

## Wasserstoffüberspannung an Quecksilber und das $\zeta$ -Potential. I

Von *S. Lewina* und *W. Sarinsky*

Trotz einer grossen Zahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten ist die Frage über die Natur der Wasserstoffüberspannung noch ungelöst. Diese Erscheinung erwies sich viel komplizierter, als man früher glaubte.

In der Abhandlung von A. Frumkin „Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht“<sup>1</sup> wird eine Beziehung zwischen der Wasserstoffüberspannung und der Grösse des  $\zeta$ -Potentials abgeleitet. Bei Berücksichtigung des diffusen Charakters der Doppelschicht nach Gouy<sup>2</sup>-Stern<sup>3</sup> erhält die Volmersche Gleichung<sup>4</sup>, welche den Zusammenhang zwischen der Überspannung und der Stromdichte gibt, die folgende Form:

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}, \quad (1)$$

wo  $\varphi$ —das Kathodenpotential,  $\zeta$ —die Grösse, welche nach Stern dem elektrokinetischen Potential entspricht,  $[H]$ —die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung,  $i$ —die Stromdichte bedeuten. Bei konstantem  $i$  geht Gleichung (1) über in

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H] + \text{const}, \quad (2)$$

<sup>1</sup> A. Frumkin Z. physik. Chem., A **164**, 121 (1931).

<sup>2</sup> M. Gouy, J. de Physique, (4) **9**, 457 (1910).

<sup>3</sup> O. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 508 (1924).

<sup>4</sup> T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem., A **150**, 203 (1931).

und für verdünnte Säuren erhält man, wie sich aus der Sternschen Theorie ableiten lässt, wenn  $e^{-\frac{\zeta F}{RT}} \gg 1$  ist

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln [H'] + \text{const} \quad (3)^5$$

d. h., dass das Kathodenpotential genau so wie das Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, mit anderen Worten: die Wasserstoffüberspannung bleibt konstant. Untersucht man die Überspannung bei konstanter Säurekonzentration und Zusatz von Neutralsalzen, so erhält man die Gleichung

$$\varphi + \zeta = \text{const}, \quad (4)$$

welche erlaubt, den Wert des  $\zeta$ -Potentials aus Polarisationsmessungen zu bestimmen.

Die Literaturangaben über den Einfluss des pH der Lösung auf die Wasserstoffüberspannung an Quecksilber, sowie die Daten über den Gang der Stromdichtepotentialkurven sind sehr widersprechend. Dies erklärt sich durch die Schwierigkeit, Verunreinigungen der Kathodenoberfläche während der Elektrolyse zu vermeiden, was sich hauptsächlich im Gebiete niedriger Stromdichten äussert, wo auch der Einfluss von verschiedenen Depolarisationsfaktoren besonders bemerkbar wird.

Bowden<sup>6</sup> untersuchte die Wasserstoffüberspannung an einer ruhenden Quecksilberkathode bei pH-Werten zwischen 1,0 und 6,6 und bei Stromdichten von  $10^{-7}$  bis  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>. Er fand, dass der Verlauf des Prozesses verschieden ist in Abhängigkeit von der Grösse der Stromdichte. Im Gebiete niedriger Stromdichten (etwa  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>) gehorchen die Stromspannungskurven der Gleichung

$$\eta = a + b \log i,$$

wo  $b = 0,116$  ist und die Überspannung unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung ist. Für stärkere Ströme, beginnend mit

<sup>5</sup> Siehe Anhang.

<sup>6</sup> F. Bowden, Trans. Soc., **22**, 474 (1928); Proc. Roy. Soc., A **126**, 107 (1932).

Überspannungen von 0,8—0,9 V ändert sich scharf der Gang der Kurven:  $b$  wird etwa 0,22 und unter diesen Bedingungen steigt die Überspannung bei Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung.

Sand <sup>7</sup> hat eine theoretische Begründung der experimentellen Daten von Bowden vorgeschlagen. Andererseits erhielten Heyrowsky <sup>8</sup>, sowie auch Herasymenko <sup>9</sup> und Herasymenko und Šlendyk <sup>10</sup> bei Untersuchungen mit der Quecksilbertropfelektrode, an der eine stetige Erneuerung der Oberfläche stattfindet, für die Überspannung die Gleichung

