

Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung*)

Von

A. N. Frumkin

(Mit 9 Abbildungen im Text)

(Eingegangen am 15. 4. 57)

In meinem Vortrag möchte ich einige Etappen aus der Geschichte der Theorie der Wasserstoffüberspannung in Erinnerung bringen und über einige neue auf diesem Gebiete erhaltene Resultate berichten. Die Wahl dieses Problems für einen im Rahmen des von der Deutschen Akademie der Wissenschaften veranstalteten Kolloquiums scheint gegeben zu sein, da wir den grundlegenden Schritt in der Entwicklung der modernen Theorie der Überspannung dem Präsidenten der Akademie, Prof. M. VOLMER, verdanken, dessen große wissenschaftliche Verdienste in unserem Lande nicht minder als in seiner Heimat geschätzt werden.

Qualitative Vorstellungen über die Möglichkeit eines langsamen Verlaufes elektrochemischer Vorgänge haben Forschern schon im vorigen Jahrhundert vorgeschwebt. So schrieb ROBERT COLLEY, Professor der Physik an der Universität Kazan [1], über die elektrische Doppelschicht im Jahre 1878: „Die einzige mögliche Auffassung in betreff unseres Kondensators besteht darin, daß wir als Belege von der einen Seite die metallische Oberfläche der Elektrode, von deren andern dagegen eine Schicht der Atome des Ions, welche im Begriffe sind, sich von den Molekülen des Elektrolyten zu trennen, aber infolge ungenügender elektromotorischer Kraft es nicht tun können, betrachten.“ Insbesondere haben dann M. LE BLANC und nach ihm N. A. ISGARISCHEW die Langsamkeit des Entladungsvorganges mit der Solvation der Ionen verknüpft, aber M. VOLMER war es, der als erster

*) Vortrag, gehalten am 18. Februar 1957 aus Anlaß des von der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin veranstalteten Kolloquiums über Fragen der Kinetik elektrochemischer Elektrodenvorgänge.

in seiner klassischen gemeinsam mit T. ERDEY-GRUZ verfaßten Arbeit [2] die Vorstellung von der langsamen Entladung quantitativ formulierte, mit sich auf die Quecksilberelektrode beziehenden experimentellen Daten verknüpfte und somit eine der wesentlichsten Grundlagen der elektrochemischen Kinetik schaffte.

In den Gleichungen der elektrochemischen Kinetik treten die Konzentration des Wasserstoffions sowie der Potentialsprung Elektrode—Lösung auf. Ich habe versucht, diese Gleichungen dadurch zu vervollständigen, daß ich statt der Volumkonzentration die Oberflächenkonzentration des H^+ -Ions und statt des gesamten Potentialsprungs die Potentialdifferenz zwischen Metall und der Ebene, in der sich die Zentren der reagierenden Partikeln befinden, berücksichtigte [3]. Dieses führt zu folgendem Ausdrucke für die Überspannung η :

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1, \quad (1)$$

wo i die Stromdichte, ψ_1 das Potential im Abstände eines Ionenradius von der Elektrodenoberfläche bedeuten, a und α Konstanten sind ($0 < \alpha < 1$). Gl. (1) gibt die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte und von der Zusammensetzung der Lösung wieder, insofern als die mit ψ_1 bezeichnete Größe aus der Theorie der Doppelschicht berechnet werden kann. Für ein System, welches nur einwertige Ionen enthält, z. B. $KCl + HCl$, gilt angenähert [4]

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c, \quad (2)$$

wo c die Gesamtkonzentration des Elektrolyten bezeichnet. In diesem Falle kann man statt (1)

$$i = \frac{[H^+]^{1-\alpha}}{c^{1-\alpha}} \exp \frac{\alpha F}{RT} (\eta - a') \quad (3)$$

schreiben, was den Einfluß der Zusammensetzung der Lösung in einer anschaulicheren Form zum Ausdruck bringt.

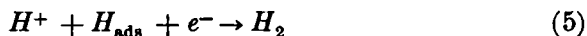
Gl. (1) erlaubt, wenn die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential für eine bestimmte Lösung, z. B. für 0,1 norm. HCl , experimentell ermittelt worden ist, für Lösungen anderer Zusammensetzung die Überspannung ohne Einführung neuer willkürlicher Größen zu berechnen [5]. Diese Prüfung der Theorie, die wohl als eine recht scharfe betrachtet werden kann, wurde für den Fall der Entwicklung von Wasserstoff an einer ruhenden Hg -Elektrode aus Lösungen, die HCl und KCl in wechselnden Konzentrationen enthielten, durch V. BAGOZKY durchgeführt, wobei die Theorie eine vollkommene Be-

stätigung fand [6]. Die Berechnung des ψ_1 -Potentials wurde in der STERNschen Näherung durchgeführt, welche allerdings bei der Behandlung von Problemen der elektrochemischen Kinetik nicht immer angewandt werden kann. Die Prüfung konnte weiterhin durch Versuche an Tropfelektroden [7] ergänzt werden, als es B. LEVICH und N. MEJMAN 1948 gelang, die Differentialgleichungen der Diffusion zu einem wachsenden Tropfen mit Randbedingungen, welche dem Fall eines irreversiblen Vorganges entsprechen, zu lösen [8], was die Überwindung gewisser mathematischer Schwierigkeiten erforderte. Die Gültigkeit der Gl. (1) für die H^+ -Entladung an einer Hg -Elektrode ist dadurch außer Zweifel gesetzt worden. Wenn man außerdem in Betracht zieht, daß die Konzentration von adsorbierten H -Atomen auf der Oberfläche einer kathodisch polarisierten Hg -Elektrode durchweg so klein bleibt, daß sie sich der Messung entzieht, so kann der Schluß gezogen werden, daß bei der H_2 -Entwicklung aus sauren Lösungen an Quecksilber in Übereinstimmung mit der VOLMERSchen Auffassung die Entladung der in die Doppelschicht eingebauten H^+ -Ione



geschwindigkeitsbestimmend ist. Obwohl es sich in anderen Fällen erwiesen hat, daß aus kinetischen Messungen gezogene Schlüsse bezüglich des Mechanismus elektrochemischer Vorgänge nicht immer die gewünschte Eindeutigkeit besitzen, kann gerade in diesem Falle, wie eine eingehende Analyse zeigt, den experimentellen Resultaten keine andere Deutung gegeben werden. Dieser Schluß wurde auch durch die Untersuchungen von A. de BÉTHUNE [9], J. O'M. BOCKRIS [10], H. GERISCHER [11] u. a. bestätigt.

