

BILDUNG FREIER WASSERSTOFFATOME BEI KATHODENPOLARISATION DER METALLE.

Von N. Kobosew und N. I. Nekrassow.

(Aus dem Laboratorium d. physik. Chemie der I. Moskauer Staatsuniversität.)

Es ist bekannt, daß bei der elektrochemischen Entwicklung des Wasserstoffs an irgend einer Metall-Kathode das Potential dieser Kathode gewöhnlich negativer erscheint als das Potential der „reversiblen“ Wasserstoffelektrode in derselben Lösung. Diese Erscheinung nennt man „Polarisation“ der Elektrode, und die Differenz zwischen dem an der gegebenen Kathode beobachteten Potential und dem der reversiblen Elektrode — „Wasserstoff-überspannung“.

Die Größe der Überspannung erscheint als Funktion einer Reihe von Bedingungen: der Bearbeitung des Metalls, der Dauer der Polarisation, der Temperatur, und, hauptsächlich, der chemischen Eigenart des Metalls.

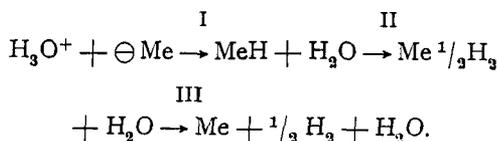
Das äußert sich schon in der Tatsache, daß bei verschiedenen Autoren, ungeachtet der Verschiedenheiten in den Methoden und Bedingungen bei Bestimmung der Überspannung, die Metalle sich nach der Größe der Überspannung in eine bestimmte Reihe ordnen.

Die Reihe ist ungefähr die folgende:

Geringe Überspannung	Mittlere Überspannung	Große Überspannung
Pt, Ni, Fe.	Au, Cu, Ag.	Sn, Cd, Pb, Zn, Hg.

Es wurde schon längst beobachtet, daß eine Reihe Überspannungen genau der „katalytischen Ordnung“ der Metalle entspricht, hinsichtlich ihrer abnehmenden Fähigkeit Reaktionen, an denen Wasserstoff beteiligt ist (durch Hydro- und Dehydrogenisationsprozesse), zu beschleunigen. Diese von einer ganzen Reihe von Forschern gemachte Beobachtung wurde zur Grundlage der „katalytischen“ Überspannungstheorie, die, kurz gesagt, die Polarisationserscheinungen auf solche Weise deutet:

In stationärem Zustande der Elektrode müssen die Geschwindigkeit der elektrochemischen Entwicklung der Wasserstoffatome und die ihrer Abführung von der Elektrodenoberfläche gleich sein. Der Übergangsprozeß von den H-Ionen bis d. Gasbläschen besteht aus folgender Reihe von Reaktionen:



Vorausgesetzt der Wasserstoff könne die Oberfläche erst nach der Vereinigung zum Molekül verlassen, und dieser Prozeß (II), als der langsamste, könne einzig die Umwandlung des Wasserstoffs aus H-Ionen in H₂ hemmen, könnte man schreiben:

Stromstärke = Abführungsgeschwindigkeit der H-Atome = Molisationsgeschwindigkeit der H-Atome oder

$J = K_m \cdot C_H^2$, wo C_H = Konzentration der H-Atome an der Oberfläche, K_m = Geschwindigkeitskonstante der Molisation, J = Stromdichte.

Hieraus folgt:

$$C_H = \sqrt{\frac{J}{K_m}} \dots \dots \dots (I)$$

Je schlechter also das Metall die Rekombination der H-Atome katalysiert (je niedriger K_m), um so mehr werden sie sich auf seiner Oberfläche anhäufen, desto größer wird die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs und daher die Polarisation sein.

Die neuerdings von Bonhöffer angestellten Beobachtungen geben diesem Standpunkt eine wichtige experimentelle Stütze; Bonhöffer hat experimentell gezeigt, daß die Fähigkeit der Metalle, den atomaren Wasserstoff zu rekombinieren (Konstantengröße K_m) — symbat mit der folgenden Überspannungsreihe sinkt.

Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb.

Leider wurden seine Experimente unter Bedingungen angestellt, die nichts mit denen der Elektrolyse gemein haben: in Gasen bei ziemlich hohen (bis 300° C) und dabei wechselnden Temperaturen.

Trotz ihrer Wahrscheinlichkeit führt die bis zum logischen Endpunkte gebrachte katalytische Hypothese zu einer Reihe von Widersprüchen und Ungereimtheiten.

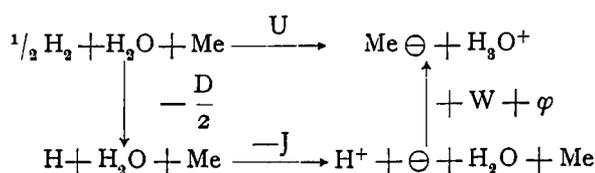
Ihr wesentlichster Mangel besteht darin, daß sie die Energie der Bindung von H-Atomen an der Oberfläche des Metalls außer acht läßt und vom Kathodenstoff unabhängig sein soll, und damit wird die Differenz in der Überspannung auf Rechnung der Konzentration der Wasserstoffatome gesetzt.

Hieraus folgt das wenig wahrscheinliche Ergebnis, daß bei den den Wasserstoff gut adsorbierenden Metallen, wie Pt, Pd, Ni, Fe, die H-Atom-Konzentration geringer ist als bei Blei, Zink oder Quecksilber.

Dieser „Konzentrations“-Gesichtspunkt wurde neuerdings von Rideal mit größter Bestimmtheit ausgesprochen.

Wir wollen etwas eingehender die Überspannung von der energetischen Seite aus betrachten.

Das Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode entspricht dem Fallen der freien Energie bei folgendem Prozeß:



Aus diesem Schema läßt sich mit Leichtigkeit herausfinden, aus welchen Größen die Gesamtenergie dieses Prozesses zusammengesetzt ist, und zwar:

$$U = -\frac{D}{2} - J + W + \varphi,$$

wo D Dissoziationswärme des $\text{H}_2 = 100$ kcal, J das Ionisationspotential des H-Atoms = 312 kcal, φ , Verdampfungswärme des Elektrons vom Metall, W Hydrationswärme des H-Ions ca. 250 kcal.

Von allen diesen Größen erscheint φ als die einzige vom Kathodenstoff abhängige, folglich:

$$U = \varphi - 112 \text{ cal.}$$

Dementsprechend läßt sich auch die Umwandlung der freien Energie bei dem beschriebenen Prozeß finden:

$$\begin{aligned}
 E &= -\frac{\bar{D}}{2} - \bar{J} + \bar{W} + \bar{\varphi} + RT \ln \frac{\sqrt{C_{\text{H}_2}}}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}} \\
 &= A_0 + \bar{\varphi} + RT \ln \frac{\sqrt{C_{\text{H}_2}}}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}} \dots \dots (2)
 \end{aligned}$$

wo \bar{D}, \bar{J} usw. die freien Energien der Dissoziation, der Ionisation und der Hydratation bezeichnen: C_{H_2} Wasserstoffkonzentration in den Gasphasen, $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung.

Wir sehen, daß die gesamte und die freie Energie durch die Größen φ und $\bar{\varphi}$ vom Kathodenstoff abhängen müssen; so können auch ihre absoluten Bedeutungen sich beim Übergang von Metall zu Metall verändern.

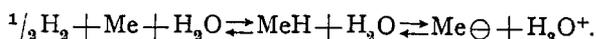
Aber, wie schon W. Ostwald¹⁾ bewiesen, kann ein aus zwei reversiblen Wasserstoffelektroden zusammengesetztes Element in ein und derselben Lösung und Gasatmosphäre (jedoch mit verschiedenem Elektrodenmaterial) gar keine EMK geben, denn das würde zur Realisierung eines Perpetuummobile zweiter Art führen.

Dieser scheinbare Widerspruch zwischen unseren Erwägungen und denen Ostwalds erklärt sich dadurch, daß die Differenz beider Elektroden, die eben den Unterschied in den Größen E (also EMK) bedingt, gerade durch das Kontaktpotential am Berührungspunkt zweier Metalle kompensiert wird, und deshalb bei Messungen immer herausfällt.

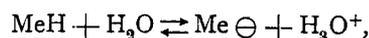
Die Tatsachen der Überspannung deutet auf die Irreversibilität irgend eines Gliedes im Übergangsprozeß des Wasserstoffs in dem Verhalten der Ionen; in diesem Falle entspricht die Größe des Potentials der Umwandlung der freien Energie nur dem reversiblen Teil des Prozesses.

Allen Ergebnissen nach erscheint als irreversibles Glied der Adsorptionsprozeß, nämlich da für die Mehrheit der Metalle (vermutlich sogar für alle, außer platinierem Platin) das Verhalten des Wasserstoffs an der Elektrode bei der Elektrolyse in bezug auf die gasförmige Phase nicht als Gleichgewicht erscheint.

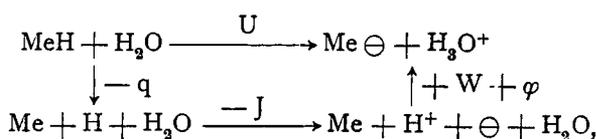
Der Unterschied zwischen der reversiblen und irreversiblen Wasserstoffelektrode wird um so konkreter, wenn man den realen Lauf des Wasserstoffüberganges in H_3O^+ -Ionen darstellt.



Bei der reversiblen Elektrode sind beide Stadien reversibel, die erste sowohl wie die zweite; bei den meisten Metallen ist aber das erste Stadium gar nicht reversibel, dann wird ein Potential beobachtet, das dem Sinken der freien Energie nur des zweiten Gliedes entspricht.



d. h. dem Übergang des Hydrids bei Konzentration C_{H} in den Zustand der H_3O^+ -Ionen bei Konzentration der gegebenen Säure-Lösung (gewöhnlich InH_3SO_4). Die Umwandlung der Gesamtenergie läßt sich aus folgendem Schema leicht herausfinden.



wo q = die Verdampfungswärme des H-Atoms von der Metalloberfläche (Bindungsenergie); hieraus

$$U = -q - J + W + \varphi.$$

Um die Änderung der freien Energie zu finden, muß man unbedingt die Art der Funktion feststellen, die das Konzentrationsglied des chemischen Potentials des Hydriden ausdrückt. Angenommen, daß diese Funktion die gleiche ist wie bei dem idealen Gas, d. h. daß der adsorbierte Wasserstoff als ideales Gas betrachtet werden kann, der einen Rauminhalt einnimmt, der dem Rauminhalt der von dem Hydrid auf der Kathodenoberfläche gebildeten Schicht gleicht; wie es scheint, wird dieser Rauminhalt durch das Produkt des Cm^3 mit dem Durchmesser des H-Atoms ausgedrückt; dann wird die Volumenkonzentration, C_{Hv} , der Wasserstoffatome, die ihrer Oberflächenkonzentration C_{H} entspricht, sein¹⁾:

$$C_{\text{Hv}} = \frac{C_{\text{H}}}{d} \dots \dots (3)$$

wo d Durchmesser des H-Atoms. Also das chemische Potential des Hydriden ausgedrückt wird:

$$\pi_{\text{H}} = RT \ln \frac{C_{\text{H}}}{d} + f_{\text{H}}.$$

¹⁾ Lehrbuch der allg. Chemie. II. B., S. 897 (1903).

¹⁾ Vgl. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. 35, 566 (1929).

