

Zusammenfassung.

Zunächst wird der Zusammenhang und Zweck der Untersuchungen dargelegt. Es folgen sodann Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Diffusionskoeffizienten zur Bestimmung des Molekulargewichts von Ionen, und zwar wird im ersten Abschnitt dieses Teiles allgemeines über den Diffusionskoeffizienten und den „speziellen Diffusionskoeffizienten“ von Ionen gebracht. Daran schliessen sich Betrachtungen über den Einfluss der Verdünnung, der Temperatur und der relativen Zähigkeit des Lösungsmittels auf den Wert des Diffusionskoeffizienten. Desgleichen werden in den Kreis der Untersuchung Betrachtungen über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eines Ions von der Ladung desselben einbezogen. Schliesslich wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Molekulargewicht des diffundierenden Teilchens untersucht und zwar für den Fall, dass Nichtelektrolyte, Elektrolyte oder schwache anorganische Elektrolyte, welche zur Aggregation neigen, vorliegen.

Göttingen, Anorg. Abteilung d. Allgem. Chem. Universitätslaboratoriums.
Mai 1930.

Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen.

Von

P. Herasymenko und I. Šlendyk.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 5. 30.)

Es wurden die Messungen der Abscheidungspotentiale des Wasserstoffs an einer tropfenden Quecksilberkathode beschrieben. Das Versuchsmaterial bestätigt die Theorie von HEYROVSKÝ, wenn die Adsorption von Ionen berücksichtigt wird. Es wurde gefunden, dass die Neutralsalze die H^+ -Ionen aus der Oberflächenschicht der Kathode verdrängen und so die Überspannung beeinflussen. Dieser Effekt hängt von der Art des zugesetzten Kations ab, wobei ähnliche Verhältnisse wie bei der Flockung von negativen Kolloiden durch Elektrolytzusätze gefunden wurden. Die allgemeine Beziehung zwischen dem Abscheidungspotential des Wasserstoffs und der Zusammensetzung der Lösung lässt sich theoretisch im Einklang mit experimentellen Resultaten darstellen.

I. Teil.**Wasserstoffabscheidung aus den Lösungen reiner Salzsäure.**

1. Nach der in der letzten Zeit fast allgemein anerkannten chemischen Theorie der Wasserstoffüberspannung besteht die Ursache dieser Erscheinung in einer Verzögerung der Bildung von molekularem Wasserstoff aus elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffatomen. In dieser allgemeinen Form vermag aber diese Theorie keine Entscheidung über die Abhängigkeit der Überspannung von der Zusammensetzung der Lösung zu geben. Nur ein tieferes Eindringen in den Mechanismus der Wasserstoffbildung erlaubt uns eine vollständigere Beschreibung der Wasserstoffüberspannung. Ein solcher Mechanismus der Wasserstoffabscheidung wurde von J. HEYROVSKÝ vorgeschlagen¹⁾. Diese Theorie erklärte in grossen Zügen die von J. HEYROVSKÝ²⁾ und P. HERASYMENKO³⁾ beobachtete Abhängigkeit der Überspannung von Wasserstoffionenkonzentrationen. Nach dieser Theorie erfolgt die Bildung von H_2 -Molekülen an Elektroden mit grossem Wert der Überspannung (z. B. an Hg -Kathoden) nicht durch direkte Vereinigung von zwei Wasserstoffatomen, sondern die Wasserstoffmoleküle entstehen nach folgender Reihe der Reaktionen:

¹⁾ J. HEYROVSKÝ, Rec. Trav. chim. 44, 499. 1925. 46, 582. 1927. ²⁾ J. HEYROVSKÝ, Trans. Farad. Soc. 18, 785. 1924. ³⁾ P. HERASYMENKO, Rec. Trav. chim. 44, 499. 1925.

- I. $H' + \varepsilon \rightleftharpoons H$, Abscheidung des atomaren Wasserstoffs.
- II. $H + \varepsilon \rightleftharpoons H'$, Bildung der negativen H' -Ionen auf der Oberfläche der Elektrode.
- III. $H' + H' \rightarrow H_2$.

Das Kathodenpotential, das das Gleichgewicht $H' + \varepsilon \rightleftharpoons H$ bestimmt, ist durch die NERNSTSCHE Formel gegeben:

$$\pi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{[H']} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{k[H]}{C}. \quad (1)$$

(Die elektrolytische Lösungstension P_H des atomaren Wasserstoffs ist der Konzentration der Atome $[H]$ in der Elektrode proportional.) Die weitere Reaktion $H + \varepsilon \rightleftharpoons H'$ ist als reversibel angenommen. Sie spielt sich in der Elektrodenoberfläche ab. Nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir $[H'] = K[H][\varepsilon]$. Wird die Massenwirkung der Elektronen als praktisch konstant angenommen, so folgt $[H'] = K'[H]$. Das erste und zweite Gleichgewicht ist durch die dritte Reaktion gestört und diese bestimmt die Geschwindigkeit der Depolarisation der Elektrode, d. h. im stationären Zustand ist die Stromstärke i gleich

$$i = k \cdot [H'] \cdot [H'] = k[H][H'] = k' \cdot P_H \cdot C. \quad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) ergeben

$$\pi = -\frac{RT}{F} \lg i + \frac{RT}{F} \lg C^2 + k. \quad (3)$$

Diese Formel stimmt mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Wasserstoffionenkonzentration in einem speziellen Falle der Elektrolyse an einer tropfenden Quecksilberkathode überein. Bei diesen Experimenten benutzte HERASYMENKO die Lösungen von Säuren verschiedener Konzentration und als Lösungsmittel stets 0.1 norm. KCl .

Seit 1927 waren wir mit der Erforschung der Wasserstoffabscheidung an Quecksilberkathoden beschäftigt. Dabei wurden einige neue wichtige Erscheinungen beobachtet. Einige Versuche mit tropfender Kathode werden in dieser Arbeit mitgeteilt.

2. Die Methode der tropfenden Quecksilberkathode ist schon mehrmals beschrieben worden¹⁾. Wir wollten aber noch einmal hervorheben, dass der wertvolle Vorzug der langsam tropfenden Kathode in Vergleich mit einer ruhenden Elektrode in dem Umstand besteht,

¹⁾ J. HEYROVSKÝ, Rec. Trav. chim. 44, 488. 1925. Bl. Soc. chim. France 41, 1224. 1927.

dass die Elektrodenoberfläche durch Abtropfen stets im anfänglichen Zustand gehalten wird. Somit können sich die in der Lösung vorhandenen katalytisch wirksamen Verunreinigungen nicht an der Kathodenoberfläche ansammeln und darum sind die Resultate im hohen Masse reproduzierbar.