Auf die Frage über den Mechanismus des Überganges der bei der Entladung auf der Elektrodenoberfläche entstehenden H -Atome in H_2 -Moleküle geben elektrochemische Messungen keine direkte Antwort, aber eine kritische Zusammenstellung der möglichen Reaktionswege [12] führt zu dem Schlusse, daß der zuerst in einer etwas anderen Form von J. HEYROVSKY [13] vorgeschlagene Mechanismus der elektrochemischen Desorption



der wahrscheinlichste ist, wie es auch von T. ERDEY-GRUZ und M. VOLMER angenommen wurde*). Zu einer überzeugenden Begrün-

*) Bei hohen Stromdichten ist aber eine Beteiligung der Rekombination an der Entfernung der an Hg adsorbierten H -Atome nicht ausgeschlossen.

dung der Richtigkeit dieser Annahme fehlte bis zuletzt der direkte Beweis, daß der durch Gl. (4) wiedergegebene Vorgang an Elektroden wirklich vor sich gehen kann. In der letzten Zeit ist es gelungen, einen solchen Beweis zu geben, worauf ich etwas später eingehen werde. Somit kann die Frage über die Rolle der verschiedenen Stadien im Falle der H_2 -Entwicklung aus sauren Lösungen an Hg und wohl auch an anderen Metallen mit hoher Überspannung (Zn , Cd , Pb , Tl) als gelöst betrachtet werden. Viel weniger Klarheit besteht auch heutzutage in derselben Frage, wenn wir uns zu Metallen mit mittlerer und niedriger Überspannung wenden.

Die Schwierigkeit der Deutung von experimentellen Resultaten hängt in diesem Falle mit der großen Oberflächenkonzentration der adsorbierten H -Atome, welche die Berücksichtigung der zwischen ihnen wirkenden Kräfte notwendig macht, weiterhin mit der im Falle von Metallen mit hohem Schmelzpunkte insbesondere zum Vorschein kommenden Inhomogenität der Oberfläche von festen Metallen und schließlich mit der Beeinflussung der Kinetik der elektrochemischen Vorgänge durch Oxyd- und andere chemisorbierte Schichten zusammen.

Dieses hat zur Folge, daß trotz zahlreicher Arbeiten, die z. B. von C. A. KNORR [14], J. O'M. BOCKRIS [15], H. GERISCHER [11] sowie in unserem Laboratorium mit Ausnützung verschiedener moderner Hilfsmittel ausgeführt worden sind, noch viele Fragen auf diesem Gebiet ungelöst bleiben. Auch vom rein experimentellen Standpunkte ist die Erforschung des Mechanismus der Wasserstoffentwicklung, insbesondere an Metallen der Eisen- und Platingruppen, eine mühsame Arbeit, da in vielen Fällen kleine, manchmal fast unfaßbare Details in der Vorbereitung der Elektroden zu weitgehenden Änderungen des Mechanismus führen.

Ich möchte hier über zwei in den letzten Jahren in Moskau ausgeführte Arbeiten, die zum Teil die oben erwähnten Schwierigkeiten zu illustrieren vermögen, zum Teil aber eine gewisse Auskunft über den Mechanismus dieser Klasse von Elektrodenvorgängen geben, etwas näher berichten. Dieses wird mir auch die Möglichkeit geben, auf einige bei uns ausgearbeitete Untersuchungsmethoden einzugehen.

Viele Erscheinungen, die bei der Entwicklung von molekularem Wasserstoff eine Rolle spielen, treten noch deutlicher hervor, wenn man die im entgegengesetzten Sinne verlaufende Reaktion der Ionisierung von H_2 betrachtet. Zur Durchführung dieser Reaktion sind

insbesondere Edelmetall- und namentlich Platinelektroden geeignet. Schon O. SACKUR [16] hatte festgestellt, daß bei der Ionisierung von H_2 an Platin anomale Polarisationskurven mit einem Maximum und nachfolgendem Abfall der Stromdichte beobachtet werden. Diese Reaktion wurde dann mehrmals, in erster Linie von deutschen und russischen Forschern, untersucht. Die Arbeiten von F. WEIGERT [17], K. BENNEWITZ [18], L. HAMMETT [19], M. VOLMER und M. WICK [20], V. ROJTER und E. POLUJAN [21], P. DOLIN und B. ERSCHLER [22] wären insbesondere zu nennen. M. TAHLINGER und M. VOLMER [23] fanden, daß der erwähnte Abfall der Stromstärke unter bestimmten Umständen zu periodischen Schwankungen des Potentials einer *Pt*-Elektrode, welche zwischen einem aktiven und einem passiven Zustande oszilliert, führen kann. In neuerer Zeit ist dieselbe Reaktion von E. WICKE und B. WEBLUS [24], A. KRASILSCHCHIKOV [25], K. ROSENTAL und V. VESELOVSKY [26] sowie von M. BREITER, C. A. KNORR und R. MEGGLE [27] behandelt worden. In der von mir gemeinschaftlich mit Herrn E. AIKASJAN [28] durchgeführten Untersuchung stellten wir uns das Ziel, durch peinliche Reinigung der Lösung die Erhaltung von blankem Platin in einem stabilen hochaktiven Zustande zu ermöglichen und die Ionisation von molekularem Wasserstoff unter streng kontrollierbaren Diffusionsbedingungen zu untersuchen. Letzteres wurde durch Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode erzielt. Wie B. LEVICH [29] gezeigt hat, hat die Diffusionsschicht in allen Punkten einer Scheibenelektrode, welche um eine zu ihrer Oberfläche senkrechten Achse rotiert, eine konstante Dicke

$$\delta = 1,616 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (6)$$

wo D den Diffusionskoeffizienten, ν die kinematische Viskosität, ω die Winkelgeschwindigkeit pro sec (Umdrehungszahl m mal 2π) bedeuten. Dieses macht die Scheibenelektrode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten von gelösten Stoffen sowie zur Untersuchung des Überganges der Reaktion aus dem Diffusionsgebiet in das kinetische Gebiet hervorragend geeignet. Aus Gl. (6) erhält man eine Beziehung, welche die Stromdichte i und den Konzentrationsabfall des reagierenden Stoffes zwischen Lösungsinnerem und einem Punkte der Diffusionsschicht in der Nähe der Elektrodenoberfläche $c_0 - c_s$ verknüpft:

$$i = 0,619 n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/2} (c_0 - c_s). \quad (7)$$