Jetzt läßt sich schon mit Leichtigkeit die Größe E finden:

$$E = -\bar{q} - \bar{j} + \bar{w} + \bar{\varphi} + RT \ln \frac{C_H}{d \cdot C_{H_2O}} \quad (4)$$

Die meßbare Potentialdifferenz zwischen den gegebenen und der reversiblen Wasserstoffelektrode, d. h. die Größe der Wasserstoffüberspannung ΔE wird nun dargestellt¹⁾:

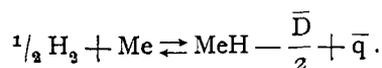
$$\left. \begin{aligned} E - E_{\text{revers.}} &= \Delta E = \frac{\bar{D}}{2} - \bar{q} + RT \ln \frac{C_H}{d} - RT \ln \sqrt{C_{H_2}} \\ &= \Delta E_0 - \bar{q} + RT \ln \frac{C_H}{d}, \end{aligned} \right\} (5)$$

wo
$$\Delta E_0 = \frac{\bar{D}}{2} - RT \ln \sqrt{C_{H_2}}$$

und ist unabhängig von der Natur der Elektrode.

Der erhaltene Ausdruck hat eigentlich einen allgemeinen Charakter und paßt zu den reversiblen Elektroden ebenso wie zu den irreversiblen.

Die Differenz zwischen diesen beiden Fällen konzentriert sich in der Größe C_H : wenn die oberflächliche Konzentration C_H in bezug auf die Wasserstoffatmosphäre Gleichgewicht ist, so verwandelt sich ΔE , wie wir sehen in Null:



Nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{C_H}{\sqrt{C_{H_2}}} = K.$$

Nach der Gleichung der Isothermen — Isochoren:

$$K = e^{-\frac{\bar{D}}{2} + \bar{q}} \frac{1}{RT}$$

Hieraus

$$RT \ln \frac{C_H}{d} = RT \ln \sqrt{C_{H_2}} - \frac{\bar{D}}{2} + \bar{q}, \text{ und } \Delta E = 0.$$

Wenn also die Elektrode reversibel ist, so entspricht E (EMK) dem Sinken der freien Energie beider Stadium des Prozesses und ist unabhängig von \bar{q} .

Wenn der adsorbierte Wasserstoff sich nicht im Gleichgewicht mit der Gas-Phase befindet, so wird seine Konzentration gänzlich von der kinetischen Abführung der H-Atome von der Oberfläche bestimmt; in diesem Falle mißt E die Änderung der freien Energie bei dem Übergange des Hydrids in H-Ionen und hängt unmittelbar von dessen Dissoziationswärme q ab.

Unsere Kenntnisse bezüglich der Bindungsenergie des Wasserstoffs mit den metallischen Oberflächen sind äußerst beschränkt.

¹⁾ Die Differenz freier Energien der Elektronendämpfung eliminiert sich hier aus derselben Ursache wie bei allen reversiblen Elektroden. (Siehe S. 530).

Einige Hinweise über die Ordnung dieser Größe geben uns die Arbeiten von Taylor und Kistjakowsky¹⁾ durch die Bestimmung der Differentialwärmen der Wasserstoffadsorption mittels Kupferpulver. Aus der Tatsache, daß die ersten Wasserstoffmengen ohne merkliche Wärmeabstrahlung adsorbiert werden, schließen die Autoren, daß die Adsorptionsenergie gänzlich für die Dissoziation des Moleküls verbraucht wird: so bekommt man für die Bindungsenergie des H-Atoms mit Kupfer ca.

$$\frac{D}{2} = \frac{100}{2} = 50 \text{ cal.}$$

Diese Größe kann bestimmt werden von dem Wert des Ionisationspotentials des adsorbierten Wasserstoffs, gefunden von Wolfenden²⁾ und später von Kistjakowsky³⁾.

Diese Größe beträgt für Pt, Ni, Cu, Fe ca. 13 V. Mit anderen Worten ist sie identisch mit dem Potential des freien H-Atoms (13,6 V), wenn wir demnach für die Verdampfungswärme des Elektrons 4 bis 5 V annehmen, bekommen wir für die Bindungsenergie MeH ca. 100 cal.

Eine Ermessung des Ionisationspotentials des Wasserstoffs an Pt, in unserem Laboratorium mittels eines ganz anderen Verfahrens unternommen (durch Ausstoßen des Gases von der Oberfläche durch Elektronenbombardement als Funktion der Geschwindigkeit des Elektrons), bestätigte die Ergebnisse Wolfendens und Kistjakowskys. Allein es gelang uns auch ein niedrigeres Potential zu finden, ca. 10,7 V.

Die ihm entsprechende Bindungsenergie beträgt ca. 50 cal. Wie wir sehen, kann die Verbindungswärme des Wasserstoffatoms mit der Metalloberfläche sehr bedeutende Größen erreichen.

Diese Größen kennzeichnen aber die durchschnittlichen Eigenschaften der Oberfläche nicht: bei den Adsorptionsexperimenten Taylors und Kistjakowskys⁴⁾ werden die ersten Wasserstoffmengen gerade an den aktivsten Stellen adsorbiert; bei Bezeichnung der Ionisationspotentiale blieben infolge der energetischen Metallauspumpen (bis 10^{-5} mm) ebenfalls die am innigsten verbundenen Wasserstoffatome.

Wenn man also die Nicht-Gleichwertigkeit der Oberflächenbereiche zuläßt, was seine genügende Begründung hat, so können diese q-Werte nicht als kennzeichnend für die durchschnittliche Bindungsenergie der H-Atome gelten. Bei solchen Verfahren der „Zwangadsorption“, wie die elektro-chemische Polarisation der Metalle, oder das Anbringen der-

¹⁾ Taylor und G. Kistjakowsky, Ztschr. physikal. Chem. 125, 241 (1927).

²⁾ Wolfenden, Proc. Roy. Soc. A. 110, 464 (1926).

³⁾ G. Kistjakowsky, Journ. Phys. Chemistry. 30, 1356 (1926).

⁴⁾ I. c. auch H. Taylor, Ztschr. Elektrochem. 35, 542 (1929).

selben in einen Strom Wasserstoffatome (Bonhöffer), wenn die H-Atome gleichmäßig und ohne Unterschied auf alle Punkte der Oberfläche kommen, müssen gerade die Durchschnittseigenschaften der Elektrode zum Vorschein kommen. Darum erscheinen 50 bis 100 cal als Maximalgrenze für die Bindungsgrößen MeH.

Aus der Gleichung:

$$\Delta E = \Delta E_0 + RT \ln \frac{C_H}{d} \cdot e^{-\frac{\bar{q}}{RT}} \dots (6)$$

sehen wir, daß das Potential der Elektrode mit dem Sinken des \bar{q} steigen muß: folglich liegt es nahe zu denken, daß sich die Metalle in der Überspannungsreihe je nach dem Sinken der Bindungsenergie mit dem H-Atom ordnen; demnach müssen die am Ende der Reihe stehenden Metalle mit hoher (ca. 1 V) Überspannung — Cd, Pb, Zn, Hg — sich durch sehr geringe Verdampfungswärme der H-Atome kennzeichnen. Wenn dieser Schluß richtig ist, so kann man bei der elektrochemischen Polarisation solcher Metalle in der Nähe der Elektrode das Erscheinen der freien Wasserstoffatome, die von ihrer Oberfläche verdampfen, erwarten.

Der Zweck gegenwärtiger Arbeit ist dieses Ergebnis zu prüfen.

Experimenteller Teil der Methodik.

Als Indicator der H-Atome gebrauchen wir das Pulver des Wolframsäure-Anhydrids (WO_3), das von dem atomaren Wasserstoff zu dem blauen W_2O_5 reduziert wird.

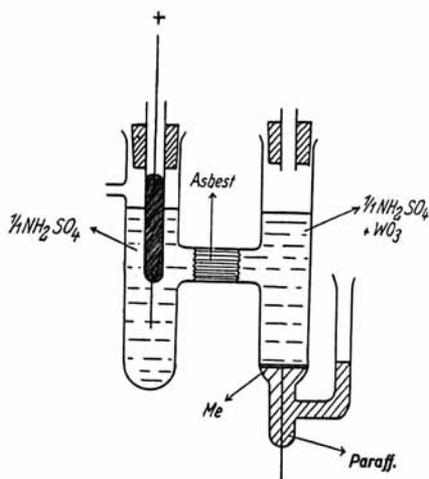


Fig. 1.

WO_3 wurde erstens gewählt wegen der deutlichen Änderung der Farbe von gelb in dunkelblau, und zweitens weil weder WO_3 noch W_2O_5 sich in Säure auflösen läßt (z. B. im Gegensatz zum Zinkoxyd).

WO_3 wurde im Mörser zu feinem Pulver zerrieben und darauf mit destilliertem Wasser geschüttelt; die erhaltene Mischung dekantierte man

so lange, bis die Restteilchen durch den Filter (für $BaSO_4$) hindurchgingen.

Hernach wurde zur Suspension so viel Schwefelsäure gesetzt, daß ihre Konzentration in der Suspension 1 normal wurde.

Die Polarisation wurde in einem H-förmigen Gefäße durchgeführt (s. Fig. 1), wobei der Kathodenraum vom Anodenraum durch ein Asbestdiaphragm getrennt wurde.

Die Experimente wurden mit folgenden Metallen angestellt:

Pt plat., Pt glatt, Pd, Ni, Cu, Sn, Zn, Pb, Hg.

Sie werden alle (mit Ausnahme von Hg) in Lamellenform von 0,1 mm Dicke gebraucht; Ni=0,5 mm.

Die Kathode wurde kreisförmig ausgeschnitten mit einer Fläche von $1\frac{1}{8}$ cm² und wurde an einem Platindraht in das Gefäßchen angelötet, wie die Fig. 1 zeigt; der Raum unter der Kathode wurde durch eine Seitenröhre mit Paraffin zugegossen.

Als Anode diente ein Platindraht. Als Elektrolyt wurde gebraucht InH_2SO_4 ; im Falle wo Zn-Kathode — $InH_2SO_4 + 0,5 m ZnSO_4$.

Das Experiment wurde folgendermaßen angestellt:

Alle Gefäße wurden in Reihenfolge eingeschaltet (ohne WO_3) und im Laufe von 10 Min. wurde durch sie ein Strom hindurchgeschickt.

Diese vorangegangene Polarisation bezweckte erstens die Reinigung der Kathodenoberfläche von Oxyden, und zweitens die Sättigung der Metalle, hauptsächlich Pd, mit Wasserstoff, um den Diffusionsfaktor¹⁾ zu eliminieren. Darauf wurde der Strom unterbrochen und in die Kathodenhälfte der Gefäßchen zu 3 cm³ Suspension WO_3 eingegossen.

Gewöhnlich ließ man der Suspension Zeit, sich an den Elektroden anzusetzen: dadurch trat der Farbenunterschied im Niederschlag krasser hervor.

Darauf wurde der Strom wieder geschlossen: es wurde im Laufe von 6 Min. polarisiert bei

$$J = 0,01 \text{ A/cm}^2$$

oder 3 Min. bei

$$J = 0,02 \text{ A/cm}^2.$$

Nach Beendigung der Polarisation wurde die Suspension im Kathodenteil der Gefäßchen durchgeschüttelt und sofort²⁾ durch scheibenförmig ausgeschnittene $BaSO_4$ -Filter (von 2 cm im Durchmesser) abgezogen.

Es ergab sich dadurch eine Reihe verschieden gefärbter Scheiben von gelb bis sattgrün, je nach der Menge des atomaren Wasserstoffs bzw. W_2O_5 .

¹⁾ Ein Teil der Experimente wurde ohne vorangegangene Polarisation vollführt; einen merklichen Unterschied erhielt man nur bei Pd (siehe unten).

²⁾ Die Geschwindigkeit des Absaugens ist aus dem Grunde wichtig, weil WO_3 sich in der Luft wieder rasch oxydiert, wobei sich der Unterschied in den Schattierungen der Niederschläge glättet.

Die Scheiben mit den Niederschlägen wurden nach einigem Trocknen zwischen zwei Glasplatten eingeklemmt und durch ein gelbes Lichtfilter auf gelbem Grund photographiert.

