

Die kathodische Polarisation des Quecksilbers.

Von

Eugen Spitalsky und N. I. Nekrassow.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 29.)

Die Abhängigkeit des Quecksilberpolarisationsganges von verschiedenen Faktoren (Stromdichte, Polarisationszeitdauer, H^+ -Ionenkonzentration, Vorhandensein von Sauerstoff in der Lösung und anderes) wurde möglichst ausführlich untersucht.

Die Ausmessungen wurden parallel nach der „direkten“ und der „kommutatorischen“ Methode vorgenommen.

Es wurde eine Reihe charakteristischer Eigenheiten beobachtet: Unabhängigkeit des Depolarisationsganges von der Dichte des polarisierenden Stroms, sehr schnelles Erreichen des Maximums der Polarisation (für die gegebene Stromdichte), äusserste Empfindlichkeit der polarisierten Quecksilberkathode gegenüber den geringsten Spuren von Sauerstoff in der Lösung und anderes.

Es wird die Voraussetzung geäußert, dass diese Eigenheiten der geringen „Polarisationskapazität“ des Quecksilbers im Vergleich zu anderen Metallen, zuzuschreiben sind.

Die vorliegende Arbeit hat nicht das Ziel, das Polarisationsproblem zu lösen und dabei den bereits vorhandenen Hypothesen eine neue hinzuzufügen, vielmehr sollen in umfassender Weise die Polarisationserscheinungen dargelegt werden, wie sie auch von anderen Forschern bereits an Quecksilber gefunden wurden.

Das Quecksilber zeigt die höchste Wasserstoffüberspannung und scheint daher zur Erfassung der typischen Merkmale dieses Phänomens besonders geeignet. Ferner ist auch die logarithmische Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte beim Quecksilber am besten erkennbar. Es besteht daher die berechnete Vermutung, dass die physikalisch-chemischen Prozesse der Polarisation am einfachsten an Quecksilberelektroden vor sich gehen und damit die Möglichkeit bieten, die chemische Kinetik zur Erklärung der Polarisationserscheinungen weitgehend heranzuziehen.

Die für das Quecksilber geltende Gleichung

$$E = a + b \log D_k$$

(D_k = Stromdichte, a, b = Konstanten) ist an anderen Elektroden weniger gut erfüllt und es lässt sich vermuten, dass die Verhältnisse dort komplizierter liegen.

Man könnte meinen, dass auch noch die Tatsache, dass Quecksilber unter normalen Versuchsbedingungen flüssig ist, seine Verwendung zum Studium der Polarisationserscheinungen rechtfertigen könne, da es sehr leicht erscheint, gut reproduzierbare Oberflächen zu erhalten. Hierzu muss vorgreifend bemerkt werden, dass diese Hoffnung sich nicht in befriedigender Weise erfüllt.

NEWBERRY¹⁾ hat beobachtet, dass das Potential der Quecksilber-elektrode — mit Kommutator gemessen — bei Vergrößerung der Stromdichte in positiver Richtung steigt, um bei $D_k = 1$ Amp./cm² den Wert der reversiblen Wasserstoffelektrode in der gegebenen Lösung anzunehmen, d. h. mit anderen Worten, dass die elektromotorische Kraft (EMK) der Quecksilberelektrode sich so einstellt, als ob keine Polarisation stattfände und die Überspannung verschwände. Diese Tatsache ist um so interessanter, als sie zu zwei merkwürdigen Hypothesen geführt hat, die von NEWBERRY²⁾ aufgestellt wurden. Er erklärt die schroffe Veränderung der EMK bei grosser Stromdichte damit, dass die Quecksilberatome unter der Wirkung eines starken elektrischen Stromes ihre Fähigkeit, sich mit Atomen anderer Elemente (z. B. mit Wasserstoffatomen) zu verbinden, verändern und schliesslich ganz verlieren. Mit fortschreitender Unterdrückung der Hydridbildungsfähigkeit fällt auch die Überspannung weg. Als eine andere Erklärung kommt nach NEWBERRY die Entladung der Hg-Ionen in einige Entfernung von der Elektrode in Frage.

Für die Arbeitsrichtung und die experimentellen Bedingungen in der vorliegenden Arbeit war der Grundgedanke massgebend, dass brauchbare Ergebnisse nur durch Studium des ganzen Prozesses gewonnen werden könnten. Es handelte sich also darum, alle die Einflüsse zu erfassen, die für die Einstellung des Kathodenpotentials bestimmend sind. Darum wenden wir unser Augenmerk nicht auf das Fixieren einzelner Zahlenwerte und das Aufsuchen bestimmter Überspannungsgrössen, wie es NEWBERRY²⁾ und MÖLLER³⁾ taten, sondern auf die Untersuchung des Kathodenpotentials in Abhängigkeit von der Polarisationsdauer, der Stromdichte, der vorangegangenen Kathodenpolarisation und anderer Einflüsse. Wir bemühen uns gleichzeitig auch um die Erforschung des Depolarisationsvorgangs. Der Zustand der Elektrode wird in jedem gegebenen Zeitpunkt völlig be-

¹⁾ E. NEWBERRY, J. chem. Soc. London **105**, 2419. 1914. **109**, 1051, 1107, 1359. 1916. **121**, 7. 1922. ²⁾ E. NEWBERRY, J. chem. Soc. London **109**, 1051, 1107, 1359. 1916. **121**, 7. 1922. ³⁾ G. H. MÖLLER, Z. physikal. Ch. **65**, 226. 1909.

stimmt durch die Beziehung dieser beiden einander entgegenwirkenden Prozesse, die ständig an der Elektrode vor sich gehen. Die Versuche wurden dabei so geleitet, dass der Gang der Polarisation und der Depolarisation auf ein und derselben Elektrode gleichzeitig beobachtet werden konnte, um wirklich vergleichbare Ergebnisse zu bekommen. Die Messungen des Elektrodenpotentials wurden dazu mit Hilfe eines geeigneten, von SPITALSKY¹⁾ konstruierten Kommutators ausgeführt; dieser ermöglichte die gleichzeitige Verfolgung von Polarisations- und Depolarisationserscheinungen.

Die bei Stromdurchgang gemessenen Kathodenpotentiale bezeichnen wir mit Spannung, die nach Stromunterbrechung gemessenen mit Potential.

Methodischer Teil.

Der in dieser Arbeit gebrauchte Kommutator von SPITALSKY ist ein Kommutator mit asymmetrischer Stromunterbrechung. Die bisher meist benutzten Kommutatoren mit symmetrischer Stromunterbrechung, wie sie von PRING²⁾ und nachher von NEWBERY³⁾ u. a. angewandt wurden, haben gleiche Perioden der Stromeinschaltung und -unterbrechung; die Elektrode ist also gerade so lange Zeit polarisiert, wie sie auch depolarisiert ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Verhältnis für die Polarisation grosse Bedeutung hat. Sehr ungünstig wirkt der Umstand, dass die Versuchselektrode während der Depolarisation ständig mit der Standardelektrode verbunden ist und deshalb das mit diesem Kommutator gemessene Potential nicht einem bestimmten Augenblick entspricht, sondern als Mittelwert für den ganzen Zeitraum der Depolarisation erscheint. Den Einfluss der Depolarisationsdauer kann man mit dem symmetrischen Kommutator nur durch Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit unterbinden; damit sind auch die Bedingungen der Elektrolyse verändert und die Potentialwerte unvergleichbar geworden.

In dem Kommutator von SPITALSKY, wie auch in anderen Kommutatoren mit asymmetrischer Stromunterbrechung [GLASSTONE⁴⁾, KNOBEL⁵⁾], ist der Zeitraum der Ausschaltung bedeutend kürzer als der Zeitraum der Polarisation. Die Zahl der Stromunterbrechungen

¹⁾ E. SPITALSKY, Z. Elektrochem. **30**, 491. 1924. ²⁾ J. N. PRING, Z. Elektrochem. **19**, 255. 1913. ³⁾ E. NEWBERY, J. chem. Soc. London **105**, 2419. 1914. **109**, 1051, 1107, 1359. 1916. **121**, 7. 1922. Pr. Roy. Soc. A **107**, 486. 1925.

⁴⁾ S. GLASSTONE, J. chem. Soc. London **123**, 2926. 1923. ⁵⁾ M. KNOBEL, J. Am. chem. Soc. **46**, 2613. 1924.

in der Zeiteinheit ist bei dem Kommutator von SPITALSKY wesentlich kleiner als bei anderen Kommutatoren (10- bis 20mal gegen 2000- bis 2500mal in der Minute). Deshalb entsprechen die Polarisationsbedingungen am besten denen der ununterbrochenen Elektrolyse. Ausserdem ermöglicht es dieser Kommutator, das Verhältnis von Polarisationszeit zu Depolarisationszeit zu verändern. Die ausführliche Beschreibung des Kommutators ist in der Abhandlung von SPITALSKY¹⁾ und SPITALSKY und W. PIČEKA²⁾ zu finden.

