

Über Maxima der Polarisationskurven von Quecksilberkathoden

Von A. Frumkin B. und B. Bruns

Kritische Erörterung der vorgeschlagenen Theorien. Aufstellung einer Theorie der Polarisationserscheinungen an einer Quecksilberkathode unter Berücksichtigung der Kinetik der Umladung der Doppelschicht und der Bewegungen der Kathodenoberfläche.

Mc Aulay und Bowden haben gefunden, dass bei der Polarisation einer Kathode in einer Lösung von $\text{HNO}_3 + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ die Kathode bis zu einer gewissen Stromstärke unpolarisierbar bleibt; die Polarisation setzt dann spontan ein, wobei die Stromstärke abfällt¹ (vgl. die nach unseren Messungen aufgezeichnete Abb. 1). Mc Aulay und Bowden erklären diese Erscheinung durch das Auftreten eines „overvoltage film“, das heisst einer monoatomaren Schicht von adsorbiertem Wasserstoff.

Die Maxima auf den Polarisationskurven von Hg sind in einer Reihe von interessanten Arbeiten von J. Heyrovský und seinen Mitarbeitern untersucht worden², wobei in den meisten Fällen eine tropfende Kathode zur Verwendung kam. In Gegenwart von mehreren reduzierbaren Kationen konnten auch Kurven mit mehreren Maxima erhalten werden. In diesen Arbeiten wurde eine Reihe von bemerkenswerten Zusammenhängen zwischen der Form der Polarisationskurven, einerseits, dem Gehalte der Lösung an vielwertigen Ionen und

¹ Mc. Aulay and Bowden Proc. Roy. Soc. (A) III (1926).

² Shikata, Trans. Far. Soc. **21**, 53 (1925); Emelianowa and Heyrovský, ib. **24**, 257 (1928); Herasymenko, ib. **24**, 267 (1928); Herasymenko, Heyrovský, Tančákovský, ib. **25**, 3 (1929); Rasch, Bull. Ac. Sc. de Bohême (1929); Dillinger, ib. (1929); Kemula, Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie **2**, 502 (1930); Varasova, ib. **2**, 8 (1930); Heyrovský and Dillinger, ib. **2**, 626 (1930); Heyrovský and Vascautzanu, ib. **3**, 418 (1931).

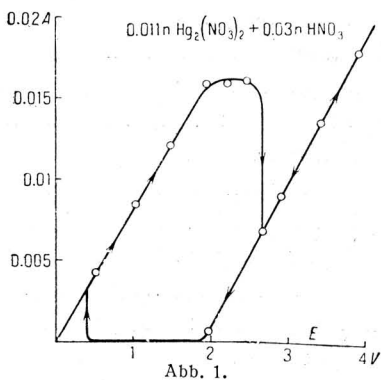
Zusammenfassend: J. Heyrovský, Adsorption, Electro-Reduction and Overpotential. Actualités, scientifiques et industrielles, 90, Paris 1934. G. Semerano, il polarografo, sua teoria e applicazioni. Padova (1932—33). Vgl. auch die kritische Zusammenfassung: A. Gillet et N. Andrault de Langeron. Les colloïdes et la couche de passage. Actualités, scientifiques et industrielles 92. Paris 1934.

kapillaraktiven Verbindungen und der Lage des in Betracht kommenden Reduktionspotentials bezüglich des Maximums der Elektrokapillarkurve andererseits, aufgestellt, worauf wir zum Teil noch weiter unten eingehen werden.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist von Heyrovsky folgende Theorie vorgeschlagen worden. Heyrovsky nimmt an, dass man zwischen zwei Arten von Stromtransport unterscheiden muss: dem „Adsorptionsstrom“ und dem „Diffusionsstrom“. Polarisiert man die Kathode zunächst mit kleinen Stromstärken, so wird die reduzierbare Substanz (im Falle der $\text{HNO}_3 + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Lösung also Hg^{++} -Ionen) mit Hilfe der Adsorptionskräfte zur Kathode befördert; das in die Lösung hineinragende Feld der Adsorptionskräfte wird dabei durch das ζ -Potential bestimmt. Die Stromstärke kann gemäss dem Ohm'schen Gesetz anwachsen, solange die Adsorptionsgeschwindigkeit grösser, als die Geschwindigkeit der Elektroreduktion ist. Nähert sich letztere aber der Adsorptionsgeschwindigkeit, so tritt Verarmung an reduzierbarer Substanz in der Nähe der Kathode ein und diese wird polarisiert. Diese Vorstellung würde

so weit nur das Auftreten eines Sättigungsstromes erklären. Heyrovsky nimmt aber an, dass die Polarisation der Kathode mit einer Veränderung des Kräftefeldes verknüpft ist, wobei z. B. wegen einer Orientierung von Wasserdipolen die Reichweite der von der Kathode ausgehenden elektrischen Kräfte stark abnimmt. Die Ionen werden aus beträchtlichen Entfernungen