Gl. (7) erlaubt, aus der Grenzstromstärke ($c_s = 0$) D zu berechnen. So ergab sich [30] D_{H_2} bei $23,0^\circ$ gleich $3,83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}^{-1}$,

während aus den direkten Messungen von G. TAMMANN und V. JESSEN [31] für dieselbe Temperatur der Wert $D_{H_2} = 3,90 \cdot 10^{-5}$ folgt. Ist die Größe des Koeffizienten vor $(c_0 - c_s)$ in Gl. (7) ermittelt worden, so kann man aus der Größe von i die Abhängigkeit von c_s von der Rotationsgeschwindigkeit bei konstantem c_0 bestimmen und auf diese Weise aus Versuchen mit nur einer Lösung den Zusammenhang zwischen i und c_s und folglich die Reaktionsordnung finden. Um eine Vorstellung von dem Zustande der Oberfläche der von uns verwendeten Elektroden zu geben, sei erwähnt, daß bei Atmosphärendruck von Wasserstoff und einer Polarisation von 0,002 V die Stromdichte in $n \cdot H_2SO_4$ ca. 1 mA pro cm^2 betrug. Übrigens ist dies kein Grenzwert, wie spätere unveröffentlichte Versuche von Herrn L. NEKRASSOW gezeigt haben, der die Aktivität von Pt-Elektroden noch 2- bis 3mal steigern konnte.

Folgende Schlüsse konnten aus der Abhängigkeit von i von der anodischen Überspannung η , der Rotationsgeschwindigkeit und der Zusammensetzung der Lösung gezogen werden. Bei kleineren Umdrehungszahlen ist die Stromdichte in einem großen Potentialgebiete diffusionsbegrenzt (Abb. 1) und wächst proportional der Wurzel aus der Umdrehungszahl, wie das von der Theorie von B. LEVICH verlangt wird. Das Anwachsen erfolgt bis zum Übergange in das kinetische Gebiet; bei hohen Umdrehungszahlen (einige Tausende Umdrehungen je min) bekommt man Polarisationskurven, die bei weiterer Steigerung der Rotationsgeschwindigkeit sich nicht mehr ändern und die also die

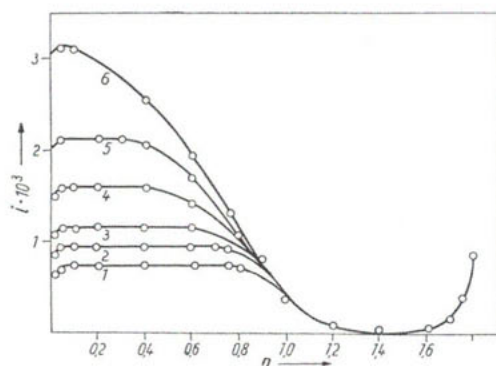


Abb. 1 Stromdichte — Überspannungskurven der H_2 -Ionisation an einer rotierenden glatten Pt-Scheibenelektrode in $n \cdot H_2SO_4$ bei verschiedenen Umdrehungszahlen.

1 — 120; 2 — 200; 3 — 330; 4 — 600; 5 — 960; 6 — 2400 U/min.

Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential in Abwesenheit von Diffusionshemmungen wiedergeben (Abb. 2). Auf Abb. 3 sind derartige Kurven für verschiedene im Gleichgewichte mit H_2 von Atmo-

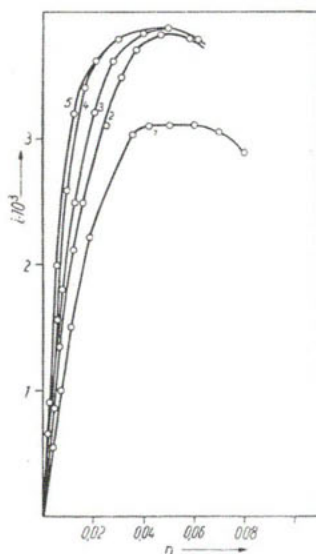


Abb. 2 Stromdichte — Überspannungskurven der H_2 -Ionisation an einer rotierenden glatten Pt -Scheibenelektrode in $n \cdot H_2SO_4$ bei hohen Umdrehungszahlen.

1 — 2400; 2 — 8000; 3 — 10 000; 4 — 15 000; 5 — 20 000 U/min.

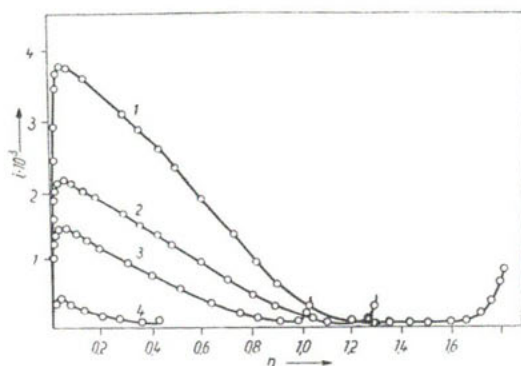


Abb. 3 Stromdichte — Überspannungskurven der H_2 -Ionisation an einer rotierenden glatten Pt -Scheibenelektrode.

1 — $n \cdot H_2SO_4$, 20 000 U/min; 2 — $n \cdot HCl$, 7000 U/min; 3 — $n \cdot HBr$, 7000 U/min; 4 — $n \cdot KJ + 0,1 HCl$, 2000 U/min.

sphärendruckstehende Elektrolytlösungen dargestellt. Um reproduzierbare Resultate zu bekommen, muß man die Überspannung unter Einhalten eines bestimmten Tempos erhöhen, welches in unseren Versuchen 25 bis 30 Millivolt je Minute betrug.