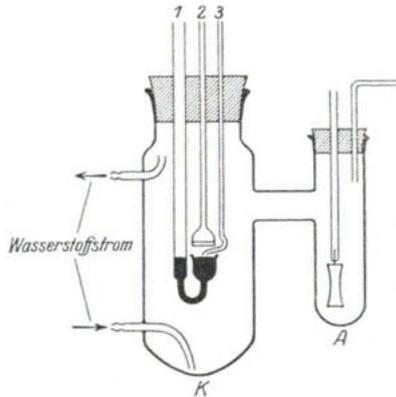
Bei unserer Arbeit war der Kommutator so eingerichtet, dass die Periode der Stromausschaltung $\frac{3}{4}$ Sekunde und die Einschaltungsperiode $2\frac{1}{4}$ Sekunde dauerte. In einigen Versuchen betrug die Ausschaltungszeit $\frac{1}{6}$ Sekunde, die Einschaltungszeit $2\frac{5}{6}$ Sekunde, wobei die gleichen Ergebnisse erzielt wurden, wie bei der Ausschaltungszeit $\frac{3}{4}$ Sekunde.

Es hat sich gezeigt, dass diese Art der Stromunterbrechung keine Änderungen im Polarisationsgang der Elektrode hervorbringt, d. h.: die während der Polarisation gemessene Spannung unterscheidet sich nicht von der mit dem Kommutator gemessenen. Spätere Versuche (siehe den Abschnitt über die Wiedereinstellung des Potentials) zeigen, dass auch das Potential sich nicht ändert. Die Potentialmessungen wurden mit der Kompensationsmethode ausgeführt. Als Nullinstrument diente das Saitengalvanometer von EDELMANN. Die elektrische Messanordnung und die Form des Elektrolysiergefässes sind aus der Figur ersichtlich.

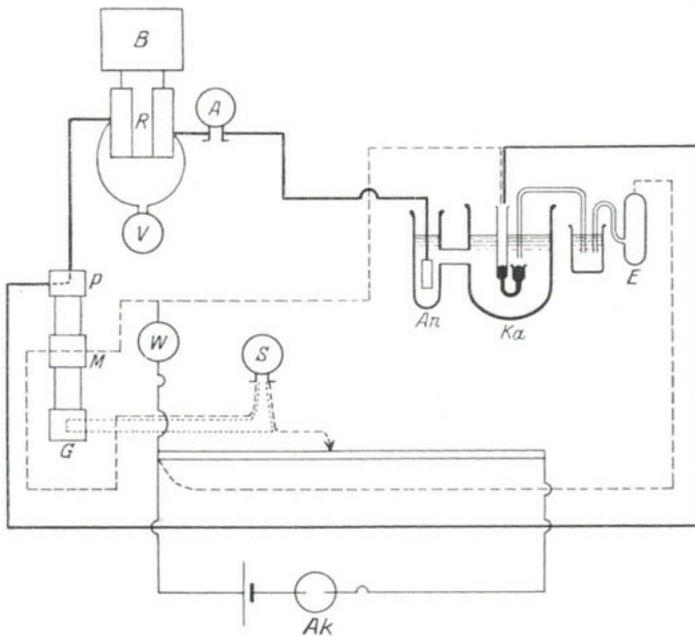
Die Versuche wurden sowohl in Wasserstoff-, als auch in Luftatmosphäre ausgeführt. Bei den Wasserstoffversuchen wurde in die Verbindungsrohre zwischen Kathoden- und Anodenraum ein poröses Diaphragma eingesetzt. Bei den Versuchen, die sich unter Luft abspielten, umspülte ein langsamer Strom (2 bis 3 cm³ in der Minute) des Katholyten die Kathode, um den Zutritt fremder Stoffe aus dem Anodenraum zu verhindern. Als Quecksilberelektrode diente ein U-Rohr mit einem schalenförmig erweiterten Schenkel, der das Quecksilber enthielt, während der andere Schenkel die Stromzuleitung in Form eines Platindrahtes darstellte. Die Oberfläche einer solchen Kathode betrug 2 cm². Als Elektrolyt diente immer chemisch reine H₂SO₄ in den Konzentrationen 1 norm., 0·1 norm. und 0·01 norm.

¹⁾ E. SPITALSKY, Z. Elektrochem. **30**, 491. 1924.

²⁾ E. SPITALSKY und W. PIČEKA, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 1351. 1928.



Das Elektrolyisiergefäß. *K* Kathodenraum, *A* Anodenraum, 1 Quecksilberelektrode, 2 Wasserstoffdusche, 3 Kapillarrohr für die Vereinigung mit der Standardelektrode.



Das Schema der elektrometrischen Einrichtung.

— Die Polarisationskette. - - - Die Messkette. Galvanometerkreis.
B Akkumulatoren-Batterie. *A* Amperemeter. *V* Voltmeter. *R* Rheostat. *PMG* Kommutator. *a)* *P* Für die Unterbrechung des polarisierten Stroms. *b)* *M* Für die Messkette. *c)* *G* Für das Galvanometer. *W* Westonelement. *S* Nullinstrument (Saitengalvanometer). *E* Standardelektrode. *Ka* Kathodenraum. *An* Anodenraum.
Ak Akkumulator.

Die Bezugs elektrode war folgende: $Hg-Hg_2SO_4-H_2SO_4$. Um Diffusionspotentiale zu vermeiden, hatte die Schwefelsäure in der Bezugs elektrode dabei stets dieselbe Konzentration wie im Kathodenraum. Die Versuchstemperatur war 18° . Das für die Versuche benutzte Quecksilber wurde durch Destillation im Vakuum und darauf folgendes Waschen mit angesäuerter $HgNO_3$ gereinigt. Versuche in Luft zeigten sofort, dass das kommutatorisch gemessene Potential sehr unscharf ist. Während die Spannungsschwankungen bei kleinen Stromdichten etwa 0.005 Volt betragen und bei grösseren Stromdichten ($D_k \cong 0.05$ Amp./cm²) in der Grössenordnung von 0.020 Volt liegen, treten in den entsprechenden Potentialen Schwankungen von 0.050 bis 0.3 Volt im Laufe einer Sekunde auf. Die Arbeitsweise war daher die folgende. Wir bestimmten die gesamte zeitliche Streuung der Potentialwerte durch eingehende experimentelle Voruntersuchungen, so dass die gefundenen Kurven für die Abhängigkeit des Potentials von der Zeitdauer, der Stromdichte usw. in Wirklichkeit Mittellinien bestimmter Streifen sind (siehe z. B. Fig. 2).

Die Ursachen dieser Schwankungen werden beim Vergleich der Luftversuche mit den Wasserstoffversuchen erörtert werden. Es steht fest, dass sie nicht durch die elektrische Messapparatur bedingt sind.

Für die Berechnung der Spannungs- und Potentialwerte wurde stets das Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode für die gleiche Lösung als Null gesetzt. In 1 norm. H_2SO_4 war es 0.015 bis 0.017 Volt (gegen Normalwasserstoffelektrode), in 0.1 norm. H_2SO_4 0.060 bis 0.070 Volt und in 0.01 norm. H_2SO_4 0.105 bis 0.115 Volt. Die entsprechenden p_H -Werte waren 0.25 bis 0.28 , 1.05 bis 1.25 und 1.82 bis 2.01 .

Experimenteller Teil.

Nach unseren Beobachtungen kann man zwei Arten von Überspannung an Quecksilber unterscheiden; eine hohe und eine niedrige, die nicht nur in ihren Werten verschieden sind, sondern sich auch durch die verschiedenartige Abhängigkeit von bestimmten Faktoren unterscheiden. Wir werden uns im folgenden hauptsächlich mit der hohen Überspannung beschäftigen, weil sie häufiger auftritt, beständiger ist und einige für das Quecksilber charakteristische Eigenschaften zeigt. Zum Schluss werden wir auch über einige Ergebnisse bei niedriger Überspannung berichten.

1. Die Abhängigkeit der Spannung und des Potentials von der Polarisationszeit.

Der polarisierte Zustand stellt sich beim Quecksilber sehr schnell ein: schon $1\frac{1}{2}$ Minute nach Beginn der Polarisation — bei beliebiger Stromdichte — erreichen Spannung und Potential die maximalen Werte; es finden nur noch die oben erwähnten dauernden Schwankungen statt. Unter Luft erreicht die Spannung ihren Grenzwert nicht so rasch (etwa nach 2 bis 3 Minuten). Sowohl die allgemeine Form der Kurven, die die Abhängigkeit der Spannungen von der Polarisationsdauer wiedergeben, als auch die Werte der Spannung für verschiedene Stromdichten bleiben die gleichen wie unter Wasserstoff. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse an (Elektrolyse unter Luft).