nicht mehr an die Kathode angezogen und die Beförderung der reduzierbaren Substanz erfolgt nur noch durch Diffusion. Die Stromstärke fällt auf einen im Vergleiche mit dem Adsorptionsstrom geringen Betrag (Reststrom) und steigt nur dann wieder an, wenn ein neuer Reduktionsprozess an der Kathode einsetzt (im betrachteten Falle — Entladung von H^+ -Ionen). Auf Abb. 1 folgt nach dem Abfall der Stromstärke gleich ein neues Anwachsen, der Reststromteil der Kurve ist aber bei rückläufiger Veränderung der Polarisation gut zu beobachten. Weder die Erklärung von McAulay und Bowden noch die von Heyrov



sky scheinen uns aber den Kern der Sache zu treffen. Es ist zunächst nicht einzusehen, weshalb unter diesen Versuchsbedingungen die Ausbildung eines „overvoltage film“ sprunghaft erfolgt, da die Voraussetzung für eine zweidimensionale Kondensationserscheinung, nämlich Existenz von grossen anziehenden Kräften zwischen den adsorbierten Atomen, hier nicht realisiert ist. Weiterhin kann die Erklärung von McAulay und Bowden sicher nicht auf den Fall angewandt werden, wo mehrere Maxima auf einer Polarisationskurve auftreten. Schliesslich zeigen vergleichende Messungen von Elektrokapillarkurven in angesäuerten und alkalisierten Lösungen, dass an der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung die Ausbildung einer adsorbierten atomaren Schicht von Wasserstoff überhaupt nicht erfolgt, denn die Oberflächenspannung von kathodisch polarisiertem Hg hängt bei einem bestimmten Potential von dem P_H der Lösung nicht merklich ab³.

Noch schwieriger scheint es uns, sich auf den Standpunkt von Heyrovsky zu stellen. Wir können eine noch so grosse Reichweite der Adsorptionskräfte voraussetzen, die Diffusion muss doch schliesslich den Transport der reduzierbaren Substanz zum Adsorptionsraum besorgen. Nimmt man an, dass die Diffusion langsamer, als die Adsorption erfolgt, so kann unter stationären Bedingungen die Stromstärke nie den Wert übersteigen, welcher durch den am langsamsten verlaufenden Vorgang, d. h. durch die Diffusion, bestimmt wird. Das Auftreten eines Maximums, welches die Stromstärke im Reststromgebiet übersteigt, kann also auf diese Weise nicht erklärt werden.

Wir haben auch einige Versuche ausgeführt, welche direkt zeigen, dass die Nachlieferung von Hg_2^{++} -Ionen auch nach dem Stromabfall in viel grösseren Mengen möglich ist als es der Stärke des Reststromes entspricht. Auf die Erklärung dieser zunächst paradox erscheinenden Tatsache werden wir weiter unten eingehen.

Experimentelle Resultate

Die Polarisationszelle bestand aus einer Kathode in Form eines Hg-Tropfens (Oberfläche ca. $0,3 \text{ cm}^2$), welcher in einem Glasnöpfchen lag, das herausgenommen, getrocknet und gewogen werden konnte, und einer Anode, die durch eine grosse Quecksilberoberfläche auf dem Boden des Gefässes gebildet wurde. Die polarisierende Spannung

³ Frumkin, Sow. Phys. 4, 260 (1933).

E wurde mittels eines Potentiometers angelegt. Durch die Lösung ging vor dem Versuche längere Zeit ein Wasserstoffstrom. Während der Aufnahme der Polarisationskurve wurde die Lösung nicht gerührt. Die erhaltenen Resultate bestätigen die Beobachtungen der anfangs zitierten Forscher. Eine typische Stromspannungskurve ist auf Abb. 1 angeführt. Wie ersichtlich, steigt die Stromstärke i bis E gleich ca. 2 V nahezu linear an, d. h. die Kathode ist in diesem Intervall praktisch unpolarisierbar. Bei höheren E -Werten geht die Stromstärke durch ein Maximum und fängt dann an zu fallen, zuerst langsam und dann sprungweise und steigt erst wieder an, wenn E den Wert 2,65 V überschreitet. Die Kathode ist aber jetzt, wie aus der Abb. 1 ersichtlich, um etwa 2 V polarisiert. Verkleinert man die angelegte Spannung, nachdem der Polarisationszustand sich ausgebildet hat, so bleibt er erhalten, d. h. man bekommt eine Hysteresisschleife, wie sie schon von Heyrovsky und seinen Mitarbeitern beschrieben worden ist. Unterhalb E gleich etwa 1,8 V fällt die Stromstärke stark ab; im Intervall von 1,4 bis 0,6 V ist sie von der angelegten Spannung unabhängig gleich $0,98 \cdot 10^{-4}$; man beobachtet also einen typischen Reststrom. Bei weiterer Verkleinerung von E verschwindet schliesslich der Polarisationszustand, die Stromstärke wächst zuerst etwas an und springt bei $E=0,4$ bis zu einem Werte, welcher auf dem ersten aufsteigenden Aste liegt. Durch Wägen der Kathode haben wir die Menge der abgeschiedenen Hg_2^+ -Ionen bestimmt und mit dem Stromintegral verglichen. Diese Versuche zeigten, dass bis zum Abfall der Stromstärke der gesamte Strom, wie es zu erwarten war, durch Hg_2^+ -Ionen befördert wurde. Aber auch nach dem Stromabfall haben die Hg_2^+ -Ionen einen grossen Anteil am Elektrodenprozess. So fanden wir in zwei Versuchen mit einer Lösung der angegebenen Zusammensetzung bei $E=2,45$ und $E=4,42$, dass 55,5 bzw. 55,9% des Stromes von Hg_2^+ -Ionen transportiert wurden; der Rest entfällt auf Wasserstoff, dessen Entwicklung auf dem zweiten Ast der Kurve gut sichtbar wird. Die Menge entladener Hg_2^+ -Ionen ist viel grösser, als von dem Reststrom befördert werden konnte, z. B. war bei $E=4,42$ die mittlere Stromstärke gleich $2,43 \cdot 10^{-2}$, also die Stromstärke, welche auf Hg_2^+ -Ionen entfällt, $1,36 \cdot 10^{-2}$, während wie angegeben der Reststrom weniger als 1% von diesem Werte ausmacht. Nimmt man eine schwächer angesäuerte Lösung, so ist der Anteil der Hg_2^+ -Ionen am Stromtransport noch viel grösser; so fanden wir mit einer 0,011 n.