Wie ersichtlich, erfolgt bei anodischer Polarisation nach anfänglichem Anwachsen ein Abfall der Stromdichte, was man als eine Passivierung der Elektrode bezeichnen kann; der bei hohen η -Werten beobachtete zweite Anstieg hängt von der beginnenden Sauerstoff- oder Halogenentwicklung ab. Die Stromdichte nimmt bei einem bestimmten Potential in der Reihenfolge $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > J^-$ ab, was darauf hindeutet, daß in sauren Lösungen die passivierenden Schichten nicht von O-Atomen, sondern von chemisorbierten Anionen gebildet sind. Letzterer Schluß wird auch dadurch bestätigt, daß in einigen Fällen, so z. B. in norm. $HClO_4$ (Abb. 4). Polarisationskurven

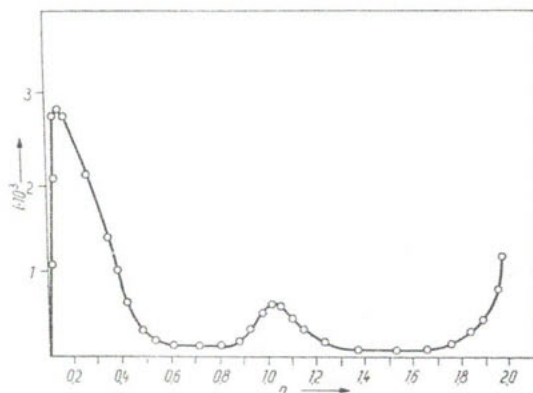
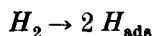


Abb. 4 Stromdichte — Überspannungskurve der H_2 -Ionisation an einer rotierenden glatten Pt -Scheibenelektrode in $n \cdot HClO_4$ bei 3000 U/min.

mit zwei Maxima beobachtet werden, worauf zum ersten Mal V. VESLOVSKY und Mitarbeiter hingewiesen haben. Diese Kurven sind wohl nicht anders zu erklären, als daß der erste Stromabfall durch adsorbierte ClO_4^- -Anione hervorgerufen wird, welche bei positiveren Potentialen durch O-Atome von der Oberfläche verdrängt werden. Dieses führt anfänglich zu einem Anwachsen der Stromdichte, die dann bei weiterer Steigerung der Oberflächenkonzentration von O-Atomen wieder abnimmt. Daß Anione in der Reihenfolge $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$ vom Platin adsorbiert werden und die Bindungsfestigkeit von H-Atomen am Pt herabsetzen, wurde schon vor längerer Zeit von

A. FRUMKIN und A. SCHLYGIN [32] durch Aufnahme von Ladekurven am platinieren Platin, welche die Beziehung zwischen zugeführter Elektrizitätsmenge und Potential der Elektrode darstellen, festgestellt. Diese Resultate, die dann von B. ERSCHLER [33] auf glattes Platin übertragen wurden, kann ich wohl als bekannt voraussetzen und werde auf sie nicht weiter eingehen. In letzter Zeit wurden diese Untersuchungen durch mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren ausgeführte direkte Messungen der Adsorption von SO_4^{2-} , Br^- und J^- , über die FR. N. BALASCHOVA näher berichten wird, sowie durch Bestimmungen von Adsorptionspotentialen der Anionen an Platin durch FR. A. OBRUCHEVA [34] weitgehend ergänzt. Da P. DOLIN und B. ERSCHLER [22] mit Hilfe von Wechselstrommessungen zeigen konnten, daß die Austauschgeschwindigkeit zwischen H^+ -Ionen der Lösung und an Platin adsorbierten H -Atomen durch oberflächenaktive Anionen (Cl^- , Br^-) nicht herabgesetzt wird, so bleibt zur Erklärung der hemmenden Wirkung von Anionen auf die Ionisierung von Wasserstoff nur die Annahme übrig, daß die Anionenadsorption zu einer Vergiftung der Oberfläche bezüglich der Reaktion



führt, was mit der Herabsetzung der Adsorptionsenergie von H -Atomen in Gegenwart von Anionen leicht in Zusammenhang gebracht werden kann.

Es wäre aber verfehlt, wenn wir aus der Tatsache, daß an vergifteten Stellen der Oberfläche die dissoziative Adsorption von H_2 für die Unterhaltung der Stromdichte zu langsam verläuft, den Schluß ziehen würden, daß die Adsorption von Wasserstoff als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der an aktiven Stellen verlaufenden Reaktion zu betrachten ist. Es sollte nämlich in diesem Falle die Ionisierung eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des molekularen Wasserstoffs sein. Nun kann man, wie schon erwähnt, Schlüsse über die Reaktionsordnung aus der Abhängigkeit der maximalen Stromstärke von der Rotationsgeschwindigkeit ziehen. Abb. 5 gibt die maximale Stromdichte als Funktion der Wurzel aus der Umdrehungszahl für verschiedene Lösungen wieder. Der geradlinige Anstieg bei nicht zu großen Umdrehungszahlen entspricht dem nach der Formel von B. LEVICH durch die Geschwindigkeit der Diffusion von H_2 zur Elektrode bestimmten Grenzstrom. In einem ganz engen Intervall der Werte von $m^{1/2}$ geht dieser Diffusionsstrom in einen von der Umdrehungszahl unabhängigen kinetischen Strom über. Die Schroffheit des Überganges

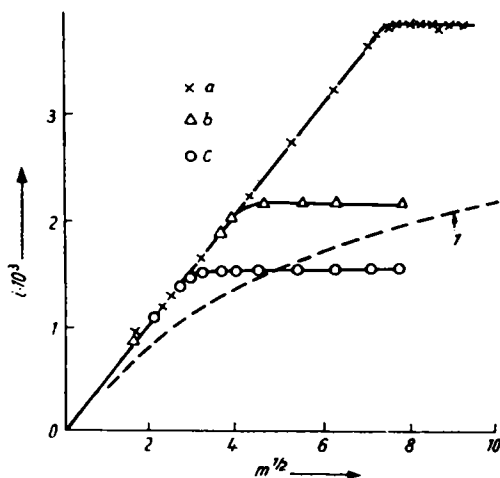


Abb. 5 Abhängigkeit der Stromdichte der H_2 -Ionisation an Pt von der Wurzel aus der Zahl der Umdrehungen je Minute bei $\eta = 0,045$ V.
 $a - n \cdot H_2SO_4$; $b - n \cdot HCl$; $c - n \cdot HBr$; die gestrichelte Kurve 1 ist für eine Reaktion 1. Ordnung berechnet unter der Annahme, daß die Grenzstromdichte dieselbe wie in a ist.

weist auf eine Reaktion nullter Ordnung in bezug auf molekularen Wasserstoff hin; eine Reaktion erster Ordnung würde, wie leicht zu zeigen, einen ganz allmählichen Übergang von einer diffusionskontrollierten zu einer kinetisch kontrollierten Reaktion ergeben, welcher auf Abb. 5 durch die gestrichelte Kurve 1 angedeutet ist*). Die nullte Ordnung der Reaktion besagt, daß an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritte nicht freie H_2 -Moleküle, sondern H_2 -Moleküle, die bestimmte Oberflächenstellen sättigen, teilnehmen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt muß also dem eigentlichen Adsorptionsakt folgen und könnte z. B. in der Ionisierung von adsorbierten H-Atomen oder aber in der Oberflächendiffusion von den Stellen, wo die Adsorption, zu den Stellen, wo die Ionisation stattfindet, bestehen. Es könnte noch der Adsorptionsakt in verschiedene Stadien zerfallen, von denen schon das erste zur Sättigung der Oberfläche führt, aber eine