$$\pi = 0,087 \log i + \text{const},$$

wo  $b$  somit gleich 0,087 ist. Dabei fanden sie für verdünnte Lösungen (0,1 norm. und darunter) eine Zunahme der Überspannung bei Verminderung der Wasserstoffkonzentration <sup>11</sup>, während bei stärkeren Lösungen (höher als 0,01 norm.) die Überspannung unabhängig von der Konzentration war. Der Vorzug der Quecksilbertropfelektrode vor einer stationären Elektrode besteht in der fortdauernden Erneuerung der Oberfläche. Indessen sind Messungen mit einer Tropfelektrode im Gebiete schwacher Ströme von der Grössenordnung  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> und darunter unmöglich, da unter diesen Bedingungen ein merklicher Teil der Elektrizität nicht für den Faraday-Strom, sondern für den Ladungsstrom verbraucht wird. Die Angaben von anderen Verfassern über diese Frage sind auch sehr widersprechend. Wir standen deshalb vor der Aufgabe, eine sichere experimentelle Methode auszuarbeiten, welche erlauben sollte, Überspannungsmessungen in verdünnten Lösungen (wo das  $\zeta$ -Potential hoch ist) und bei niedrigen Stromdichten, bei Polarisationswerten möglichst nahe dem Maximum der Elektrokapillarkurve, auszuführen.

<sup>7</sup> H. Sand, Trans. Farad. Soc., **26**, 19 (1930).

<sup>8</sup> A. Heyrowski, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **44**, 499 (1925).

<sup>9</sup> P. Herasymenko, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **44**, 503 (1925).

<sup>10</sup> P. Herasymenko u. I. Šlendyk, Z. physik. Chem., **A 149**, 123 (1930).

<sup>11</sup> Dieses Ergebnis wurde von den Verfassern später als ein Versuchsfehler anerkannt, wie Prof. Heyrowsky in seinem Vortrage während der Mendelejeff-Tagung in Moskau, 1934, erwähnte.

In dem vorliegenden ersten Teil der Arbeit geben wir eine Beschreibung der Methode und unsere Messungsergebnisse über den Einfluss der Konzentration der Lösung auf die Überspannung.

Die Resultate von Versuchen mit Zusatz von Neutralsalzen sollen in nächster Zeit veröffentlicht werden.

### Experimenteller Teil

Die Reinigung des Quecksilbers, das Einfüllen der Ampullen im Hochvakuum und das Abschmelzen der letzteren wurden, wie schon in der Arbeit von Lewina und Silberfarb<sup>12</sup> beschrieben.

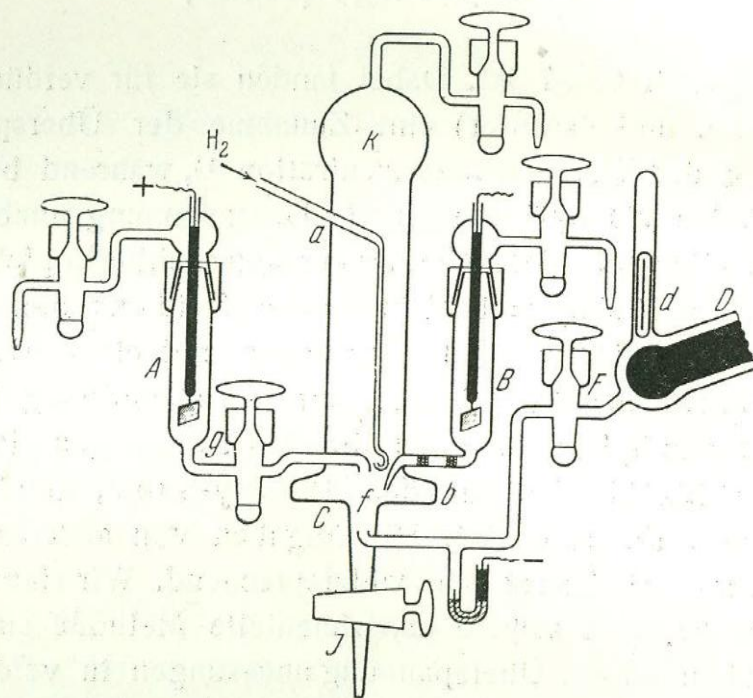


Fig. 1.

ben, ausgeführt. Die Herstellung der Salzsäure geschah mittels Sättigung von Wasser (Leitfähigkeit etwa  $0,9-1,0 \cdot 10^{-6}$ ) im HCl-Strom. Die erhaltene Lösung wurde unter vermindertem Druck auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt und dann im Wasserstoffstrom abgekühlt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wurde die Lösung in evakuierte (Hochvakuum) Ampullen eingefüllt und die letzteren

<sup>12</sup> S. Lewina u. M. Silberfarb, Acta Physicochimica URSS, 4, 275 (1936).