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,003 \text{ n. HNO}_3$ Lösung, die ein scharfes Maximum der Stromstärke ergab, dass der Strom auf dem zweiten Aste zu 94—97 % durch Hg_2^+ -Ionen transportiert wurde.

Kinetik der Aufladung der Doppelschicht

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Erklärung von Heyrovsky, wonach im Gebiete des ersten Astes die Nachlieferung der Hg_2^+ -Ionen durch einen Vorgang besorgt wird, welcher nach dem Strommaximum ausgeschaltet wird, nicht richtig ist. Wir haben deshalb nach einer anderen Erklärungsmöglichkeit gesucht und sind zu dem Schlusse gekommen, dass das Auftreten eines Maximums der Stromstärke ohne irgendwelche Annahmen über den Mechanismus der Nachlieferung der reduzierbaren Substanz gedeutet werden kann. Die Betrachtung der Kinetik der Aufladung der Doppelschicht führt nämlich unter gewissen plausiblen Annahmen unmittelbar zu dem Schlusse, dass sich die Ladungsdichte auf der Metalloberfläche bei einer gewissen Stromstärke sprunghaft ändern muss, die Polarisierung also plötzlich einsetzt. Weiter unten soll dann gezeigt werden, wie die Nachlieferungsbedingungen der Hg_2^+ -Ionen von dem Polarisationszustande der Kathode beeinflusst werden, so dass ein Reststromgebiet auftreten kann. Das charakteristische in der vorgeschlagenen Theorie besteht darin, dass als Primärvorgang die Ausbildung bzw. die Umladung der Doppelschicht betrachtet wird, wie es Erdey-Gruz und Volmer⁴ im Falle der Wasserstoffüberspannung gemacht haben. Weiterhin wollen wir am konkreten Beispiel des Systems anknüpfen, welches für die beschriebenen Versuche gedient hat. Als Ausgangszustand wollen wir dabei der Einfachheit halber eine ungeladene Hg-Oberfläche, d. h. das Maximum der Elektrokapillarkurve nehmen. Für die Polarisierung der Elektrode kommt dann wesentlich nur die Anhäufung von Kationen in dem der Flüssigkeit zugewandten Teile der Doppelschicht in Betracht, sodass man von der Änderung der Anionenmenge in der Doppelschicht bei der Polarisierung absehen kann.

Nehmen wir zuerst an, dass die Hg-Kathode in einer Lösung polarisiert wird, welche H^+ -Ionen, aber keine merkliche Menge Hg_2^+ Ionen enthält. Die negativen Ladungen, welche zu der Metalloberfläche aus dem Metallinnern fließen, ziehen die H^+ -Ionen der Lösung an

⁴ Erdey-Gruz und Volmer, Z. physik. Chem. (A), **150**, 203 (1930).

und jedes zugeführte H^+ -Ion bleibt in der äusseren Belegung der Doppelschicht stecken. Die Kathode lädt sich solange negativ auf, bis die Entladung der Wasserstoffionen einsetzt. Bezeichnen wir mit φ das Potential des Metalls (Potential im Innern der Lösung gleich Null), mit φ_1 das Potential im Abstände eines Ionenradius von der Metalloberfläche, mit $[H^+]_s$ die Oberflächenkonzentration der H^+ -Ionen in der Doppelschicht, mit i die Stromdichte und mit C die Kapazität der Kathode, so gilt

$$C \frac{\partial \varphi}{\partial t} = i - A [H^+]_s \exp \frac{(\varphi - \varphi_1)F}{2RT}.$$