Tabelle 1. Spannung, Polarisationsdauer.

$D_k =$ 0.002 Amp./cm ²		$D_k =$ 0.010 Amp./cm ²		$D_k =$ 0.050 Amp./cm ²		$D_k =$ 0.100 Amp./cm ²	
t' in Min.	Spannung in Volt						
$1\frac{1}{2}$	0.960	2	1.088	$1\frac{1}{2}$	1.182	2	1.248
3	1.002	3	1.120	4	1.215	4	1.268
10	1.010	5	1.125	14	1.218	12	1.270
16	1.012	20	1.128	20	1.215	22	1.268
33	1.007	38	1.130	33	1.220	45	1.275
72	1.010	64	1.120	71	1.222	68	1.273
96	1.008	95	1.122	125	1.215	97	1.280
138	1.010	120	1.126	170	1.225		
		168	1.124	3 St. 45 Min.	1.220	3 St. 02 Min.	1.275

Während die Spannungswerte innerhalb eines Versuchs nur wenig schwanken, konnten zwischen verschiedenen Versuchen Abweichungen bis zu 0.020 Volt beobachtet werden. Bei Stromdichten über 0.001 Amp./cm² wurde unter Luft die Einstellung des Potentials immer langsamer.

2. Die zeitliche Einstellung der Spannung.

Es wurde der Spannungsanstieg bei Wiedereinschalten des Polarisationsstroms nach kurzer Unterbrechung mit dem Kommutator gemessen (Wasserstoffatmosphäre). Wir waren in der Lage, mit dem Kommutator nach je 0.008 Sekunden, von Wiedereinschaltung des Polarisationsstroms an gerechnet, zu messen. Die Resultate sind in Fig. 1 dargestellt. Es geht daraus deutlich hervor, dass bereits in 0.025 Sekunden die Spannung völlig wiederhergestellt ist. Ein Einfluss

der Stromdichte auf die Restaurierungsdauer der Kathode konnte kaum festgestellt werden (in Luft waren 0.04 bis 0.05 Sekunden erforderlich).

Zur Untersuchung der Frage, in welcher Zeit das Potential der Kathode wieder den ursprünglichen Wert erreicht, wurde noch folgender Versuch angestellt: der Kommutator wurde so eingerichtet, dass zwischen zwei, etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Sekunde dauernden Stromunterbrechungen, ein kurzer Polarisationsstromstoss lag. Es wurden nun die Potentiale verglichen, die zu gleichen Zeiten nach der ersten und

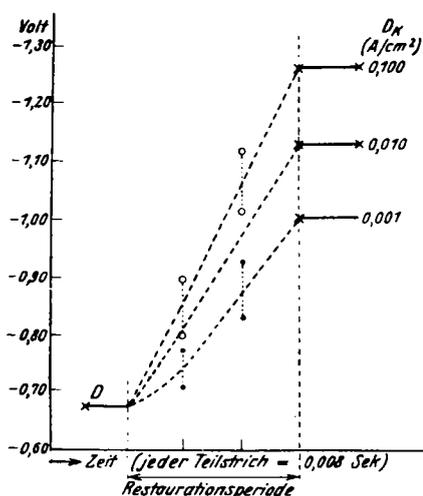


Fig. 1. D Ende der Depolarisationskurven.

○ ○ Schwankungsbreite.

der zweiten Unterbrechung beobachtet werden konnten. Durch Variation wurde nun die Dauer desjenigen Stromstosses bestimmt, nach dem die Potentiale der ersten und der zweiten Unterbrechung gleich waren und das Potential also im Laufe des Stromstosses vollständig restauriert worden war. Unter Wasserstoff waren dazu 0.075 Sekunden, unter Luft 0.2 Sekunden nötig.

3. Die Abhängigkeit der Spannung von der Stromdichte.

In völliger Übereinstimmung mit anderen Forschern beobachteten wir die logarithmische Abhängigkeit der Spannung von der

Stromdichte (siehe Fig. 2 und Tabelle 2). In der Tabelle sind die Zahlen von TAFEL¹⁾ parallel angeführt. Die Grösse b ist nach G. N. LEWIS²⁾ = 0.157, nach RIDEAL³⁾ = 0.120, nach HERASYMENKO⁴⁾ = 0.087 (mit einer speziellen Methode der Spannungsmessung bestimmt). Eine physikalische Deutung der Konstanten a und b in der Gleichung

$$E = a + b \cdot \log D_k$$

ist noch nicht mit Bestimmtheit gelungen.

¹⁾ J. TAFEL, Z. physikal. Ch. 50, 641. 1905. ²⁾ G. N. LEWIS und R. JACKSON, Z. physikal. Ch. 56, 193. 1906. ³⁾ F. P. BOWDEN und E. K. RIDEAL, Pr. Roy. Soc. A 120, 59. 1928. ⁴⁾ P. HERASYMENKO, Z. Elektrochem. 34, 129. 1928.

Tabelle 2. Spannung, D_k .

Nr.	D_k Amp./cm ²	Spannung in Volt	Werte der	Nr.	D_k Amp./cm ²	Spannung in Volt	Werte der
			b -Konstante in Gleichung $E = a + b \cdot \lg D_k$				b -Konstante in Gleichung $E = a + b \cdot \lg D_k$
Unsere Zahlen				Zahlen von TAFEL			
1	0.001	1.005	$b_{1.4} = 0.125$	1	0.001	1.028	$b_{1.4} = 0.112$
2	0.002	1.050		2	0.002	1.060	
3	0.005	1.100	$b_{2.5} = 0.125$	3	0.003	1.082	$b_{2.5} = 0.115$
4	0.010	1.130		4	0.010	1.142	
5	0.020	1.175	$b_{3.7} = 0.125$	5	0.020	1.175	$b_{4.7} = 0.115$
6	0.030	1.190		6	0.030	1.195	
7	0.050	1.225	$b_{4.8} = 0.140$	7	0.100	1.260	
8	0.100	1.275					

Jeder D_k entspricht eine bestimmte Grösse der Spannung, die nicht von der vorangegangenen Polarisation abhängt. Die Genauigkeit beträgt 0.02 Volt bei kleiner D_k und 0.05 Volt bei $D_k = 0.05$ Amp./cm². Wie bereits erwähnt wurde, sind die Werte der Spannung in Wasserstoff und in Luft identisch.

4. Die Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte.

Es hat sich gezeigt, dass das Potential, das 0.05 Sekunden nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms gemessen wird, bei Stromdichten von 0.001 bis 1.0 Amp./cm² nicht von der Stromdichte abhängt. Das

Quecksilber kommt also nach 0.05 Sekunden in einen Zustand, der nicht mehr von dem Grade der vorangegangenen Polarisation bedingt ist. Dieser Zustand ist für 1 norm. H_2SO_4 durch ein bestimmtes Potential (etwa 0.8 Volt) charakterisiert. Daraus ergeben sich interessante Folgerungen für die Polarisationskapazität des Quecksilbers.

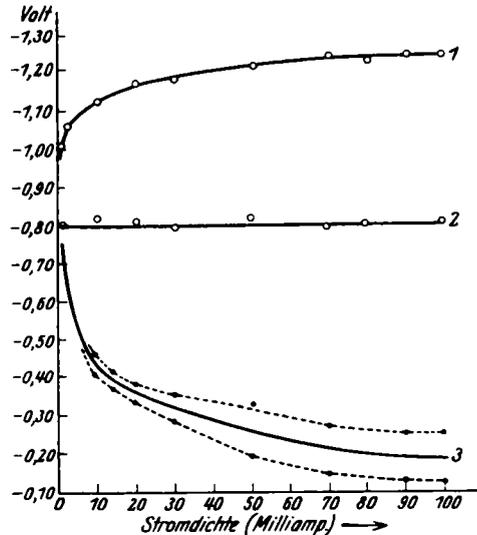


Fig. 2.

- 1 Strom,,spannungs“kurve,
- 2 Strom,,potential“kurve unter Wasserstoff,
- 3 Strom,,potential“kurve unter Luft.
-• Die Grenzen der Potentialschwankungen in Luft.

Es sei noch bemerkt, dass wir keine Andeutung für einen Abfall des Potentials bei Vergrößerung der Stromdichte feststellen konnten, wie ihn NEWBERY gefunden hat.