Es seien einige Bemerkungen über die Theorie der Stromspannungskurven, die nach dieser Methode erhalten sind, vorausgeschickt. Betrachten wir eine Kathode, deren Oberfläche sich kontinuierlich er-

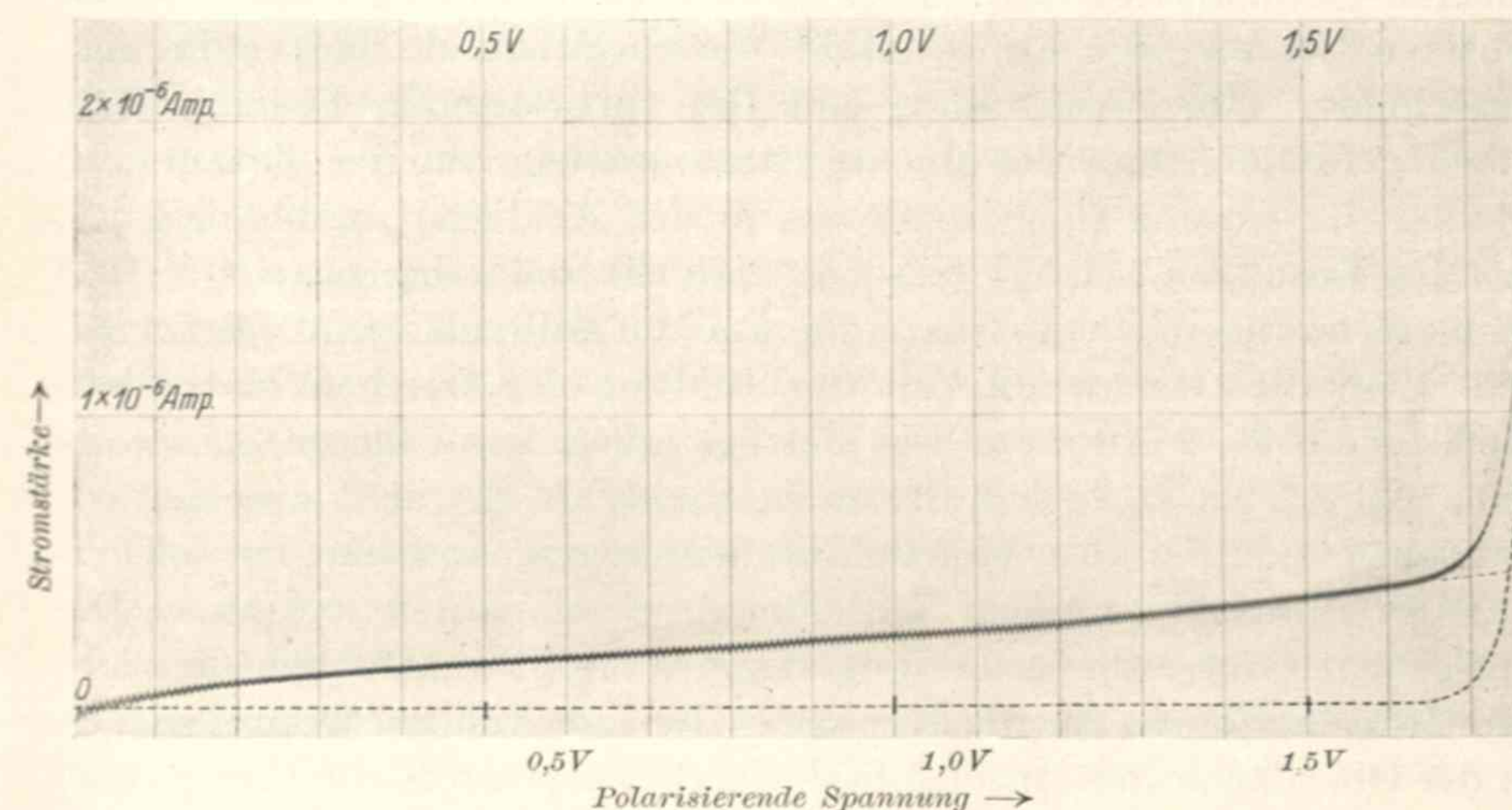


Fig. 1. Stromspannungskurve von 0.04 mol. Na_2SO_3 . Anodenpotential der grossen Quecksilberoberfläche war -0.196 Volt gegen normale Kalomelelektrode.

neuert und bei der gleichzeitig die „älteren“ Oberflächenteile kontinuierlich mit derselben Geschwindigkeit verschwinden. Diesem idealen Falle entspricht die tropfende Quecksilberkathode sehr nahe. Bei einer gegebenen Spannung stellt sich eine stationäre Stromstärke der Entladung von Kationen, z. B. von Na^+ -Ionen, ein. Man kann diese Stromstärke proportional der Konzentration der sich bildenden Amalgame setzen. Dann ergibt sich die folgende logarithmische Beziehung zwischen dem Kathodenpotential und der Stromstärke:

$$\pi = \frac{RT}{vF} \lg i + k.$$

Experimentelle Stromspannungskurven zeigen aber eine etwas abweichende Gestalt. In der Fig. 1 stellt die punktierte Linie die theoretische Stromspannungskurve der Na -Abscheidung an einer

tropfenden Quecksilberelektrode dar; die obere Kurve wurde experimentell erhalten. (Diese Kurven wurden mittels des „Polarographen“ von HEYROVSKÝ und SHIKATA erhalten; dieser Apparat dient zur automatischen Photoregistrierung der Stromspannungskurven. Das Spiegelgalvanometer, das zur Registrierung des Stromes gebraucht wird, muss eine möglichst kurze Schwingungsdauer besitzen.) Man sieht, dass bei niedrigeren Spannungen die Stromstärke linear und bei etwa 2 Volt exponentiell ansteigt. Extrapolieren wir aber den linearen Stromanstieg und ziehen wir diesen von der gesamten beobachteten Stromstärke ab, so steht die resultierende Kurve in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der theoretischen Formel. Wir haben gefunden, dass der lineare Stromanstieg von der Zusammensetzung der Lösung (insbesondere von der Acidität) unabhängig ist. In allen Lösungen beträgt dieser lineare Stromanstieg etwa $1.8 \cdot 10^{-8}$ Amp., wenn die angelegte Spannung um 100 Millivolt vergrößert wird, und wenn die Geschwindigkeit der Bildung der frischen Kathodenoberfläche etwa $2 \cdot 10^{-2}$ cm²/sec beträgt. Man kann diesen Strom als einen Nicht-FARADAYSchen Strom betrachten. Er dient zur elektrostatischen Ladung des Molekularkondensators, welcher bei gleichmässiger Bildung der neuen Kathodenoberfläche entstehen muss. Die angegebene Grösse dieses Ladungsstromes ergibt tatsächlich die richtige Grössenordnung für die Kapazität der molekularen Doppelschicht an der Oberfläche der Quecksilberkathode, nämlich $9 \cdot 10^{-7}$ Amp. sec/cm² = 9 Mikrofarad, während F. KRÜGER den Wert 13 Mikrofarad gefunden hat.