Um genauer den Zusammenhang zwischen den Schattierungen der Niederschläge auf dem Filter und der Überspannung zu verfolgen, wurde eine Reihe Experimente angestellt, bei denen das Kathodenpotential während der Polarisation und der Gang der Depolarisation gemessen wurden, in Anwesenheit der WO_3 -Suspension und ohne dieselbe. Dieses geschah gleichzeitig mit Hilfe des Kommutators von Spitalsky. Dabei wird der polarisierende Strom nur ungefähr 20mal pro Minute unterbrochen in Zeitabständen, die 4- bis 5mal geringer als die Polarisationsperioden sind.

Auf diese Weise kommen die Versuchsbedingungen bei Gebrauch dieses Kommutators denen der ununterbrochenen Elektrolyse am nächsten, was einen bedeutenden Vorteil mit sich bringt¹⁾. Das Elektrodenpotential wurde nach dem Kompensationsverfahren mit einem Saitengalvanometer als Null-Instrument gemessen. Alle unten angeführten Potentiale beziehen sich auf die „normal“ Wasserstoffelektrode.

Ergebnisse.

Es ist festgestellt, daß der Wasserstoff, der sich bei der Polarisation der Metalle von deren Oberfläche absondert, eine Bläuung der WO_3 -Suspension hervorruft; dabei ordnen sich die Metalle nach dem Bildungsgrade folgendermaßen (siehe Photo 1):

Gelb	kaum grünlich	Hellgrün	Grün
platin. Pt	glatt Pt, Pd	Ni	Cu, Sn
	Blaugrün	Sattblaugrün	
	Zn, Pb	Hg	

Wie wir sehen, entspricht diese Reihe genau der Überspannungsreihe.

Dieses Ergebnis bestätigt vollauf unsere Vorstellungen, daß die Größe der Wasserstoffüberspannung immer der Quantität des Wasserstoffs entspricht, der sich vom Metall in atomarem Zustand absondert, d. h. der Leichtigkeit der Verdampfung der H-Atome von der Kathodenoberfläche.

Einzelne „Ausnahmen“ aus der angeführten Reihe bestätigen dies noch ausdrücklicher. Darüber weiter unten.

Hierbei entsteht eine wesentlich methodische Frage: Inwieweit wirkt die Suspension selbst auf den Polarisationsvorgang? Übt sie nicht eine depolarisierende Wirkung auf die Kathode aus wie jeder homogene Oxydator, der die H-Atome unmittelbar von der Kathodenoberfläche fortnimmt?

Um die Wirkung der WO_3 -Suspension auf die mit der Polarisation zusammenhängenden Prozesse

zu prüfen, wurde die Überspannung und der Depolarisationsgang der Kathoden vor und nach Zusatz der Suspension gemessen; zur Veranschaulichung wurde die Wirkung auf den Depolarisations-

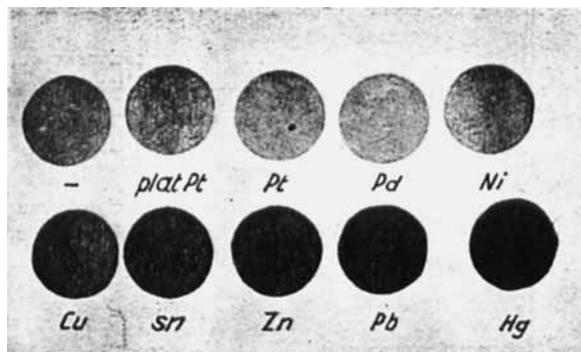


Photo 1.

gang eines typischen Depolarisators — $K_2Cr_2O_7$ (in sehr verdünnter Lösung) und einer indifferenten Suspension ($BaSO_4$) gemessen. Es zeigte sich folgendes:

Bei Zusatz der Suspension fällt gewöhnlich das direkte Potential¹⁾ etwas; dieses Sinken ist sehr unbedeutend (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

Sinken des direkten Potentials bei Zusatz von Suspension

Zeit vom Anfang der Polarisation			Zeit vom Moment des Zusatzes WO_3			
Pl glatt	2'	41'	45'	1'	2'	7'
Potential	-0,407	-0,526	-0,524	-0,519	0,517	0,517
Ni	2'	6'	12'	0,5'	4'	7'
Potential	-0,510	0,554	0,557	0,554	0,546	0,546
Pb	8'	11'	—	3'	10'	13'
Potential	-0,586	0,598	—	0,566	0,568	0,566

Die Kathodendepolarisation wird durch Zusatz der WO_3 -Suspension nicht nur nicht beschleunigt, sondern sogar sichtlich verlangsamt, wie aus der Fig. 2 und 3 zu ersehen ist.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt jedenfalls darin, daß die auf der Oberfläche der Kathode sich absetzende Suspension die Kathode vor der Zufuhr des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffs schützt.

Die Beobachtungen Bowdens und Rideals²⁾, sowie die von Spitalsky und Nekrassow³⁾

¹⁾ Direktes Potential nennen wir das Kathodenpotential während des Durchganges des polarisierenden Stromes (sogenanntes direktes Verfahren) und — Depolarisationspotential — das mittels des Kommutators nach einem bestimmten Sekundenteil nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes gemessene. Die Kurve des Potentialfalls nach verschiedenen Zeitabschnitten nach Stromunterbrechung heißt „Depolarisationskurve“ und kennzeichnet die Geschwindigkeit der Elektrodenbefreiung von dem während der Polarisation adsorbierten H-Atome.

²⁾ Bowden and Rideal, Proc. Roy. Soc. A 120, 59 (1928).

³⁾ Journ. of physic. Chem. (russ.) 1 (1930).

¹⁾ Eingehender über diesen Kommutator siehe: E. Spitalsky, Ztschr. Elektrochem. 30, 491 (1924); E. Spitalsky und Pitscheta, Journ. russ. phys. Ges. LX, 1351 (1928).

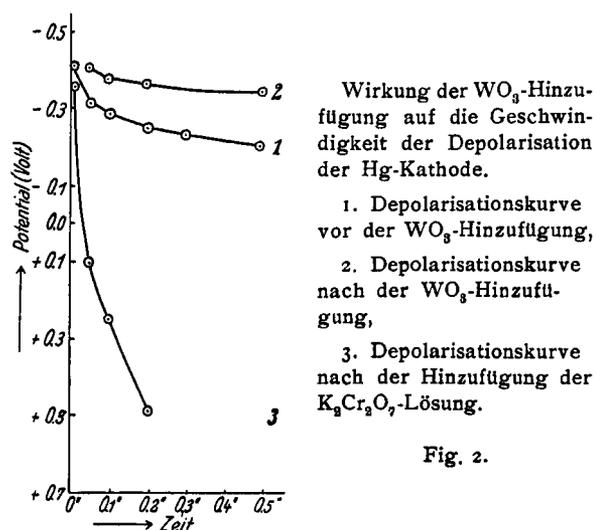


Fig. 2.

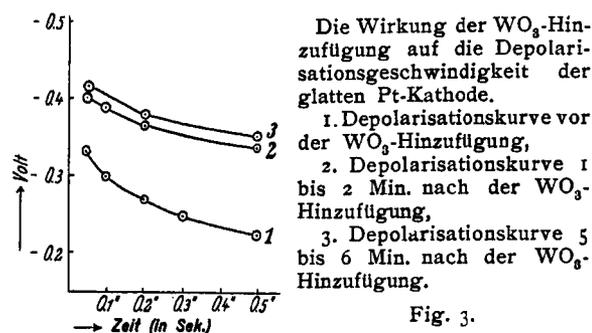


Fig. 3.

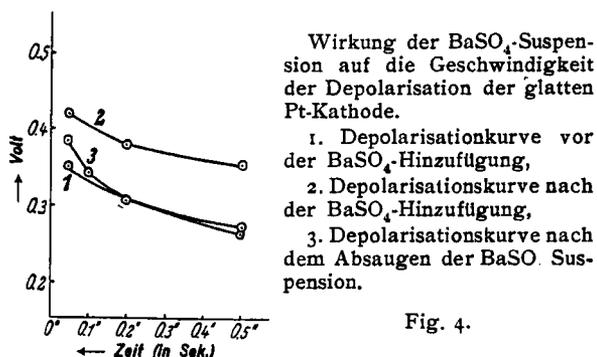


Fig. 4.

haben gezeigt, daß selbst Spuren von Sauerstoff in der Lösung die Kathodendepolarisation stark beschleunigen; darum verzögert jegliche Hinderung in der Zufuhr von Sauerstoff zur Kathode die Depolarisation.

Fig. 4 zeigt die Kurven, die die Wirkung illustrieren, die von der indifferenten $BaSO_4$ -Suspension auf die Depolarisation des Potentials ausgeübt wird; obschon letztere Suspension nicht so fein war wie WO_3 , und infolgedessen die Kathode nicht so gut geschützt, rief ihr Zusatz denselben Effekt hervor (in etwas schwächerem Grade).

Die Kurven 2 und 3 auf Fig. 2 illustrieren den Unterschied der Wirkung der WO_3 -Suspension und der äußerst verdünnten (0,00004 Mol/l) Bichromatlösung auf die Quecksilberdepolarisation.

Augenscheinlich haben die Wirkungen dieser zwei Stoffe auf das Verhalten der Kathode miteinander nichts Gemeinsames.

Alle diese Versuche beweisen zweifellos, daß die Suspension nicht als Depolarisator wirkt, d. h. nicht mit dem auf der Oberfläche der Kathode adsorbierten Wasserstoff reagiert, sondern ausschließlich durch die freien H-Atome reduziert wird. Übrigens war das auch zu erwarten, da das Zusammenwirken der groben Suspension mit den adsorbierten H-Atomen im Verhältnis zu ihren Größen kaum möglich ist.

So zeigt die Tatsache der Bläuung des WO_3 deutlich, daß der atomare Wasserstoff auf einige Entfernung von der Kathodenoberfläche wegdiffundieren kann, so daß die ihr anliegende Lösungsschicht (wahrscheinlich von sehr kleiner Dicke) in einem gewissen Grade mit Wasserstoffatomen gesättigt ist. Zweifellos findet während der Polarisation ein gewisser stationärer Zustand zwischen der Konzentration des atomaren Wasserstoffs auf der Kathodenoberfläche (diese Größe bestimmt unmittelbar die elektromotorische Gegenkraft der Kathode, und folglich ihre Überspannung) und seiner Konzentration in der angrenzenden Lösungsschicht statt.

Wahrscheinlich hängt die Konzentration der H-Atome auf der Kathodenoberfläche, abgesehen von den Grundfaktoren — Stromstärke und Bindungsfestigkeit der H-Atome mit der Oberfläche — in gewissem Maße von dem Sättigungsgrad der angrenzenden Elektrolytschicht¹⁾ mit den H-Atomen ab.

Die absolute Menge des atomaren Wasserstoffs in der Lösung scheint unbedeutend zu sein, weshalb auch ein solches „Gleichgewicht“ nur während des Stromdurchganges herrscht; nach der Stromunterbrechung rekombiniert sich der atomare Wasserstoff in der Lösung sehr schnell und der Depolarisationsgang der Elektrode wird ausschließlich durch die Desadsorptionsgeschwindigkeit der H-Atome von der Kathodenoberfläche (als Atome oder Moleküle) und durch ihre energetischen Beziehungen zum Kathodenmaterial bestimmt.

Die geringe Erniedrigung des Potentials der Kathode bei Zusatz von WO_3 erklärt sich dadurch, daß dieses teilweise diese die Elektrode umgebende atomare Wasserstoffatmosphäre aufräumt.

Abweichung von der gewöhnlichen Reihenfolge in der Überspannungsreihe.

Pd, Ni, Sn fallen manchmal aus der Reihe: Pd gibt eine bedeutend dunklere Schattierung (beinahe der des Kupfers gleich), Ni — eine hellere,

¹⁾ Die Wirkung der H-Atome in dieser vorelektrodischen Schicht kann entweder zum Adsorptionsgleichgewicht (vgl. M. K n o b e l, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2673 (1924)) oder — ohne irgendein Gleichgewicht — nur zum Nichtzulassen des Sauerstoffs zur Kathode durch seine Reduktion ins Wasser zurückgeführt werden; das eine so wie das andere wird das Kathodenpotential erhöhen.