Ein völlig anderes Bild zeigt die Untersuchung des Potentials in Luft. Hier tritt eine deutliche Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte auf, die ganz im Sinne der Ergebnisse NEWBERYS liegt. Mit Zunahme der Stromdichte fällt das Potential, wie es auf der unteren Kurve (3 in Fig. 2) zu sehen ist. Misst man die Potentiale nach 0.05 Sekunden, so findet man bei $D_k = 1 \text{ Amp./cm}^2$ Werte, die sich um ± 0.1 Volt von dem Nullwert der reversiblen Wasserstoffelektrode unterscheiden.

Damit sind aber die Hypothesen von NEWBERY über die „Nullwertigkeit“ des Quecksilbers und die Fernentladung der Ionen hin-fällig, da unsere Versuche eindeutig den Einfluss des Sauerstoffs auf das Potential darlegen. Welche Rolle hierbei der Sauerstoff spielt, soll im folgenden noch näher dargelegt werden.

5. Die Depolarisation der Quecksilberkathode.

Die Depolarisationserscheinungen an der Quecksilberkathode werden durch die abgebildeten Depolarisationskurven beschrieben, die die Abfallgeschwindigkeit des Kathodenpotentials nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms angeben.

Die Anwendung des Kommutators ermöglichte es, den Gang der Potentialänderung so zu verfolgen, dass ungefähr $1/100$ Sekunde nach Stromunterbrechung bereits gemessen werden konnte. In Fig. 3 sind die Kurven der Quecksilberdepolarisation unter Wasserstoff wiedergegeben. Wie aus dieser Figur und auch aus Tabelle 3 ersichtlich ist,

Tabelle 3. Depolarisationskurven in Wasserstoff.

Zeit von dem Momente der Strom- unterbrechung in Sekunden	$D_k =$	$D_k =$	$D_k =$
	0.001 Amp./cm ²	0.010 Amp./cm ²	0.100 Amp./cm ²
Potential			
0.008	0.880	0.918—0.925	0.920—0.927
0.038	0.795—0.800	0.817—0.822	0.813—0.817
0.067	0.765—0.770	0.775	0.770—0.775
0.080	0.738—0.742	0.735—0.738	0.738—0.743
0.190	0.710	0.708—0.712	0.706—0.709
0.340	0.682—0.685	0.680—0.683	0.683—0.685
0.560	0.675	0.675	0.673

wirkt die Stromdichte unter Wasserstoff nicht auf die Depolarisationsgeschwindigkeit ein.

Nur in den ersten Momenten — von 0·01 bis 0·05 Sekunden — erscheinen die Potentiale bei kleinen Stromdichten in der Grössenordnung von einigen Milliampere etwas niedriger als bei grossen Stromdichten. Dieser Unterschied ist verschwindend gegen den Unterschied der Spannungen für die entsprechenden Stromdichten, z. B. beläuft sich der Unterschied in den Spannungen für 0·001 und 0·100 Amp./cm² gewöhnlich auf 0·25 bis 0·26 Volt; der Unterschied zwischen den Elektrodenpotentialen ist aber nie grösser als 0·03 bis 0·04 Volt, um nach wenigen Tausendsteln einer Sekunde vollkommen zu verschwinden. Die Depolarisationskurven beweisen in einer eindringlichen Form eine Tatsache, die bereits in Fig. 2 dargestellt worden ist: starke Unterschiede in der Spannung, hervorgerufen durch verschiedene Stärke des polarisierenden Stroms, haben fast keinen Einfluss auf die Depolarisationskurven. Beim Vergleich der in Wasserstoff erhaltenen Depolarisationskurven mit den in Luft gefundenen ergibt sich ein beträchtlicher Unterschied.

So depolarisiert sich die Elektrode in Luft wesentlich schneller als in Wasserstoff, und ausserdem scheint die Schnelligkeit der Depolarisation in hohem Masse von der Stromdichte des Polarisationsstroms abzuhängen in dem Sinne, dass bei zunehmender Stromdichte des

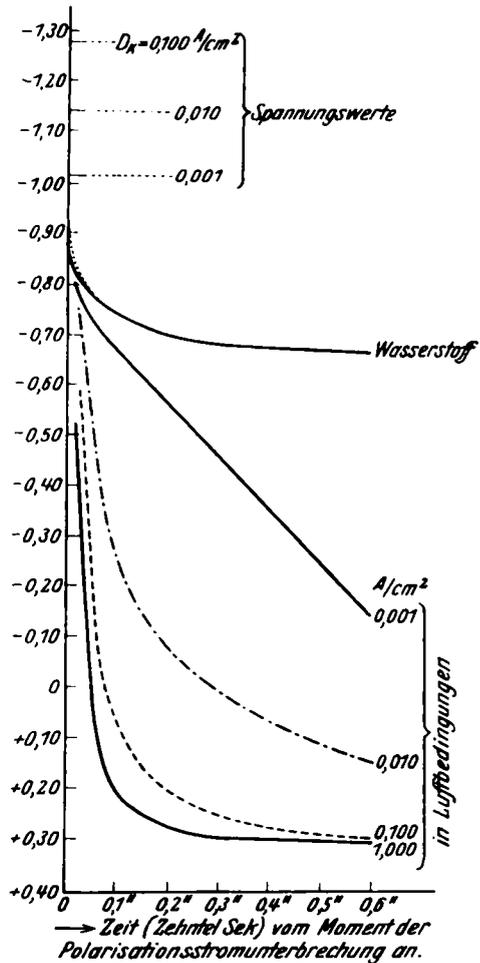


Fig. 3. Depolarisationskurven der Quecksilberkathode in Wasserstoff und Luft.

vorangegangenen Polarisationsstroms eine schnellere Depolarisation erfolgt. Diese Erscheinung stellt die unmittelbare Ursache für die reziproke Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte dar, wie sie bereits in Luft beobachtet wurde. BOWDEN und RIDEAL¹⁾ wiesen in ihrer Arbeit darauf hin, dass bei sehr geringen Stromdichten (von der Grössenordnung 10^{-5} Amp./cm²) die Depolarisation der Quecksilberkathode bei Anwesenheit von Sauerstoff beschleunigt wird. Die Ergebnisse unserer Arbeit zeigen ebenfalls, dass die Schnelligkeit der Depolarisation unter Luft bei Vergrösserung der Stromdichte stark zunimmt.

Wie wir aus der Fig. 3 ersehen, ist die Depolarisationsgeschwindigkeit bei grossen Stromdichten ($D_k = 0.1$ bis 1.0 Amp./cm²) so gross, dass sehr bald nach Unterbrechung des Polarisationsstroms das Elektrodenpotential auf Null sinkt und bald in das Gebiet positiver Werte übergeht. NEWBERY hat mit seinem Kommutator nur die Potentiale erfasst, welche die Elektrode nach einer gewissen Zeit (nach 0.03 bis 0.04 Sekunden) zeigt und erhielt so den Eindruck einer Nullüberspannung.

Es handelt sich nun darum, für die Zunahme der Polarisationsgeschwindigkeit mit der Grösse des vorausgegangenen Polarisationsstroms eine Erklärung zu finden. Diese zu geben, soll in den folgenden Abschnitten versucht werden.

6. Wirkung der Durchmischung der Lösung auf die Depolarisationsgeschwindigkeit.

Bei Betrachtung der Fig. 4 kann man den Einfluss der Stromdichte auf Spannung und Potential erkennen. Wie bereits erwähnt wurde, hat unter Luft die Erhöhung der Stromdichte ein Fallen des Potentials zur Folge. Dabei erweisen sich die Veränderungen des Potentials als nicht reproduzierbar. D. h. beim Wiedereinstellen einer bestimmten Stromdichte erreicht das Potential seinen ursprünglichen Wert nicht wieder, während dies bei den Spannungen stets der Fall war. Jeder Stromdichte entspricht ein bestimmter Spannungswert, der unabhängig ist von vorangegangenen Polarisationsstössen.

Fig. 5 zeigt uns die Veränderung, welche das Potential der Quecksilberkathode erleidet, wenn man ohne Unterbrechung der Elektrolyse von Zeit zu Zeit eine Durchmischung der Lösung im Kathodenraum

¹⁾ F. P. BOWDEN und E. K. RIDEAL, Pr. Roy. Soc. A **120**, 59. 1928.

vornimmt. Die dabei beobachteten Erscheinungen erinnern in auffallender Weise an die in Fig. 4 dargestellten Effekte: beim Durchmischen fällt das Potential der Elektrode rasch ab und steigt ebenso rasch bei abgestelltem Rühren wieder an. Auf die Spannung hat das Rühren keinen Einfluss. Fig. 6 endlich zeigt uns, wie sich die De-

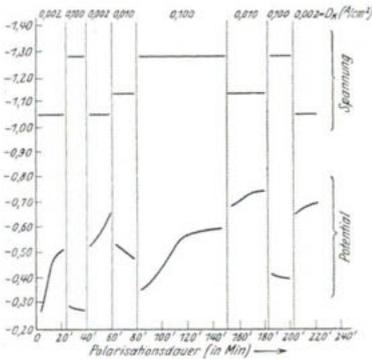


Fig. 4. Die Wirkung der Stromdichte-
veränderungen (während der Elektrolyse)
auf die Spannung und das Potential.

