

Pikromycin²²⁾ und Narbomycin²³⁾ erwähnt seien. Die Strukturen dieser Verbindungen sind bis jetzt noch in keinem Falle vollständig aufgeklärt; doch kann bereits an diesem Punkte kaum mehr bezweifelt werden, daß sie, wenigstens teilweise, gemäß dem hier geschilderten Konzept aufgebaut sind. So ist auch hier wiederum zu erkennen, daß die Analyse von Strukturtypen der Naturstoffe wichtige allgemeine Prinzipien der Naturordnung enthüllt und daß diese Prinzipien ihrerseits bei der Lösung von rein chemischen Problemen wertvolle Hilfe leisten können.

²²⁾ H. Brockmann, H.-B. König u. R. Oster, Chem. Ber. 87, 856 [1954]. H. Brockmann u. R. Oster, Naturwissenschaften 42, 155 [1955].

²³⁾ R. Corbaz, L. Ettlinger, E. Gäumann, W. Keller, F. Kradolfer, E. Kyburz, L. Neipp, V. Prelog, R. Reusser u. H. Zähler, Helv. chim. Acta 38, 935 [1955].

Überlegungen dieser Art haben nicht Anteil an der Strenge und Präzision der Beweisführung und wissenschaftlichen Leistung der reinen organischen Chemie. Aber ihre Brauchbarkeit steht außer Frage, und wir glauben, daß sie in reichem Maße beides enthüllen: Wahrheit und Schönheit.

I should like to seize this opportunity to express my very warm appreciation of the major contributions of Dr. Karl Schenker to this lecture. Dr. Schenker carried out the investigations on ajmaline described here, and further provided invaluable assistance in the preparation of this lecture for presentation and publication. It is a great pleasure to acknowledge here my debt to him, and to record my pleasure in having been associated with him.

Eingegangen am 2. November 1955 [A 697]

Elektrochemische Vorgänge an metallischen Elektroden

Von Dozent Dr. H. GERISCHER

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Im folgenden wird ein Überblick über unsere heutigen Vorstellungen und Untersuchungsmethoden sowie einige speziellere Ergebnisse und Probleme auf diesem Gebiete der Elektrochemie gegeben, das auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1955 in Goslar eingehend diskutiert worden ist.

Theoretische Vorstellungen

Elektrodenreaktionen spielen sich allgemein an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ab. Wir wollen unsere Betrachtungen hier auf wäßrige Elektrolytlösungen beschränken. Der Reaktionsablauf ist verbunden mit dem Durchgang elektrischen Stromes durch die Phasengrenze, d. h. es treten elektrische Ladungsträger (Ionen, besonders Metall-Ionen, oder Elektronen) durch die Phasengrenze hindurch.

Stoßen zwei elektrisch leitende Phasen aneinander, die einen gemeinsamen elektrischen Ladungsträger enthalten, so baut sich an der Phasengrenze stets eine elektrische Doppelschicht auf, da normalerweise dieser gemeinsame Ladungsträger nicht in beiden Phasen mit gleicher chemischer Wechselwirkungskraft festgehalten wird. Deshalb treten Ladungsträger in die Phase ein, in der sie fester gebunden werden, d. h. sie suchen die Phase mit niedrigerem chemischem Potential auf. Damit wird die Elektroneutralität gestört. In der einen Phase entsteht ein Ladungsüberschuß, in der anderen fehlen die entsprechenden Ladungen. An der Phasengrenze entsteht eine elektrische Doppelschicht und der Verlauf des elektrischen Potentials zeigt dort einen Sprung.

Diese Überschußladungen, bzw. der so entstehende Potentialsprung an der Phasengrenze*), bremsen den weiteren Übertritt von Ladungsträgern infolge der elektrostatischen Abstoßung zwischen den gleichsinnig geladenen Partikeln, bis schließlich eine Gleichgewichtsverteilung der Ladungsträger erreicht ist. Es hat sich dann die Gleichgewichts-Potentialdifferenz eingestellt. Solange aber das Elektrodenpotential vom Gleichgewichtswert abweicht, fließt ein Strom durch die Phasengrenze.