Die prinzipiell gleiche Erscheinung ist von F. P. BOWDEN und E. RIDEAL¹⁾ beobachtet worden. Diese Autoren haben gefunden, dass das Potential einer ruhenden Quecksilberkathode beim Einschalten einer konstanten Stromstärke zuerst linear mit der Zeit ansteigt, so dass zur Erhöhung des Kathodenpotentials um 100 Millivolt etwa $7 \cdot 10^{-7}$ Coulomb/cm² verbraucht werden. BOWDEN und RIDEAL deuteten aber diese Erscheinung nicht als den Ladungsstrom der Doppelschicht, sondern als Abscheidung des atomaren Wasserstoffs; aus dieser Betrachtungsweise folgt dann die befremdende Behauptung, dass das Kathodenpotential der Konzentration der Wasserstoffatome in der Elektrode direkt proportional ist. Diese Erklärungsmöglichkeit wurde unlängst von J. S. SAND²⁾ als unzutreffend erkannt, und das

¹⁾ F. P. BOWDEN u. E. RIDEAL, *Pr. Roy. Soc.* **120**, 59. 1928. ²⁾ J. S. SAND, *Trans. Farad. Soc.* **24**, 50. 1930.

zeitlich lineare Wachstum des Quecksilberpotentials beim Einschalten einer kleinen polarisierenden Stromstärke zwanglos als Doppelschichtladung erklärt.

Aus den angeführten Überlegungen folgt, dass der wahre elektrolytische (FARADAYSche) Strom aus den Strompotentialkurven dann erhalten wird, wenn die Werte des Nicht-FARADAYSchen Ladungsstromes von der gesamten beobachteten Stromstärke abgezogen werden. Da der Strom der Doppelschichtladung mit steigender Spannung linear anwächst, darf man diesen Ladungsstrom bis zu einem gewissen Grade auch in das Potentialgebiet extrapolieren, wo die elektrolytische Entladung von Ionen in grösserer Masse stattfindet.

3. Die so korrigierten Stromspannungskurven, welche bei der H₂-Abscheidung aus den Säurelösungen erhalten wurden, kann man durch die empirische Gleichung $\pi = 0.087 \log i + b$ darstellen. Der Wert des Koeffizienten 0.087 ist von der Wasserstoffionenkonzentration völlig unabhängig: H⁺-Ionen beeinflussen nur den Wert von b , was schon früher von einem von uns gezeigt worden ist¹⁾. Wir legen kein grosses Gewicht auf den Absolutwert des Koeffizienten vor $\log i$; zu dessen genauerer Kenntnis wäre es erwünscht, die Messungen der Stromstärke in der oszillographischen Anordnung durchzuführen. Unseren Zwecken wird es aber genügen, dass die beobachteten Stromspannungskurven bei Wasserstoffabscheidung einen reproduzierbaren, von der H⁺-Ionenkonzentration unabhängigen Verlauf aufweisen.

Die so erhaltenen Stromspannungskurven zeigen bei Veränderung der H⁺-Ionenkonzentration eine gleichmässige Verschiebung längs der Achse der Kathodenpotentiale, wie aus dem Diagramm Fig. 2 ersichtlich ist. Um die Verschiebungen der Strompotentialkurven bei Veränderung der H⁺-Ionenkonzentration zu bestimmen, genügt es also, das Kathodenpotential jeweils bei einer bestimmten, beliebig gewählten Stromstärke zu messen. Wir werden im folgenden die so ermittelten Kathodenpotentiale „Abscheidungspotentiale“ des Wasserstoffs nennen. Diese Kathodenpotentiale wurden aus den beobachteten Stromspannungskurven in folgender Weise berechnet: Es wurde das Potential der grossen reversiblen Anode nach der Aufnahme der Stromspannungskurve gegen die normale Kalomelelektrode gemessen; dann wurde der Strom der Doppelschichtladung von der gesamten beobachteten Stromstärke graphisch abgezogen und die polarisierende

¹⁾ P. HERASYMENKO, *Z. Elektrochem.* **34**, 129. 1928.

Spannung, bei der ein bestimmter kleiner Zuwachs der Stromstärke stattfindet, an der Kurve abgelesen. Nach Abzug des Anodenpotentials erhalten wir den Wert des Kathodenpotentials bezogen auf die normale Kalomelelektrode. Da alle diese Messungen mit einem Galvanometer von hoher Empfindlichkeit ausgeführt und die Kathodenpotentiale bei sehr geringen Stromstärken (von der Grössenordnung 10^{-7} Amp.) gemessen worden sind, so betrug der Potentialabfall im Stromkreis nur höchstens 1 Millivolt. (Der Widerstand im Stromkreis war niemals grösser als etwa 10^3 Ohm.) Darum darf man diesen Potentialabfall vernachlässigen.

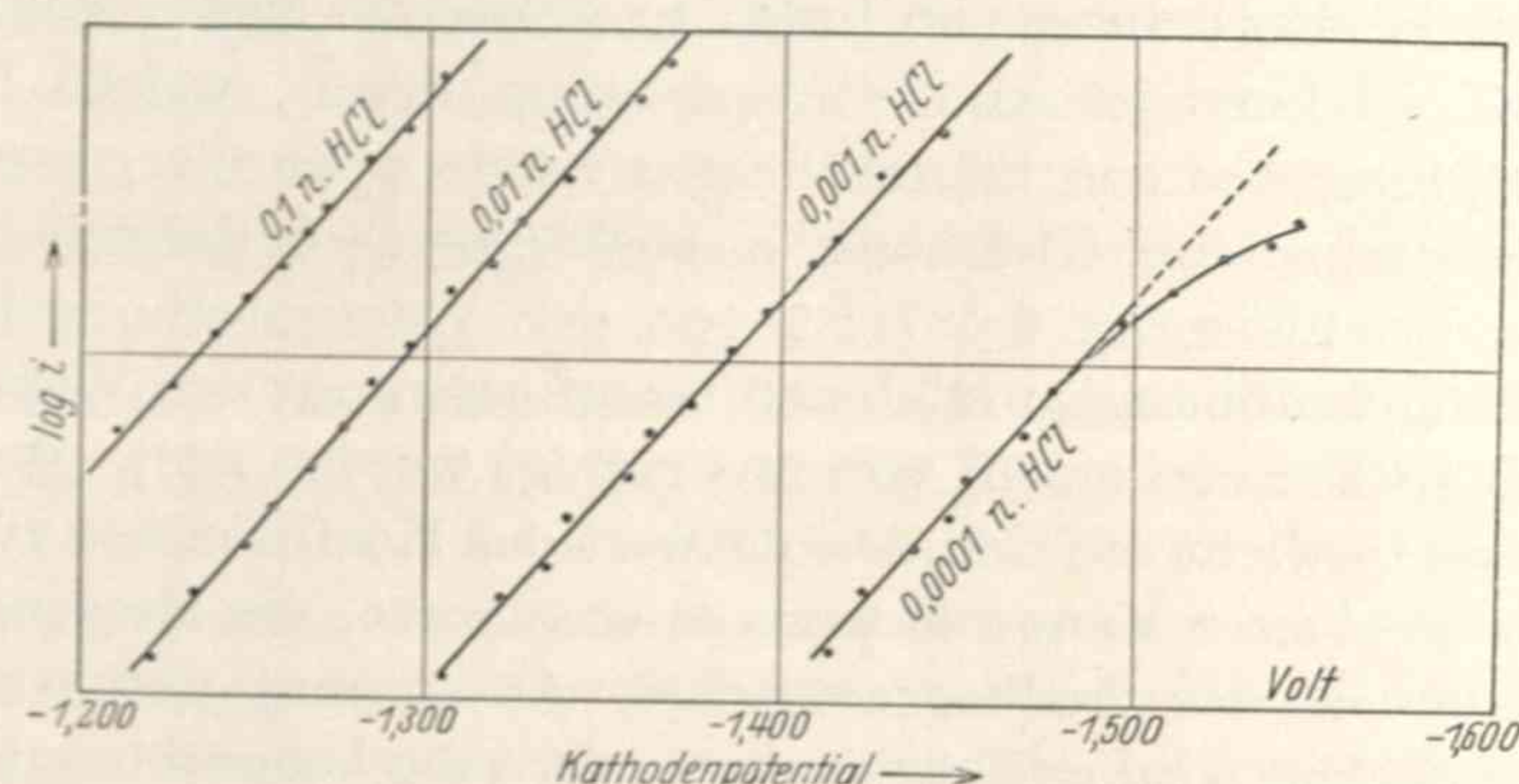


Fig. 2. Die Beziehung zwischen dem Kathodenpotential der Wasserstoffabscheidung und der Stromstärke.