*) Dr. K. VETTER wies in einer Diskussionsbemerkung darauf hin, daß im Falle der von ihm untersuchten Platinwasserstoffelektroden die anodische Stromdichte dem Wasserstoffdrucke proportional ist [35]. Es besteht aber kein Widerspruch zwischen diesen Resultaten und denen von E. AIKASJAN, denn die Elektroden von K. VETTER hatten beim Gleichgewichtspotential eine ca. 500mal kleinere Aktivität als die von E. AIKASJAN und mußten dementsprechend eine ganz andere Oberflächenbeschaffenheit besitzen.

der nachfolgenden geschwindigkeitsbestimmend ist. Kombiniert man die Resultate dieser kinetischen Messungen mit den Ergebnissen, zu denen die Untersuchung der Platinoberfläche nach der Methode der Ladekurven führt, so ergibt sich, daß die schnelle Adsorption von H_2 , welche für das Funktionieren dieser aktiven Elektroden charakteristisch ist, nur an einzelnen aktiven Stellen stattfinden kann, die einen kleinen Bruchteil der Gesamtoberfläche ausmachen und deren Zahl bei der Vergiftung der Oberfläche mit adsorbierten Anionen rasch abnimmt. Man muß, wie gesagt, weiterhin annehmen, daß diese aktiven Stellen mit adsorbiertem Wasserstoff praktisch gesättigt sind. Dieses Bild ist von dem, welches wir bei der Untersuchung der Quecksilberelektrode ausgenützt haben, recht verschieden und steht dem aus dem Studium katalytischer Erscheinungen geläufigen Vorstellungen viel näher.

Die hier angeführten Resultate beziehen sich auf Elektroden, die nach einer Aktivierung durch abwechselnde anodische und kathodische Polarisation in $n \cdot H_2SO_4$ nur kurze Zeit mit der zu untersuchenden Lösung in Berührung standen. Bei längerem Aufenthalte, z. B. in einer $n \cdot HBr$ -Lösung, beobachtet man eine fortschreitende Vergiftung der Pt -Elektroden, wobei ihre Aktivität auf einen zehntausendsten Teil ihres Maximalwertes absinken kann. An derartigen stark vergifteten Elektroden haben die Polarisationskurven in einem weiten Intervall der η -Werte einen geradlinigen Verlauf (Abb. 6). Eine ge-

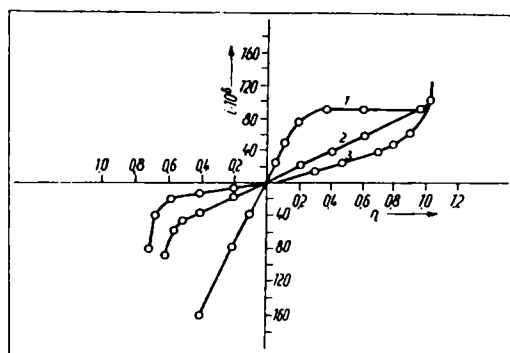


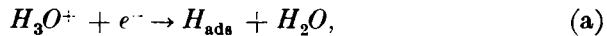
Abb. 6 Stromdichte — Überspannungskurven der H_2 -Ionisation an einer rotierenden glatten Pt -Scheibenelektrode in $n \cdot HBr$ bei 10 000 U/min. 1 — aufgenommen, nachdem die Elektrode während 8 Stunden nach der Aktivierung in $n \cdot H_2SO_4$ in Berührung mit $n \cdot HBr$ stand; 2 — desgleichen nach 24 Stunden; 3 — desgleichen nach 36 Stunden.

nügend begründete Deutung dieser Polarisationskurven kann zur Zeit wohl noch nicht gegeben werden.

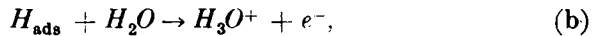
Ich möchte jetzt noch kurz über eine Arbeit berichten, die sich auf Elektroden mittlerer Überspannung bezieht und demzufolge einen gewissen Übergang zwischen den an Platin und Quecksilber erhaltenen Resultaten erlaubt. Seit den Arbeiten von W. NERNST und LESSING [36] sowie von C. DRUCKER [37] ist es bekannt, daß die einseitige Polarisation einer genügend dünnen Metallelektrode zu Änderungen des Potentials auf der nicht polarisierten Seite führt, wenn das Metall, wie Palladium oder Eisen, für Wasserstoff genügend durchlässig ist. Ich habe schon vor etwa 20 Jahren [38] darauf hingewiesen, daß diese Erscheinungen als ein wertvolles Hilfsmittel zum Studium der Wasserstoffüberspannung betrachtet werden können. Die Übertragung oder auch die Nichtübertragung der Überspannung auf die unpolarisierte Seite der Elektrode, die ich Diffusionsseite nennen werde, wurde dann in den Arbeiten von A. FRUMKIN und N. ALADJALOWA [39], H. FISCHER und H. HEILING [40] u. a. zur Beurteilung des Zustandes der polarisierten Seite herangezogen. Das Ziel der während der letzten Jahre von FR. I. BAGOZKAJA auf meinen Vorschlag ausgeführten Arbeit war ein etwas verschiedenes. Stellen Sie sich eine Eisenelektrode in Form einer dünnen Eisenmembran, deren beide Seiten voneinander isoliert sind und mittels zweier unabhängiger Stromquellen polarisiert werden, vor. Dabei werden die Bedingungen der Polarisation, namentlich Stromdichte, Zustand der Oberfläche und Zusammensetzung der Lösung, so gewählt, daß atomarer Wasserstoff in möglichst großen Mengen von der einen Seite in die Membran eindringt, so daß, trotzdem beide Seiten polarisiert werden, ständig ein Strom von gelöstem Wasserstoff zu der anderen Seite der Membran, die ich weiterhin wiederum Diffusionsseite nennen werde, fließt. Aus dem Volumen des an der Diffusionsseite entwickelten Wasserstoffs und der Dichte des diese Seite polarisierenden Stromes i kann man die Menge i' der überschüssigen H -Atome leicht ermitteln, welche der Elektrodenoberfläche pro Zeiteinheit zugeführt werden*). Diese Versuchsanordnung, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit einer von M. STACKELBERG [41] zum Studium der Wechselwirkung zwischen dem durch Pd diffundierenden Wasserstoffe und Oxydationsmitteln verwendeten hat, erlaubt also zu bestimmen, welchen Einfluß die Erhöhung der Zahl der pro Zeit-

*) Um den Vergleich mit i zu erleichtern, wird auch i' in elektrischen Einheiten ausgedrückt.