Unter stationären Bedingungen ist $i = A \exp \frac{(\varphi - \varphi_1)F}{2RT}$. Der Ausdruck für die Entladungsgeschwindigkeit der H^+ -Ionen entspricht hier der modifizierten Theorie von Erdey-Gruz und Volmer⁵, doch spielt dessen exakte Form im Nachfolgenden keine Rolle. Wenn wir jetzt zu dem Fall einer Lösung übergehen, welche neben H^+ -Ionen noch Hg_2^{++} -Ionen enthält, so ist folgendes zu bemerken. Die Ausbildung der Doppelschicht kann auch in diesem Falle nur so erfolgen, dass H^+ -Ionen sich in der äusseren Belegung anhäufen, denn ein Hg_2^{++} -Ion, welches an die Oberfläche gelangt, wird gleich entladen und trägt nichts zur Änderung der Ladung der Doppelschicht bei. Wir wollen uns jetzt folgendes Bild von dem Polarisationsvorgange machen. Ein Elektron, dass an die Metalloberfläche kommt, zieht aus der Lösung ein positives Ion an. Dieses kann entweder ein Hg_2^{++} -Ion oder ein H^+ -Ion sein. Im ersten Falle ändert sich der Polarisationszustand der Elektrode nicht. Dagegen liefert jedes angezogene H^+ -Ion einen Beitrag zur Ausbildung einer Doppelschicht, der um so grösser ist, je grösser die Verweilszeit des H^+ -Ions in der Doppelschicht ist. Das H^+ -Ion kann aber aus der Doppelschicht nur dadurch austreten, dass es entweder entladen, oder desorbiert wird. Die Desorption kann man sich z. B. so vorstellen, dass das H^+ -Ion durch ein Hg_2^{++} -Ion ersetzt wird, welches dann entladen wird. Jedenfalls ist die Desorptionswahrscheinlichkeit um so kleiner, je negativer das Potential an der Stelle ist, wo das Ion sich befindet, und in erster Näherung könnte man sie der Grösse $\exp \left(-\frac{\varphi_1 F}{RT} \right)$ proportional setzen. Diese Beziehung bil-

⁵ Frumkin, Z. physik. Chem. (A), 164, 121 (1933).

det den Kernpunkt unserer Theorie. Denn mit steigender Menge von H^+ -Ionen in der äusseren Belegung der Doppelschicht wächst auch die Zahl der negativen Ladungen auf der Metalloberfläche, die Grösse φ_1 nimmt zu und die Wahrscheinlichkeit der Desorption des H^+ -Ions ab. Die Anreicherung der H^+ -Ionen in der Doppelschicht bei steigender Stromstärke muss also einen autokatalytischen Charakter haben, was auch die Ursache für das sprunghafte Anwachsen der Polarisation ist. Der physikalische Grund dieser Erscheinung besteht offenbar darin, dass die Kationen der der Flüssigkeit zugewandten Belegung nicht nur von der gegenüberliegenden negativen Ladung der Metalloberfläche, sondern auch von den anderen negativen Ladungen angezogen werden. Einen Überblick über den möglichen Verlauf der Polarisationskurve kann man jetzt bekommen, wenn man die Zahl der in die Doppelschicht pro Zeiteinheit eintretenden H^+ -Ionen mit der Zahl der aus der Doppelschicht verschwindenden vergleicht. Wenn wir annehmen, dass die H^+ -Ionen in die Doppelschicht durch Anziehung seitens der negativen Ladungen der Metalloberfläche gelangen, so ist erstere Grösse der Stromdichte i proportional zu setzen. Dabei wird allerdings die Voraussetzung gemacht, dass die Zahl der negativen Ladungen, welche auf der Oberfläche ohne Stromdurchgang, also infolge des normalen Ionenaustausches zwischen dem Metall und der Lösung in einer sich im Gleichgewicht befindenden Doppelschicht pro Zeiteinheit auftreten, so klein ist, dass sie im Vergleich mit der Zahl der von dem Strome der Oberfläche zugeführten Elektronen vernachlässigt werden kann.

Wir setzen also voraus, dass der Stromdurchgang die Adsorptionsbedingungen in der Doppelschicht wesentlich modifiziert, und die Gleichungen, die wir erhalten werden, können daher nicht auf eine sich im Gleichgewichte befindende Doppelschicht übertragen werden. Der Proportionalitätsfaktor, welcher die pro Zeiteinheit adsorbierte Menge H^+ -Ionen mit der Stromdichte verknüpft, muss noch von dem Verhältnisse der Konzentration der H^+ -Ionen zu der Konzentration der anderen Kationen in der Lösung abhängen und wird bei steigender Polarisation infolge der Verarmung der Lösung an Hg_2^{++} -Ionen etwas anwachsen. Wir wollen diesen Effekt der Konzentrationspolarisation aber zunächst vernachlässigen, also vollständige Durchrührung der Lösung annehmen (s. w. u.), und die Zahl der H^+ -Ionen, welche pro Zeiteinheit in die äussere Belegung der Doppelschicht eintreten, gleich

ai setzen, wo a eine Konstante ist. Die H^+ -Ionen verschwinden aus der Doppelschicht entweder durch Desorption oder durch Entladung; im stationären Zustande haben wir also unter Berücksichtigung der früher abgeleiteten Beziehungen

$$ai = A_1 [H^+]_s \exp \left(-\frac{\varphi_1 F}{RT} \right) + A_2 [H^+]_s \exp \frac{(\varphi - \varphi_1) F}{2RT}. \quad (1)$$