Sn auch eine hellere, ungefähr wie Nickel, als in normalen Fällen.

Auch das Kupfer zeigt manchmal eine weniger intensive grüne Färbung, aber bei demselben ist dies mit merklicher Auflockerung der Oberfläche infolge abwechselnder Oxydation an der Luft und Reduktion bei der Polarisation verbunden; das glatte Kupfer verhält sich normal. Solche Abweichungen kamen am häufigsten bei Pd vor. Diese Ausnahmen zusammengenommen ergeben folgende Reihe:

Gelb kaum grünlich hellgrün grün dunkelgrün
plat. Pt Ni, glatt Pt Sn Pd,Cu Zn, Pb, Hg

Es ist sehr wesentlich, daß diese Abweichungen des Bläuungsgrades des WO_3 immer vollständig der Abweichung in den Überspannungsgrößen entsprechen.

Das Potential der polarisierten Elektrode erscheint entweder geringer als das übliche (Sn, Ni), oder bedeutend höher (Pd).

Auf Zeichnung 5 sind zum Vergleich Depolarisationskurven bei gewöhnlichem und bei „abnormem“ Zustand für Pd abgebildet. Bei Pd geschah der Übergang aus dem normalen Zustand in den hoher Überspannung mittels vorangegangener Kathodenpolarisation.

Wie wir sehen, ist die Differenz in den Potentialen eine ganz bedeutende. Weiter unten werden Photos 2 der Niederschläge, die Pd mit hoher (grün)-b und niedriger (gelb)-a Überspannung entsprechen, angeführt.

Die Tatsache, daß an ein und demselben Metall, sogar an ein und demselben Metallstück der Grad der Bläuung des WO_3 allen Schwankungen der Überspannungsgrößen folgt, gibt u. E. einen schlagenden Beweis dafür, daß die Überspannung immer unmittelbar mit der Verdampfbarkeit der H-Atome von der Kathode verbunden ist, d. h. mit der Stabilität ihrer Bindung und mit ihrer Konzentration.

Was ist nun die Ursache der Veränderungen in der Verdampfbarkeit der H-Atome bei ein und demselben Metall?

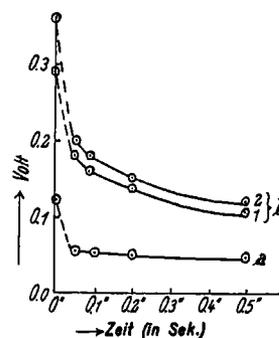
Unwillkürlich wird darauf hingewiesen, daß Abweichungen meistens bei den Metallen angetroffen werden, die fähig sind, den Wasserstoff zu okkludieren und sogar ihn durchdringen zu lassen.

Bei Pd ist es interessant, die Ergebnisse Caspari¹⁾ und die Coehns²⁾ über seine Polarisation gegenüberzustellen. Coehn, der die Überspannung nach der „Knick-Methode“ maß, bekam die Größe $+0,26$, d. h. ein Potential positiver als das der reversiblen Wasserstoffelektrode. — Caspari — nach der Bläschenmethode — $0,46$. Auf diese Weise wird das Potential durch Sättigung des Pd mit Wasserstoff (vor der Entwicklung der ersten Bläschen) nach der negativen Seite hin um ein bedeutendes

¹⁾ Caspari Ztschr. physikal. Chem. 30, 89 (1899).

²⁾ Cöhn und Dannenberg, Ztschr. physikal. Chem. 38, 619 (1901).

Stück — $0,72$ V verdrängt, wobei dieses Metall in der Überspannungsreihe ziemlich weit nach rechts verschoben wird. Außer durch unmittelbare Verdampfung in Lösung oder Molisationen, können die Wasserstoffatome bei der Polarisation solcher Metalle, die den Wasserstoff okkludieren, wie Pd, Ni, Pt, Fe, und, wie es scheint — Sn, auch in die Tiefe der Elektrode diffundieren. Deshalb ist im Anfang der Polarisation ihre Konzentration auf der Oberfläche — daher die Verdampfung in der Lösung (Blauwerden von WO_3) und das Potential — gering.



Zwei Polarisations-Zustände der Pd-Kathode.

- a) „Gelb“,
- b) „Grün“.

Die Polarisationskurve (2) ist 15 Minuten später, als Kurve (1), ausgemessen.

Fig. 5.

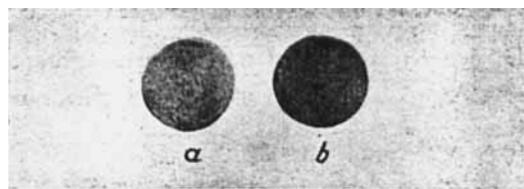


Photo 2.

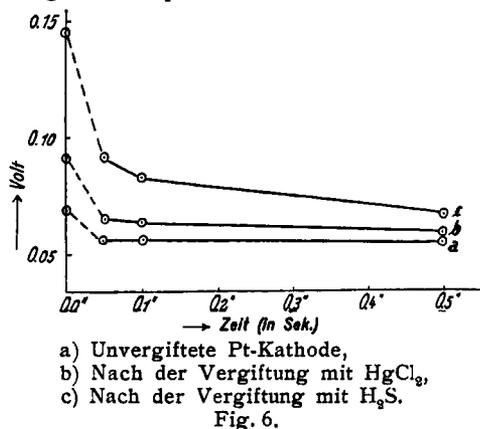
Mit der Sättigung des Metalls läßt die Diffusion nach, die Oberflächenkonzentration der H-Atome wächst und dies erhöht ihre Verdunstung und das Elektrodenpotential. Dazu scheint als wesentlicher Faktor die Veränderung der kristallischen Struktur bei Pd, Ni und Fe bei ihrer Polarisation (wie von Tamman festgestellt ist) hinzuzukommen.

Vergiftung des platinieren Platins.

Obschon über die Vergiftung der Elektroden Untersuchungen angestellt worden sind, sind dieselben doch wenig zahlreich und — hauptsächlich — geben keinen Anhalt zur bestimmten Verallgemeinerung. Diese Erscheinungen sind aber deshalb beachtenswert, weil sie unmittelbar mit der Vergiftung der Katalysatoren zusammenhängen, und ein Studium auf diesem Gebiete könnte die Rolle der katalytischen Faktoren bei elektrochemischen Prozessen um Vieles klären.

Als Objekt der Vergiftung haben wir das platinierete Platin gewählt, als Gifte eine Lösung von $HgCl_2$ in KCl und eine H_2S -Lösung. Es wurde die Einwirkung der Vergiftung auf die Überspannung und auf die Verdampfung der H-Atome an der Bläuung der WO_3 -Suspension gemessen. Dabei ergab sich folgendes: Schon eine kurze Bearbeitung der plat. Pt. mit Sublimatlösung vergrößert dessen

unbedeutende Überspannung bei $J = 0,01 \text{ A/cm}^2$ (siehe Fig. 6, Kurve *b*) und führt eine schroffe Veränderung der Suspension herbei.



Beim unvergifteten plat. Pt. bleibt die Suspension bei der Kathodenpolarisation vollständig gelb (bekommt einen kaum merklichen grünlichen Anlauf (siehe den Kreis „a“ auf Photo 3); nach der Vergiftung weist sie unter denselben Bedingungen eine wahrnehmbare Grünfärbung auf in der Reihe der Bläuung, ungefähr an der Stelle des Ni liegend (siehe den Kreis „b“ auf der unten angebrachten Photo 3).

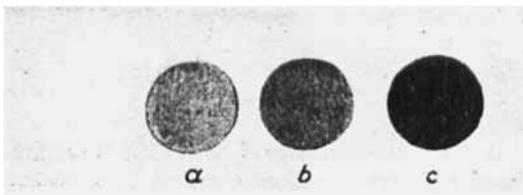


Photo 3.

Die Bearbeitung mit Schwefelwasserstoff führt zu noch höherem Steigen der Überspannung (siehe Kurve C, Fig. 6) und zu sehr bedeutender Bläuung, ähnlich der am Kupfer (siehe den Kreis „c“ auf Photo 3).

Einfluß der Temperatur auf die Emission der H-Atome.

Als Objekt wurde des glatte Pt. gewählt, weil an Metallen mit größerer Überspannung (folglich auch mit WO_3 -Bläuung) die Farbenveränderung des Niederschlages weniger bemerkbar gewesen wäre. Der Versuch wurde im üblichen Gefäß (jedoch ohne Paraffin) bei 20°C und 90°C und bei einer Stromstärke von 5 Mill. Amp., und Dauer der Polarisation von 12 Min. angestellt.

Die Temperatursteigerung erhöhte beträchtlich die Emission des atomaren Wasserstoffs: die Farbe des Niederschlages veränderte sich von kaum grünlich in dunkelgrün — annähernd wie beim Kupfer und Blei. Diese Tatsache ist theoretisch vollständig klar und kann bei genauer quantitativer Kontrolle des atomischen Wasserstoffs zur experimentellen Be-

stimmung der Bindungsenergie der H-Atome an metallischen Oberflächen beitragen.

Am Schlusse des experimentellen Teils sei noch näher ausgeführt, daß das von uns entdeckte Erscheinen der H-Atome bei Polarisation tatsächlich die Irreversibilität im Verhalten der Elektrode charakterisiert. Das geht daraus hervor, daß es in demselben Maße irreversibel ist: wenn man von molekularem Wasserstoff ausgeht, indem man ihn durch Quecksilber hindurchschickt (ein Metall, welches das maximalste Blauwerden abgibt), so gelingt es nicht, irgendwie dies Erscheinen der freien Atome wahrzunehmen.

Das beweist noch einmal, daß das Erscheinen von H-Atomen bei der Polarisation gerade jene Irreversibilität charakterisiert, die auch bei Wasserstoffüberspannung der Kathoden zum Vorschein kommt.

Erörterung der Ergebnisse.

Das dargelegte experimentelle Material zeigt uns: 1. daß der Wasserstoff, der durch die Elektrolyse auf der Oberfläche der Metalle abgeschieden wird, die Oberfläche teilweise in Form von freien Atomen verläßt.

2. Die Verdunstbarkeit der Wasserstoffatome steigt parallel mit der Wasserstoffüberspannung, die an den Metallen beobachtet wird.

Gemäß der Bläuung der WO_3 -Suspension an Metallen mit hoher Überspannung Sn, Zn, Pb, Hg verläßt der Wasserstoff die Oberfläche meistens, wenn nicht vollständig (Hg) in Form von Atomen. Dieses Ergebnis bringt in erster Linie die Berechnung ins Schwanken, die sich auf den stationären Zustand der Elektrode während der Polarisation bezieht, da sich auf diese Weise für den Wasserstoff außer Molisation noch ein Abführungsweg von der Oberfläche eröffnet — die unmittelbare Verdunstung.

Wenn die Dichte des polarisierenden Stromes J ist, so wird die Quantität der sich an der Kathode im Laufe 1 Sec. pro cm^2 abscheidenden Wasserstoffatome sein:

$$N_H = \frac{J}{96540} = 1,04 \cdot 10^{-5} J \sim 10^{-5} \cdot J \frac{\text{g-atom}}{\text{cm}^2} \quad (7)$$

Dieses ganze Quantum H-Atome muß nach Erreichung des stationären Zustandes der Elektrode durch Molisation oder unmittelbare Verdunstung abgeführt werden.

Wenn die Oberflächenkonzentration der H-Atome C_H ist, dann ist die Verdunstungsgeschwindigkeit:

$$V_a = K_a \cdot C_H \quad (8)$$

und die Molisationsgeschwindigkeit

$$V_m = K_m \cdot C_H^2 \quad (9)$$

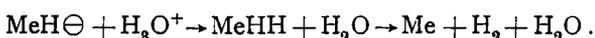
wobei K_a und K_m den Geschwindigkeitskonstanten entsprechen.