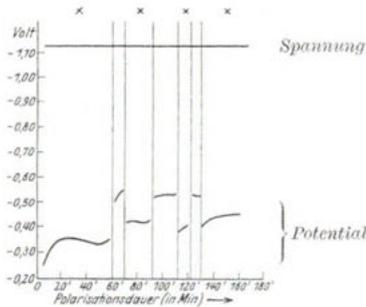


Fig. 5. Die Wirkung der Durchmischung
der Lösung auf die Spannung und das
Potential. x Die Periode, wenn der
Rührer wirkte.

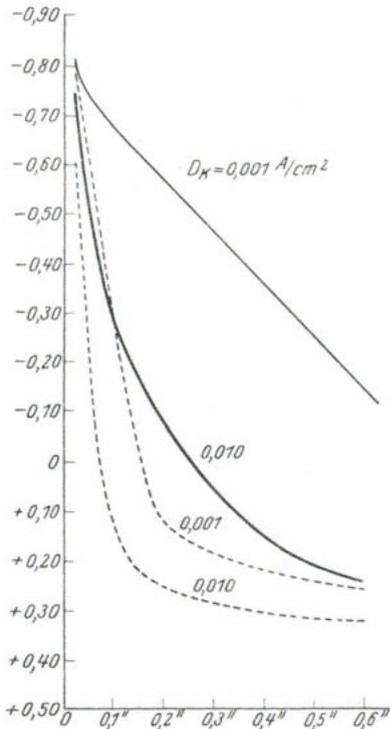


Fig. 6. Die Wirkung des Rührens auf
den Depolarisationsgang der Quecksilber-
kathode. — Depolarisationskurven
ohne Rühren. ---- Depolarisations-
kurven bei Rühren.

polarisation in der Luft durch das Rühren sehr stark verändert. Wenn man berücksichtigt, dass in Wasserstoff weder das Rühren noch die Veränderung der Stromdichte einen Einfluss auf das Potential hat, und diese ferner auch den Gang der Depolarisation nicht verändern, so ergibt sich folgendes Bild:

Allem Anschein nach erfolgt die Beschleunigung der Quecksilberdepolarisation unter Luft, bei Erhöhung der Stromdichte durch einen Röhreffekt, den die entstehenden Wasserstoffbläschen hervorrufen. Es erscheint daher verständlich, dass bei erhöhter Stromdichte und damit stärkerer Wasserstoffabscheidung die Lösung kräftiger gerührt wird, womit der Kathode immer neue Mengen Sauerstoff zugeführt werden, die ihrerseits die Depolarisation des Quecksilbers bedingen. Um die Richtigkeit einer derartigen Anschauung noch deutlicher zu demonstrieren, wurde folgender Versuch angestellt: über der Elektrode *K* wurde ein trichterförmiges Schottisches Glasfilter angebracht, dessen Ränder bis zur Filterplatte abgeschnitten waren. Durch das obere Ende der Glasröhre wurde Wasserstoff eingeleitet, der durch die Glasfilterplatte in kleinen Bläschen entwich und so eine Durchmischung der Kathodenlösung bewirkte (siehe Abbildung des Elektrolysiergefässes). Eine derartige Wasserstoff„dusche“ stellte eine Nachahmung der Wasserstoffentwicklung an der Elektrode dar. Die damit gefundenen Effekte decken sich vollkommen mit denen, wie sie in Fig. 5 und 6 dargestellt sind, ebenso zeigt es sich, dass unter Wasserstoffatmosphäre der Effekt ausbleibt.

Dieser Umstand widerlegt die Ansichten MAC INNES¹⁾ und KNOBELS²⁾, gemäss denen die an der Elektrode entwickelten Wasserstoffbläschen die mit aktivem Wasserstoff gesättigte Grenzschicht wegtreiben und so zu einem Potentialabfall führen sollen. Es besteht wohl kein Zweifel mehr, dass es sich nicht um das mechanische Entfernen eines chemisch aktiven Stoffes von der Oberfläche der Elektrode handeln kann, sondern vielmehr um das Heranführen des Sauerstoffs aus den benachbarten Flüssigkeitsschichten. So erklären sich auch die beträchtlichen Schwankungen des Potentials in Luft. Die Zufuhr des Sauerstoffs zur Kathode geht mit einer zufälligen durch die jeweiligen Konvektionsverhältnisse bedingten Geschwindigkeit vor sich. Der Depolarisationsgrad der Elektrode schwankt daher ständig. Die ausserordentlich grosse Schwankungsbreite hängt ferner noch von dem Umstand ab, dass bei Quecksilber die geringsten Mengen Sauerstoff bereits einen Einfluss auf die Depolarisationsgeschwindigkeit haben. Es liegt die Frage nahe, ob sich dieser Einfluss auch bei anderen Metallen in gleich hohem Grade be-

¹⁾ D. MAC INNES und L. ADLER, J. Am. chem. Soc. 41, 194. 1919.

²⁾ M. KNOBEL, P. CAPLAN und M. EISEMAN, Trans. Am. elektrochem. Soc. 43, 55. 1923.

merkbar macht. NEWBERY¹⁾ hat bei anderen Metallen ebenfalls ein Sinken des Potentials bei Erhöhung der Stromdichte beobachtet (z. B. an blankem Platin, Gold und Blei), jedoch sind diese Effekte wesentlich schwächer als bei Quecksilber, was mit der ausserordentlich geringen Polarisationskapazität des Quecksilbers zusammenhängt.

7. Das Rühren des Quecksilbers.

Interessante Ergebnisse erhält man, wenn man das Quecksilber selbst durchrührt. In Luft wurde das Quecksilber mit einem dünnen Glasstäbchen gerührt. Im Wasserstoff wurde durch die bereits beschriebene Wasserstoffdusche ein so kräftiger Wasserstoffstrom geschickt, dass die Bläschen nicht nur die Lösung, sondern auch die

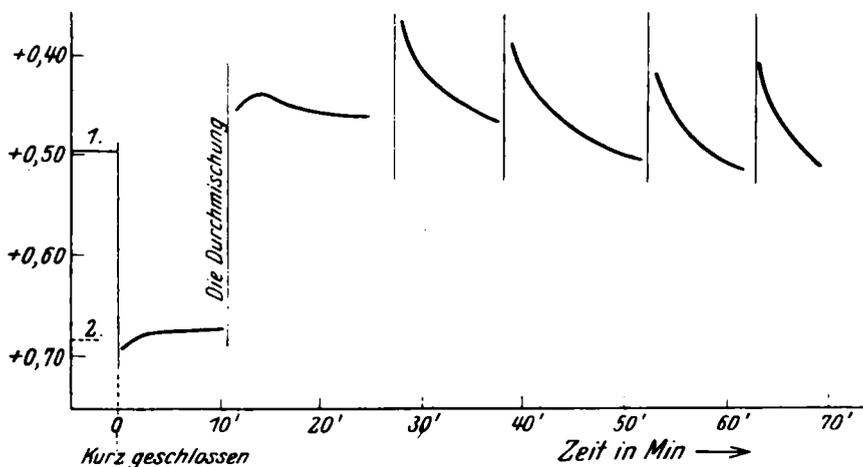


Fig. 7. 1. Potential des Quecksilbers nach 12 Stunden der Depolarisation (in Luft).
2. Gleichgewichtspotential des Quecksilbers in der gegebenen Lösung.

Oberfläche des Quecksilbers in heftige Bewegung versetzten. Es wurde gerührt sowohl während als auch nach der Elektrolyse. Beim Durchrühren des Quecksilbers während der Elektrolyse wurden keine eindeutigen Ergebnisse erzielt; meist blieb das Potential unverändert. Das Durchrühren des Quecksilbers nach Beendigung der Polarisation bewirkte folgende Effekte: im Laufe von 15 Sekunden trat eine starke Verschiebung in negativer Richtung ein, die im Laufe von einigen Minuten wieder verschwand.

¹⁾ E. NEWBERY, J. chem. Soc. London **105**, 2419. 1914. **109**, 1051, 1107, 1359. 1916.

Beim Durchmischen des Quecksilbers unter Luft änderte sich das Potential gewöhnlich nicht um mehr als 0.1 Volt, wie dies auch BOWDEN¹⁾ beobachtet hat; beim Durchmischen des Quecksilbers unter Wasserstoff waren die Potentialsprünge oft bedeutend stärker. Beim Durchmischen, 3 bis 4 Minuten nach beendeter Polarisation, veränderte sich das Potential von +0.075 bis -0.250 Volt, bezogen auf die normale Wasserstoffelektrode. In Fig. 7 sind die Veränderungen des Potentials des Quecksilbers beim Rühren dargestellt.

