von  $[\text{Cl}^-]$  im Einklange, wenn man zusätzlich annimmt, daß der Besetzungsgrad  $\Theta$  klein ist und daß also die erste Ordnung der Reaktion in bezug auf  $\text{Cl}_2$  durch eine

Änderung von  $\Theta$  nicht gestört wird. Die Annahme, daß  $\Theta$  klein ist, kann zunächst befremdend erscheinen, es ist aber nicht zu vergessen, daß die Adsorption von Chlor durch teilweise Oxydation der Elektrode und durch die Anwesenheit von Wassermolekülen herabgesetzt werden muß.

Über den Grad der Reversibilität des zweiten Schrittes von Schema II lassen sich auf Grund der bei merklichen kathodischen Überspannungen ausgeführten Versuche keine Schlüsse ziehen. Bei der Untersuchung der Kinetik der Oxydation von  $\text{Cl}^-$ -Ionen im Gebiete nicht allzu großer anodischer Überspannungen ( $\eta_a < 100$  mV), wo die Passivierung der Elektrode noch nicht zu störend einwirkt, ergibt sich, daß das Elektrodenpotential bei gegebener Stromdichte vom Partialdruck des Chlors unabhängig ist, wenn  $\eta_a$  50 mV übersteigt, was auf eine Irreversibilität der Teilreaktion IIb hinweist<sup>4)</sup>. Dieser Schluß wird durch die Bestimmung des Produktes  $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i_i}\right)_{i_0}$  aus der durch Extrapolation der

$\eta_K$ ,  $\log i_i$  ermittelten Austauschstromdichte\*) und der Überspannung in der Nähe von  $\varphi_r$  bestätigt. Aus den in der vierten Spalte der Tab. 1 angeführten Daten folgt, daß die sogenannte „stoichiometrische Zahl“ der untersuchten Reaktion  $\nu = 2 \frac{F}{RT} \left(\frac{\partial \eta}{\partial i_i}\right)_{i_0} i_0$  gleich 2 ist.

Nun ist das hier dargelegte Schema II dem in der Literatur in der letzten Zeit mehrfach besprochenen Mechanismus der  $\text{H}_2$ -Entwicklung durch elektrochemische Desorption von adsorbierten H-Atomen<sup>5)6)7)</sup>



vollkommen analog. Wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit<sup>8)</sup> gezeigt werden soll, ist im Falle der elektrochemischen Desorption ein Wert von  $\nu$  gleich 2 zu erwarten, wenn die Austauschstromdichten der ersten und zweiten Stufe des Gesamtvorganges wenig verschieden sind. Die Vorgänge IIa und IIb dürften also etwa im gleichen Grade irreversibel sein.

Chang und Wick<sup>1)</sup>, deren Pt-Elektroden etwa 6–7mal weniger aktiv waren als die von uns verwendeten, beobachteten Abweichungen der  $\eta_K$ ,  $\log i_i$ -Kurven vom geradlinigen Verlauf bei höheren Überspannungen und erklärten diese durch eine Verzögerung

<sup>4)</sup> G. Tedoradse, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.], im Druck.

<sup>5)</sup> Die Extrapolation der  $\eta_a$ ,  $\log i$ -Kurve auf  $\eta_a = 0$ , welche wegen der viel schneller eintretenden Passivierung der Elektrode weniger genau ist, ergibt Werte, die den in Tab. 1 aufgeführten Werten von  $i_0$  naheliegen. Die Passivierung der Elektrode machte eine genügend sichere Bestimmung der Neigung der  $\eta_a$ ,  $\log i$ -Kurve unmöglich.

<sup>6)</sup> A. Frumkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 31, 1875 (1957).

<sup>7)</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 435 (1955).

<sup>8)</sup> J. O'M. Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry, London 1954, S. 187.

<sup>9)</sup> A. Frumkin, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR], im Druck.