Außerdem muß noch folgender Umstand in Betracht gezogen werden: Wenn die von den H-Atomen eingenommene Kathodenoberfläche die

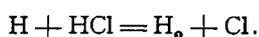
metallischen Eigenschaften nicht verliert — das Hydrid erscheint als metallisch leitend —, so werden sich die H-Ionen auf dem freien Teil der Oberfläche wie auch auf der von H-Atomen eingenommenen entladen.

Die Annahme, daß die Adsorptionsschicht des Wasserstoffs die Eigenschaft der Metallegierung und nicht die eines Salzes besitzt, wird nach allem Ergründeten um so wahrscheinlicher¹⁾.

Durch den Zusammenstoß der adsorbierten Atome kommt dann zu der Molisation noch folgender Prozeß hinzu:



Eigentlich ist diese Reaktion analog der Reduktion irgendwelchen Hydrids, z. B. der HCl oder irgendeines Kohlenwasserstoffs durch atomaren Wasserstoff



Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen läßt sich sehr leicht berechnen: wenn die Konzentration C_H einem Teil α der monoatomaren Schicht entspricht, so wird die vom Hydrid eingenommene Fläche α sein, die freie $1-\alpha$; dann wird die Geschwindigkeit, mit der die Wasserstoffionen sich auf der Hydridschicht entladen,

$$V_g = 2 \cdot 10^{-5} \cdot J \cdot \alpha = 2 \cdot 10^{-5} \cdot J \cdot \frac{C_H}{C_{O_H}} \quad (10)$$

(Die 2 ist eingefügt, weil jedes sich entladende Ion zwei H-Atome fortführt.) Hier ist C_{O_H} = Konzentration der H-Atome in der einatomigen Schicht bei äußerst dichter („dichteste Packung“) Anhäufung der Atome; das wird sein:

$$C_{O_H} = \frac{1}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot 6 \cdot 10^{23}} \dots (11)$$

Setzt man

$$d = 0,76 \text{ \AA}, \text{ so ergibt sich } C_{O_H} \sim 10^{-8} \frac{\text{g-atom}}{\text{cm}^3}.$$

Dann läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit ausdrücken:

$$V_g = 2 \cdot 10^3 \cdot J \cdot C_H \dots (12)$$

und es folgt für den stationären Zustand:

$$N_H = K_a \cdot C_H + K_m \cdot C_H^2 + 2 \cdot 10^8 \cdot N_H \cdot C_H \quad (13)$$

Bei einer Reihe von Metallen muß noch die Diffusion der H-Atome in die Tiefe der Elektrode in Betracht gezogen werden, was augenscheinlich ihre Konzentration einigermaßen vermindert.

Vorläufig wollen wir diesen Faktor außer acht lassen.

Bei der Auflösung der Gleichung (13) nach C_H finden wir:

$$C_H = \frac{\sqrt{(K_a + 2 \cdot 10^8 N_H)^2 + 4 N_H \cdot K_m} - (K_a + 2 \cdot 10^8 N_H)}{2 K_m} \quad (14)$$

Hieraus lassen sich mit Leichtigkeit die partiellen Schnelligkeiten — V_a , V_m und V_g finden.

Recht interessant ist das erhaltene Resultat hinsichtlich der Wirkung der Stromdichte auf C_H .

Bei bedeutender Stromstärke:

$$C_H = \frac{1}{K_m} \left(\sqrt{N_H} \cdot \sqrt{\frac{N_H}{C_{O_H}^2} + K_m} - \frac{N_H}{C_{O_H}^2} \right) \quad (15)$$

Wenn wir $\sqrt{\frac{N_H}{C_{O_H}^2} + K_m}$ reihenweise zerlegen unter der Voraussetzung, daß

$$K_m \ll \frac{N_H}{C_{O_H}^2},$$

so erhalten wir

$$C_{H_{\text{lim}}} = \frac{1}{2} C_{O_H} \dots (16)$$

Auf diese Weise kann die Schicht der Wasserstoffatome an der Kathode unter keinen Umständen die Hälfte der einatomigen überschreiten. Wir müssen jedoch vorausschicken, daß dies nur so lange gilt, wie die Reaktion $\text{MeH} + \text{H} = \text{Me} + \text{H}_2 + \text{D} - q$ exothermisch bleibt, d. h. $q < D$, also weniger als 100 cal.

Wenn $q > D$ — d. h. wenn der Wasserstoffatom mit den Metallen fester verbunden ist als die H-Atome untereinander in der H_2 -Molekel, so führt schon nicht jeder Zusammenstoß des sich entladenen H-Ions mit dem Hydrid zur Zersetzung des letzteren und zur Bildung der Wasserstoffmolekel.

Wir wollen nun etwas näher an die physikalische Bedeutung der Konstanten K_a und K_m herantreten.

Die Verdunstung des Wasserstoffatoms von der Oberfläche ist der einfachste elementare Prozeß des Zerfalls einer „Bindung“ analog dem Dissoziationsprozeß der zweiatomigen Molekel



(q -Verdampfungswärme des H-Atoms).

Wie uns schon Krüger¹⁾ und Polanyi²⁾ und in jüngster Zeit Kobosew³⁾ (im Drucke) gezeigt haben, erscheint als genügende energetische Bedingung zur Vollführung eines solchen Prozesses das Versehen des Komplexes MeH mit Dissoziationswärme — q ; dann wird die energetische Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses sein:

$$e^{-\frac{q}{RT}} \sim e^{-\frac{q}{RT}}.$$

Nach der Gleichung von Arrhenius bekommen wir für K_a

$$K_a = A \cdot e^{-\frac{q}{RT}}.$$

¹⁾ Nach Coehns Anführungen Ztschr. Elektrochem. 35, 576 (1929) soll sich der durch den palladischen Draht adsorbierte Wasserstoff, wenn der Strom durch ihn geleitet wird, zum negativen Pol bewegen, d. h. ebenso wie die Metall-Ionen eine positive Ladung tragen.

¹⁾ Krüger, Göttinger Nachrichten 19. XII, 318 (1908).

²⁾ Polanyi, Ztschr. f. Elektrochem. 27 (1921).

³⁾ Journ. f. physikal. Chem. (russ.) 1 (1930).

Nach den experimentellen Angaben hat die Größe A für die monomolekulare Reaktion die Ordnung 10^{12} bis 10^{14} . Wenn wir in Betracht ziehen, daß in unserem Falle die Möglichkeit eines Kettenmechanismus ausgeschlossen ist, so muß diese Größe beispielweise um 1000 bis 10000 mal reduziert werden, da die „Kettenlänge“ der üblichen Ordnung 10^3 bis 10^4 (Polanyi) beträgt.

Daher wird für unseren Fall A 10^{10} bis 10^{11} betragen, also

$$K_a = 10^{10-11} \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \quad (1)$$

Die Bildung der Molekel H_2 hat zur notwendigen Bedingung den Zusammenstoß zweier Wasserstoffatome. Allein eine Reihe von Tatsachen zeigt uns, daß dies noch lange nicht genügt, um eine Rekombination herbeizuführen. Es erweist sich im Gegenteil nur ein geringer Teil der H-Atomzusammenstöße in der gasförmigen Phase (nach Wood ein pro Million als effektiv).

Diese Tatsache erklärt sich damit, daß die eben entstandenen Moleküle H_2 nicht imstande sind, die durch die Verbindung der Atome erhaltene Energie (Dissoziationsenergie) schnell genug abzugeben und daher wieder dissoziieren.

Die Möglichkeit der Abgabe dieser Energie erscheint demnach als Bedingung der Effektivität des Zusammenstoßes. Diese Abgabe kommt am leichtesten zustande bei der Begegnung zweier H-Atome auf irgendeiner festen Oberfläche, und die Wasserstoffmolisation geht vornehmlich an den Wänden des Gefäßes vor sich.

Als besonders gute Katalysatoren erweisen sich die Metalle; die hier beobachtete Regelmäßigkeit wurde schon oben erwähnt — im Zusammenhange mit den Versuchen Bonhoeffers.

Nun fragt es sich, ob jeder Zusammenstoß der H-Atome auf einer Metalloberfläche effektiv ist; oder aber müssen hier ebenfalls irgendwelche „besondere“ Bereiche abgeteilt werden, auf denen allein diese Molisation vor sich geht? Gewöhnlich wird eben dieser Gesichtspunkt angenommen, denn anderenfalls würde die verschiedene Fähigkeit der Metalle, die Rekombination der Wasserstoffatome

¹⁾ Beispielweise bekommen wir denselben Wert für A, wenn wir auch von anderen Gesichtspunkten ausgehen.

In der Annahme, daß die Anhäufung der Verdampfungsenergie ausschließlich auf dem Wege der Quantenaufzehrung vor sich geht, müssen wir für die Konstante A auf jeden Fall den Wert 10^9 festlegen, weil die Größe A für monomolekulare Reaktionen im Gas gleich 10^9 sein muß, dessen Energiedichte kleiner ist als auf der Oberfläche der festen Körper.

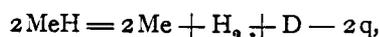
Die Größe A kann ausserdem aus der Gleichung von Knudsen für Verdampfungsgeschwindigkeit der Moleküle von der Oberfläche der flüssigen oder festen Phase im Vakuum gefunden werden [R. Tolmann, Statistical Mechanics, 208 (1927).]

In bester Übereinstimmung mit dem von uns angenommenen Werte erhalten wir: $A = 10^{12-13}$,

$$\text{also } K_a = 10^{12-13} \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

zu erleichtern, schwer zu erklären sein. Unsere Versuche, die auf die Möglichkeit der „Reflexion“ der H-Atome von der Metalloberfläche hinweisen, lassen die Voraussetzung der Molisationszentren zur Erklärung dieser Verschiedenheit als überflüssig erscheinen. Von jeder anderen Seite kann diese Hypothese in bezug auf die Reaktion eines solchen Typus, wie die Molisation der Wasserstoffatome, wohl kaum als grundsätzlich anerkannt werden. Auf diese Weise ist die Molisationsgeschwindigkeit der Gesamtzahl der Zusammenstöße von H-Atomen auf der Metalloberfläche gleich.

Wir weisen hier auf die energetische Beschränkung dieser Lage hin: sie gilt nur so lange, wie die Molisationsreaktion exothermisch bleibt



d. h. solange $q < \frac{D}{2}$; ist q größer als 50 cal, so tritt im Ausdruck der Geschwindigkeit der Faktor der energetischen Wahrscheinlichkeit auf

$$e^{-\frac{2q-D}{RT}} < 1.$$

Wir wollen die Zahl der Zusammenstöße zwischen den adsorbierten H-Atomen ausrechnen.

Es sei der Durchmesser des H-Atoms — d, die Geschwindigkeit seiner Wärmebewegung auf der

Oberfläche $\frac{cm}{sec}$; die Konzentration — $C_H \frac{g\text{-atom}}{cm^3}$.

Dann bedeckt ein Atom in einer Sek. bei seiner Bewegung eine Fläche von $d \cdot l \cdot cm^2$ und C_H gramm-Atome:

$$d \cdot l \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot C_H \text{ cm}^2.$$

Auf dieser Fläche befinden sich $C_H \cdot 6 \cdot 10^{23}$ H-Atome; hieraus folgt die Zahl der Zusammenstöße:

$$d \cdot l \cdot (6 \cdot 10^{23} \cdot C_H)^2.$$

Nach Ausrechnen dieser Größe in gramm-atomiger Quantität, und ohne zu vergessen, daß jeder Zusammenstoß zwei Atome von der Oberfläche abführt, erhalten wir

$$V_m = 2 \cdot d \cdot l \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot C_H^2$$

und $K_m = 2 \cdot d \cdot l \cdot 6 \cdot 10^{23} \dots (19)$

Als unbekannte Größe in dieser Gleichung erscheint die Geschwindigkeit der Wärmebewegung der adsorbierten H-Atome „1“: Diese Größe scheint, bei Verminderung der Bindungsstabilität der H-Atome mit der Oberfläche, zur Geschwindigkeit der freien Gasmoleküle zu neigen, d. h.

$$\sqrt{\frac{3RT}{M}} \frac{cm}{sec} \dots (20)$$

Die Bewegung der H-Atome auf der Oberfläche besteht eigentlich in aufeinanderfolgenden Sprüngen von dem einen Metallatom zum anderen.