abgeschmolzen. Vor dem Versuche brachte man die Ampullen mit Quecksilber und der Lösung in die entsprechenden Teile des Apparates, dessen Anordnung in der zitierten Arbeit schon beschrieben ist<sup>12</sup>. Die Konstruktion der elektrolytischen Zelle, welche seither wesentliche Veränderungen erfahren hat, ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Die Arbeitsweise war die folgende: nach dem Einbringen der Ampullen wurde während 12—18 Stunden Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Mit Hilfe einer elektromagnetischen Vorrichtung wurde die Ampulle mit dem Quecksilber zerschlagen und das Quecksilber gelangte durch Öffnen des Hahnes *F* in den Teil *C* der Zelle. Die Oberfläche der Quecksilberkathode betrug 12,56 cm<sup>2</sup>. Der Kontakt mit dem Quecksilber wurde mittels eines in den Boden des Seitenrohres *m* eingeschmolzenen Platindrahtes hergestellt, sodass das Quecksilber, welches mit Platin in Berührung kam, nicht in den Kathodenraum gelangte. Nach dem Zerschlagen der Ampulle mit der Lösung, floss die letztere durch das Rohr *a* in den Apparat. Der Anodenraum *A* mit einer Anode aus platinisiertem Platin war durch den Hahn *G* abgetrennt. Das Kathodenpotential wurde gegen eine umkehrbare Wasserstoffelektrode im Teil *B* der Apparatur, der von dem Kathodenraum mittels zwei Glasfilter getrennt war, gemessen<sup>13</sup>. Die Erneuerung der Kathodenoberfläche geschah durch Entfernung des Quecksilbers aus der Anordnung mittels des Hahnes *J*. Dabei entfernte man nicht nur das Quecksilber, sondern auch den Teil des Elektrolyten in der Nähe der Kathode. Eine solche Anordnung ermöglicht, die Überspannung an einer ruhenden Quecksilberkathode, deren Oberfläche nach Wunsch erneuert werden kann, zu messen. Der Apparat war aus Jenaer Glas hergestellt. Ausser dem Hahn *F*, der mit einer Hg-Dichtung versehen war, waren alle Hähne und Schiffe mit Wasser abgedichtet. Vor dem Eintritt in den Apparat passierte der Wasserstoff ein Schlangenrohr, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Am Anfang des Versuches waren die Überspannungswerte für Ströme unter 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> gewöhnlich etwas zu niedrig, was durch das Vorhandensein geringer Mengen von fremden Beimischungen, die trotz

<sup>13</sup> Wir glauben, dass in unserer Anordnung eine Verunreinigung der Kathodenoberfläche und der Flüssigkeit im Kathodenraum durch Spuren von Platin vermieden wurde (vgl. Šlender u. Herasymenko, Z. physik. Chem., 162, 223, 1932).

aller Vorsichtsmassregeln in die Anordnung gelangten, erklärt wird.

Deshalb leitete man vor Beginn der Messungen, während etwa einer Stunde (in 0,1 norm. HCl-Lösungen länger) einen Strom von  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> durch die Lösung unter ununterbrochenem Umrühren mit Wasserstoff. Darauf erneuerte man die Quecksilberoberfläche und schritt zu den Messungen. Bei den Versuchen mit Salzzusatz war der obere Teil des Apparates, wie in Fig. 2 dargestellt, eingerichtet.

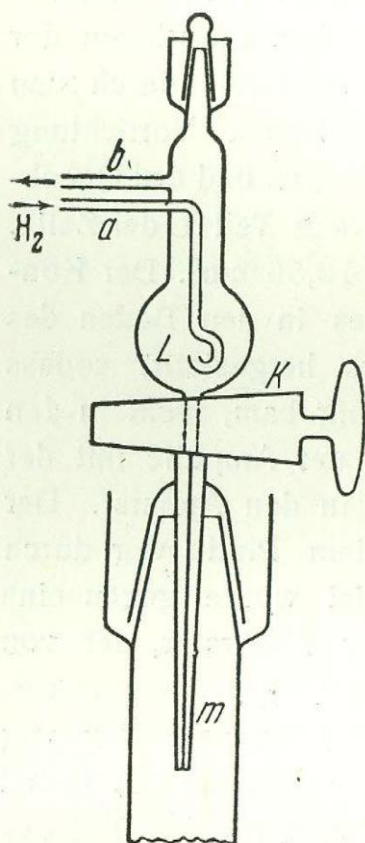


Fig. 2.

Der obere Teil bestand aus einem Behälter *L* und Hahn *K* mit einem Kapillarrohr *m*. In diesen Behälter brachte man die salzsaure Lösung des Salzes. Das Volumen der aus der Kapillare austretenden Tropfen war im Voraus bestimmt. Die Konzentration des Salzes war so berechnet, dass bei einem Zusatz von 2, 20 oder 200 Tropfen zu der Lösung im Apparat in einem und demselben Versuch der Einfluss von drei verschiedenen Salzkonzentrationen, von denen jede 10 mal grösser als die vorangehende war, untersucht werden konnte. Die Salzlösung wurde vor dem Versuch in den Behälter *L* gebracht, mittels des Rohres *a* mit Wasserstoff gesättigt, welcher dann durch das Rohr *b* in den Apparat geleitet wurde.