<sup>3)</sup> M. Temkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 15, 296 (1941).

des Vorganges Ia, welchen sie als erstes Stadium des Vorganges der Ionisierung von  $\text{Cl}_2$  betrachteten. Wir konnten eine ähnliche Erscheinung in dem von uns untersuchten Intervall der  $\eta_K$ -Werte nicht feststellen. Sollte es sich aber ergeben, daß bei höheren  $\eta_K$ -Werten eine Näherung an einen von der Rührung unabhängigen kathodischen Grenzstrom auftritt, so müßte dieses durch die Annahme gedeutet werden, daß ein  $\text{Cl}_2$ -Molekül,

um nach IIa zu reagieren, zunächst von der Pt-Oberfläche auf irgendwelche Weise chemisorbiert werden muß. Existiert eine derartige Stufe des Gesamtvorganges, so ist jedenfalls seine Austauschstromdichte so groß, daß sie bei den von uns verwendeten Rührungsgeschwindigkeiten nicht erreicht werden konnte. Versuche bei stärkerer Rührung sollen zur Prüfung dieser Annahme später noch durchgeführt werden.

## Anhang

*Bestimmung der Reaktionsordnung eines Elektrodenvorganges aus der Abhängigkeit der Stromdichte von der Umdrehungszahl bei konstantem Potential*

Die Beziehung zwischen Stromdichte und Umdrehungszahl kann für eine Lösung bestimmter Zusammensetzung im Falle einer rotierenden Scheibenelektrode nach Lewich<sup>2)</sup> auf die Form

$$i = 0,62 (2\pi)^{1/2} D^{2/3} \tau^{-1/6} n F (c - c_m)^{m^{1/2}} = A (c - c_m)^{m^{1/2}}, \quad (1)$$

gebracht werden;  $c$  bedeutet die Konzentration der reagierenden Substanz im Lösungsinnern,  $c_m$  die Konzentration, die sich bei der Umdrehungszahl  $m$  und der Stromdichte  $i$  in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche, d. h. in einer Entfernung von der Oberfläche, die klein im Vergleich mit der Dicke der Diffusionsschicht ist\*), einstellt,  $D$  den Diffusionskoeffizienten der reagierenden Substanz,  $\tau$  die kinematische Viskosität der Lösung und  $n$  die Zahl der am Elektrodenvorgang teilnehmenden Elektronen. Der Grenzwert des Diffusionsstromes  $i_d$ , welcher in vielen, wenn auch nicht in allen Fällen durch Steigerung der Überspannung erreicht werden kann, ist nach Gleichung (1) gleich

$$i_d = A c m^{1/2}. \quad (1a)$$

Gleichung (1) bewahrt ihre Gültigkeit im Intervall der  $Re$ -Werte  $10 < Re < 5 \cdot 10^4$ . Bei größeren  $Re$ -Werten erfolgt ein Übergang zu einer turbulenten Strömung, bei kleineren wird die Prandtl'sche Schicht nicht ausgebildet, und es muß die natürliche Konvektion berücksichtigt werden. Für eine irreversible Reaktion  $p$ -ter Ordnung gilt

$$i = k c_m^p \quad (2)$$

wo  $k$  eine Konstante ist.

Bei Verkleinerung der Umdrehungszahl und folglich nach Gleichung (1) der Stromdichte muß im Prinzip der irreversible Vorgang in einen reversiblen übergehen, was eine Berücksichtigung der Rückreaktion in Gleichung (1) notwendig macht, wie es weiter unten näher auseinandergesetzt wird. Ob dieser Übergang bei

\*) Die Entfernung muß aber groß im Vergleich mit dem Wirkungsradius der Oberflächenkräfte sein, da wir die Konzentration  $c_m$  als von der Adsorption unbeeinflusst betrachten. Will man aus der experimentell ermittelten Zahl  $p$  (siehe weiter unten) Schlüsse über den molekularen Mechanismus des Vorganges ziehen, so muß im allgemeinen der Unterschied zwischen der auf diese Weise definierten Konzentration in der Nähe der Oberfläche und der Konzentration in der adsorbierten Schicht beachtet werden.