Bei diesem Übergang überwindet das H-Atom die Wirkung seiner Bindung mit dem Metall (einen

Teil derselben), dieselbe die es auch im Verdampfungsprozeß überwindet; demnach wird sich die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses analog ausdrücken¹⁾

$$e^{-\frac{\bar{q}}{nRT}} \dots \dots \dots (21)$$

wo n — ein gewisser Koeffizient ≥ 1 , der anzeigt, welcher Teil der Bindungsenergie bei der Bewegung des H-Atoms überwunden wird. Dann wird die Abhängigkeit l vom q ausgedrückt durch:

$$l = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \cdot e^{-\frac{\bar{q}}{nRT}} \text{ oder bei } T = 300 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} (22)$$

$$l = 1,9 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{\bar{q}}{300nR}} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

Wenn wir für den Durchmesser des H-Atoms den Wert 0,76 Å annehmen, erhalten wir

$$K_m = 1,7 \cdot 10^{21} \cdot e^{-\frac{\bar{q}}{RT}} \sim 10^{21} \cdot e^{-\frac{\bar{q}}{RT}} \quad (23)$$

Wenn wir die erhaltene Formel für K_a und K_m in die Gleichung (13) einsetzen, erhalten wir: (T = 300).

$$C_H = \frac{\sqrt{(10^{10} \cdot 10^{-0,7\bar{q}} + 2N_H \cdot 10^8)^2 + 4N_H \cdot 10^{21} \cdot 10^{-\frac{0,7}{n}\bar{q}} - (10^{10} \cdot 10^{-0,7\bar{q}} + 2N_H \cdot 10^8)}}{2 \cdot 10^{21} \cdot 10^{-\frac{0,7}{n}\bar{q}}} \quad (24)$$

Auf diese Weise kommen wir zum Schlusse, daß der Zustand des Wasserstoffs auf der Elektrode, seine Konzentration, Verdunstung, Molisation und sein Potential eindeutig durch die Bindungsenergie der H-Atome mit der Kathodenoberfläche ausgedrückt werden kann. Wir wollen das festgestellte Verhältnis am Versuchsmaterial prüfen.

1. Reihe der Überspannung und der Bläuung.

Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Reihen ist vollständig klar, die Überspannung wird folgendermaßen ausgedrückt (siehe S. 531 Formel 5):

$$\Delta E = \left(\frac{D}{2} - RT \ln \sqrt{C_{H_2}} \right) - \bar{q} + RT \ln \frac{C_H}{d}$$

auf der anderen Seite ist

$$10^{10} \cdot e^{-\frac{\bar{q}}{RT}} \cdot C_H = V_a;$$

hieraus folgt:

$$\Delta E = \left(\frac{D}{2} - RT \ln \sqrt{C_{H_2}} \right) + RT \ln \frac{V_a}{10^{10} d} \quad (25)$$

d. h. die Überspannung ist proportional dem Logarithmus der Verdampfungsgeschwin-

¹⁾ Wir weisen darauf hin, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch die Metalle, die unmittelbar mit der Bewegung der H-Atome zusammenhängen muß, sich tatsächlich durch die Exponentialfunktion äußert:

Diffusionsgeschwindigkeit = $K_0 e^{-\frac{q}{RT}}$, wo $q \sim 20$ cal für Pt.

digkeit der H-Atome und somit auch dem Grade der WO_3 -Bläuung.

Die genaue Abhängigkeit zwischen diesen zwei Reihen ist von uns zwar noch nicht festgestellt, aber aus dem Photo 1 ist ersichtlich, daß die Bläuung bedeutend schneller wächst als die Überspannung.

2. Wirkung der Bindungsenergie auf C_H , V_a , V_m und V_g .

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Größenberechnung bei verschiedenen \bar{q} nach der Gleichung (24) für die Stromdichte 0,001 A/cm² und für 2 Werte n = 1 und 1,75 evtl. angeführt.

Tabelle 2.

n = 1				
\bar{q}	C_H	V_a	V_m	V_g
0	10^{-18}	100	0	0
5	$0,32 \cdot 10^{-14}$	100	0	0
8	$4,10^{-13}$	100	0	0
10	$0,62 \cdot 10^{-11}$	62	38	0
13	$1,06 \cdot 10^{-10}$	8,4	89,5	2,1
15	$0,525 \cdot 10^{-9}$	1,7	87,8	10,5
29	$0,5 \cdot 10^{-8}$	0	0	100
n = 1,75				
\bar{q}	C_H	V_a	V_m	V_g
0	10^{-18}	100	0	0
5	$0,32 \cdot 10^{-14}$	100	0	0
7	$0,49 \cdot 10^{-13}$	62	38	0
9	$1,9 \cdot 10^{-13}$	9,5	90,5	0
10	$3,16 \cdot 10^{-13}$	3,2	96,8	0
12	$0,79 \cdot 10^{-12}$	0,3	99,7	0
15	$0,32 \cdot 10^{-11}$	0	100	0
20	$0,32 \cdot 10^{-10}$	0	99,36	0,64
25	$0,71 \cdot 10^{-9}$	0	86	14
30	$2,3 \cdot 10^{-9}$	0	54	46
35	$0,5 \cdot 10^{-8}$	0	0	100

\bar{q} ist in großen Kalorien; V_a , V_m und V_g in Prozenten der Stromdichte ausgedrückt,

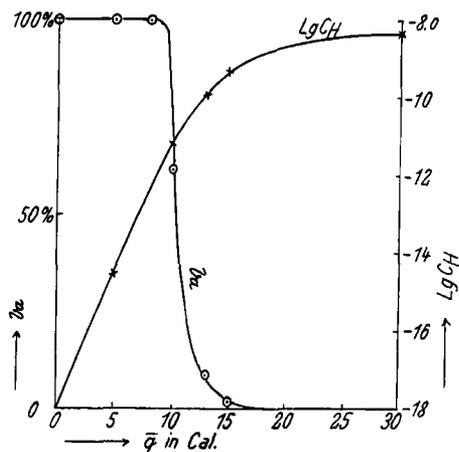
$$C_H \text{ — in } \frac{\text{g-atom}}{\text{cm}^3}$$

Auf der Fig. 7 sind diese Daten graphisch abgebildet.

Es sei bemerkt, daß die Eigenart der Kurven mit der Veränderung der Zahlenwerte für die konstanten Koeffizienten bei K_a und K_m unverändert bleibt; es verschiebt sich nur der Bereich des schroffen Abfalls; bei Steigung K_a nach rechts, bei Steigung K_m nach links.

Die Erklärung der verschiedenen Fähigkeit der Metalle, den Rekombinationsprozeß der Wasserstoffatome zu katalysieren, bedarf, wie die angestellte Berechnung zeigt, nur einer natürlichen, vollständig unzweifelhaften Annahme, daß die Bindungsenergie der H-Atome mit der Oberfläche von Metall zu Metall variiert.

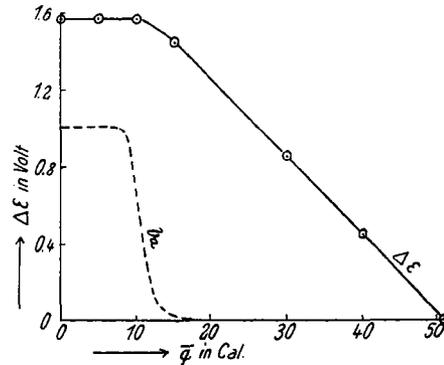
Das gibt sofort die ganze Tonleiter der Fälle von $V_m + V_g = 0$ bis 100%; der Zusammenhang der katalytischen Reihe (Bonhöffer) mit der Überspannungsreihe wird ebenfalls ganz klar: der Prozentsatz der sich molisierenden Atome steigt mit \bar{q} ;



V_a -Emissionsgeschwindigkeit der H-Atome von der Metalloberfläche als Funktion der Bindungsenergie. $L_g C_H$, als Funktion der Bindungsenergie. Theoretische Kurven nach Gleichung (24). Fig. 7.

Überspannung und Energie der Bindung.

Aus unseren Erwägungen geht hervor, daß mit dem Sinken der Bindungsenergie \bar{q} , die Überspannung steigen muß (siehe Fig. 8).



Die Abhängigkeit der Überspannung von der Bindungsenergie. Kurve nach Gleichung (25). Punktierter Kurve $V_a - \bar{q}$ (siehe Fig. 7). Fig. 8.

die Überspannung dagegen fällt dabei. Das physikalische Bild der sich an der Elektrode abspielenden Prozesse wird nun ganz klar, wenn man bei verschiedenen \bar{q} die Lebensdauer des H-Atoms in adsorbierter Form (T_a) mit der Zeitspanne zwischen dem Zusammenstoß zweier adsorbierter Atome (T_m) und des adsorbierten mit dem sich entladenden H-Ion (T_g) vergleicht.

Beide Prozesse führen zur Bildung von Molekülen.

Tabelle 3 (für $J = 10^{-3}$ A/cm²).

$\bar{q} = 0$	5	8	10	13	15	20 cal
$T_a \cdot 10^{-10}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	0,126	3,2	10^4 sec
$T_m \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,0126	0,05	20 sec
T_g I	I	I	I	I	I	I I sec

$$T_a = \frac{I}{K_a}, T_m = \frac{I}{K_m \cdot C_H}, T_g = \frac{C_{OH}}{J \cdot 10^{-5}} \text{ sec.} \quad (27)$$

Wir sehen, daß bis zu einem gewissen \bar{q} -Wert (8 cal) die Existenzdauer des H-Atoms auf Oberfläche um so viel geringer ist wie T_m und T_g , daß praktisch alle Atome verdunsten, ehe sie die Zeit gehabt haben, einen Zusammenstoß zu erleiden; das ist sozusagen ein Fall „völliger Reflexion“ der Wasserstoffatome von der Metalloberfläche.

Von $\bar{q} = 10$ cal angefangen, wird T_a schon mit T_m vergleichbar; nach $\bar{q} = 15$ cal überschreitet er schon bedeutend diese Größe; praktisch verlassen jetzt alle Atome das Metall erst nach Vereinigung zu einem Molekül.

Über 15 cal fängt die Reaktion $MeH + H = Me + H_2$ an, im Molisationsprozeß die dominierende Rolle zu spielen, und die Konzentration der H-Atome erlangt bald den Maximalwert.

$$0,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g-atom}}{\text{cm}^2},$$

d. h. die halbatomige Schicht.

Nach Erreichung eines gewissen Wertes (unter 10 cal) hört die Überspannung auf, von der Bindungsenergie abzuhängen und wird ausgedrückt durch

$$\Delta E = \Delta E_0 + RT \ln \frac{J \cdot 10^{-5}}{10^{10} \cdot 0,76 \cdot 10^{-8}},$$

$$\text{weil } V_a = N_H = J \cdot 10^{-5} \quad \dots \quad (28)$$

Hieraus folgt, daß Metalle mit geringer Bindungsenergie, und demnach mit großer Verdampfbarkeit der H-Atome, Sn, Cd, Pb, Zn, Hg, eine Gruppe bilden müssen, die sich z. B. durch eine allgemeine Überspannungsgröße kennzeichnet.

Das wird auf experimentellem Wege bestätigt. So ist nach Tafel¹⁾:

Pt	Ni	Cu	Ag	Sn	Cd	Pb	Hg
0,07	0,74	0,79	0,93	1,15	1,22	1,27	1,30

nach Knobel²⁾

(für $J = 0,01$ A/cm²)

Pt glatt	Fe	Cu	Ag	Sn	Pb	Hg
0,07	0,56	0,58	0,76	1,077	1,09	1,05

Diese Einteilung der Metalle in zwei Gruppen muß noch schärfer in der Reihe der Bläuung ausgedrückt werden; wir meinen hier den Charakter der Kurve V_a (siehe Fig. 7).