Die Gesetze, nach denen dieser Ladungsübergang abläuft, bilden den Kernpunkt der theoretischen Behand-

lung von Elektrodenreaktionen. Im Unterschied zu allen sonstigen heterogenen Reaktionen spielt hier der Verlauf des elektrischen Potentials an der Phasengrenze eine entscheidende Rolle, weshalb eine möglichst genaue Kenntnis der Struktur der elektrischen Doppelschicht nötig ist.

Alle anderen Probleme haben die Elektrodenreaktionen mit den übrigen heterogenen Reaktionen gemeinsam. So spielen die Transportvorgänge zu beiden Seiten der Phasengrenze eine wichtige Rolle und oft enthält die Gesamtreaktion noch mehrere, aufeinanderfolgende chemische Reaktionsschritte. Diese Punkte: Aufbau der elektrischen Doppelschicht, Kinetik des Ladungsüberganges und Aufbau der Bruttoreaktion aus den Teilprozessen, sollen im folgenden genauer betrachtet werden.

Struktur der elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt

Elektrische Doppelschicht nach Helmholtz

Die experimentelle Erfahrung, daß die Phasengrenze Metall/Elektrolyt unter bestimmten Bedingungen die Eigenschaften eines elektrostatischen Kondensators hat, wurde schon sehr früh von Helmholtz durch die Vorstellung gedeutet, die man heute als Helmholtzsche elektrische Doppelschicht bezeichnet¹⁾. Nach Helmholtz können wegen der definierten Raumerfüllung eines Ions die Ladungsschwerpunkte auf der Elektrolyt-Seite nicht beliebig nahe an die Metalloberfläche herantreten, sondern müssen stets einen Mindestabstand von der Größe eines Ionenradius einhalten. Wenn nun die überschüssigen Ladungsträger im Elektrolyten in diesem Abstand vor der Phasengrenze angesammelt werden, während auf dem Metall eine entsprechende Oberflächenladung mit entgegengesetztem Vorzeichen entsteht, so hat man das Bild eines

*) Eigentlich muß man auch noch die Ausrichtung vorhandener Dipole oder die Ausbildung von Dipol-Schichten an der Phasengrenze für die Entstehung eines Potentialsprunges berücksichtigen. Davon wollen wir, da es hier nur um das Verständnis für die Kinetik des Ladungsüberganges geht, absehen.

¹⁾ H. V. Helmholtz, Wied. Ann. Physik 7, 337 [1879]; Monatsb. Preuß. Akad. Wiss., Nov. 1881.

Plattenkondensators, wobei nur die Frage Schwierigkeiten bereitet, welche Dielektrizitätskonstante zwischen den beiden Ladungsbelegungen anzunehmen ist.

In dieser *Helmholtz*schen Vorstellung wird der Elektrolyt ebenso wie das Metall als ein elektrischer Leiter mit einer hohen Dichte an elektrischen Ladungsträgern behandelt. Daher treten Überschußladungen nur an der Oberfläche auf. Die Kapazität eines solchen Kondensators sollte konstant sein; sie hängt aber, wie das Experiment zeigt, beträchtlich von der Beladungshöhe und der Elektrolytkonzentration ab.

Erweiterung der Vorstellungen

Deshalb haben *Gouy* und *Chapman*²⁾ eine andere Vorstellung vom Aufbau der Doppelschicht entwickelt, bei der auf der Seite des Elektrolyten berücksichtigt wird, daß die Dichte der beweglichen Ladungsträger relativ gering ist. Sie kamen so zu der Annahme einer „diffusen“ Raumladungsschicht auf der Elektrolyt-Seite. Die Grundzüge ihrer theoretischen Ableitungen finden sich wieder in der *Debye-Hückels*chen Theorie der Ionenwolken von Elektrolytlösungen oder in den heute so aktuellen Raumladungsrandschichten der Halbleiter, also überall dort, wo es sich um die Verteilung von Ladungsträgern um eine vorgegebene Flächen- oder Raumladung in einem Medium mit relativ geringer Dichte beweglicher Ladungsträger handelt.