4. Zur Messung von Stromspannungskurven wurden sorgfältig gereinigte Substanzen angewandt. Die Salzsäure war zweimal destilliert; auch das Quecksilber für die Elektroden war zweimal der Vakuumdestillation unterworfen worden. Andere Chemikalien waren umkristallisierte „pro-analyse“-Präparate von E. Merck. Der Luft-sauerstoff war durch 6- bis 12stündiges Durchleiten von elektrolytischem Wasserstoff aus den Lösungen herausgetrieben. Die Temperatur wurde auf $\pm 0.5^\circ \text{C}$ konstant (19°C) gehalten.

Die Messungen wurden mit neu präparierten Lösungen mehrmals wiederholt. Die Genauigkeit der einzelnen Ablesung des Kathodenpotentials an einer Strompotentialkurve betrug 1 Millivolt. Bei Wiederholung der Messungen mit einer neu präparierten Lösung waren die Werte in reiner Salzsäurelösung auf ± 5 Millivolt reproduzierbar; z. B. wurden in 0.01 norm. HCl -Lösung die folgenden Voltwerte erhalten: 1.286, 1.280, 1.288, 1.292, 1.285, also im Mittel

1.286 Volt gegen die normale Kalomelelektrode. Beim Vorhandensein einer grösseren Menge eines Neutralsalzes ist die Genauigkeit noch grösser; die Abweichungen betragen in diesem Falle nur 1.5 Millivolt. Wie in dem II. Teil dieser Arbeit berichtet wird, üben auch die geringen Mengen der Neutralsalze einen grossen Einfluss auf die Wasserstoffabscheidung aus, indem sie das Kathodenpotential merklich zu negativeren Werten verschieben. Darum wird die geringere Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte in „reiner“ Salzsäurelösung leicht verständlich.

Die Ergebnisse für reine Salzsäurelösungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Lösung	Abscheidungs- potential π_k Volt	Differenz $\Delta\pi$ Volt	Vergrösserung der Überspannung $\Delta\eta$ Volt
0.1 norm. HCl in Wasser . . .	1.224	0.062	0.005
0.01 „ HCl „ „ . . .	1.286		0.036
0.001 „ HCl „ „ . . .	1.378		0.041
0.0001 „ HCl „ „ . . .	1.476		
0.05 „ HCl „ „ . . .	1.267	0.082	0.025
0.005 „ HCl „ „ . . .	1.349		0.042
0.0005 „ HCl „ „ . . .	1.448		

Man sieht, dass bei zehnfacher Verdünnung von konzentrierter Salzsäure das Abscheidungspotential eine kleinere Verschiebung aufweist, als bei entsprechender Verdünnung von sehr verdünnter HCl -Lösung. Da zwischen dem Abscheidungspotential π_k , dem reversiblen Wasserstoffpotential π_H und der Überspannung η definitionsgemäss die Beziehung $\eta = \pi_k - \pi_H$ besteht, so zeigen die Werte unserer Tabelle, dass die Überspannung in konzentrierteren HCl -Lösungen von der H^+ -Ionenkonzentration fast unabhängig ist: $\eta = \text{const.}$ Dagegen vergrössert sich die Überspannung in verdünnteren Lösungen bei Verkleinerung der H^+ -Konzentration; in der Grenze nähert sich diese Vergrösserung der Überspannung sehr nahe der Verschiebung des reversiblen Wasserstoffpotentials bei entsprechender Verdünnung, d. h. des Potentials $\pi = 0.058 \log c + \text{const.}$

5. Diese merkwürdige Abhängigkeit der Überspannung von der Wasserstoffionenkonzentration sowie die im II. Teil beschriebene Be-

Einflussung der Überspannung durch Neutralsalze lässt vermuten, dass die Adsorption von H^+ -Ionen in Betracht gezogen werden muss. Tatsächlich lässt sich bei Berücksichtigung der Adsorption und mit Hilfe des HEYROVSKÝschen Mechanismus der Wasserstoffbildung eine allgemeine Theorie der Überspannung entwickeln.

Nach der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme^{1) 2)} wird die Zahl n der adsorbierten Wasserstoffionen durch die Gleichung

$$n = \frac{z \cdot \omega c}{1 + \omega c} \quad (4)$$

gegeben, wo z die Maximalzahl der Stellen bedeutet, an denen die Adsorption stattfinden kann, ferner ω eine Konstante ist, die die Adsorbierbarkeit der H^+ -Ionen charakterisiert, und c die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung bezeichnet.

Nun besteht der Mechanismus der Wasserstoffbildung an Elektroden mit grossem Überspannungswert (nach der Theorie von J. HEYROVSKÝ) in der Reaktion $H^+ + H^+ \rightarrow H_2$. Die Geschwindigkeit dieser irreversiblen heterogenen Reaktion soll durch die Menge der adsorbierten Wasserstoffionen bestimmt werden. Anstatt der Gleichung (2) haben wir also:

$$i = k \cdot [H] \cdot n. \quad (5)$$

Die Wasserstoffatome (H) stehen in thermodynamischer Beziehung [Formel (1)] zur H^+ -Ionenkonzentration in der Lösung. Durch Verbindung von (1) und (5) folgt:

$$\pi_k = -\frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln c \cdot n + k_1. \quad (6)$$

Dies ist eine allgemeine Formel für das Kathodenpotential der Wasserstoffentwicklung. Setzen wir den Ausdruck für n aus der LANGMUIRSchen Isotherme in (6) ein, so erhalten wir:

$$\pi_k = -\frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln \frac{z \omega c^2}{1 + \omega c} + k_2.$$

Da alle Kathodenpotentiale bei gleicher Stromstärke und bei Zimmertemperatur gemessen waren, erhalten wir:

$$\pi_k = 0.057 \log \frac{z \omega c^2}{1 + \omega c} + k_2. \quad (7)$$

¹⁾ J. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. 40, 1361. 1918. ²⁾ E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H.