Sämtliche Messungen wurden in einem Thermostaten bei einer Temperatur von 22° ausgeführt. Als Stromquellen dienten zwei 80 Volt-Batterien mit einer Kapazität von 2,5 A. St. Die Stromstärke wurde mit einem Zeiger-Galvanometer von Hartmann und Braun (Empfindlichkeit  $3,9 \cdot 10^{-8}$  A pro Teilstrich) gemessen. Zur Messung des Kathodenpotentials benutzte man ein Binantenelektrometer. Die erhaltenen Überspannungswerte waren während eines und derselben Versuches genau reproduzierbar; bei verschiedenen Versuchen unter gleichen Bedingungen erreichte die Reproduzierbarkeit  $\pm 3$  mV, im Strombereich unter  $5 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>,  $\pm 6$  mV.

## Ergebnisse

Es wurde die Wasserstoffüberspannung bei Stromdichten von  $10^{-8}$  bis  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> und HCl-Konzentrationen von 0,001 norm., 0,01 norm. und 0,1 norm. gemessen. Bei mehrstündiger Strombelastung zeigten die Werte der Überspannung keine Änderungen. Trägt

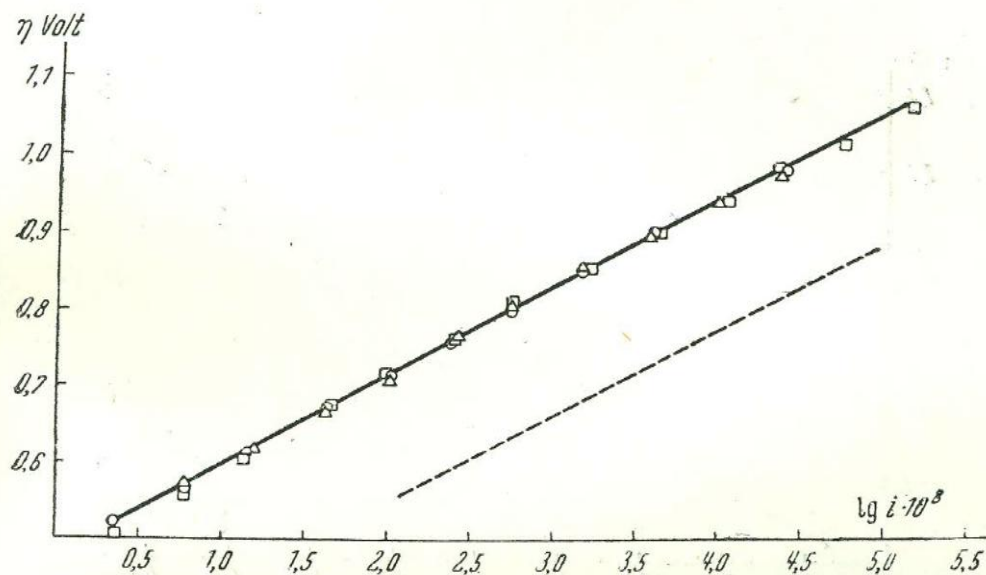


Fig. 3.

$\eta$  — Überspannung in Volt;  $i$  — Stromdichte in A/cm<sup>2</sup>; ○ — 0,001 norm. HCl; △ — 0,01 norm. HCl; □ — 0,1 norm. HCl. Gestrichelte Kurve — Wasserstoffüberspannung in äthylalkoholischen Lösungen.

man die Überspannung gegen den Logarithmus der Stromdichte auf, so fallen, wie aus Fig. 3 ersichtlich, die Kurven für alle drei Konzentrationen zusammen; daraus kann geschlossen werden, dass in diesem Intervall die Überspannung von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig ist, was mit dem Ergebnis (3) der anfangs zitierten Abhandlung übereinstimmt. Der lineare Gang der Kurven entspricht der bekannten Gleichung von Tafel<sup>14</sup>.

Für den Koeffizient  $b$  fanden wir 0,119—0,120, was mit der Volmerschen Theorie im Einklang steht (bei 22°C ist  $b = 2,3 \frac{2RT}{F} = 0,117$ ). Denselben Wert für den Koeffizienten  $b$  erhielt auch Bowden<sup>6</sup>.

<sup>14</sup> J. Tafel, Z. physik. Chem., **50**, 641 (1905); **34**, 199 (1900).