Man kann sich leicht klar machen, wie es zur Ausbildung einer solchen Raumladungsschicht kommt. Die elektrostatische Anziehung hält die überschüssigen Ladungsträger an der Phasengrenze fest. Das verursacht eine Konzentrationsänderung an der Phasengrenze, die sich infolge der Wärmebewegung durch Diffusion ins Innere der Phasen auszugleichen sucht. Ebenso wie sich in der Atmosphäre ein Gleichgewicht zwischen der Anziehung durch die Schwerkraft und der zerstreuen Tendenz der Wärmebewegung einstellt, kommt es an einer solchen Phasengrenze zu einem Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Anziehung und thermischer Zerstreuung. Dabei nimmt allerdings in letzterem Falle wegen der weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkung der Ladungsträger die mittlere Ausdehnung der Ionenatmosphäre mit wachsender Ladungsträgerdichte rasch ab.

Die Vorstellungen von *Gouy* und *Chapman* ergaben zwar qualitativ das richtige Vorzeichen für die Abweichungen von der Konstanz der Doppelschicht-Kapazität, quantitativ waren die berechneten Kapazitäten jedoch viel zu groß. Deshalb vereinigte *Stern*³⁾ diese beiden Vorstellungen, indem er mit *Helmholtz* einen Mindestabstand der Ionen von der Metalloberfläche beibehielt, aber anschließend an diese Flächenladung eine diffuse Raumladungsatmosphäre im Sinne von *Gouy* und *Chapman* anfügte. Zugleich berücksichtigte er in seiner Theorie die Möglichkeit einer spezifischen Adsorption von Ionen an der Phasengrenze.

Die Grundzüge des *Stern*schen Bildes von der elektrischen Doppelschicht beherrschen auch heute noch unsere Vorstellungen. Natürlich mußte es in vieler Hinsicht verfeinert werden. Eine Inkonsistenz der *Stern*schen Ableitung: die Nicht-Berücksichtigung der Raumerfüllung der Ionen in der diffusen Doppelschicht, wurde von *Freise*⁴⁾ behandelt. Um eine andere, damit zusammenhängende Frage: die Berücksichtigung der diskreten

Ladungsverteilung in der Doppelschicht, haben sich besonders einige russische Autoren⁵⁾ bemüht.

Den experimentellen Zugang zur Ermittlung des Aufbaus der Doppelschicht bilden vor allem sorgfältige Messungen von Oberflächenspannung und Kapazität. Eine ausreichende Reproduzierbarkeit ließ sich bisher nur an flüssigen Quecksilber-Elektroden erreichen, weshalb unsere Erfahrungen fast ausschließlich an diesem System gewonnen worden sind. Die sehr diffizile Auswertung solcher Messungen beruht auf der Anwendung der *Gibbs*schen Adsorptionsgleichung für Oberflächen. Hierum hat sich in den letzten Jahren besonders *Grahame* bemüht⁶⁾.

Die Untersuchungen von *Grahame* haben zu einer wichtigen Modifikation der Vorstellung von der *Helmholtz*schen Doppelschicht geführt. Es zeigte sich nämlich ein charakteristischer Unterschied in dem Verhalten von Anionen und Kationen. Erstere treten im allgemeinen näher an die Metalloberfläche heran und werden sehr häufig durch spezifische Adsorptionskräfte festgehalten. Es ist daher nach *Grahame* zweckmäßig, zwischen einer „inneren“ und einer „äußeren“ *Helmholtz*-Schicht zu unterscheiden, wie das in Bild 1 angedeutet ist.

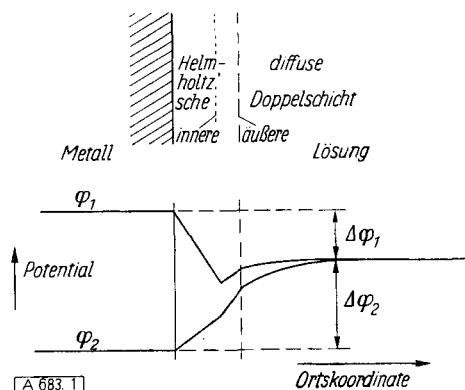


Bild 1
Schematische Aufteilung der elektrischen Doppelschicht und zwei Beispiele für den Potentialverlauf