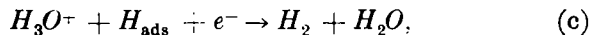
einheit auf der Elektrodenoberfläche auftretenden H -Atome auf die Überspannung ausübt. Es ist klar, daß letztere, vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht zwischen dem an der Oberfläche adsorbierten Wasserstoff und dem molekularen Wasserstoff sich nicht momentan einstellt, bei konstant gehaltener Dichte des die Diffusionsseite polarisierenden Stromes zunächst zu einer Steigerung der Oberflächenkonzentration der H -Atome, welche wir durch den Bedeckungsgrad θ ausdrücken können, führen muß. Eine Steigerung von θ führt zu einer Verlangsamung der Reaktion



deren Geschwindigkeit wir proportional $K_1^0 (1 - \theta) \exp \frac{\alpha_1 \eta F}{RT}$ setzen können und zu einer Beschleunigung der ihr entgegengesetzten Reaktion



deren Geschwindigkeit $K_2^0 \exp \frac{\beta_1 F \eta}{RT}$ gleich ist*). Beides führt zu einer Verminderung des Verbrauches von Elektronen bei gegebenem η und folglich zu einem Anwachsen von η bei gegebener Stromdichte. Um uns über die mögliche Änderung der Überspannung weiter in Klarheit zu setzen, müssen wir jetzt die Fälle der Entfernung der H -Atome von der Elektrodenoberfläche durch Rekombination und durch elektrochemische Desorption gesondert betrachten. Im ersten Falle verlaufen an der Elektrodenoberfläche keine weiteren Vorgänge, an denen Elektronen teilnehmen, und die Änderung von η bei Steigerung von θ hängt nur von der Beeinflussung der Geschwindigkeiten der Reaktionen (a) und (b) ab. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Entfernung der H -Atome durch elektrochemische Desorption besorgt wird. Die Reaktion



deren Geschwindigkeit durch $K_3^0 \exp \frac{\alpha_3 \eta F}{RT}$ ausgedrückt werden kann, wird durch Steigerung von θ beschleunigt, während die Geschwindigkeit der rückläufigen Reaktion verlangsamt wird. Beides führt zu einer Vergrößerung des Verbrauches von Elektronen und somit zu einem Abfall der Überspannung bei gegebener Stromdichte. Die Zuführung

*) Alle Reaktionen sind hier in einer für eine saure Lösung geltenden Schreibweise angegeben. Im Falle alkalischer Lösungen muß man in Betracht ziehen, daß an den elektrochemischen Vorgängen statt des Hydroxonium-Ions das Wassermolekül teilnimmt.

von atomarem Wasserstoff übt hier also einen entgegengesetzten Einfluß aus im Vergleich mit dem, den wir soeben besprochen haben. Man kann dieses auch so ausdrücken, daß, während in den Entladungs- und Ionisationsvorgängen (a) und (b) das H -Atom als Reduktionsmittel, es bei der elektrochemischen Desorption als Oxydationsmittel funktioniert. Da die verschiedenen Teilreaktionen des Gesamtvorganges der H_2 -Entwicklung im Falle der elektrochemischen Desorption in verschiedenen Richtungen durch eine Änderung von θ beeinflusst werden, kann das Endresultat nur nach einer genaueren mathematischen Durchrechnung gegeben werden, die sich aber für eine homogene Oberfläche unter der vereinfachenden Voraussetzung $\alpha_1 \approx \alpha_2$ verhältnismäßig leicht durchführen läßt [42]. Es ergibt sich zunächst, daß man zwischen den Fällen kleiner und großer Überspannung unterscheiden muß. Bei kleinem η hängt das Zeichen der Änderung von η ($\Delta \eta$) beim Zufluß von H -Atomen von dem Verhältnis zwischen der Austauschstromdichte des Stadiums der Entladung (i_0)_I und der des Stadiums der Desorption (i_0)_{II} ab. Ist (i_0)_I größer als ($i_0)_{II}, wozu K_2^0 größer als K_3^0 sein muß, so wächst η bei Zufuhr von H -Atomen; im entgegengesetzten Falle muß es sinken. Bei großen η -Werten hängt das Resultat von dem Verhältnis zwischen K_1^0 und K_3^0 oder, was auf$

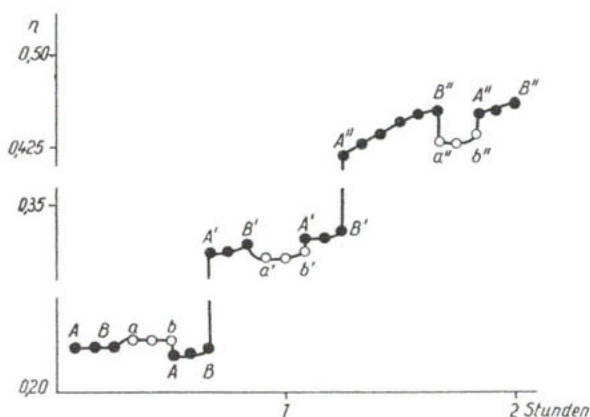


Abb. 7 Beeinflussung der Überspannung η durch diffundierenden Wasserstoff. Ni in $n \cdot H_2SO_4$.

AB $i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; ab $i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $i' = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$;

$A'B'$ $i = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a'b'$ $i = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i' = 5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$;

$A''B''$ $i = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a''b''$ $i = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $i' = 7 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

dasselbe hinausläuft, von dem Grenzwert, zu dem θ bei wachsendem η strebt (θg), ab. Ist $K_1^0 > K_3^0$ und folglich $\theta g > 1/2$, so muß die Überspannung bei Zufuhr von H -Atomen steigen, während sie im entgegengesetzten Falle sinkt. Die Versuche von FR. I. BAGOZKAJA erlauben diese Schlüsse mit den experimentellen Resultaten zusammenzustellen, welche für Eisen sowie für Eisen, das mit Hg vergiftet oder dessen Oberfläche mit dünnen galvanischen Niederschlägen von Cu , Ni , Zn und Sn bedeckt war, erhalten wurden [43]. Die schwarzen Punkte auf den nachfolgenden Zeichnungen geben die Überspannung auf der Diffusionsseite in Abwesenheit einer zusätzlichen Zufuhr von H -Atomen, die weißen nach Einschalten des Wasserstoffdiffusionsstromes an. Abb. 7 bezieht sich auf Ni in H_2SO_4 , Abb. 8 auf Ni und Abb. 9 auf mit Hg vergiftetes Eisen in $NaOH$. Wie ersichtlich, beobachtet man bei kleinen η bei Zufuhr von H -Atomen stets ein Anwachsen von η . Dagegen nimmt bei großen η -Werten (mit Ausnahme von Kupfer in $NaOH$, wo $\Delta\eta$ immer positiv bleibt), η bei Zufuhr von