Mit einer ganz anderen Methode (an ruhenden Quecksilbertropfen) haben in unserem Laboratorium Kabanow und Kutschinsky ganz ähnliche Resultate erhalten. (Vgl. Fig. 4). Diese Versuche, über die demnächst berichtet werden soll, wurden auch auf höhere Konzentrationen ausgedehnt, wobei sich herausgestellt hat, dass schon bei norm. Konzentration der Säure merkliche Abweichungen von

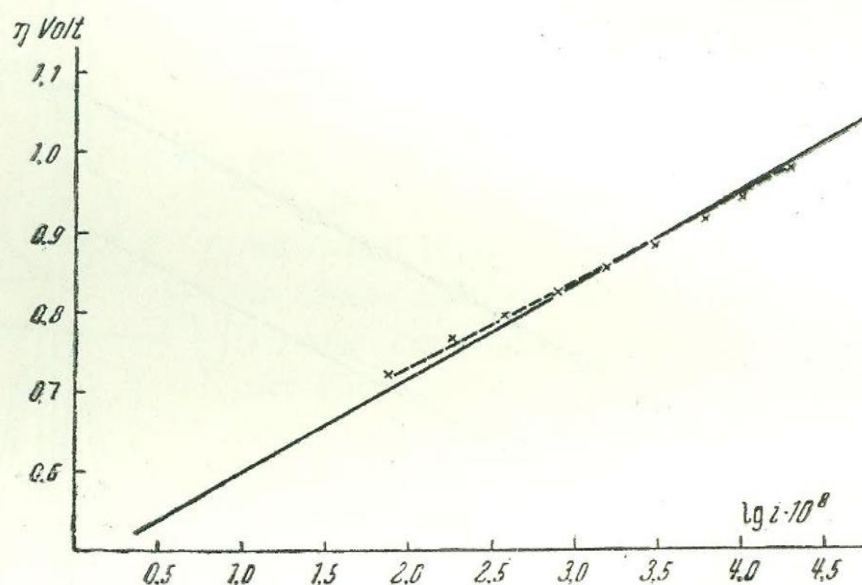


Fig. 4.

Gestrichelte Kurve, von Kabanow und Kutschinsky erhalten; die ausgezogene Kurve stellt die Resultate unserer Messungen dar.

der Konzentrationsunabhängigkeit der Überspannung auftreten; auch zeigt der Gang der  $\eta$ — $\lg i$  Kurve in diesem Falle Abweichungen bei niedrigen Überspannungen von der einfachen Tafelschen Beziehung, die von einer Anionenadsorption wahrscheinlich abhängen.

In Fig. 3 zeigt die gestrichelte Kurve die Überspannung für eine Lösung von HCl in Äthylalkohol<sup>12</sup>, die sich im Konzentrationsintervall von 0,01—0,54 norm. gleichfalls von der Säurekonzentration unabhängig erwiesen hat. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist dieser Wert um 165 mV niedriger [als in wässriger HCl-Lösung. Diese Erscheinung soll später im Zusammenhang mit dem Verhalten von anderen, nicht wässrigen Lösungsmitteln betrachtet werden.

Es muss bemerkt werden, dass die oben dargelegten Ergebnisse erst allmählich erhalten wurden. Im Anfangsstadium der Arbeit waren einige Hähne und Schliffe mit Hahnfett (Kahlbaum's Vakuum-

Hahnfett) geschmiert, die Herstellung der Lösung geschah auf andere Weise, wobei ein Eindringen von Sauerstoff nicht ausgeschlossen war; ausserdem war die Konstruktion des Apparates eine andere. Die dabei erhaltenen Kurven vom Typus (I) (Fig. 5) erinnerten an die Kurven von Bowden (Fig. 7). Später erhielten wir Kurven vom Typus (II), deren oberer Teil mit den endgültigen Kurven (III) zusammen-

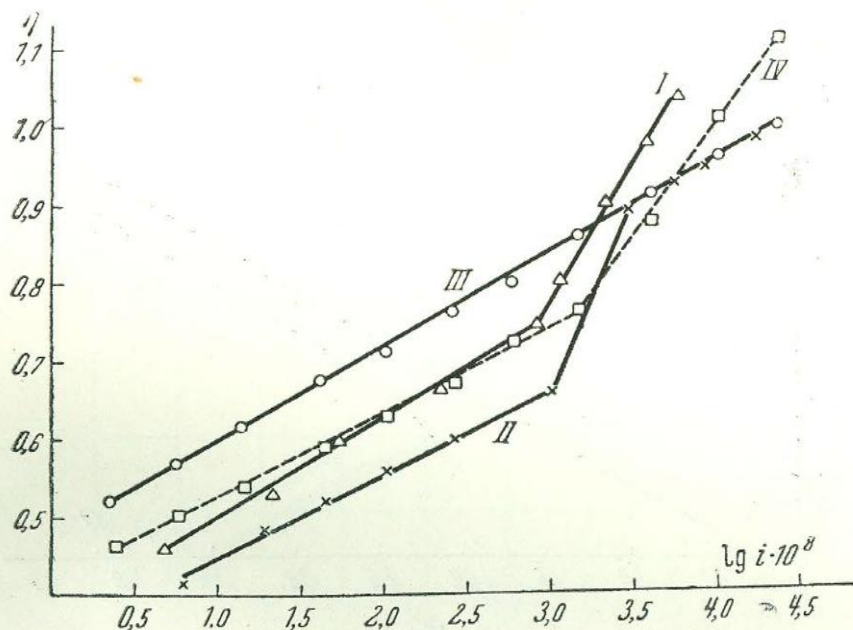


Fig. 5.