Diese Formel besagt folgendes: Bei grösseren Konzentrationen von Wasserstoffionen darf man 1 gegen ωc vernachlässigen; das Abscheidungspotential wird dann durch die einfache Formel

$$\pi = 0.057 \log z \cdot c + k_3$$

gegeben und die Überspannung wird von der H^+ -Konzentration unabhängig. Es wurde gefunden, dass dies schon bei Konzentrationen höher als 0.01 norm. HCl verwirklicht ist. Bei diesen Konzentrationen hat man also praktisch vollständige Sättigung der Oberfläche der Quecksilberkathode mit adsorbierten Wasserstoffionen.

Bei sehr kleinen Konzentrationen von Salzsäure, wenn $\omega c \ll 1$ ist, d. h. wenn die Menge der adsorbierten H^+ -Ionen der Konzentration in der Lösung proportional ist, bekommen wir:

$$\pi = 0.057 \log c^2 + k_4 = 0.114 \log c + k_4,$$

d. h. das Abscheidungspotential sollte sich bei zehnfacher Verkleinerung der H^+ -Konzentration um etwa 0.114 Volt verschieben; die entsprechende Vergrößerung der Überspannung sollte 0.057 Volt betragen. Tatsächlich nähern sich die in sehr verdünnten Lösungen beobachteten Verschiebungen diesem Wert. Völlige Übereinstimmung wäre in noch verdünnteren Lösungen zu erwarten; in solchen Lösungen können aber die Messungen praktisch nicht ausgeführt werden.

6. Auf Grund der angeführten Theorie lassen sich die zum Teil sehr widersprechenden Resultate anderer Beobachter leicht erklären. Wir beschränken uns auf die Diskussion solcher Fälle, wo als Kathodenmaterial Metalle mit grossem Überspannungswert benutzt wurden. (Der Mechanismus der Wasserstoffbildung an Elektroden mit kleiner Überspannung, z. B. an Pt , kann infolge der Katalyse der direkten Bindung der neutralen Wasserstoffatome ein anderer als der oben betrachtete sein.)

Die Adsorbierbarkeit der H^+ -Ionen kann von Metall zu Metall merklich variieren; darum wird die Überspannung an solchen Metallen, an denen die Adsorption stark ist, von der Konzentration unabhängig, obwohl der Mechanismus der Wasserstoffbildung derselbe wie an einer vollständig reinen glatten Quecksilberkathode ist. Alle Umstände, welche die Adsorption von Wasserstoffionen an der Kathodenoberfläche stark erhöhen, z. B. Rauigkeit der Oberfläche, müssen nicht nur den Gesamtwert der Überspannung erniedrigen, sondern auch die Überspannung von der H^+ -Konzentration unabhängig machen. Bei Besprechung von Resultaten, welche mit ruhenden

Kathoden erhalten worden sind, sollte die sehr leicht eintretende Vergiftung der Kathodenoberfläche durch Verunreinigungen niemals ausser Betracht gelassen werden; da die elektrolytische Wasserstoffbildung in bezug auf die Verunreinigungen der Oberfläche äusserst empfindlich ist.

Es sei hier im Lichte dieser Überlegungen eine Arbeit von BOWDEN¹⁾ diskutiert, in der er die Resultate der ersten Arbeit von P. HERASYMENKO nachzuprüfen versucht hat. Es sei daran erinnert, dass HERASYMENKO beim Studium der Überspannung des Wasserstoffs an tropfender Quecksilberkathode bei der Elektrolyse von KCl -haltigen Salzsäurelösungen die ursprüngliche Theorie von HEYROVSKÝ bestätigt hatte (siehe Abschn. 1 dieser Arbeit). Im II. Teil wird nun gezeigt, dass die Gleichung (3) nur einen Spezialfall der Wasserstoffabscheidung aus neutralsalzhaltigen Säurelösungen beschreibt. Da BOWDEN als Lösungsmittel auch 0.1 norm. KCl gebraucht hat, konnte er bei Anwendung einer tropfenden Quecksilberelektrode die Resultate von HERASYMENKO bestätigen, d. h. es wurde von ihm festgestellt, dass die Strompotentialkurve der Wasserstoffabscheidung bei zehnfacher Verdünnung von H^+ -Ionen sich um etwa 120 Millivolt verschiebt. Dagegen erfolgt an einer ruhenden Quecksilberkathode die H_2 -Abscheidung augenscheinlich in zwei Stufen. Der erste Stromanstieg beginnt bei stärker positiven Kathodenpotentialen (zwischen 0.7 bis 0.9 Volt gegen die Wasserstoffelektrode in derselben Lösung), und in diesem Gebiet ist die Überspannung von der H^+ -Ionenkonzentration unabhängig. Bei Erhöhung der Stromstärke geht das Kathodenpotential diskontinuierlich auf einen um 0.05 bis 0.3 Volt kleineren Wert zurück; gleichzeitig ändert sich die Gestalt der Strompotentialkurve. Bei diesem Stromanstieg ändert sich die Überspannung bei Verdünnung der Lösung an H^+ -Ionen gemäss der Beziehung von HEYROVSKÝ. BOWDEN gab keine Erklärung dieser Beobachtungen. Man kann aber für das Auftreten des ersten Stromanstiegs das Vorhandensein einer katalytisch wirksamen Verunreinigung an der Kathodenoberfläche verantwortlich machen. Diese Verunreinigung bewirkte wahrscheinlich die Erniedrigung der Überspannung wie auch eine grössere Adsorption von H -Ionen an vergifteten Stellen, an denen zuerst die Wasserstoffabscheidung eintritt. Beim Erhöhen der polarisierenden Stromstärke muss der Strom der Wasserstoffabscheidung

¹⁾ F. P. BOWDEN, Trans. Farad. Soc. 24, 473. 1928.

an diesen katalytisch wirkenden Stellen seinen Grenzwert erreichen; in diesem Moment muss die Wasserstoffabscheidung unter gleichzeitiger sprunghafter Änderung des Kathodenpotentials auf der ganzen rein gebliebenen Quecksilberoberfläche einsetzen. Die Überspannung in diesem Potentialgebiet ist für reines Quecksilber charakteristisch und gehorcht darum der oben angegebenen Beziehung.

II. Teil.

Der Einfluss von Neutralsalzen auf die Überspannung.

7. Die Bedeutung der Adsorption von Wasserstoffionen für die Theorie der Überspannung wurde im I. Teil dieser Arbeit bei Behandlung der Resultate für reine Salzsäurelösungen klar gemacht. Die Untersuchung der Überspannung in Säurelösungen mit Neutralsalz-