$m$ -Werten realisiert werden kann, bei denen Gleichung (1) ihre Gültigkeit bewahrt, hängt selbstverständlich von dem Grad der Irreversibilität des untersuchten Vorganges ab. Bei wachsender Umdrehungszahl nähert sich  $c_m$  der Größe  $c$  und nach Gleichung (2)  $i$  einem Grenzwert

$$i_l = k c^p. \quad (3)$$

Wir wollen mit  $m_0$  den Wert von  $m$  bezeichnen, bei dem der Grenzwert des Diffusionsstromes  $i_d = A c m^{1/2}$  gleich  $i_l$  wird:

$$i_l = A c m_0^{1/2}. \quad (4)$$

Weiterhin sei  $i_k$  die Größe von  $i$ , welche  $m = m_0$  entspricht, also nach Gleichung (1) und (2):

$$i_k = A (c - c_{m_0}) m_0^{1/2} = k c_{m_0}^p \quad (5)$$

Aus Gleichung (5), (4) und (3) erhalten wir

$$i_k = i_l \left( 1 - \frac{c_{m_0}}{c} \right) = i_l \left[ 1 - \left( \frac{i_k}{i_l} \right)^{\frac{1}{p}} \right]$$

und folglich

$$p = \frac{\lg i_l - \lg i_k}{\lg i_l - \lg (i_l - i_k)}. \quad (6)$$

Ist  $i_l = 2i_k$ , so folgt aus Gleichung (6)  $p = 1$ .

Die Anwendung von Gleichung (6) erfordert die Kenntnis der Größen  $i_l$  und  $i_k$ . Die Bestimmung der Größe  $i_l$  gelingt am besten durch Extrapolation der experimentell ermittelten  $\frac{1}{i}$ ,  $\frac{1}{m^{1/2}}$ -Kurven auf  $\frac{1}{m^{1/2}} \rightarrow 0$ .

Ist  $p = 1$ , so erhalten wir aus Gleichung (1) und (2)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{A m^{1/2}} + \frac{1}{k} \right) = \frac{1}{i_l} + \frac{1}{A c m^{1/2}}. \quad (7)$$

Bei der experimentellen Ermittlung der  $\frac{1}{i}$ ,  $\frac{1}{m^{1/2}}$ -Beziehung darf der Grenzwert von  $m$  nicht überschritten werden, bei dem ein Übergang zur turbulenten Strömung eintritt. Die Größe  $A$ , welche zur Berechnung von  $i_k$  aus  $i_l$  erforderlich ist, kann aus der Neigung der  $i$ ,  $m^{1/2}$ -Kurve im Kurvenanfang bestimmt werden\*)

\*) Bei  $m^{1/2} \rightarrow 0$  strebt  $i$  und folglich nach Gleichung (2) auch  $c_m$  dem Grenzwert 0 zu, woraus unmittelbar folgt:

$$i_d = A c m^{1/2}.$$

Damit die Annäherung von  $i$  an den Diffusionsgrenzstrom bei nicht allzu kleinen  $m$ -Werten erfolgt, ist es zweckmäßig, bei der Bestimmung des  $A$ -Wertes den Elektrodenvorgang durch geeignete Wahl des Potentials zu beschleunigen. In dem Falle, wenn bei kleinen  $m$ -Werten mit einem Übergang zu einem

oder aber aus dem Diffusionskoeffizienten der reagierenden Substanz  $D$  berechnet werden. Abb. 3 gibt ein Beispiel der Ermittlung der Reaktionsordnung nach dieser Methode wieder. Die Größe  $i_l$  wurde nach Gleichung (7) durch Extrapolation der geradlinigen  $\frac{1}{i}$ ,  $\frac{1}{m^{1/2}}$ -Be-