Kurven I und II im Anfangsstadium der Arbeit erhalten; III-endgültige Kurve; Kurven IV und II bei Verunreinigung durch Hahnfett der Hg-Oberfläche erhalten.

fällt. Dies spricht dafür, dass Spuren von organischen Verunreinigungen und Sauerstoff, welche in die Anordnung gelangen, sich am stärksten im Gebiete niedriger Überspannungen äussern. Mit der letzten Versuchsanordnung, welche eine endgültige Reinigung der Lösung mittels Elektrolyse während des Versuches selbst ermöglicht und ferner nicht nur eine völlige Erneuerung der Kathodenoberfläche, sondern auch ein Entfernen des in der Nähe der Kathode sich befindenden Teils des Elektrolyten erlaubt, konnten zuverlässige Resultate im Gebiet der Stromdichten von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> erreicht werden.

Versuche zur Reproduktion der früheren Resultate durch künstliche Verunreinigung der Kathodenoberfläche während der Messungen mit verschiedenen organischen Stoffen, zeigten, dass die letzteren hauptsächlich im Strombereich unter  $1 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> auf die Überspannung erniedrigend wirken.

Erwähnenswert ist das Beispiel der Vergiftung der Kathodenoberfläche durch Zitronenöl. Trägt man die Überspannung gegen den Logarithmus der Stromdichte auf, so zeigt die Kurve *B*, wie aus Fig. 6 ersichtlich, die gleiche Neigung wie die entsprechende Kurve *A* ohne Zusatz von Zitronenöl; die absoluten Werte der Überspannung sind dagegen niedriger. Nach Polarisation und Erneue-

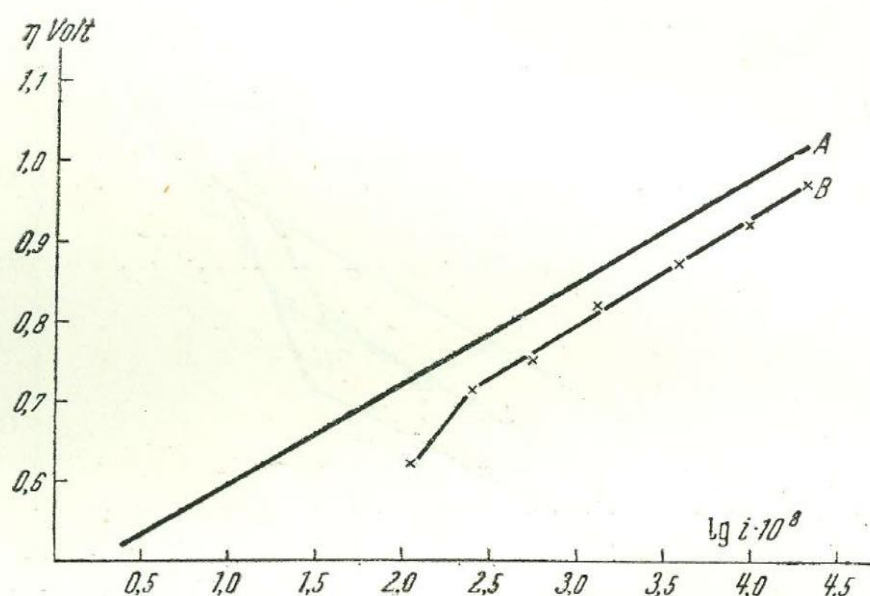


Fig. 6.

*A* — normale Kurve; *B* — in Gegenwart von Zitronenöl aufgenommene Kurve.

rung der Kathodenoberfläche erhält man wieder die gewöhnliche Kurve *A*. Es ist somit wesentlich, ausser dem Neigungswinkel der Kurve auch die Grösse der Überspannung zu berücksichtigen. Ferner ergab sich, dass nach dem Berühren der reinen Quecksilberoberfläche mit Vakuum-Hahnfett von Kahlbaum Kurven erhalten werden können, welche dem Typus (1) und (2) entsprechen<sup>15</sup>. In diesem Falle müssen auch die unteren Teile dieser Kurven trotz des richtigen Wertes des Koeffizienten *b* wegen der herabgesetzten Überspannungswerte als die einer vergifteten Oberfläche entsprechenden betrachtet werden. Eine Zusammenstellung unserer Resultate mit denjenigen von Bowden bringt Fig. 7.