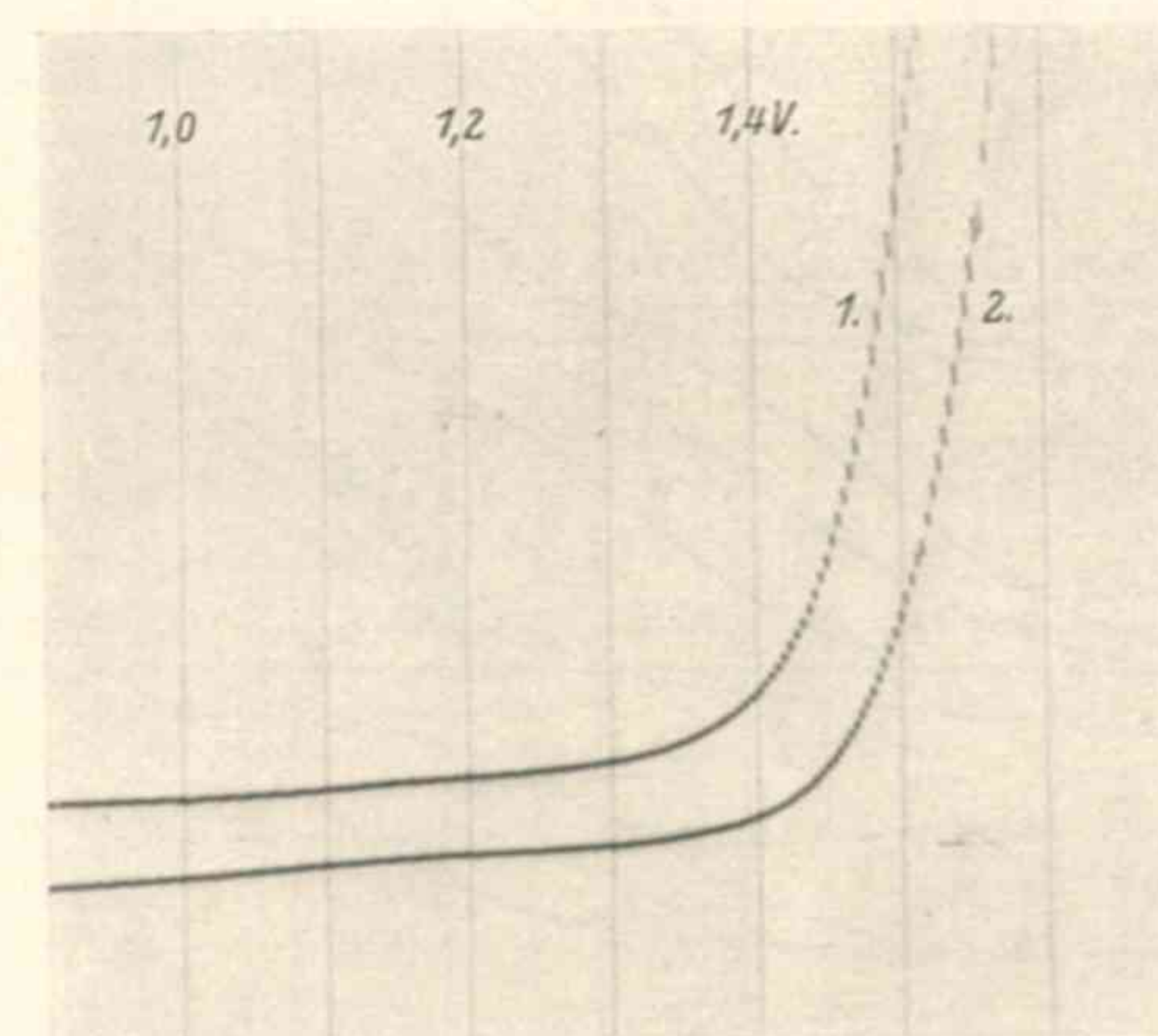


Fig. 3. Stromspannungskurven der H_2 -Abscheidung: 1. 0.01 norm. HCl in Wasser. 2. 0.001 norm. HCl in 0.001 norm. $BaCl_2$.

zusatz hat ein neues Beweismaterial für unsere Theorie gebracht. Es war zu erwarten, dass Neutralsalze die Adsorption von H -Ionen erniedrigen und die Überspannung erhöhen. Tatsächlich wurde dies völlig bestätigt. Als Beispiel sei ein Polarogramm Fig. 3 angeführt, in dem zwei Stromspannungskurven von Wasserstoffabscheidung an einer tropfenden Quecksilberkathode registriert sind: die obere Kurve wurde aus reiner 0.01 norm. Salzsäure, die niedere aus derselben Säure mit Zusatz von 10^{-3} norm. $BaCl_2$ erhalten. Da das Anodenpotential

(wie auch die Aktivität von H^+ -Ionen) durch einen so kleinen Zusatz von $BaCl_2$ nicht geändert wurde, so zeigt der Vergleich beider Kurven, dass die Wasserstoffabscheidung durch den Neutralsalzzusatz merklich zu negativeren Kathodenpotentialen verschoben wird.

Zur näheren Untersuchung dieser Erscheinung haben wir folgende Salze gewählt: Chloride der Alkalien und Erdalkalien, $LaCl_3$ und