Um diese Gleichung auszuwerten, müsste man die genaue Abhängigkeit der Grössen $[H^+]_s$ und φ_1 von φ kennen. Für den Fall einer sich im Gleichgewicht befindenden Doppelschicht könnte zu diesem Zwecke die Sternsche Theorie herangezogen werden. Im betrachteten Falle ist aber über die Verteilung des Potentials in der Doppelschicht mit Sicherheit nichts bekannt und wir müssen uns mit vereinfachenden Annahmen behelfen, die es uns ermöglichen werden, die Rechnung bis zu Ende zu führen. Und zwar wollen wir annehmen, dass der Anstieg der Desorptionsarbeit der H^+ -Ionen in erster Näherung einfach der Zahl der negativen Ladungen auf der Metalloberfläche, d. h. der Grösse $[H^+]_s$, proportional ist, also statt φ_1 eine Grösse $\beta_1 [H^+]_s$ in Gl. 1 einführen. Der Potentialabfall zwischen der ersten Ionenschicht und der Metalloberfläche kann auch in erster Annäherung $[H^+]_s$ proportional gesetzt werden: $-(\varphi_1 - \varphi) \sim \beta_2 [H^+]_s$, also

$$ai = A_1 [H^+]_s \exp \left(-\frac{\beta_1 [H^+]_s F}{RT} \right) + A_2 [H^+]_s \exp \left(\frac{\beta_2 [H^+]_s F}{2RT} \right). \quad (2)$$

Da es uns nur auf die Form der Kurve ankommt, wollen wir Gl. (2) möglichst vereinfachen, indem wir neue i und $[H^+]_s$ proportionale Variablen einführen, und zwar wollen wir setzen:

$$i' = \frac{\beta_2 F \lg e}{2RT A_2} ai, \quad x = \frac{\beta_2 F \lg e}{2RT} [H^+]_s, \quad k = \frac{A_1}{A_2}, \quad \gamma = \frac{2\beta_1}{\beta_2}. \quad (3)$$

Wir erhalten dann

$$i' = kx 10^{-\gamma x} + x 10^x. \quad (4)$$

Uns interessiert zunächst aber nicht die Beziehung zwischen i' und x , sondern die, welche i' mit der angelegten kathodischen Spannung E verknüpft. Nun ist

$$E = \varphi + i\omega = (\beta_1 + \beta_2) [H^+]_s + i\omega,$$

wo w den Widerstand des Systems bedeutet. Wir wollen auch hier zu den neuen Variablen übergehen und erhalten

$$E' = i' + qx, \quad (5)$$

indem wir setzen

$$E' = \frac{\beta_2 F \lg e}{2RTA_2 w} aE, \quad q = \frac{(\beta_1 + \beta_2)a}{wA_2}. \quad (6)$$

Aus Gl. (4) und (5) kann man die Beziehung zwischen i' und E' und also auch zwischen i und E leicht finden. Abb. 2 gibt die i', x - und E', x -Kurven, Abb. 3 die entsprechende i', E' -Kurve für den Fall an, dass $k = 2 \cdot 10^3$, $\gamma = 1$ und $q = 100$ ist.

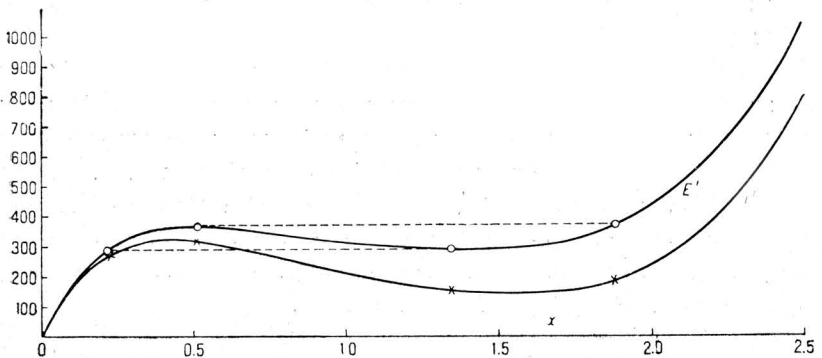


Abb. 2.

Wie ersichtlich, geht die Stromstärke bei steigendem kathodischen Potential (Vergrößerung von x) zuerst durch ein Maximum und dann durch ein Minimum; einem gewissen Werte der Stromstärke können also verschiedene Polarisationszustände der Kathode entsprechen. Am bequemsten ist es, die Änderung von x und i' bei wachsendem E' zu verfolgen. Vergrößert man die angelegte Spannung, so ist zunächst die Polarisation der Kathode klein, E' und i' sind einander angenähert gleich, d. h. es gilt angenähert das Ohm'sche Gesetz (Abb. 3, erster aufsteigender Ast). Die i', x -Kurve erreicht aber bei $x = 0,437$ ein Maximum, der entsprechende E' -Wert ist 364; von da ab nimmt i' etwas ab (auf Abb. 3 nicht ersichtlich) bis x den Wert 0,51 erreicht, welcher dem Maximum der E', x -Kurve ($E' = 364$) entspricht. Zustände, die höheren E' -Werten entsprechen, sind nur auf dem zweiten aufsteigenden Ast der E', x -Kurve möglich; bei der Überschreitung des Maxi-

mums von E' ($E' = 368$) müssen wir also diskontinuierlich auf diesen Ast übergehen; i' fällt dabei sprungweise von 316 auf 184 und x steigt bis 1,85. Weitere Vergrößerung von E' ruft wiederum ein stetiges Anwachsen von i' hervor (zweiter aufsteigender Ast der i', E' -Kurve).