Die Ursache für dieses Verhalten liegt im unterschiedlichen Aufbau der Hydrathüllen von Anion und Kation. Beim Kation sind die Wasser-Molekeln der inneren Hydrathülle mit dem negativen Sauerstoff zum Zentralion ausgerichtet, beim Anion ist es umgekehrt. Austauschversuche mit durch ¹⁸O indiziertem H₂O zeigten, daß die Hydrathülle am Kation wesentlich fester gebunden ist als am Anion⁷⁾. Das steht im Einklang mit anderen Erfahrungen über die Hydratationsenergien⁸⁾. Nun muß man annehmen, daß normalerweise auch an der Metalloberfläche eine Schicht adsorbierter Wasser-Molekeln festgehalten wird, die mit dem Sauerstoff-Atom zum Metall orientiert ist. Während ein Kation bei Annäherung an die Metalloberfläche durch die zu seiner eigenen Hydrathülle entgegengesetzt orientierten Wasser-Molekeln abgestoßen wird, kann sich die Hydrathülle eines Anions gut in die H₂O-Adsorptionsschicht auf dem Metall einbauen. Wenn die chemische Wechselwirkung zwischen den Metall-Atomen und dem Anion groß genug ist, kann es sogar die Wasser-Molekeln völlig von der Oberfläche verdrängen und eine unmittelbare Adsorptionsbindung eingehen. Das

⁵⁾ O. Essin u. J. J. Schikow, J. physik. Chem. (U.S.S.R.) 17, 236 [1943]. B. V. Erschler, ebenda 20, 679 [1946].

⁶⁾ D. C. Grahame, Chem. Reviews 41, 441 [1947]; Z. Elektrochem. 59, 773 [1955].

⁷⁾ H. Taube, J. physik. Chem. 58, 523 [1954]. J. P. Hunt u. H. Taube, J. chem. Physics 19, 602 [1951].

⁸⁾ W. M. Latimer, K. S. Pitzer u. C. M. Slansky, ebenda 7, 108 [1939]. E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad 37, 530 [1940]; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 127 [1942].

²⁾ G. Gouy, J. Physique (4), 9, 357 [1910]; Ann. de physique 7, 129 [1917]. D. L. Chapman, Philos. Mag. 25, 775 [1913].

³⁾ O. Stern, Z. Elektrochem. 30, 508 [1924].

⁴⁾ V. Freise, ebenda 56, 822 [1952].

dürfte wahrscheinlich bei sehr kapillaraktiven Ionen, z. B. beim Cyanid-Ion eintreten. In Bild 2 sind die unterschiedlichen Bindungszustände schematisch dargestellt.

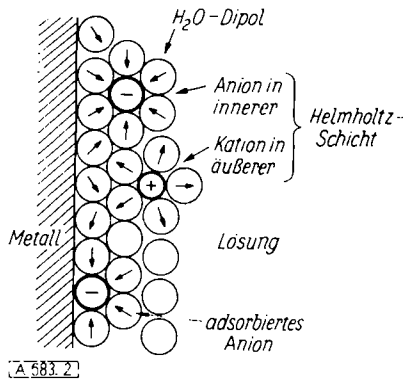


Bild 2
Schematische Darstellung der Einordnung von Anionen und Kationen in die Helmholtzsche Doppelschicht

Die gesamte Struktur der Doppelschicht hängt natürlich noch sehr stark vom elektrischen Beladungszustand der Oberfläche ab. Auf diese Feinheiten kann hier ebenso wenig eingegangen werden wie auf die Adsorption polarer organischer Substanzen oder den Nachweis und die Bedeutung der sog. Ladungsnullpunkte, auf welchem Gebiet in den letzten Jahren durch die Untersuchungen von Strehlow⁹⁾ wesentliche Fortschritte erzielt wurden.

Abschließend sei jedoch bemerkt, daß in konzentrierten Elektrolytlösungen bei Abwesenheit stark adsorbierbarer Ionen die ursprüngliche Helmholtzsche Annahme über die Doppelschicht eine für viele Zwecke brauchbare Näherung bleibt, von der wir bei der Darstellung der Kinetik des Ladungsdurchtritts weitgehend Gebrauch machen werden.