Von Interesse ist noch folgender Versuch: eine über 12 Stunden unter Luft depolarisierte Quecksilberkathode zeigte ein Potential, das etwas über dem als Nullwert definierten reversiblen Wasserstoffpotential lag (+0.685). Zur Vernichtung dieses Restpotentials wurde die Zelle 15 Sekunden kurz geschlossen. Von den nun folgenden Durchmischungen ist die erste insofern ausgezeichnet, als ihr entsprechender Anstieg des Potentials nicht zu einem scharfen Maximum führt, sondern eine abgerundete Spitze darstellt. Bei den folgenden Durchmischungen tritt diese Erscheinung immer mehr zurück, was darauf hinweist, dass es sich hierbei um das Verschwinden eines (reduzierenden) Stoffes handelt.

8. Oberflächenerscheinungen während der Quecksilberpolarisation.

Einige Autoren, wie DUNILL²⁾, GLASSTONE³⁾, MAC ANLEY⁴⁾, berichten über Erscheinungen, die sich auf der Quecksilberkathode während der Polarisation abspielen. Diese Erscheinungen sind im wesentlichen auf die schroffen Veränderungen der Oberflächenspannung des Quecksilbers während der Polarisation zurückzuführen.

Ähnliche Erscheinungen sind auch von uns beobachtet worden. Sie sind so interessant, dass sie es verdienen, näher beschrieben zu werden; um so mehr, als diese Erscheinungen im engen Zusammenhang mit der Quecksilberüberspannung stehen (siehe später Abschn. 10).

Während der Polarisation ist die Oberfläche der Quecksilberkathode fast frei von Wasserstoffbläschen; sie bilden sich beinahe ausschliesslich längs der Berührungslinie des Meniscus am Glas. Wenn die Bläschen eine gewisse Grösse erreicht haben, reissen sie sich nicht

¹⁾ F. P. BOWDEN, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 571. 1927. ²⁾ S. DUNILL, *J. chem. Soc. London* **119**, 1081. 1921. ³⁾ S. GLASSTONE, *J. chem. Soc. London* **125**, 2646. 1924. ⁴⁾ A. L. MAC ANLEY und F. P. BOWDEN, *Pr. Roy. Soc. A* **111**, 190. 1926.

auf einmal vom Rande des Quecksilbers los, sondern durchlaufen die Quecksilberoberfläche bis zum höchsten Punkt des Meniscus und vereinigen sich hier zu einer grösseren Blase, die sich dann losreisst. Bei sehr starker D_k geht die Bläschenentwicklung sehr energisch vor sich und verdunkelt das Bild etwas. Ist der Kommutator in die Kette eingeschaltet, so wird jede Unterbrechung des polarisierenden Stroms von interessanten Erscheinungen begleitet. Die Oberfläche des Quecksilbers erschauert eigenartig und bedeckt sich ganz mit Bläschen. Nach einem Augenblick — sobald der Strom wieder geschlossen ist — säubert sich die Oberfläche von den Bläschen, die sich jetzt zu den Rändern drängen. Bei schwacher D_k äussert sich diese Erscheinung nur wenig, bei Erhöhung der Stromdichte sickert die Lösung in zunehmendem Masse zwischen Glas und Quecksilber ein. Dies hängt offenbar mit der veränderten Oberflächenspannung des Quecksilbers zusammen.

9. Die Wirkung der H^+ -Ionenkonzentration auf die Überspannung des Quecksilbers.

Die Beobachtungen der verschiedenen Forscher über die Wirkung der H^+ -Ionenkonzentration auf die Wasserstoffüberspannung sind recht widersprechend. Was das Quecksilber betrifft, so steigt nach TAFEL¹⁾ die Überspannung am Quecksilber mit Verringerung der H_2SO_4 -Konzentration. GLASSTONE behauptet²⁾, die Veränderung der H_2SO_4 -Konzentration in den Grenzen von $1/55$ norm. bis 6 norm. ziehe nur eine unbedeutende Veränderung der Überspannung nach sich. HEYROWSKY und HERASYMENKO³⁾ dagegen behaupten, die Spannung

Tabelle 4. Spannungswerte in H_2SO_4 -Lösungen verschiedener Konzentrationen.

In 1 norm. H_2SO_4		In 0.1 norm. H_2SO_4		In 0.01 norm. H_2SO_4	
D_k Amp./cm ²	Spannung in Volt	D_k Amp./cm ²	Spannung in Volt	D_k Amp./cm ²	Spannung in Volt
0.001	1.005	0.001	1.020	0.001	1.060
0.002	1.050	0.002	1.090	—	—
0.003	—	0.003	1.105	—	—
0.005	1.100	0.005	1.125	0.005	1.230
0.010	1.130	0.010	1.160	0.010	1.260
0.020	1.175	0.020	1.225	—	—
0.030	1.190	0.030	1.245—1.270	—	—

¹⁾ J. TAFEL, Z. physikal. Ch. 50, 641. 1905. ²⁾ S. GLASSTONE, J. chem. Soc. London 125, 2646. 1924. ³⁾ J. HEYROWSKY, Rec. Trav. chim. 44, 499. 1925. P. HERASYMENKO, Rec. Trav. chim. 44, 503. 1925.

der Quecksilberkathode bei sehr geringer Stromdichte hänge stark von der H^+ -Ionenkonzentration ab: sie nehme zu mit Verminderung der

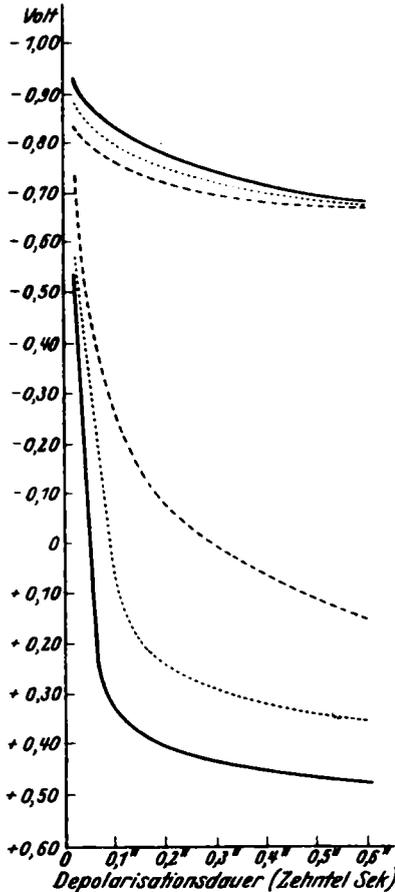


Fig. 8. Die Wirkung der H^+ -Ionenkonzentration auf den Depolarisationsgang der Quecksilberkathode. Obere Kurven in Wasserstoff. Untere Kurven in Luft. --- in 1 norm. H_2SO_4 , in $1/10$ norm. H_2SO_4 , — in $1/100$ norm. H_2SO_4 .

dem Ende des Kapillarhebers nicht ohne Einfluss auf die Spannung ist. Die von BOWDEN³⁾ untersuchten Lösungen zeigen durchweg noch

[H]. BOWDEN¹⁾ erklärte diese Verschiedenheiten damit, dass die H^+ -Ionenkonzentration sehr verschieden auf die Überspannung der Quecksilberkathode wirkt, je nach der Stromdichte, bei welcher die Polarisation vor sich geht. Die Frage nach dem Einfluss der H^+ -Ionenkonzentration auf die Depolarisation der Quecksilberkathode wurde bisher ziemlich vernachlässigt, nur NEWBERRY²⁾ führt Ergebnisse über das Potential in 1 norm. H_2SO_4 und $NaOH$ an; die Potentialwerte im Falle der $NaOH$ erwiesen sich als bedeutend höher.

Im folgenden wurde die Polarisation des Quecksilbers ausser in 1 norm. H_2SO_4 noch bei den Konzentrationen 0.1 norm. und 0.01 norm. studiert. Es ergibt sich, dass die Spannung mit Verminderung der H^+ -Ionenkonzentration zunimmt (Tabelle 4, S. 337).

Die Schwankungen der Spannung in 0.1 norm. und 0.01 norm. H_2SO_4 sind bedeutend grösser als in 1 norm. H_2SO_4 ; bei $D_k = 0.01$ Amp./ cm^2 erreichen sie manchmal 0.02 Volt. Wir nehmen an, dass der Widerstand der Flüssigkeitssäule zwischen Quecksilberoberfläche und

¹⁾ F. P. BOWDEN, Trans. Faraday Soc. 24, 473. 1928. ²⁾ E. NEWBERRY, J. chem. Soc. London 109, 1051, 1107, 1359. 1916. ³⁾ F. P. BOWDEN: Trans. Faraday Soc. 24, 473. 1928.

höhere Potentiale als die unseren. Die Mehrzahl seiner Lösungen enthält jedoch noch Neutralsalze, die vielleicht ebenfalls die Überspannung beeinflussen.