Die Bläuung macht bei Cu in der Tat einen schroffen Sprung (siehe Photo I.)

Die Stabilität der Überspannung bei gewissen Grenzen der Bindungsenergie erleichtert beträchtlich die Berechnung ΔE_0 .

Wie bekannt, wird die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte durch folgende Gleichung ausgedrückt:

¹⁾ J. Tafel, Ztschr. physikal. Chem. 50, 641 (1905).

²⁾ M. Knobel, P. Caplan und M. Eiseman, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 43, 55 (1923).

$$\Delta E = a + b \cdot \lg J \quad \dots \quad (29)$$

Wir erhalten daher aus der Gleichung (28)

$$\Delta E_0 = a - b \lg \frac{10^{-6}}{10^{10} \cdot 0,76 \cdot 10^{-8}} \quad \dots \quad (30)$$

Nach Bowden und Rideal¹⁾ gilt für das Quecksilber (Metall mit höchster Überspannung) $b = 0,12$ V; $a = 1,34$ V (von uns ausgerechnet), hieraus folgt:

$$\Delta E_0 = 1,34 + 0,83 = 2,17 \text{ V.}$$

Vorher stellten wir fest [s. Gleichung (5)], daß

$$\Delta E_0 = \frac{\bar{D}}{2} - 0,058 \lg \sqrt{C_{H_2}},$$

da bei Atmosphärendruck $0,058 \lg \sqrt{C_{H_2}} = -0,13$ V

$$\frac{\bar{D}}{2} = \Delta E_0 - 0,13 \text{ V} = 2,04 \text{ V,}$$

und die freie Energie der Wasserstoffdissoziation: $\bar{D} = 4,08$ V = 94 cal; in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Nach Langmuirs Ergebnissen ist die Veränderung der freien Energie bei der Reaktion des H_2 -Dissoziation bei $T = 300^\circ - 92$ cal.

Mit der Vergrößerung der Bindungsenergie fällt die Überspannung, die bei einem bestimmten Wert der Verdunstungswärme den Nullpunkt erreichen muß; dabei muß die Elektrode reversibel werden, d. h. sie muß ein Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode (bei Atmosphärendruck) besitzen, das unabhängig von der Stromstärke ist.

Der Ausdruck (5) erfüllt gleichzeitig diese beiden Bedingungen: bei genügend großen \bar{q} -Werten hängt die Konzentration der H-Atome nicht mehr von der Stromstärke ab und ist gleich der Konzentration in „halbatomiger“ Schicht, d. h. $0,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g-atom}}{\text{cm}^2}$.

Hieraus ergibt sich:

$$\Delta E = \Delta E_0 - \bar{q} + b \cdot \lg \frac{0,5 \cdot 10^{-8}}{0,76 \cdot 10^{-8}} \quad \dots \quad (31)$$

Für das platinerte Platin $b = 0,06$, hieraus

$$\Delta E = 2,17 - \bar{q} \text{ und } \Delta E = 0$$

bei $\bar{q} = 2,17 \text{ V} = 53 \text{ cal}^2$,

d. h. \bar{q} ist gleich der Hälfte der Dissoziationswärme der Wasserstoffmoleküle.

Wenn die Bindungsenergie diese Größe übersteigt, so wird die Überspannung negativ, d. h. das Elektrodenpotential erscheint positiver als das reversible Wasserstoffpotential.

Dieser Fall ist scheinbar am Palladium realisiert, dessen Wasserstoffpotential mit $+0,26$ V beginnt

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Es sei bemerkt, daß die hier ausgerechnete Bindungsgröße Pt, -50 cal, sehr wohl mit der Größe übereinstimmt, die wir aus den Adsorptionsversuchen und aus dem in unserem Laboratorium erhaltenen Ionisationspotential des Wasserstoff ($10,7$ V) an Pt gefunden haben.

(nach der reversiblen Wasserstoffelektrode) (siehe S. 535).

Somit ist die ganze Überspannungsreihe eingegrenzt zwischen den Werten 0 bis 10 cal (Hg, Pb) und 50 cal (plat. Pt).

Wirkung der Gifte auf die Überspannung.

Wie unsere Versuche gezeigt haben (siehe S. 535) führt die Vergiftung der Elektrode zum Sinken der Bindungsenergie der H-Atome mit ihrer Oberfläche; daraus geht unmittelbar hervor, daß auf der vergifteten Elektrode die Überspannung höher sein muß, was auch in Wirklichkeit beobachtet wurde.

Der Mechanismus dieser Erscheinung läßt sich auf zweierlei Weise erklären. Erstens: Der Vergifter bedeckt vorzugsweise die mehr aktiven Bereiche und vermindert dadurch die Durchschnittsenergie der ganzen Oberfläche.

Zweitens: Das Gift wird gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche adsorbiert; die Hauptvalenzen der Platina-Atome bindend; das wird wohl auch zur Verkleinerung der Durchschnittsgröße \bar{q} führen.

Jedenfalls ist das Fallen von \bar{q} bei Giftwirkung recht bedeutend: danach zu urteilen, daß das vergiftete platinerte Pt der Bläuung nach sich dem Cu nähert; es beträgt ca. 35 cal.

Reversible atomare Wasserstoffelektrode.

Wenn es gelingen würde, die reversible atomare Wasserstoffelektrode zu verwirklichen, so würde ihr Potential ca. um die Hälfte der freien Dissoziationsenergie der Moleküle H_2 negativer als die molekulare Wasserstoffelektrode erscheinen:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_a &= E_{\text{atom.}} - E_{\text{molek.}} = \frac{\bar{D}}{2} + RT \ln \frac{C_H}{\sqrt{C_{H_2}}} \\ &= \Delta E_0 + RT \ln C_H, \end{aligned} \right\} (32)$$

wo C_H -Konzentration der H-Atome in der gasförmigen Phase bei atmosphärischem Druck; oder

$$\Delta E_a = 2,17 - 0,25 = 1,92 \text{ V.}$$

Wie wir sehen, erscheint diese Größe als Maximalgrenze der Überspannung: bei Erreichen der äußersten Grenze der H-Atomenkonzentration auf der Oberfläche irgendeines Metalls mit hoher Überspannung:

$$\left(0,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g-atom}}{\text{cm}^2} \right), \Delta E \text{ gilt:}$$

$$\Delta E = \Delta E_0 + 0,12 \lg \frac{0,5}{0,76} - \bar{q} \quad \dots \quad (33)$$

Somit hat die Überspannung ihre bestimmten Grenzen: das Elektrodenpotential wird immer zwischen E_a und E_{mol} eingestellt; dabei nähert sich ein Teil der Metalle mehr der „molekularen“ (Pt, Ni, Fe), ein anderer Teil zur „atomaren Wasserstoffelektrode“ (Sn, Cd, Pb, Zn, Hg). Das Potential des adsorbierten Wasserstoffatoms (des Hydrids) plaziert sich stets zwischen den energetischen Ni-

veaus des freien Wasserstoffatoms und des Moleküls H₂. Diese Verhältnisse stellen sich anschaulich durch folgende Figur dar:

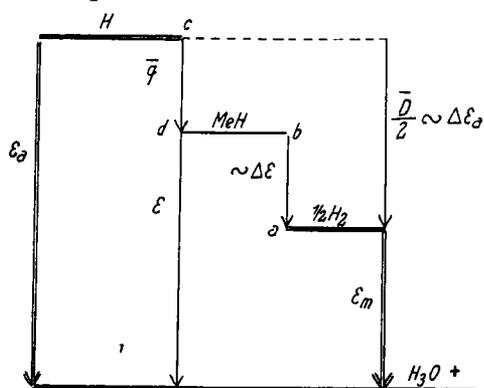


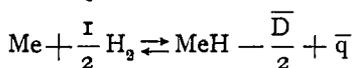
Fig. 9.

(Einfachheit halber sind hier die Konzentrationsglieder außer acht gelassen.)

Der Abschnitt *ab* drückt den Überschuß an Energie im Verhältnis zu dem Niveau des H₂ aus, das, was gewöhnlich, „die Überspannung“ genannt wird.

Der Abschnitt *cd* — die Bindungsenergie des H-Atoms mit dem Metall bezeichnend, drückt die Abnahme an Energie im Verhältnis zu dem freien H-Atom aus. Diese Differenz der energetischen Niveaus könnte als „Unterspannung“ genannt werden — im Verhältnis zu dem Potential der hypothetischen atomaren Wasserstoffelektrode.

Als Bedingung für Elektrodenumkehrbarkeit erscheint das Vorhandensein des Gleichgewichts zwischen dem adsorbierten Wasserstoff und der Wasserstoffatmosphäre:



$$\frac{C_H}{0,76 \cdot 10^{-8}} : \sqrt{C_{H_2}} = e^{\frac{-\frac{\bar{D}}{2} + \bar{q}}{RT}}, \quad (34)$$

$$\text{und } C_H = 0,76 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{1}{22400} \cdot 10^{0,7 \left(\bar{q} - \frac{\bar{D}}{2} \right)}}.$$

Eine ganz analoge Berechnung kann man für die reversible atomare Wasserstoffelektrode anstellen; wir haben $\text{Me} + \text{H} \rightleftharpoons \text{MeH} + \bar{q}$

$$C_H = \frac{0,76 \cdot 10^{-8}}{22400} \cdot 1 - \frac{\bar{q}}{RT} = 3,4 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-0,7 \bar{q}} \quad (35)$$

Folgende Tabellen geben die Größen der Oberflächenkonzentration des atomaren Wasserstoffs wieder, der sich mit der umgebenden Atmosphäre im Gleichgewicht befindet.

Tabelle 4 — für die reversible molekulare Wasserstoffelektrode (Atmosphäre H₂; Druck = 1, Potentialsprung in der Lösung mit 1 n konz. der H⁺-Ionen = 0).

Tabelle 5 — für die reversible atomare Wasserstoffelektrode (Atmosphäre H-Atome, Druck = 1, Potentialsprung in derselben Lösung = -1,92 V.)

Tabelle 4.

Für umkehrbare H₂-Elektrode; p = 1 at.

\bar{q} cal	C _H
0	5,08 · 10 ⁻⁴⁶
10	5,08 · 10 ⁻³⁹
30	5,08 · 10 ⁻²⁵
40	5,08 · 10 ⁻¹⁸
50	5,08 · 10 ⁻¹¹
53	0,5 · 10 ⁻⁸

Tabelle 5.

Für umkehrbare H-Elektrode; p = 1 at.

\bar{q} cal	C _H
0	3,4 · 10 ⁻¹³
2	8,5 · 10 ⁻¹³
5	1,10 ⁻⁹
6	0,5 · 10 ⁻⁸

Aus diesen Tabellen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die reversible molekulare Wasserstoffelektrode läßt sich (für den Druck H₂ = 1 at) praktisch nur bei einem Metall mit der Bindungsenergie ca. 50 cal ausführen.

Bei einer Bindungsenergie unter 40 cal ist die Gleichgewichtskonzentration schon so gering, daß sie bei praktisch meßbaren Stromstärken als nicht durchführbar erscheint; so ist nach Bowden und Rideal die Überspannung beim Quecksilber gleich 0 bei Stromdichte 0,5 · 10⁻¹² A/cm².

2. Die verschwindend kleinen Größen C_H für Metalle mit geringem \bar{q} (Tab. 4) zeigen deutlich, weshalb solche Metalle in bezug auf verschiedene Wasserstoffreaktionen keine katalytischen Eigenschaften äußern.

Solche sich in molekularer Wasserstoffatmosphäre befindenden Metalle vermögen nicht auf ihrer Oberfläche eine einigermaßen wesentliche Menge atomaren Wasserstoffs zu konzentrieren, von dem die Geschwindigkeit der Reaktion abhängt¹⁾.