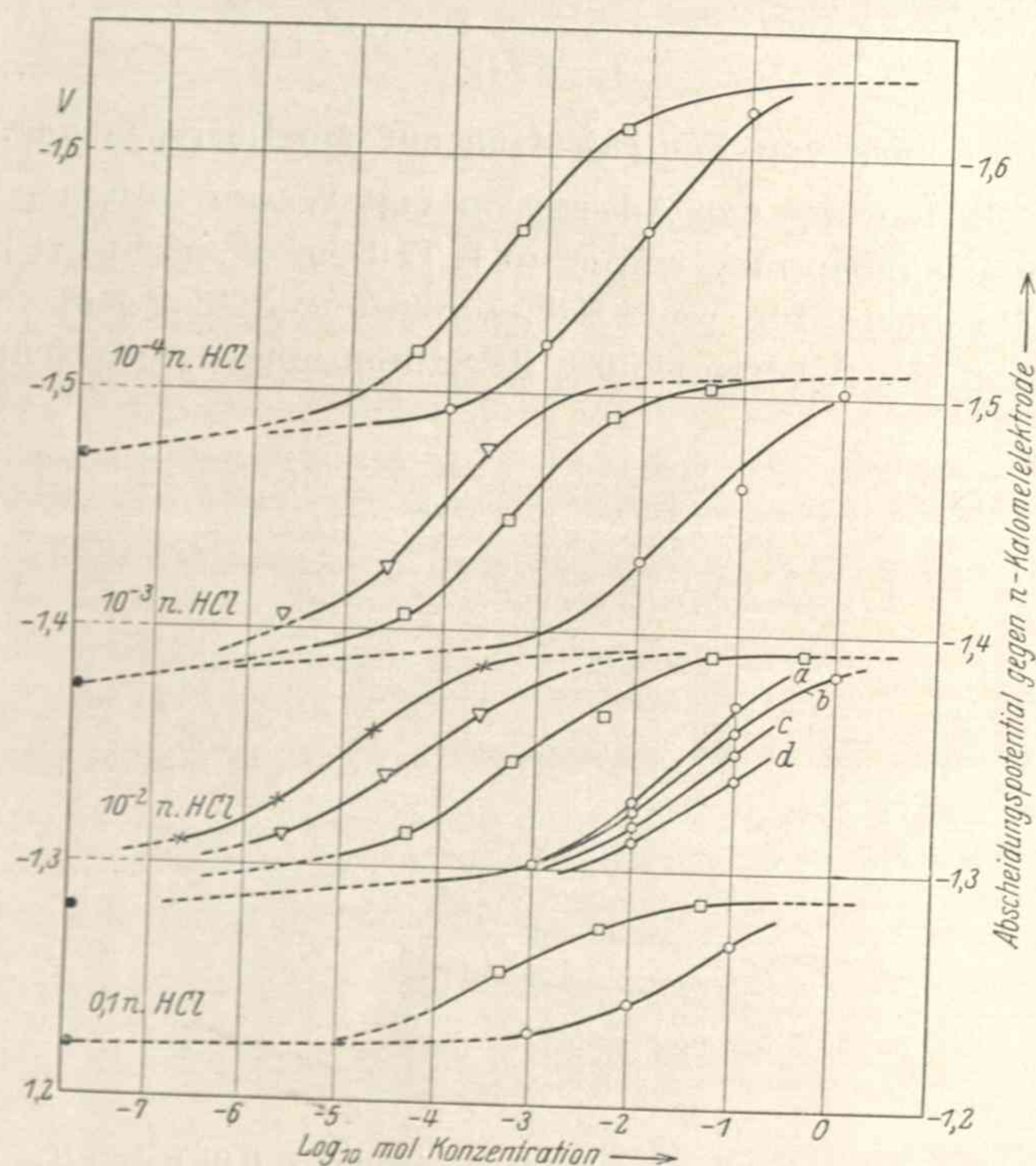


Fig. 4. H_2 -Abscheidungspotential und Zusammensetzung der Lösung. $\times ThCl_4$; $\nabla LaCl_3$; $\square BaCl_2$; $\circ KCl$; $a RbCl$; $b KCl$; $c NaCl$; $d LiCl$.

$ThCl_4$. Die Abscheidungspotentiale der Kationen aller dieser Salze liegen bedeutend negativer (bei etwa 2 Volt) als das Abscheidungspotential des Wasserstoffs. $LaCl_3$ und $ThCl_4$ wurden nur in solchen Konzentrationen gebraucht, wo die Hydrolyse dieser Salze ganz unterdrückt war.

Die Messergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 6 zusammengestellt und im Diagramm Fig. 4 veranschaulicht. Die Zahlen sind die Mittel-

werte aus mehreren Messungen. Besonders genau waren die Messungen für 0,01 norm. Salzsäure (siehe Tabelle 3), wo die Abweichungen zwischen den einzelnen Werten nur etwa 2 Millivolt betragen. Somit konnten wir die Verschiedenheiten im Verhalten von gleichionigen Salzen sicherstellen.

Tabelle 2. H_2 -Abscheidungspotentiale in 0,1 norm. HCl (gegen norm. Kalomelektrode).

Normalität des Salzzusatzes	KCl Volt	$BaCl_2$ Volt
0	—	1,224
10^{-4}	—	1,236
10^{-3}	1,235	1,250
10^{-2}	1,241	1,276
10^{-1}	1,265	1,285
norm.	—	1,287

Tabelle 3. 0,01 norm. Salzsäure.

Normalität des Salzzusatzes	$LiCl$ Volt	$NaCl$ Volt	KCl Volt	$RbCl$ Volt	$MgCl_2$ Volt	$CaCl_2$ ¹⁾ $SrCl_2$ $BaCl_2$ Volt
0	—	—	—	—	—	1,286
10^{-4}	—	—	—	—	1,313	1,316
10^{-3}	1,299	1,306	1,306	1,308	1,340	1,343
10^{-2}	1,308	1,321	1,326	1,329	1,364	1,368
10^{-1}	1,339	1,350	1,360	1,372	1,387	1,393
norm.	—	—	—	—	—	1,395

Tabelle 4. 0,01 norm. Salzsäure.

Normalität des Salzzusatzes	$LaCl_3$ Volt	$ThCl_4$ Volt
0	—	—
10^{-6}	1,307	1,307
10^{-5}	1,315	1,331
10^{-4}	1,339	1,355
10^{-3}	1,365	1,390

¹⁾ Bei diesen drei Salzen fallen die Potentialwerte praktisch zusammen (auf ± 1 Millivolt).

Tabelle 5. 0.001 norm. Salzsäure.

Normalität des Salzzusatzes	KCl Volt	BaCl ₂ Volt	LaCl ₃ Volt
0	—	1.378	—
10 ⁻⁵	—	—	1.406
10 ⁻⁴	—	1.405	1.425
10 ⁻³	1.403	1.448	1.474
10 ⁻²	1.435	1.490	—
10 ⁻¹	1.458	1.502	—
norm.	1.492	1.509	—

Tabelle 6. 0.0001 norm. Salzsäure.

Normalität des Salzzusatzes	KCl Volt	BaCl ₂ Volt
0	—	1.477
10 ⁻⁴	1.493	1.516
10 ⁻³	1.520	1.570
10 ⁻²	1.572	1.610
10 ⁻¹	1.618	—

Zusammenfassend wurden folgende experimentelle Befunde erhalten:

a) Beim Zusatz eines Neutralsalzes verschiebt sich das Kathodenpotential der Wasserstoffabscheidung zu negativeren Werten.

b) Bei einem Überschuss von Neutralsalz erreicht das Abscheidungspotential einen konstanten Wert, der nur von den H⁺-Ionen in der Lösung abhängt. Die Verschiebungen des Potentials bei Verminderung der H⁺-Ionenkonzentration lassen sich in diesem Falle durch die Formel $\pi_1 - \pi_2 = 0.114 \log c$ darstellen, wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist.

Tabelle 7.

Lösung	π Volt	$\Delta \pi$ Volt
0.1 norm. HCl in norm. BaCl ₂	1.287	0.106
0.01 „ HCl „ „ BaCl ₂	1.393	
0.001 „ HCl „ „ BaCl ₂	1.509	
0.0001 „ HCl „ „ BaCl ₂	1.630	

Mittel: 0.112

c) Bei mittleren Konzentrationen an Neutralsalzen ist die Verschiebung des Abscheidungspotentials im grossen Mass von der Wertigkeit des Kations abhängig. Die Konzentrationen von verschiedenen Neutralsalzen, die die gleiche Verschiebung des Potentials bedingen,

bilden die Reihe $[Th^{++++}] < [La^{+++}] < [Ba^{++}] < [K^+]$. Bemerkenswerterweise herrschen bei diesem Effekt der Neutralsalze auf die Wasserstoffüberspannung dieselben Verhältnisse wie bei der Flockung von negativen Kolloiden durch Elektrolytzusätze. Auch für Salze mit gleichwertigen Kationen finden wir dieselbe Sequenz, wie sie oft bei anderen elektrokinetischen Erscheinungen beobachtet wurde:

$$[Rb^+] < [K^+] < [Na^+] < [Li^+].$$

8. Wir haben im I. Teil dieser Arbeit gezeigt, dass sich das Abscheidungspotential von Wasserstoff an einer Quecksilberkathode durch die Formel

$$\pi = 0.057 \log c \cdot n + \text{const} \quad (6)$$

wiedergeben lässt. Hier bedeutet c die Konzentration von H⁺-Ionen in der Lösung und n die Zahl der an der Kathode adsorbierten H⁺-Ionen. Beim Vorhandensein eines Neutralsalzes in der Lösung werden die adsorbierten H⁺-Ionen durch die anderen Kationen aus der Oberflächenschicht teilweise verdrängt. Die Adsorptionsisotherme für diesen Fall lautet:

$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega c + \omega_s c_s} \quad (8)$$

wo z die Maximalzahl der Stellen bezeichnet, an denen die Adsorption stattfinden kann, wo ferner ω eine Grösse ist, die die Adsorbierbarkeit der Wasserstoffionen charakterisiert, und c die Konzentration an H⁺-Ionen in der Lösung darstellt. ω_s und c_s sind die entsprechenden Werte für die Adsorbierbarkeit und Konzentration des zugesetzten Kations. Die Ableitung dieser Formel ist von E. HÜCKEL angegeben worden¹⁾.