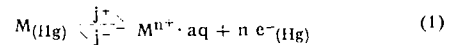
Kinetik des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt

Bei der Betrachtung der elektrischen Doppelschicht war die Frage, ob und wie elektrische Ladungsträger von einer Phase zur anderen übergehen können, nicht erörtert worden. Unsere Kenntnisse über die Doppelschicht sind vor allem unter Bedingungen gewonnen worden, in denen kein Ladungsübergang stattfinden kann, die Überschußladungen also wie bei einem verlustfreien Kondensator von außen zugeführt werden können. Man nennt dies eine ideal polarisierbare Elektrode (die sich allerdings nur näherungsweise realisieren läßt). Wir müssen uns nun dem anderen Fall zuwenden, der mehr oder weniger unpolarisierbaren Elektrode. An einer solchen Elektrode kann ein Ladungsaustausch stattfinden; es stellt sich selbsttätig ein bestimmter Potentialsprung ein, der sich nur durch Zuführung eines Dauerstromes verändern läßt.

Der Einfluß des Potentialsprunges an der Phasengrenze auf die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts ist zuerst von Butler¹⁰⁾ abgeleitet worden. Später haben Erdey-Gruz und Volmer¹¹⁾ analoge Vorstellungen entwickelt, die dann von verschiedenen Autoren aufgegriffen wurden¹²⁾.

Wir erörtern die Kinetik des Ladungsübergangs an dem einfachen Beispiel einer Amalgam-Elektrode, die mit

der Elektrolytlösung eines entsprechenden Metall-Salzes in Berührung steht. Ladungsübergang (durch die Stromdichte j gekennzeichnet) bedeutet hier den Übertritt eines Metall-Atoms aus seinem Bindungszustand im Amalgam unter Zurücklassen von n -Elektronen in den Bindungszustand eines solvatisierten Ions in der Elektrolytlösung oder umgekehrt:



Das übergehende Ion muß einen Zwischenzustand durchlaufen, in dem es nicht mehr richtig in der Metallelektronenbindung sitzt, aber auch noch nicht die volle Hydratationsenergie gewonnen hat. In Bild 3a sind drei Stadien dieses Übergangs schematisch dargestellt. Der Übergang ist nur über einen Energieberg hinweg möglich, erfordert

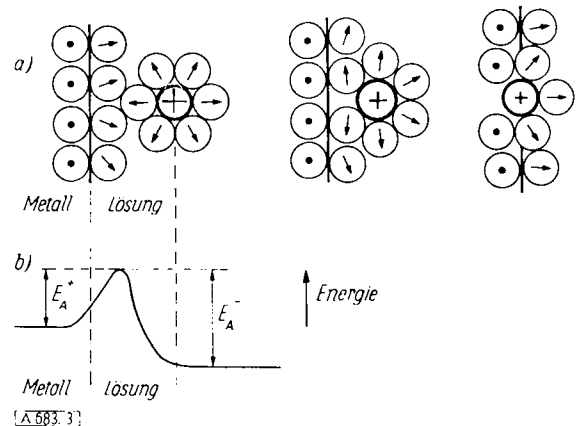


Bild 3
Entladung eines hydratisierten Kations. a) Drei Stadien der Durchtrittsreaktion. b) Verlauf der potentiellen Energie beim Durchtritt eines Kations

also in beiden Richtungen eine bestimmte Aktivierungsenergie. In Bild 3b ist der Energie-Verlauf für diesen Übergang in Abhängigkeit vom Abstand des Ions von der Phasengrenze aufgezeichnet.