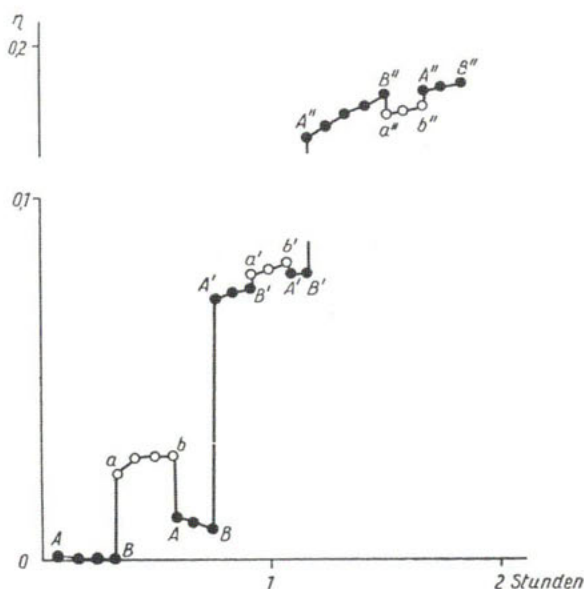


Abb. 8 Beeinflussung der Überspannung η durch diffundierenden Wasserstoff. Ni in $n \cdot NaOH$.

$AB i = 0$; $i' = 0$; $ab i = 0$, $i' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$;

$A'B' i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a'b' i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $i' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

$A''B'' i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a''b'' i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $i' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

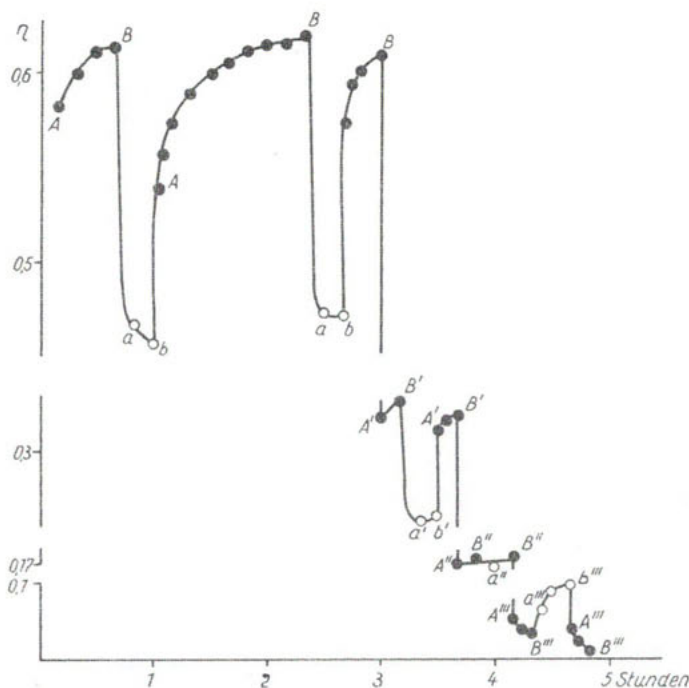


Abb. 9 Beeinflussung der Überspannung η durch diffundierenden Wasserstoff. Mit Hg vergiftetes Eisen in $n \cdot NaOH$.

$AB i = 5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $ab i = 5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i' = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$;

$A'B' i = 5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a'b' i = 5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $i' = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$;

$A''B'' i = 5 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a'' i = 5 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, $i' = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$;

$A'''B''' i = 0$, $i' = 0$; $a'''b''' i = 0$, $i' = 7 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

H -Atomen in der Regel ab. Besonders stark ist diese oxydierende Wirkung von H -Atomen im Falle des mit Hg vergifteten Eisens ausgesprochen. Nach dem, was ich früher über den Zusammenhang zwischen dem Zeichen von $\Delta\eta$ und dem Mechanismus der Wasserstoffentwicklung gesagt habe, folgt aus diesen Resultaten, daß an den erwähnten Elektroden bei hohen Überspannungen die Entfernung von H -Atomen durch elektrochemische Desorption erfolgt, wobei die Konstante der Geschwindigkeit der Desorption größer als die der Entladung ist. Somit wäre ein eindeutiger Beweis der Realität des als elektrochemische Desorption bezeichneten Mechanismus gegeben. Bei kleinen η -Werten bleibt die Wahl zwischen einer Entfernung von

H-Atomen durch Rekombination und durch elektrochemische Desorption mit verlangsamtem zweitem Schritte über ($i_{0I} > i_{0II}$). Letzterer Schluß wäre mit den Ergebnissen der Arbeit von B. CONWAY und J. O'M. BOCKRIS [15], welche präzise Polarisationsmessungen an einer Reihe von Metallen mit niedriger Überspannung angestellt haben, in Übereinstimmung.

Ich habe mich hier auf die Darlegung der qualitativen Seite der mit den „Diffusionselektroden“ erhaltenen Resultate beschränkt. Die quantitative Deutung ist zur Zeit noch mit Schwierigkeiten verbunden, auf die ich hier nicht eingehen kann [42].

Fr. S. LEVINA und Frl. T. KALISCH haben Versuche angestellt, in denen *H*-Atome aus dem Gasraum, wo sie mit Hilfe einer elektrischen Entladung erzeugt wurden, an die Metalloberfläche durch eine dünne Lösungsschicht gelangten [44]. Diese Methode scheint ähnliche Resultate zu ergeben wie die vorhin dargelegte, aber da es in diesem Falle noch nicht gelungen ist, alle Fehlerquellen zu beseitigen, möchte ich hier auf diese Versuche nicht weiter eingehen.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit haben H. GERISCHER und W. MEHL [11] aus der zeitlichen Änderung der Stromdichte nach Anlegung einer bestimmten Überspannung, welche sie mit einer wachsenden Bedeckung der Oberfläche durch adsorbierte *H*-Atome in Zusammenhang bringen, Schlüsse über den Mechanismus der Entfernung von *H*-Atomen gezogen. Es ergab sich dabei, daß z. B. an einer Silberelektrode die Entfernung durch elektrochemische Desorption, welche H. GERISCHER und W. MEHL Horiuti-Reaktion nennen, besorgt wird, wobei die Konstante der Geschwindigkeit der Desorption die der Entladung übersteigt. Die Methode von H. GERISCHER und W. MEHL und die von uns verwendete stehen einander recht nahe, obwohl meiner Meinung nach unsere Methode zu etwas eindeutigeren Resultaten führt.