Geht man mit der Polarisation zurück, so fällt die Stromstärke bei Verkleinerung von E' , solange E' grösser als der Wert 294 ist, der dem Minimum der i', x -Kurve entspricht, erreicht bei $E' = 294$ den Minimalwert 142 und steigt von da bis E' das Minimum der E', x -Kurve erreicht ($E' = 288$). In diesem Punkte springt i' von 152 auf 264,

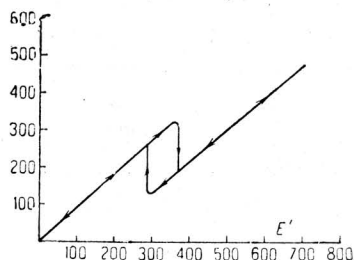


Abb. 3.

und wir kommen auf den ersten Ast der i', E' -Kurve zurück.

Gl. (4) und (5) führen also zu einer Stromspannungskurve, welche der experimentell beobachteten recht ähnlich sieht, insbesondere erklärt die Theorie das Auftreten einer Hysteresisschleife. Der physikalische Grund dafür liegt darin, dass nachdem der Polarisationszustand sich einmal ausgebildet hat, zu seiner Erhaltung eine viel kleinere Stromstärke ausreicht, da die Verweilszeit der schwerer zu entladenden Ionen durch das elektrische Feld der Doppelschicht stark vergrößert wird.

In einer Beziehung weicht aber die theoretische Kurve von der experimentell beobachteten stark ab. Auf dem zweiten Aste der experimentellen Kurve tritt nämlich, wie erwähnt, ein ausgesprochenes Reststromgebiet auf (Abb. 1, zwischen 0,5 und 1,5 V), wo die Stromstärke von der Spannung unabhängig ist, also offensichtlich durch einen Diffusionsvorgang limitiert wird. Dieses fällt aus den Rahmen der hier angeführten Theorie heraus, die ja unter der Annahme entwickelt worden ist, dass die Zusammensetzung der Lösung während der Polarisation unverändert bleibt, dass also die Vorgänge in der Oberflächenschicht und nicht die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend sind. Mit anderen Worten, man muss eine Erklärung dafür finden, warum die Beschränkung der Stromstärke durch den Diffusionsvorgang, die im Reststromgebiet beobachtet wird, in den anderen Teilen der Kurve keine Rolle spielt. Nach Heyrovsky ist dieses durch die Existenz eines besonderen, von den Adsorptionskräften bestimmten

Mechanismus des Materialtransports zu der Kathode bedingt. Die Unhaltbarkeit dieser Annahme wurde schon am Anfange der Arbeit diskutiert. Uns scheint, dass dieser scheinbare Widerspruch viel einfacher gelöst werden kann, wenn man einen Faktor in Betracht zieht, den wir bis jetzt ausser Acht gelassen haben und dem sicher eine fundamentale Rolle in der ganzen Erscheinung zukommt, nämlich die Bewegungen der Kathode.

Beobachtet man die Oberfläche der Kathode bei Polarisationszuständen, welche dem ersten Ast der Stromspannungskurve entsprechen, so sieht man, dass schon bei verhältnismässig kleinen Stromstärken die Kathode in lebhafte Bewegungen gerät. Diese hängen zweifellos damit zusammen, dass die Stromdichte und folglich auch der Polarisationsprung Metall/Lösung sowie die Oberflächenspannung an verschiedenen Stellen der Kathode verschieden sind, sodass auf der Oberfläche dauernde Strömungen von Stellen kleinerer Spannung zu solchen grösserer Spannung entstehen. Die Bewegungen werden besonders gut beobachtbar, wenn man auf die Hg-Oberfläche etwas Talk oder Kohlepulver streut. Sie haben wirbelartigen Charakter, wobei die Strömungslinien zunächst von der Peripherie zur Kuppe der Hg-Oberfläche gerichtet sind. Bei grösseren Stromstärken werden diese Bewegungen ausserordentlich heftig; befindet sich die Hg-Oberfläche nicht zu tief unterhalb der freien Oberfläche der Lösung in der Polarisationszelle, so sieht man, dass die Oberfläche der Lösung in dem Punkte, welcher über der Kuppe des Meniskus liegt, sich merklich auswölbt. Die Richtung der Flüssigkeitsbewegung zeigt, dass die Spannung in der Mitte der Hg-Oberfläche grösser als an den Rändern ist; solange das Maximum der Elektrokapillarkurve nicht erreicht ist, entspricht eine höhere Spannung einer stärkeren Polarisation, man muss also in der Mitte des Meniskus eine höhere Stromdichte annehmen. In der Nähe des Maximalwertes der Stromstärke ändern sich die Bewegungserscheinungen. Dieses wird besonders deutlich, wenn die Hg-Oberfläche mit einem Pulver bestreut ist. Im Zentrum des Meniskus erscheint zunächst ein Fleck, der frei von Pulver ist. Die Strömung muss innerhalb dieses Fleckes von der Kuppe zu den Rändern erfolgen, die Spannung also unter den Maximalwert gesunken sein. Dieser Fleck vergrössert sich zunächst langsam und breitet sich dann ruckartig auf die ganze Hg-Oberfläche aus, wobei das Pulver gegen die Glaswände des Nöpfchens gepresst wird. In diesem Moment erfolgt auch

der Abfall der Stromstärke. Die Änderung des Aussehens der Kathode ist so charakteristisch, dass man bei einiger Übung den Moment des Stromabfalls fehlerfrei angeben kann, ohne überhaupt vom Galvanometer Gebrauch zu machen.