Die bisherige Überlegung galt für die rein chemische Wechselwirkung. Hinzu kommt noch die Wirkung des elektrischen Feldes an der Phasengrenze. Die auf

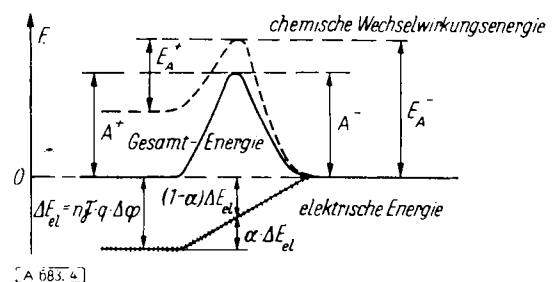


Bild 4
Einfluß einer elektrischen Potentialdifferenz auf den Energieverlauf des Ionen-Durchtritts (Wahl des Energie-Nullpunkts willkürlich)

das Ion wirkende elektrische Kraft fügt sich additiv den chemischen Kraftwirkungen hinzu, wie es in Bild 4 dargestellt ist. Damit wird die Aktivierungsenergie für Hin- und Rückreaktion um einen bestimmten Bruchteil α bzw. $(1-\alpha)$ der gesamten elektrischen Energiedifferenz

$$n F q \Delta \varphi = \Delta E_{el}$$

in jeweils entgegengesetzter Richtung verändert. Man nennt α den Durchtrittsfaktor, der demnach zwischen 0 und 1 liegen muß.

(q = Umrechnungsfaktor für den Übergang in Wärmeeinheiten, n = Zahl der Elektronen, F = Faraday-Konstante, $\Delta \varphi$ = Potentialdifferenz, ΔE = Energiedifferenz.)

⁹⁾ H. Strehlow, Z. Elektrochem. 56, 119 [1952]. H. J. Oel u. H. Strehlow, Z. physik. Chem., N. F. 1, 89 [1955]; vgl. auch K. F. Bonhoeffer, diese Ztschr. 67, 1 [1955].

¹⁰⁾ J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc. 19, 729 [1924].

¹¹⁾ T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem., Abt. A 150, 203 [1930].

¹²⁾ R. W. Gurney, Proc. Royal Soc. [London], Ser. A 131, 137 [1931]. A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A 164, 121 [1933]. J. Höriuti u. M. Polanyi, Acta physicochim. USSR 2, 505 [1933]. R. Audubert, J. Physique Radium 3, 81 [1942]; vgl. auch: K. J. Vetter: Z. Elektrochem. 59, 596 [1955].

Zur Ableitung der Kinetik brauchen wir nur diese durch den Potentialeinfluß modifizierten Aktivierungsenergien in die übliche Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung einzusetzen. Aus Bild 4 liest man für diese Aktivierungsenergien A^+ bzw. A^- ab:

$$\begin{aligned} A^+ &= E_A^+ - \alpha n F q \Delta \varphi \\ A^- &= E_A^- + (1 - \alpha) n F q \Delta \varphi \end{aligned} \quad (2)$$

Wir erhalten so, wenn man die Geschwindigkeit in elektrischen Einheiten als Stromdichte j ausdrückt:

$$\begin{aligned} j^+ &= n F k^+ c_M e^{-\frac{E_A^+ - \alpha n F q \Delta \varphi}{R T}} \\ j^- &= n F k^- c_{Mn^+} e^{-\frac{E_A^- + (1 - \alpha) n F q \Delta \varphi}{R T}} \end{aligned} \quad (3)$$

Darin sind k^+ und k^- Geschwindigkeitskonstanten, c_M und c_{Mn^+} Konzentrationen. Wir veranschaulichen uns die Abhängigkeit dieser Teilströme von der Potentialdifferenz $\Delta \varphi$ in Bild 5. Dabei ist $\alpha = 0,5$ angenommen.

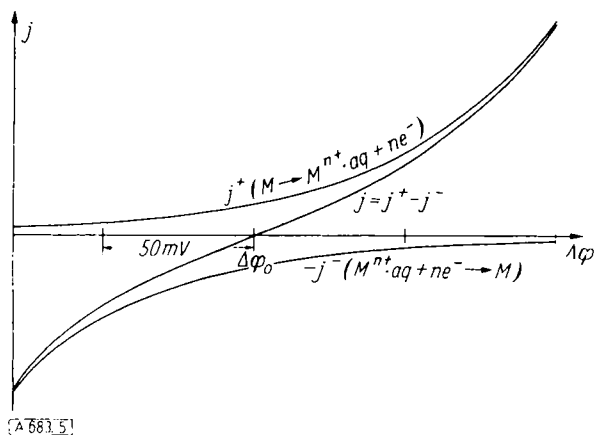


Bild 5
Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential

Der Gesamtstrom ist die Differenz:

$$j = j^+ - j^- \quad (4)$$

Wie Bild 5 zeigt, gibt es eine ausgezeichnete Potentialdifferenz $\Delta \varphi_0$, bei der die Teilströme gleich groß sind. Dies ist das Gleichgewichtspotential für die Reaktion (1). Die zugehörigen gleich großen Teilströme von Hin- und Rückreaktion nennt man die Austauschstromdichte j_0 .