ziehung auf  $\frac{1}{m^{1/2}} \rightarrow 0$  erhalten. Wie ersichtlich, erreicht die Tangente zur  $i$ ,  $m^{1/2}$ -Kurve am Kurvenanfang die Ordinate  $i_l$  im Punkte  $A$ , dessen Abszisse  $m_0^{1/2}$  gleich ist. Auf der  $i$ ,  $m^{1/2}$ -Kurve entspricht der Abszisse  $m_0^{1/2}$  die Ordinate  $BC$ , welche also  $i_k$  gleich ist, woraus  $AB = i_l - i_k$  folgt. Es gilt also nach Gleichung (6)

$$p = \frac{\lg \frac{AC}{BC}}{\lg \frac{AC}{AB}} = 1,05 \approx 1.$$

Im Falle der Ionisierung von  $H_2$  an einer aktiven glatten Pt-Elektrode ist  $i_l = i_k$  und folglich nach Gleichung (6)  $p = 0^0$ .

Wir wollen jetzt noch am Beispiel einer Reaktion erster Ordnung unter Berücksichtigung der Rückreaktion den Einfluß der Änderung der Umdrehungszahl auf den Reaktionsverlauf näher erläutern.

Bezeichnen wir mit einem Strich die Größen, die sich auf das Reaktionsprodukt beziehen, so können die Be-

reversiblen Verlauf der Reaktion zu rechnen ist, muß zur Bestimmung des  $A$ -Wertes durch geeignete Wahl des angelegten Potentials die Größe  $c_m$  auf einen kleinen Bruchteil von  $c$  heruntergedrückt werden.

<sup>9)</sup> A. Frumkin und E. Ajkasjan, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. USSR) 100, 315 (1955).

dingungen des stationären Verlaufes der Reaktion wie folgt dargestellt werden

$$i = A(c - c_m)m^{1/2} = A'(c'_m - c')m^{1/2}. \quad (8)$$

Weiterhin gilt:

$$\vec{i} = k c_m; \quad \overleftarrow{i} = k' c'_m \quad (9)$$

$$i = k c_m - k' c'_m, \quad (10)$$

wo  $\vec{i}$  und  $\overleftarrow{i}$  die Geschwindigkeiten der kathodischen und anodischen Teilreaktionen bezeichnen. Aus den Gleichungen (8) und (10) erhält man mit Hilfe von elementaren Umformungen die Beziehungen:

$$i = (k c - k' c') m^{1/2}: [m^{1/2} + k A^{-1} + k (A')^{-1}] \quad (11)$$

$$c_m = \frac{c [m^{1/2} + k' (A')^{-1}] + c' k' (A')^{-1}}{m^{1/2} + k A^{-1} + k' (A')^{-1}} \quad (12)$$

$$c'_m = \frac{c k (A')^{-1} + c' [m^{1/2} + k A^{-1}]}{m^{1/2} + k A^{-1} + k' (A')^{-1}} \quad (13)$$

und folglich nach Gleichung (9)

$$\frac{\vec{i}}{\overleftarrow{i}} = \frac{c k [m^{1/2} + k' (A')^{-1}] + c' k k' A^{-1}}{c' k' [m^{1/2} + k A^{-1}] + c k k' (A')^{-1}}. \quad (14)$$

Wie aus Gleichung (14) ersichtlich, wird der Grenzwert  $\frac{\vec{i}}{\overleftarrow{i}} = 1$  erreicht, wenn  $m^{1/2}$  sich Null nähert, die Reaktion wird also reversibel, und die sich an der Elektrode einstellende Polarisation ist als eine ausschließlich konzentrationsbedingte aufzufassen. Dagegen wird bei  $m^{1/2} \rightarrow \infty$  nach Gleichung (12) und (13)  $c_m = c$  und  $c'_m = c'$ , was eine vollkommene Ausschaltung der Konzentrationspolarisation bedeutet.