Als Elektrochemiker das quantitative Studium der Wasserstoffentwicklung in Angriff nahmen, war es nicht nur die praktische Wichtigkeit dieser Reaktion, welche sie lockte, sondern wohl auch die Überzeugung, daß diese als ein einfaches Beispiel eines irreversiblen elektrochemischen Vorganges betrachtet werden kann. Letztere Voraussetzung hat sich wohl nicht bestätigt — die erhaltenen Resultate sind nicht gerade als einfach zu bezeichnen —, aber die dem Studium der Wasserstoffüberspannung gewidmete Arbeit ist sicherlich nicht nutzlos gewesen, denn die zahlreichen Anregungen, die diesem Studium

entsprungen sind, haben die elektrochemische Kinetik in mancher Hinsicht gefördert und ihre Entwicklung zu einem selbständigen Zweige der physikalischen Chemie möglich gemacht.

Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften UdSSR,
Moskau

Literatur

- [1] COLLEY, R., Wied. Ann. **7** (1879) 2061.
- [2] ERDEY-GRUZ, T., und VOLMER, M., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203.
- [3] FRUMKIN, A., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 121.
- [4] FRUMKIN, A., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) **24** (1950) 244.
- [5] FRUMKIN, A., Far. Soc. Disc. **1** (1957) 57.
- [6] BAGOZKY, V., Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **58** (1947) 1387; BAGOZKY, V., und ЯВЛОКОВА, I., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) **23** (1949) 413.
- [7] BAGOZKY, V., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) **22** (1948) 1466.
- [8] МЕЙМАН, N., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) **22** (1948) 1454.
- [9] BÉTHUNE, A. de, Journ. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 1556.
- [10] BOCKRIS, J. O'M., Modern Aspects of Electrochemistry, p. 210, London, 1954.
- [11] GERISCHER, H., und MEHL, W., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 1049.
- [12] FRUMKIN, A., JOFA, S., BAGOZKY, V., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) **25** (1951) 1117; **26** (1952) 1854.
- [13] HEYROVSKY, J., Recueil Trav. Chim. Pays-Bas. **44** (1925) 499.
- [14] KNORR, C. A., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 647.
- [15] BOCKRIS, J. O'M., und POTTER, E. C., J. Electrochem. Soc. **99** (1952) 169; J. chem. Phys. **20** (1952) 614; CONWAY, B., und BOCKRIS, J. O'M., Naturwiss. **43** (1956) 446.
- [16] SACKUR, O., Z. physik. Chem. **54** (1906) 647.
- [17] WEIGERT, F., Z. physik. Chem. **60** (1907) 513.
- [18] BENNEWITZ, K., Z. physik. Chem. **72** (1910) 202.
- [19] HAMMETT, L., Journ. Am. Chem. Soc. **46** (1924) 7; BEANS, H., und HAMMETT, L., ibid. **47** (1925) 1215.
- [20] VOLMER, M., und WICK, H., Z. physik. Chem. **172** (1935) 429.
- [21] ROJTER, V., und POLUJAN, E., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) **7** (1936) 775.
- [22] DOLIN, P., und ERSCHLER, B., Acta physicochim. URSS **13** (1940) 747; DOLIN, P., ERSCHLER, B., und FRUMKIN, A., ibid. **13** (1940) 779; ROSEN-TAL, K., DOLIN, P., und ERSCHLER, B., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) **19** (1945) 601.
- [23] TAHLINGER, M., und VOLMER, M., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 401.
- [24] WICKE, E., und WEBLUS, B., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 169.

- [25] BELINA, T., und KRASILSCHNIKOV, A., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) 28 (1954) 1749.
- [26] ROSENTAL, K., und VESELOVSKY, V., Журнал Физической Химии (J. physik. Chem.) 27 (1953) 1163.
- [27] BREITER, M., KNORR, C. A., und MEGGLE, R., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 153; BREITER, M., KAMMERMAIER, H., und KNORR, C. A., ibid. 60 (1956) 37, 119.
- [28] FRUMKIN, A., und AIKASJAN, E., Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 100 (1955) 315; AIKASJAN, E., Dissertation. Universität Moskau, 1955.
- [29] LEVICH, B., Физико-Химическая Гидродинамика, Moskau, 1952; Far. Soc. Disc. 1 (1947) 616.
- [30] AIKASJAN, E., und FEDOROVA, A., Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 86 (1952) 1137.
- [31] TAMMANN, G., und JESSEN, V., Z. anorg. allg. Ch. 179 (1929) 125.
- [32] FRUMKIN, A., und SCHLYGIN, A., Acta physicochim. URSS 5 (1936) 819; 3 (1935) 791; SCHLYGIN, A., FRUMKIN, A., und MEDVEDOVSKY, V., ibid. 4 (1936) 911.
- [33] ERSCHLER, B., Acta physicochim. URSS 7 (1937) 327; ERSCHLER, B., und FRUMKIN, A., Trans. Far. Soc. 35 (1939) 464.
- [34] OBRUCHEVA, A., unveröffentlichte Versuche.
- [35] VETTER, K., und OTTO, DIETLIND, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Ch. 60 (1956) 1072.
- [36] NERNST, W., und LESSING, Nachr. Gött. Ges. Wiss. 154 (1902).
- [37] DRUCKER, C., Z. Elektrochem. 33 (1927) 504.
- [38] FRUMKIN, A., Acta physicochim. URSS 7 (1937) 480.
- [39] FRUMKIN, A., und ALADJALOVA, N., Acta physicochim. URSS, 19 (1944) 1.
- [40] FISCHER, H., und HEILING, H., Z. Elektrochem. 54 (1950) 184.
- [41] v. STACKELBERG, M., und BISCHOFF, H., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 467.
- [42] FRUMKIN, A., Журнал Физической Химии (J. physik. Ch.), im Druck.
- [43] BAGOZKAJA, I., Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 110 (1956) 397; 107 (1956) 843.
- [44] LEVINA, S., und KALISCH, T., Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 109 (1956) 971.