Auf dem zweiten Ast der Stromspannungskurve beobachtet man bei kleinen Stromstärken nur schwache Bewegungen der Kathode. Bei höheren Stromstärken treten diese wieder auf, wenn auch nicht ganz in dem Masse, wie vor dem Stromabfall. Im Reststromgebiet ist die Oberfläche ganz ruhig.

Das paradoxe Resultat, wonach durch eine Quecksilberkathode Ströme fließen können, welche den Reststrom um das hundertfache übersteigen, ohne dass sich der Mechanismus des Elektrodenvorgangs ändert, wird also dadurch erklärt, dass wir im Falle des Reststromes mit einer ruhenden Oberfläche, bei grösseren Stromstärken mit einer intensiven Durchrührung der Lösung in der Nähe der Metalloberfläche zu tun haben. Bleibt die Durchrührung der Lösung aus, so wird der Polarisationszustand der Kathode nicht durch die Bedingungen in der Doppelschicht, sondern durch die Geschwindigkeit des Materialtransports bestimmt, und wir beobachten einen Reststrom. Ob die Rührung durch die Bewegungen der Elektrodenoberfläche im Fall der Hg-Elektrode durch eine äussere Rührung der Lösung ersetzt werden kann, soll durch Versuche mit festem Hg in einer Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ in $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ entschieden werden, welche zur Zeit im Gange sind. Es wäre auch sehr wesentlich, den experimentellen Nachweis der Existenz ähnlicher Bewegungserscheinungen im Falle einer tropfenden Kathode zu geben.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass Gl. (2) noch insofern eine Idealisierung der reellen Verhältnisse darstellt, als in Wirklichkeit die sprunghafte Änderung des Polarisationszustandes an verschiedenen Stellen der Kathode nicht gleichzeitig einsetzt.

Bei der Aufstellung der Gl. (2) gingen wir von einem Anfangszustande aus, in dem die Oberfläche der Kathode keine Ladung trug. In Wirklichkeit trägt die Kathode in einer $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eine positive Ladung. Dieses ändert aber nichts wesentliches in unseren Betrachtungen. Die positiven Ladungen der Oberfläche erschweren das Eindringen der H^+ -Ionen in die Doppelschicht oder erleichtern ihre Entfernung; treten aber auf der Metalloberfläche beim Stromdurchgange negative Ladungen auf, so wird die Verweilszeit der Kationen

in der Doppelschicht immer grösser, so dass es schliesslich zu einer sprunghaften Umladung der Doppelschicht kommt. Um ein vollständiges Bild des Polarisationsvorganges in diesem Falle zu haben, müsste man neben der allmählichen Anhäufung der Kationen auch den gleichzeitig verlaufenden Vorgang der Entfernung der Anionen aus der Doppelschicht in Betracht ziehen.

Wenn auch die hier aufgestellte Theorie in mehreren Punkten von der von Heyrovsky abweicht, so besteht doch andererseits eine enge Beziehung zwischen beiden Vorstellungen. Heyrovsky gebraucht zur Charakterisierung dieser Erscheinungen den Ausdruck „Elektroadsorption“, welcher sehr gut auch zu dem hier entwickelten Bilde passen würde. Handelt es sich doch nach unserer Vorstellung um einen Adsorptionsvorgang, in dem die der adsorbierenden Oberfläche zugeführte Materialmenge nicht von der thermischen Bewegung der Moleküle sondern vom durchfliessenden Strom bestimmt wird.

Es ist klar, dass die hier angedeutete Theorie auch auf den Fall eines Gemisches, welches mehrere reduzierbare Ionen enthält, die bei verschiedenen Potentialen entladen werden, ausgedehnt werden kann. In diesem Falle können auf der Stromspannungskurve mehrere Maxima auftreten, wobei nach jedem Stromabfall ein Polarisationszustand erreicht wird, welcher die Entladung einer neuen Ionenart ermöglicht. Bei steigender kathodischer Polarisation erfolgt der Umbau der Doppelschicht in diesem Falle in einigen Stufen.

Heyrovsky und seine Mitarbeiter haben festgestellt, dass die Maxima, die in verschiedenen Fällen beobachtet werden, in zwei Klassen eingeteilt werden können: positive Maxima, die dann auftreten, wenn die Entladung auf dem aufsteigenden Aste der Elektrokapillarkurve erfolgt, und negative — im Falle einer Entladung auf dem absteigenden Aste. Maxima beider Art werden durch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration unterdrückt, aber mit dem Unterschiede, dass für die Beeinflussung der positiven Maxima die Valenz der Anionen, für die Beeinflussung der negativen aber die der Kationen massgebend ist. In allen Fällen verschwinden also die Maxima in Gegenwart von Ionen welche die Doppelschicht weniger diffus, den Potentialabfall in der Nähe der Oberfläche also steiler machen. Dieses ist auch verständlich, denn das Auftreten eines Maximums ist nur dann möglich, wenn das elektrische Feld der Ladungen der Metalloberfläche durch die angezogenen Ionen nicht zu stark abgeschirmt wird, d. h. wenn die Dop-

pelschicht noch genügend diffus ist. Mathematisch folgt das aus Gl. (4), die nur dann eine Kurve mit einem Maximum ergibt, wenn die Größen γ und also auch β_1 nicht zu klein sind. Eine nähere Betrachtung, auf die wir hier nicht eingehen werden, ergibt, dass diese Abhängigkeit besonders im Falle einer negativ geladenen Oberfläche gut ausgeprägt sein muss, was mit den Resultaten der Beobachtungen von Heyrovsky übereinstimmt.