Überspannung und Temperatur.

Wenn man die allgemeine Formel für ΔE nach T differenziert, so erhält man

$$\frac{d\Delta E}{dT} = R \ln \frac{C_H}{0,76 \cdot 10^{-8}} + RT \frac{d \ln C_H}{dT}. \quad (36)$$

Beide Addenden sind negativ; folglich muß der Temperaturkoeffizient der Überspannung auch negativ sein; dies wird am Experiment vollständig bestätigt; für Metalle mit hoher Überspannung:

$$C_H = \frac{J \cdot 10^{-6}}{10^{10} \cdot e^{-\frac{\bar{q}}{RT}}} = J \cdot 10^{-16} \cdot e^{\frac{\bar{q}}{RT}}$$

(siehe Gleichung 28) und

$$\frac{d \ln C_H}{dT} = -\frac{\bar{q}}{RT^2};$$

hieraus:

$$\frac{d\Delta E}{dT} = R \ln \frac{J \cdot 10^{-7}}{0,76} = -0,0013 \text{ V} + 0,00019 \lg J. \quad (37)$$

¹⁾ Vgl. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. 27, 142 (1921).

Tabelle 6.
In Millivolt — 1°.

J A/cm ²	berechn. $\frac{d \Delta E}{dT}$	experim. $\frac{d \Delta E}{dT}$
0,4	1,4	1,5
0,1	1,5	2,0
0,05	1,6	1,6
		2,1 für Hg ²⁾

Die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Größen ist ausgezeichnet. Für das platierte Platin sind die Verhältnisse wesentlich anders, da sie eine äußerste Grenzscheide der H-Atomkonzentration besitzt, die nicht stark von den Temperaturengrenzen abhängt und dauernd durch den Strom wieder hergestellt wird, so ist

$$\frac{d \ln C_H}{dT} = 0 \quad \text{und}$$

$$\frac{d \Delta E}{dT} = 0,00019 \lg \frac{0,5}{0,76} = -0,02 \frac{Mv}{1^\circ C}, \quad (38)$$

d. h. die Überspannung an der platierten Platina darf praktisch nicht von der Temperatur abhängen, die Erfahrung bestätigt auch diese Schlußfolgerung. Nach Knobel beträgt der Temperaturkoeffizient beim

$$\text{platierten Platin} - 0,02 \frac{\text{Millivolt}}{1^\circ C}.$$

Überspannung und Eigenart der Oberfläche.

Die verschiedenen Punkte der Oberflächen scheinen zweifellos ihren energetischen Eigenschaften nach nicht gleichwertig zu sein, was eigentlich diesen „aktiven“ Mittelpunkt darstellen — Bereiche maximaler Krümmung — „Piken“ („Spitzen“) (Taylor), oder elementare kristallische Keime, die nicht Zeit hatten, sich in makrokristallische Bildungen auszuwachsen (Balandin) — bleibt noch dahingestellt; jedenfalls übertrifft die Lockerung der Oberfläche das energetische Niveau ihrer einzelnen Bereiche und die Durchschnittsenergie aller Oberflächenpunkte.

Hieraus folgt, daß die durchschnittliche Bindungsenergie der H-Atome auf den rauhen Oberflächen höher sein muß, die Überspannung dagegen niedriger — das wird voll und ganz durch die Versuche bestätigt.

Unser Schema, unter Berücksichtigung nur der Durchschnittseigenschaften der Oberfläche, vereinfacht unwillkürlich diese Erscheinung und läßt insbesondere die Frage über die Rolle der verschiedenen Oberflächenbereiche bei der Bildung des Potentials offen.

Das führt dazu, daß eine Reihe von Eigenarten durch unsere Gleichungen nicht quantitativ

erfaßt werden: z. B. besitzt das glatte Platin eine geringe Überspannung (ca. 0,2 V) und muß sich daher in seinen Durchschnittseigenschaften dem platierten Platin nähern.

Indessen bewirkt sie eine Bläuung der WO₃ (wenn auch in unbedeutendem Maße); das weist auf das Vorhandensein von Punkten mit recht unbedeutender Bindungsenergie (< 20 cal) auf ihrer Oberfläche hin.

Siehe Fig. 7, V_a-Kurve.

Wenn man für Platin q = 50 cal annimmt, so wird sich die Differenz der energetischen Gleichungen verschiedener Platin-Atome auf der Oberfläche auf 30 cal belaufen, d. h. ein Viertel der Verdampfungswärme des Platins.

Elektrochemische Reduktion an verschiedenen Kathoden.

Dieses weitausgearbeitete Gebiet gibt eine Reihe überzeugender Bestätigungen des hier entwickelten Standpunktes. Zunächst wird die Tatsache vollständig begrifflich, daß die Reduktion am leichtesten und am weitesten an Kathoden mit hoher Überspannung vor sich geht; jedwede katalytische Deutung dieser Tatsache ist sichtlich unbefriedigend, da gerade die Metalle mit hoher Überspannung jeglicher katalytischer Fähigkeiten hinsichtlich der Hydrogenisation entbehren.

Unsere Versuche klären diese Erscheinung genügend auf; Metalle mit hoher Überspannung erweisen sich als mächtige „Generatoren“ der freien Wasserstoffatome, auf deren Rechnung sich die Reduktion vollzieht.

Wir wollen nicht auf die Erörterung dieses umfangreichen Materials eingehen, sondern nur auf die interessantesten Fälle hinweisen. Nach Tafel¹⁾ wird verdünnte Salpetersäure quantitativ in Hydroxylamin an Bleikathoden reduziert an glattem Kupfer zu 30% und beinahe gar nicht an der gelockerten Kupferkathode. Das ist einer von den typischen Fällen, interessant in der Hinsicht, als er Aussicht auf die Entdeckung eines solchen homogenen Reagenten bietet, der fähig wäre, sich nur durch freien oder schwach gebundenen atomischen Wasserstoff zu reduzieren; dies würde ermöglichen, streng quantitativ an die Frage über die Bildung freier Wasserstoffatome an verschiedenen Metallen heranzutreten.

Sehr interessant ist, von anderem Standpunkte aus, das von Kaufler²⁾ erhaltene Ergebnis, daß die reduzierenden Eigenschaften des Wasserstoffs bei Temperaturerhöhung an der Platinakathode sich denen des Bleies nähern; dieses Ergebnis stimmt vollständig mit unseren Versuchen überein, betreffs Erhöhung der Wasserstoffemission bei Erwärmung des Platins, und ist theoretisch ganz klar, da diese

¹⁾ M. Knobel u. D. Joy, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **44**, 443.

²⁾ S. Glasstone, Journ. Chem. Soc. **125**, 2646 (1924).

¹⁾ Tafel, Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. **31**, 289 (1902). — E. Müller, Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. **26**, 1 (1900).

²⁾ Kaufler, Ztschr. Elektrochem. **13**, 633 (1907).

Emission mit der Temperatur steigen muß. Dieselbe ungezwungene Deutung finden auch Eigenheiten, die beim Reduzieren mit Wasserstoff in statu nascenti beobachtet werden; den höchsten Reduktionseffekt sollen auch hier Metalle mit unbedeutender Bindungsenergie, \bar{q} , abgeben, d. h. mit hoher Überspannung; das wird vom Experiment bestätigt.

Nun wird auch die Verschiedenheit in der reduzierenden Wirkung verschiedener Metalle begreiflich, z. B. gibt Zn bei Wasserzersetzung mehr H-Atome als Mg. Damit erklärt sich auch die Rolle des Quecksilbers bei den Reduktionsprozessen, die sich mit Hilfe des Amalgams der Alkali-Metalle vollziehen.

Außer auf dem Gebiete der elektrochemischen Erscheinungen ermöglicht unsere Methode der Färbung der WO_3 -Suspension das Erscheinen freier Atome in unmittelbarer Nähe der festen Oberfläche zu beobachten, und die Bedingungen des Erscheinens freier Atome bei den Prozessen der Adsorption von Gasen zu erforschen.

Diese Probleme werden bereits experimentell in unserem Laboratorium durchgearbeitet.

Zum Schlusse fühlen wir uns verpflichtet, Herrn Prof. E. I. Spitalsky unseren aufrichtigsten Dank auszudrücken für den wertvollen geistigen Beistand, den er uns bei der Ausführung der gegenwärtigen Erforschung zuteil werden ließ.

Zusammenfassung.

I. Es wurde die thermodynamische Analyse der Überspannungserscheinungen gegeben. Es ist angenommen worden, daß als nicht umkehrbares Stadium bei dem Übergange der $\text{H}_2\text{O} + \text{Ionen}$ in molekularen Wasserstoff der Desadsorptionsprozeß der Metalloberfläche erscheint; hieraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Delta E = \Delta E_0 - \bar{q} + RT \ln \frac{C_{\text{H}}}{d}.$$

Diese Gleichung formuliert die Beziehung zwischen der Überspannung ΔE und der Bindungsenergie der H-Atome mit dem Metall (\bar{q}) und ihrer Konzentration (C_{H}): je größer die Bindungsenergie der H-Atome mit dem Metall, desto niedriger die Wasserstoffüberspannung.

2. Die Tatsache der Verdampfung der freien H-Atome von der Kathodenoberfläche während der Polarisation ist experimentell festgestellt. Der atomare Wasserstoff wurde an der Reduktion der WO_3 -Suspension in blaues Wolfram-Pentoxyd wahrgenommen.

3. Es wurden 9 Metalle (pl. Pt, gl. Pt, Pd, Ni, Cu, Sn, Zn, Pb, Hg) geprüft, und es wurde voller

Parallelismus zwischen der Überspannung an diesen Metallen und der Emission von H-Atomen von ihrer Oberfläche festgestellt: je höher die Überspannung, desto stärker die Emission.

4. Es wurde die Wirkung der Gifte (HgCl_2 und H_2S) auf die Überspannung und Emission der H-Atome von der platinieren Platin Kathode geprüft und festgestellt, daß die Vergiftung der Elektrode die Überspannung und die Emission der H-Atome steigert.

5. Es ist festgestellt worden, daß bei Temperaturerhöhung die Emission der H-Atome von der glatten Platin Kathode merklich steigert.

6. Auf Grund der erhaltenen Resultate ist die Berechnung des stationären Zustands der Elektrode während ihrer Polarisation ausgeführt in der Annahme, daß die H-Atome die Metalloberfläche auf folgende Weise verlassen können:

a) mittels Molisation, b) mittels unmittelbarer Verdampfung in die Lösung, c) mittels Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten H-Atom mit dem sich auf ihm entladenden Wasserstoffion.

7. Auf Grund der oben entwickelten Erwägungen wurde konstatiert, daß die Emission der H-Atome und die Überspannung parallel gehen müssen, sich mit dem Fallen der Energie MeH steigern.

8. Es wurde die verschiedene Fähigkeit der Metalle, die Rekombination der H-Atome zu beschleunigen und der Zusammenhang zwischen dieser und der Überspannung erklärt.

9. Aus dem Wert der Wasserstoffüberspannung am Quecksilber wurde die freie Dissoziationsenergie der H_2 -Moleküle in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert berechnet.

10. Es wurde berechnet die Bindungsenergie des Wasserstoffs mit dem plat. Pt (50 cal) und gezeigt, daß die ganze Überspannungsreihe sich in den Grenzen der Bindungsenergie 10 bis 50 cal bewegt.

11. Es ist theoretisch die Wirkung der Temperatur auf die Überspannung klargestellt und die mit den experimentellen Werten gut übereinstimmenden Temperatur-Koeffizienten einiger Metalle berechnet worden.

12. Es wird gezeigt, daß die entdeckte Erscheinung — Emission der freien H-Atome von den Metallkathoden — eine gute Erklärung für eine Reihe von Eigentümlichkeiten gibt, die bei der elektrochemischen Reduktion an verschiedenen Kathoden beobachtet werden.

(Eingegangen 18. Februar 1930.)