Aus Fig. 8 ist ersichtlich, dass das Potential und somit auch die Depolarisationsgeschwindigkeit unter Luft mit Abnahme der H^+ -Ionenkonzentrationen zunimmt, unter Wasserstoff dagegen der umgekehrte Effekt eintritt. In letzterem Falle ist der Unterschied in den Depolarisationskurven bei verschiedener Stromdichte sehr gering: bei 0.1 norm. und 0.01 norm. H_2SO_4 berühren sich die Schwankungsgrenzen des Potentials beinahe. Alle Unterschiede im Verhalten des Potentials in Luft und in Wasserstoff sind auch bei Lösungen mit geringerer H^+ -Ionenkonzentration vorhanden, desgleichen Röhreffekte und Kapillarerscheinungen: nur sind letztere stärker ausgeprägt, was mit der Grösse des Potentialsprungs in diesen Lösungen zusammenhängen mag.

10. Niedrige Überspannung.

In manchen Fällen verläuft die Polarisation des Quecksilbers ganz anders, als es in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde.

1. haben Potential und Spannung zu beliebigen Zeiten nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms einen viel geringeren Wert als gewöhnlich; 2. ist der Charakter der Spannungsänderung unter dem Einfluss verschiedener Faktoren ein ganz anderer; während der Polarisation vergrößert sich die Spannung sehr langsam. Sie erreicht ihren Grenzwert erst nach 20 bis 30 Minuten (siehe Fig. 9). In Luft tritt fast keine Erhöhung des Potentials ein; es bleibt stets auf einem niedrigen Wert stehen.

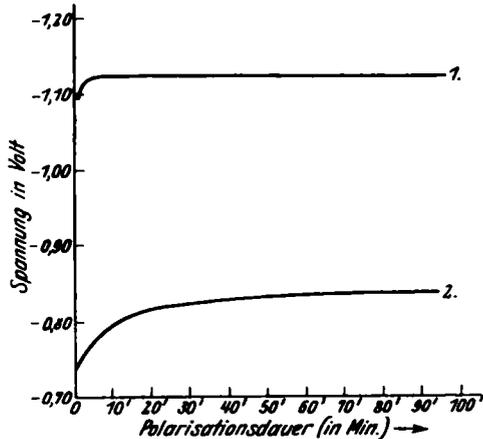


Fig. 9. 1. „Hohe“ Überspannung. 2. „Niedrige“ Überspannung.

Das Durchmischen der Lösung unter Luft wirkt wohl auf das Potential ebenso ein wie bei hoher Überspannung, auf die Spannung hingegen wirkt es nicht. Die Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte ist dieselbe wie bei hoher Überspannung, die Span-

nungen zeigen jedoch nicht die Reproduzierbarkeit wie wir sie früher gefunden haben. Dies ist leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass sich die Spannung dauernd verändert.

Die Oberflächenerscheinungen unterscheiden sich beträchtlich von denen, die bei hoher Überspannung beobachtet wird. Zunächst fällt es auf, dass sich die Bläschen auf der ganzen Oberfläche bilden. Die Bläschen sitzen auf dem Quecksilber in einer viel breiteren Basis an als bei hoher Überspannung und reissen sich nur schwer von der Kathode los. Ein Zittern der Quecksilberoberfläche bei Stromunterbrechung durch den Kompensator wird nicht beobachtet. Interessant ist es, dass die Wasserstoffbläschen desto fester an der Kathode kleben, je dichter diese damit bedeckt und je geringer die Spannung ist. Mit wachsender Spannung treten die Bläschen an der Elektrode immer mehr zurück, um schliesslich beim Höchstwert der Spannung ganz zu verschwinden. Die letzten Bläschen befinden sich stets am Rand des Meniscus. Der dann sich ergebende Höchstwert der Spannung ist identisch mit der hohen Überspannung. Je grösser die Stromdichte ist, desto rascher vollzieht sich dieser Übergang. Bei Stromdichten, die höher als 0.025 Amp./cm^2 waren, wurde niedrige Überspannung überhaupt nicht beobachtet. Erhöht man die Stromdichte für 2 bis 3 Minuten, z. B. bis 0.050 Amp./cm^2 , dann bleibt die Elektrode bei Rückkehr zu kleiner Stromdichte im Zustand der hohen Überspannung. Je niedriger die Spannung ist und je dichter die Quecksilberoberfläche mit Bläschen bedeckt ist, desto länger muss die Kathode bei grosser D_k polarisiert werden, damit sie beim Übergang zu kleiner D_k im Zustand der hohen Überspannung verharrt. Wenn sich auf der Elektrode einmal hohe Überspannung eingestellt hat, bleibt sie auch bei kleiner Stromdichte bestehen. Eine derartige Elektrode kann nur dann wieder auf niedrige Überspannung gebracht werden, wenn man sie 10 bis 12 Stunden nach der Polarisation stehen lässt. Die Ursachen des Auftretens der niedrigen Überspannung sind noch nicht geklärt. Folgende Tatsachen könnten zur Deutung herangezogen werden: die niedrige Überspannung erscheint sehr selten unter Wasserstoff und ist dann sehr unbeständig, d. h. sie dauert selbst bei mässigen Stromdichten ($D_k \approx 0.01 \text{ Amp./cm}^2$) nicht länger als 5 bis 10 Minuten; auch sonst sind die Kennzeichen der niedrigen Überspannung weniger ausgesprochen, die Spannung ist etwas höher und die Bläschen sind verhältnismässig spärlich über die Kathode verbreitet. Meist zeigt die Kathode niedrige Überspannung, wenn sie länger als 24 Stunden nach

vorangegangener Polarisation in der Lösung steht. Ist das Quecksilber vorher nicht polarisiert worden, zeigt es selten niedrige Überspannung. Eine vorübergehende niedrige Überspannung kann erzielt werden, wenn man vorher Quecksilberionen an der Quecksilberkathode abscheidet; bei der nachfolgenden Wasserstoffentwicklung stellt sich zuerst niedrige Überspannung ein, die bald darauf in hohe übergeht, ferner kann auch eine niedrige Überspannung dadurch hervorgerufen werden, dass man nach Unterbrechung der Polarisation die Lösung abgiesst und die Quecksilberkathode 15 bis 20 Minuten mit der Luft in Berührung stehen lässt. Bei der nachfolgenden Polarisation verbleibt das Quecksilber einige Minuten in niedriger Überspannung. Es liegt der Gedanke nahe, für die niedrige Überspannung die Anwesenheit von Quecksilbersalzen oder Oxyden verantwortlich zu machen, die sich durch irgendwelche Umstände gebildet haben. Diese Stoffe erleichtern also die Wasserstoffentwicklung. Wenn sie einmal vernichtet worden sind, werden sie sehr langsam wiederhergestellt. Auch NEWBERY¹⁾ und GLASSTONE²⁾ bringen die Erscheinung der niedrigen Überspannung am Quecksilber mit dem Vorhandensein von Quecksilberverbindungen in Zusammenhang.

11. Schlussfolgerungen.

Es hat sich gezeigt, dass Spannung und Potential der Quecksilberkathode beinahe gar nicht miteinander in Beziehung stehen: der Depolarisationsvorgang ist fast unabhängig von der Spannung (wir schliessen hierbei die in der Luft beobachteten Erscheinungen aus). Diese Tatsachen kommen in den Kurven 1 und 2 in Fig. 2 zum Ausdruck. Man könnte meinen, dass die rückwirkende EMK der Elektrode im Moment des Stromdurchgangs (die wahre Überspannung) sich bei veränderter Stromdichte beinahe nicht ändert, und dass die Änderungen der Spannung ausschliesslich auf den OHMSchen Widerstand der Kathodengrenzschicht zurückzuführen sind. Diese Annahme scheint uns um so wahrscheinlicher, als auf der völlig glatten Oberfläche des Quecksilbers sich leicht ein zusammenhängender Gasfilm bilden kann. Einen Beitrag zu dieser Frage liefern die Versuchsergebnisse über die Wiederherstellung der Spannung, die zeigen, dass die Spannung innerhalb von 0.025 Sekunden ihren alten Wert voll erreicht hat. Wenn wir den Fall mit $D_k = 0.010 \text{ Amp./cm}^2$ näher ins Auge fassen, so ergibt sich, dass zur Wiederherstellung der Spannung durch