Heyrovsky hat weiterhin festgestellt, dass das Maximum der Stromspannungskurve verschwindet, wenn es genau bei dem Potential liegen sollte, welches dem Maximum der Elektrokapillarkurve entspricht. Dieses könnte dadurch bedingt sein, dass gerade im Maximum der Elektrokapillarkurve die Oberflächenspannung von der Polarisation unabhängig wird, die vorhin erwähnten Bewegungen der Oberfläche minimal werden, die Konzentrationspolarisation also nicht ausgeschaltet wird. Der das Maximum ebenfalls unterdrückende Einfluss der kapillaraktiven Verbindungen könnte zum Teil durch eine Beeinflussung der Struktur der Doppelschicht, zum Teil aber auch durch eine dämpfende Wirkung auf die Bewegungen der Oberfläche erklärt werden.

Wir möchten betonen, dass diese hier zuletzt angeführten Betrachtungen mehr den Charakter eines Arbeitsprogramms für die weitere Entwicklung des Problems, als den einer definitiven Theorie haben. Das ganze Phänomen, welches eine eigenartige Verknüpfung von elektrochemischen und hydrodynamischen Erscheinungen darstellt, ist zweifellos recht kompliziert und bis zur Aufstellung einer endgültigen Theorie muss noch viel Arbeit geleistet werden.

Stromspannungskurven mit einem Maximum und einer Hysteresisschleife, wie sie Abb. 1 wiedergibt, treten bekanntlich auch bei anderen Elektrodenvorgängen auf, insbesondere bei der anodischen Passivierung. In diesem Falle wird der sprunghafte Abfall der Stromstärke in der Regel durch das Auftreten einer Deckschicht erklärt; es ist vielleicht auch für die Theorie dieser Erscheinungen nicht uninteressant, dass das Auftreten von Deckschichten keine notwendige Bedingung für einen derartigen Verlauf der Polarisationskurve darstellt. Man könnte möglicherweise in einigen Fällen im Gegenteil annehmen, dass der Primärvorgang in einem sprunghaften Umbau der Doppelschicht besteht und dass die regelrechte Deckschicht erst später nach Einstellung eines neuen Polarisationszustandes sich ausbildet. Auch diese Vorstellung bedarf allerdings noch einer eingehenden experimentellen Prüfung.

Zusammenfassung

Die verschiedenen Theorien, die zur Erklärung des Auftretens von Maxima auf den Stromspannungskurven von Hg-Kathoden vorgeschlagen worden sind, wurden kritisch erläutert und ihre Unhaltbarkeit gezeigt. Die Theorie von Heyrovsky kann namentlich die Tatsache nicht erklären, dass in einer angesäuerten $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung auch nach dem Durchschreiten des Maximums Hg_2^{++} -Ionen an der Kathode in Mengen entladen werden, welche die Menge, die der Reststrom transportieren könnte, um Grössenordnungen übersteigen. Letztere Tatsache wurde von uns durch Versuche mit wägbaren Hg-Kathoden festgestellt.

Es wurde eine Theorie entwickelt, welche die Aufladung bzw. die Umladung der Doppelschicht als den Primärvorgang bei der Polarisation behandelt. Zieht man in Betracht, dass das Auftreten von negativen Ladungen auf der Hg-Oberfläche das Eindringen von H-Ionen in die der Lösung zugewandte Belegung der Doppelschicht erleichtert, so lässt sich zeigen, dass die Anhäufung von H-Ionen in der Doppelschicht bei steigender Stromstärke einen autokatalytischen Verlauf haben muss. Daraus folgt, wie eine nähere halbquantitative Betrachtung zeigt, dass bei einer bestimmten angelegten Spannung ein neuer Polarisationszustand sich diskontinuierlich einstellt, was mit einem sprunghaften Abfall der Stromdichte verbunden ist.

Für den Verlauf der ganzen Erscheinung sind die durch lokale Unterschiede in der Oberflächenspannung bedingten Bewegungen der Kathode von grosser Bedeutung. Diese besorgen eine intensive Durchrührung der Lösung und schalten auf diese Weise die Konzentrationspolarisation aus. Hören diese auf, wie es bei polarisierten Kathoden und kleiner Stromstärke der Fall ist, so stellt sich Konzentrationspolarisation ein, und man erhält ein Reststromgebiet. In der Nähe des Maximums der Stromstärke haben die Bewegungen der Kathode einen eigenartigen Charakter, welcher darauf hinweist, dass der Polarisationszustand an verschiedenen Stellen der Kathode sehr verschieden ist.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Abteilung für Oberflächenerscheinungen
Moskau.

Eingegangen am
21. Juni 1934