Nach Substitution des Ausdrucks (8) in (6) erhalten wir eine allgemeine Beziehung zwischen dem Kathodenpotential der Wasserstoffabscheidung und der Zusammensetzung der Lösung:

$$\pi_k = 0.057 \log \frac{z \cdot \omega \cdot c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + \text{const.} \quad (9)$$

Betrachten wir zunächst die Grenzfälle.

a) Bei sehr kleiner Konzentration des Neutralsalzes, wenn $\omega_s c_s \ll 1 + \omega c$, müsste das Kathodenpotential der H₂-Abscheidung bei konstantem c fast unveränderlich sein, wie auch wirklich beobachtet wurde.

b) Bei einem Überschuss des Neutralsalzes sollte die Menge der zugesetzten und adsorbierten Kationen einen Sättigungswert erreichen und daher auch die Konzentration der H⁺-Ionen an der Oberfläche praktisch konstant werden. Dies stimmt auch mit unseren Resultaten

¹⁾ E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 217. Leipzig 1928.

überein (siehe Fig. 4). Die Konzentration der H^+ -Ionen, die an der Oberfläche verbleiben, sollte in solchen Fällen praktisch nicht von der Konzentration im Innern der Lösung verschieden sein. Darum darf man erwarten, dass die Verschiebung der Abscheidungspotentiale bei zehnfacher Verdünnung von H^+ -Ionen in konzentrierter Salzlösung gleich 0.114 Volt sein muss, was auch unseren Resultaten gut entspricht.

c) Die Abhängigkeit des Neutralsalzeinflusses von der Art der Kationen lässt sich wie folgt erklären. Wenn in derselben Lösung von Salzsäure das Abscheidungspotential des Wasserstoffs bei verschiedenen Zusätzen verschiedener Kationen um denselben Wert verschoben wird, so muss die verbleibende Menge adsorbierter Wasserstoffionen in dieser Lösung immer die gleiche sein. Bezeichnen wir die Konzentrationen der zugesetzten Kationen als $c_1, c_2, c_3, \dots$, so werden wir haben

$$n = \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_1 c_1} = \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_2 c_2} = \text{usw.}$$

oder $\omega_1 c_1 = \omega_2 c_2 = \omega_3 c_3 = \omega_4 c_4$. (10)

Nach E. HÜCKEL ist die Grösse ω gleich $v \cdot e \frac{\varphi}{RT}$, wo v das spezifische Adsorptionsvolumen der Ionen und φ die potentielle Adsorptionsenergie ist. Nun kann man die Adsorptionsenergie, die in diesem Ausdruck vorkommt, als hauptsächlich aus der elektrischen Energie der freien Ladungen bestehend denken. Dann bedeutet φ die Arbeit, welche gewonnen wird, wenn ein Ion von der Wertigkeit v aus dem Innern der Lösung an die Oberfläche, wo das Potential ψ herrscht, herangezogen wird:

$$\varphi = k \cdot v \cdot \psi$$

(k = Proportionalitätsfaktor). Bei dieser vereinfachenden Annahme erhalten wir aus der Beziehung (10) nach kleiner Umformung:

$$C_1 : C_2 : C_3 : C_4 = x : x^2 : x^3 : x^4, \quad (11)$$

wo $x = e^{\frac{k \cdot \psi}{RT}}$ ist. Die molaren Konzentrationen der Ionen verschiedener Wertigkeit, welche die gleichen Verschiebungen des Abscheidungspotentials hervorrufen, sollten somit eine geometrische Reihe bilden. Aus der Fig. 4 lesen wir ab, dass die Verschiebung des Abscheidungspotentials des Wasserstoffs um 75 Millivolt von dem Wert in reiner 0.01 norm. Salzsäure durch folgende molaren Konzentrationen von zugesetzten Salzen hervorgerufen wurde: 0.000025 mol. $ThCl_4$, 0.00016 mol. $LaCl_3$, 0.0016 mol. $BaCl_2$, 0.10 mol. KCl . Bei mehrwertigen Kationen finden wir also eine gute Übereinstimmung mit der Formel (11).

Die Verschiedenheit im Verhalten von gleichwertigen Ionen zeigt, dass nicht nur die COULOMBSchen Attraktionskräfte in Betracht gezogen werden dürfen. Der Verdrängungseffekt der Kationen steigt mit deren abnehmender Hydratation. Hieraus kann geschlossen werden, dass die potentielle Energie der Adsorption neben der COULOMBSchen Energie auch einen spezifischen, von der Dehydrationsarbeit herrührenden Anteil enthalten muss. Nach A. GYEMANT¹⁾ soll sich die Dehydrationsarbeit von Rb zu Li bedeutend vergrössern. Da die COULOMBSche Attraktionsenergie der freien Ladungen und die Dehydrationsenergie entgegengesetzte Vorzeichen haben, vermindert sich die gesamte potentielle Energie der Adsorption bei Vergrösserung der Hydratation der Ionen. Die Annahme, dass die Adsorption von Kationen mit der Dehydratation zusammenhängt, scheint in unserem Falle besonders plausibel. Dann bildet die Dehydratation der Kationen den ersten Schritt zu ihrer elektrolytischen Abscheidung.

Wir hoffen, die Beziehungen zwischen dem thermodynamischen Potential und den elektrokinetischen Erscheinungen auf Grund der hier mitgeteilten Versuche in einer späteren Arbeit näher zu behandeln.

Zusammenfassung.

Es wurden die Messungen der Abscheidungspotentiale des Wasserstoffs an einer tropfenden Quecksilberkathode beschrieben. Das Versuchsmaterial bestätigt aufs beste die Theorie von HEYROVSKÝ, wenn die Adsorption von Ionen berücksichtigt wird. Es wurde gefunden, dass die Neutralsalze die H^+ -Ionen aus der Oberflächenschicht der Kathode verdrängen und so die Überspannung beeinflussen. Dieser Effekt hängt von der Art des zugesetzten Kations ab, wobei ähnliche Verhältnisse wie bei der Flockung von negativen Kolloiden durch Elektrolytzusätze gefunden wurden. Die allgemeine Beziehung zwischen dem Abscheidungspotential des Wasserstoffs und der Zusammensetzung der Lösung lässt sich durch die Formel

$$\pi_k = \frac{RT}{F} \log \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k$$

im Einklang mit experimentellen Resultaten darstellen.

Herrn Professor Dr. J. HEYROVSKÝ sprechen die Verfasser ihren besten Dank für die Diskussion dieser Arbeit aus.

¹⁾ A. GYEMANT, Grundzüge der Kolloidphysik. 1925.

Prag, Physikal.-chem. Laboratorium d. Ukrain. Pädagog. Hochschule.