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

1 cm² der Kathodenoberfläche 0.01 · 0.025 Coulomb Elektrizität gehen müssen. Zur Ausbildung einer einatomigen Schicht sind für die gleiche Fläche 2 · 10⁻³ Coulomb erforderlich. Hieraus würde folgen, dass die Spannung bereits wiederhergestellt ist, ehe sich eine einatomige Schicht von Wasserstoff völlig ausbilden konnte. Man kann daher kaum von der Bildung eines isolierenden Gasfilms sprechen. Es ist eher anzunehmen, dass die Spannung des Quecksilbers vollständig bestimmt wird durch die rückwirkende EMK der Kathode, die bedingt ist durch den auf der Oberfläche des Quecksilbers adsorbierten, elektrochemisch aktiven — wahrscheinlich atomaren — Wasserstoff, wie es KNOBEL¹⁾ bereits vermutete. Die Vereinigung der Wasserstoffatome zu Molekülen verläuft augenscheinlich am Quecksilber so langsam, dass sie dem Entladungsprozess der H⁺-Ionen nicht nachkommt, so dass sich atomarer Wasserstoff an der Oberfläche des Quecksilbers ansammeln kann, und dieser ein hohes negatives Potential verleiht. Diese Ansicht steht im Einklang mit den Beobachtungen BONHOEFFERS²⁾, der gezeigt hat, dass Metalle mit grosser Wasserstoffüberspannung die schwächste katalytische Wirkung auf die Reaktion 2H → H₂ zeigen, während Metalle mit geringer Überspannung einen sehr hohen katalytischen Effekt haben.

Es ist bekannt, dass der Polarisationsvorgang am Quecksilber nach der Gleichung $E = a + b \log D_k$ verläuft. Diese Tatsache im Zusammenhang mit der geringen Polarisationskapazität des Quecksilbers legt den Gedanken nahe, es spiele sich auf dem Quecksilber sozusagen in reiner Form jener Vorgang, auf dem die Polarisation beruht, nämlich verlangsamte Molekülbildung des an der Kathode entwickelten atomaren Wasserstoffs, ab. Gleichzeitig fallen beim Quecksilber auch die Komplikationen weg, wie sie bei anderen Metallen durch das Hineindiffundieren des Wasserstoffs gegeben sind. Wenn die Spannung tatsächlich eine rückwirkende EMK der Elektrode ist — bedingt durch das Ansammeln des atomaren Wasserstoffs in der Elektrodenoberfläche —, so wird das Fehlen des Zusammenhangs zwischen Spannung und Potential, d. h. die Unabhängigkeit des Depolarisationsvorgangs von der Stromdichte verständlich. Die Schicht des atomaren Wasserstoffs auf der Quecksilberoberfläche ist so gering, dass sie nur bei Stromdurchgang vorhanden ist, bei Unterbrechung des Stroms tritt nach weniger als 0.01 Sekunden ein Zustand ein, der durch einen

¹⁾ M. KNOBEL, J. Am. chem. Soc. 46, 2613. 1924. ²⁾ K. F. BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. 113, 199. 1924.

bestimmten Grad der Molekülbildung des atomaren Wasserstoffs gekennzeichnet ist. Dieser Zustand ist unabhängig von der vorangegangenen Polarisationsstromstärke. Die weitere Depolarisation kann nicht mehr allein auf die Rekombination der *H*-Atome zurückgeführt werden, sondern sie muss durch andere, uns noch unbekanntere Einflüsse verursacht werden. Die Durchmischungsexperimente mit vorher polarisiertem Quecksilber sprechen dafür, dass sich in den inneren Metallschichten während der Polarisation irgendein Stoff ansammelt, der das Elektrodenpotential sprunghaft erhöht, wenn er an die Oberfläche des Elektrodenmetalls gerät. Möglicherweise hängt der zweite Teil der Depolarisation nicht mehr mit dem Verschwinden des atomaren Wasserstoffs zusammen, sondern ist zurückzuführen auf den Verbrauch eines elektroaktiven Stoffs, der während der Polarisation in das Metall eingedrungen ist. BOWDEN¹⁾ behauptet, es scheide sich auf der Quecksilberkathode während der Elektrolyse allmählich eine Reihe von Metallen ab, die als zufällige Verunreinigungen vorhanden seien, z. B. *Na*, *Mg*, *Al*, *Zn*, *Pb* und *As*. Nach seiner Berechnung würde bereits eine Menge von 10^{-7} Grammäquiv. genügen, um den Verlauf der Quecksilberdepolarisation zu beeinflussen. Um diese Erscheinungen, auszuschliessen, müsse man, seiner Meinung nach, die Reinigung der Stoffe und die Elektrolyse in Quarzgefässen vornehmen. Es ist erstaunlich, dass bereits nach den ersten Minuten der Elektrolyse das Quecksilber sich so reichlich mit *Na* oder *Mg* sättigt, dass der Depolarisationsgang dadurch mitbestimmend wird. Die geringe Polarisationskapazität des Quecksilbers hängt offenbar damit zusammen, dass sich der für die Polarisation massgebende elektroaktive Stoff nur in sehr geringen Mengen ansammeln kann. Die Rührversuche zeigen, dass die geringsten Sauerstoffmengen genügen, um jenen Stoff zu vermindern. Solche Bedingungen liegen bei anderen Metallen nicht vor. NEWBERY²⁾ und MAC INNES³⁾ suchten die Hauptursache der Unbeständigkeit von Spannung und Potential in den schroffen Veränderungen der Oberflächenspannung. Wir nehmen an, dass die unbedeutenden Schwankungen unter Wasserstoff ebenfalls hierauf zurückzuführen sind.

Es ist bemerkenswert, dass die Depolarisationskurven für 0.001 und 0.01 Amp./cm² trotz gleicher Sauerstoffzufuhr verschieden sind. Diese Tatsache kann als ein solcher Oberflächeneffekt gedeutet werden.

1) F. P. BOWDEN, Trans. Faraday Soc. **23**, 571. 1927. 2) E. NEWBERY, J. Am. chem. Soc. **42**, 2007. 1920. 3) D. MAC INNES und L. ADLER, J. Am. chem. Soc. **41**, 194. 1919. **42**, 2233. 1920.

Die Oberflächenercheinungen, die wir an Quecksilberkathoden bei der Polarisation beobachten konnten, bestätigen den engen Zusammenhang von Überspannung und Oberflächenbeschaffenheit.

Zusammenfassung.

1. Das Quecksilber zeigt zwei Arten von Überspannung, die sich sowohl durch ihre Grösse, als auch durch den Charakter ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren unterscheiden.

2. Ein dritter von NEWBERY entdeckter Überspannungstypus — die Nullüberspannung — existiert nicht; diese Beobachtung NEWBERYS ist offenbar auf Mängel seiner Methode zurückzuführen.

3. Geringe Spuren von Sauerstoff in der Lösung beschleunigen die Depolarisation des Quecksilbers. Dabei wird das normale Bild des Vorgangs verzerrt.

4. Sowohl Spannung als auch Potential steigen unter Wasserstoff mit der Stromdichte. Dies wurde im Gebiet von 0.001 bis 1.000 Amp./cm² Stromdichte gefunden.

5. Bereits die Abscheidung einer geringeren Menge Wasserstoff, als sie zur Ausbildung einer einatomigen Schicht nötig ist, genügt, um die Spannung wiederherzustellen. Diese Tatsache spricht entschieden gegen die Annahme eines Gasfilms.

6. Die Depolarisationsgeschwindigkeit hängt nicht mehr von der Stromdichte ab (nach 0.008 Sekunden, vom Moment der Stromunterbrechung an gerechnet).

7. Die in 3., 4., 5. und 6. angeführten Tatsachen bestätigen die geringe Polarisationskapazität des Quecksilbers.

8. Spannung und Stromdichte hängen durch eine logarithmische Beziehung zusammen. Die Ursache der Polarisation des Quecksilbers ist in der Ansammlung von atomarem Wasserstoff an der Grenzfläche zu suchen. Diese Wasserstoffansammlung ist durch das geringe katalytische Vermögen des Quecksilbers zur Vereinigung von H -Atomen bedingt. Ferner liegen bei Quecksilber die Verhältnisse einfacher als bei anderen Metallen, da hier das Eindringen von Wasserstoff in das Metall und die chemische Hydridbildung wegfällt.

9. Mit abnehmender H^+ -Ionenkonzentration steigt die Spannung der Kathode und sinkt ihre Depolarisationsgeschwindigkeit. Bei Anwesenheit von Sauerstoff führt die Verminderung der H^+ -Ionenkonzentration ebenfalls zu einer Beschleunigung der Depolarisation.

Moskau, Laboratorium für physikalische Chemie der I. Staatsuniversität.