<sup>15</sup> Eine genauere Klärung der Frage, in welchen Fällen Kurven vom Typus (I) und in welchen Fällen vom Typus (II) erhalten werden, ist uns nicht gelungen.

In demjenigen Teil der Bowdenschen Kurve, welche die Neigung  $b = 0,116$  aufweist, sind die Überspannungswerte doch merklich niedriger. Der Vergleich mit den Ergebnissen von Herasymenko und Šlěndyk konnte nicht durchgeführt werden, da man bei diesen Verfassern eine Angabe der Stromdichte, mit der sie arbeiteten, vermisst.

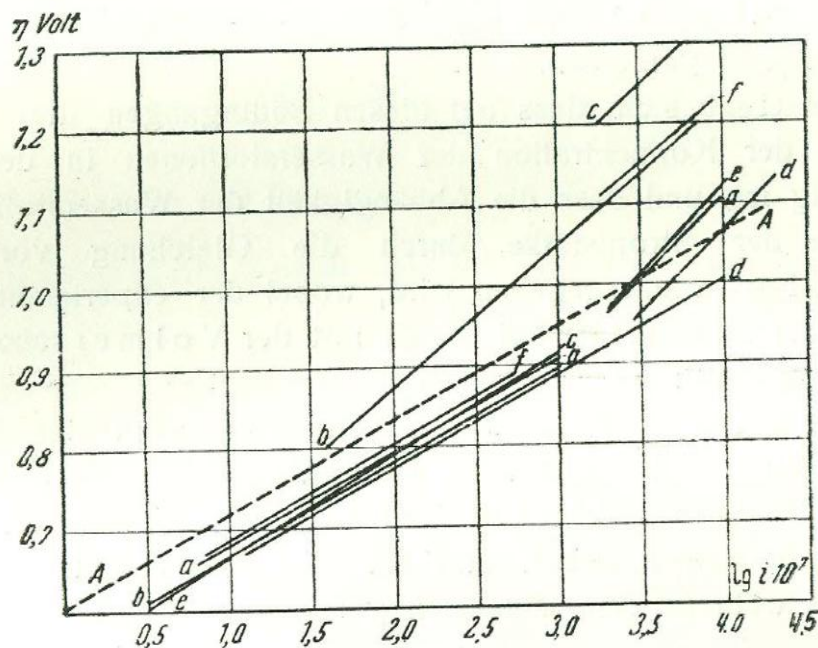


Fig. 7.

Ausgezogene Kurven nach der Arbeit von Bowden; gestrichelte Kurve A nach unseren Versuchen.

Schliesslich muss bemerkt werden, dass die Gesamtheit der Daten, die bei Untersuchung der Wasserstoffüberspannung an Quecksilber unter reinen Bedingungen erhalten worden sind, im allgemeinen das Schema von Volmer bestätigt, nach welchem bei der kathodischen Wasserstoffabscheidung der langsame Vorgang in der Entladung der Wasserstoffionen besteht.

In einer Reihe von neueren Arbeiten<sup>16</sup> wird auf Grund von Versuchen über die Kinetik des Austausches von Deuterium und Wasserstoff die Volmersche Theorie als unbefriedigend erklärt. Diese Ergebnisse können aber einerseits noch nicht als endgültige betrachtet werden, andererseits beziehen sich die Schlüsse auf feste Metalle, insbesondere auf Nickel.

<sup>16</sup> J. Horiuti u. Okamoto, Scient. Pap. Inst. Phys. and chem. Res. 28, 231 (1936); 30, 151 (1936).

### Zusammenfassung

1. Es wird eine Methodik beschrieben, welche erlaubt die Wasserstoffüberspannung an einer ruhenden Quecksilberkathode zu messen, wobei deren Oberfläche nach Belieben erneuert werden kann.

2. Es wurde die Wasserstoffüberspannung in 0,001 norm., 0,01 norm. und 0,1 norm. HCl-Lösungen für Stromdichten von  $10^{-8}$  bis  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> gemessen.

3. Es ergab sich, dass bei diesen Bedingungen die Überspannung von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung unabhängig ist, und dass die Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung von der Stromstärke durch die Gleichung von Tafel  $\eta = a + b \log i$  wiedergegeben wird, wobei der experimentell erhaltene  $b$ -Wert ( $b = 0,119$  bei 22°C) mit der Volmerschen Theorie im Einklang steht.

4. Es wurde der Einfluss von Verunreinigungen der Kathodenoberfläche auf die Überspannung geprüft.

Zum Schluss möchten wir Prof. A. N. Frumkin für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein Interesse und wertvolle Ratschläge während ihrer Ausführung unseren Dank aussprechen.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,  
Moskau.

Eingegangen am  
1. Februar 1937.