$$j^+ = j^- = j_0 \text{ für } j = 0; \Delta \varphi = \Delta \varphi_0 \quad (5)$$

Setzt man die Beziehungen der Gl. (3) in Gl. (5) ein, so erhält man unmittelbar die Nernstsche Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials, die wir hiermit kinetisch abgeleitet haben:

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_0 - \Delta \varphi^0 &= \frac{R T}{n F} \ln \frac{c_{Mn^+}}{c_M} \\ \text{mit } \Delta \varphi^0 &= \frac{E_A^+ - E_A^-}{n F} = \frac{R T}{n F} \ln \frac{k^-}{k^+} \end{aligned} \quad (6)$$

Eine besondere Problematik bei der Behandlung von Elektrodenreaktionen liegt nun darin, daß man die absolute elektrische Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen prinzipiell nicht messen kann. Wir wollen dies hier ohne weitere Begründung feststellen. Es ist deshalb in der Elektrochemie unmöglich, absolute Geschwindigkeitskonstanten zu messen. Stets ist darin der Einfluß einer unbekannten Potentialdifferenz enthalten. Ein Ausweg aus diesem Dilemma bietet sich, wenn man den Gleichgewichtszustand als Bezugspunkt wählt. Man be-

trachtet dann nur die Wirkung der direkt meßbaren Abweichungen des Potentialsprunges vom Gleichgewichtspotentialsprung und bezeichnet diese Differenz als Überspannung η :

$$\eta = \Delta \varphi - \Delta \varphi_0 \quad (7)$$

Kinetisch ist der Gleichgewichtszustand durch die Bedingung (5) charakterisiert. Die Geschwindigkeit der Teilreaktionen im Gleichgewicht ist meßbar. Die Austauschstromdichte j_0 hat daher eine überragende Bedeutung für die Beschreibung des Ladungsdurchtritts. Der Zusammenhang zwischen Durchtrittsstrom und Überspannung läßt sich dann folgendermaßen formulieren:

$$j = j_0 \left[e^{\alpha \frac{n F}{R T} \eta} - (1 - \alpha) \frac{n F}{R T} \eta \right] \quad (8)$$

Bei großen Überspannungen ($|\eta| > 4 \frac{R T}{n F}$) kann man einen der Teilströme vernachlässigen. Man erhält dann eine Beziehung zwischen j und η entsprechend der Tafelschen Gleichung:

$$\ln j = \ln j_0 + \alpha \frac{n F}{R T} \eta \text{ für } \eta > 4 \frac{R T}{n F} \quad (8a)$$

bzw.

$$\ln (-j) = \ln j_0 - (1 - \alpha) \frac{n F}{R T} \eta \text{ für } \eta < -4 \frac{R T}{n F} \quad (8b)$$

Bei kleinen Überspannungen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen j und η .

$$j = j_0 \frac{n F}{R T} \eta \text{ für } \eta \ll \frac{R T}{n F} \quad (8c)$$

Bei kleiner Überspannung gilt also das Ohmsche Gesetz. Es sei kurz bemerkt, daß ein Zusammenhang in der Art von Gl. (8) für alle Platzwchselfvorgänge geladener Teilchen in einem elektrischen Feld gilt, solange die Energieverteilung der Boltzmann-Statistik gehorcht. Normalerweise befindet man sich aber bei den Ionen-leitenden Stoffen, wo eine solche Gleichung die Elektrizitätsbewegung bestimmt, im Bereich der linearen Näherung des Ohmschen Gesetzes, weil die Unterschiede in der elektrischen Energie zwischen benachbarten Teilchen-Plätzen klein bleiben gegenüber der thermischen Energie der Teilchen. Abweichungen vom Ohmschen Gesetz können erst bei sehr hohen Feldstärken (etwa 10^6 Volt/cm bei Normaltemperatur) bemerkbar werden.