### Anhang

Die in der zitierten Abhandlung gegebene Ableitung der Gleichung (3) ist nicht ganz streng. Eine strengere Ableitung dieser Beziehung gab später A. Frumkin (unveröffentlicht) und zwar ausgehend von der Gleichung (2)

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \zeta + \text{const.}$$

Nach der Theorie von Stern (vgl.<sup>3</sup> S. 125) gilt angenähert, wenn keine spezifische Adsorption auftritt:

$$K(\varphi - \zeta) = -dF [H^+] \left( e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - e^{\frac{\zeta F}{RT}} \right) - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} [H^+]^{\frac{1}{2}} \left( e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} - e^{\frac{\zeta F}{2RT}} \right)$$

( $d$  — Durchmesser eines Wassermoleküls,  $K$  — Kapazität der Doppelschicht,  $D$  — Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels). Führt man in diese Gleichung den Wert für  $\varphi$  aus (2) und vernachlässigt die Glieder mit  $e^{\frac{\zeta F}{2RT}}$  und  $e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$ , so ergibt sich

$$\begin{aligned} 2K \frac{RT}{F} (\ln [H'] - \frac{\zeta F}{RT} + \text{const}) = \\ = -dF [H'] e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} [H']^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}}. \end{aligned}$$

Daraus lässt sich leicht ableiten, dass

$$\zeta = \frac{RT}{F} \ln [H'] + \text{const} \quad \text{und} \quad \varphi = \frac{RT}{F} \ln [H'] + \text{const}.$$

Insofern die Ungleichung  $e^{-\frac{\zeta F}{RT}} \gg 1$  erfüllt ist, gilt Gleichung (3) bei beliebig grossen Verdünnungen.

A. Frumkin konnte weiterhin zeigen, dass Gleichung (3) unter viel allgemeineren Voraussetzungen als die, welche der Sternschen Formel zugrunde liegen, abgeleitet werden kann. Aus der thermodynamischen Grundgleichung der Elektrokapillarkurve folgt für eine Lösung einer Säure unter der Annahme, dass die Anionenadsorption dem Absolutwerte nach im Vergleiche mit der Kationenadsorption vernachlässigt werden kann und dass die Gesetze der verdünnten Lösungen auf den Zustand im Innern der Lösung angewandt werden können,

$$\varepsilon = f_1 \left( \varphi - \frac{RT}{F} \ln [H'] \right), \quad (5)$$

wo  $\varepsilon$  die Ladung der Hg-Oberfläche und  $f_1$  eine unbekannte Funktion bedeutet (vgl. z. B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem., A 147, 139, 1930). Die Annahme bezüglich der relativen Grösse der Anionen- und Kationenadsorption gilt immer, wenn die Oberfläche eine merkliche negative Ladung trägt, die Lösung genügend verdünnt ist und das Anion spezifisch nicht adsorbiert wird. Wir teilen jetzt den Potentialsprung  $\varphi$  wie in der Sternschen Theorie in  $\varphi - \zeta$  und  $\zeta$  ein, wobei sich die Grösse  $\zeta$  auf den Mittelpunkt eines Ions bezieht, welcher die Hg-Oberfläche berührt, und bezeichnen mit  $[H']_s$  die Menge der H'-Ionen pro  $\text{cm}^2$ , welche die Hg-Oberfläche berühren.

Es gilt ohne jegliche zusätzliche Voraussetzung über die Zustandsgleichung der Ionen in der Doppelschicht

$$[H']_s = f_2 \left( \zeta - \frac{RT}{F} \ln [H'] \right). \quad (6)$$

Weiterhin wird auch unter sehr allgemeinen Annahmen über die Potentialverteilung in dem Helmholtzschen Teile der Doppelschicht der Potentialabfall  $\varphi - \zeta$  durch die Grössen  $\varepsilon$  und  $[H']_s$  bestimmt sein:

$$\varphi - \zeta = \left( \varphi - \frac{RT}{F} \ln [H'] \right) - \left( \zeta - \frac{RT}{F} \ln [H'] \right) = f_3 (\varepsilon [H']_s). \quad (7)$$

Nehmen wir nun an, es sei  $\varphi - \frac{RT}{F} \ln [H']$  eine Konstante, d. h. es gelte Gleichung (3). Dann ist nach (5)  $\varepsilon = \text{const}$ , und nach (7) und (6) gilt dasselbe für die Grössen  $[H']_s$  und  $\left( \zeta - \frac{RT}{F} \ln [H'] \right)$  und also auch für  $\varphi - \zeta$ . Nun ist die Stromstärke  $i$  nach den Grundannahmen der Theorie der verzögerten Ionenentladung proportional

$$[H']_s e^{-\frac{a(\varphi - \zeta) F}{RT}}.$$

Aus der Bedingung  $\varphi - \frac{RT}{F} \ln [H'] = \text{const}$  folgt also tatsächlich  $i = \text{const}$ , womit Gleichung (3) bewiesen ist.