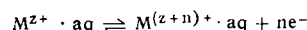
Die Austauschstromdichte j_0 hängt mit der Konzentration der Reaktionspartner wegen der gleichzeitigen Änderungen des Gleichgewichtspotentials in etwas komplizierter Weise zusammen. In unserem Beispiel erhält man:

$$j_0 = j^0 \cdot c_M^{(1-\alpha)} \cdot c_{M^+}^\alpha \quad (9)$$

Darin ist j^0 eine Standard-Austauschstromdichte für die Bedingung, daß alle Konzentrationen = 1 sind.

Gl. (8) gilt unter der Voraussetzung, daß keine Konzentrationsänderungen an der Phasengrenze beim Stromfluß eintreten. Praktisch läßt sich das natürlich nicht erreichen. Wie die Konzentrationsänderungen den Durchtrittsstrom beeinflussen, werden wir später diskutieren.

Für den Übertritt von Elektronen durch die Phasengrenze kann man ganz analoge Gesetzmäßigkeiten ableiten. Die Aktivierungsenergie für den Elektronenübergang wird vor allem durch den für einen Wertigkeitswechsel notwendigen Umbau der Molekeln oder Ionen verursacht. Bei einer Redox-Reaktion der Art:



ist es vor allem der Umbau der Hydrathülle. Für genauere Einzelheiten sei auf die Original-Arbeiten verwiesen¹³⁾.

¹³⁾ H. Eyring, S. Glasstone u. K. J. Laidler, J. chem. Physics 7, 1053 [1939]. J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. 48, 828 [1952].

Die weiteren Teilprozesse einer Elektroden-Reaktion

Transportvorgänge

Sobald ein Strom durch die Phasengrenze fließt, treten zu beiden Seiten Konzentrationsänderungen ein, die sich ins Innere der angrenzenden Phasen ausbreiten. Die Durchtrittsreaktion ist daher stets mit anderen Prozessen gekoppelt. Bei einer einfachen Amalgam-Elektrode sind es reine Transportvorgänge, die für die Nachlieferung oder Wegführung der verbrauchten, bzw. entstehenden Reaktionspartner sorgen. An dem Transport ist stets die Diffusion beteiligt. Hinzu kommt meist Konvektion. Die Wanderung im elektrischen Feld (elektrische Überführung) schaltet man gern durch Anwendung eines großen Überschusses von Fremdelektrolyt aus, um die Versuchsbedingungen zu vereinfachen.

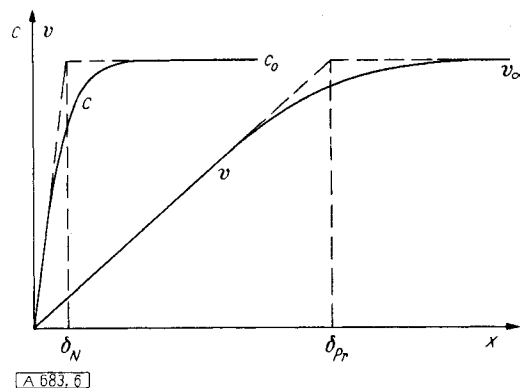
In der Behandlung des konvektiven Stofftransports sind in den vergangenen Jahren wesentliche Fortschritte durch verstärkte Anwendung hydrodynamischer Vorstellungen erzielt worden¹⁴⁾. Sehr fruchtbar war die Übertragung von Erfahrungen, die beim konvektiven Wärmetransport gewonnen worden sind, bei dem man ganz analoge mathematische Formulierungen der Probleme findet. Besonders wichtig ist die Behandlung des stationären Stofftransports bei konstanter Elektrolyse-Stromstärke. Bekanntlich wurde hierfür von *Nernst* die Vorstellung einer adhären den Diffusionsschicht eingeführt, in der ein linearer Konzentrationsverlauf angenommen wird, während man außerhalb die Konzentrationen als unverändert betrachtet. Die Dicke dieser Schicht muß so gewählt werden, daß in ihr durch reine Diffusion gerade so viel transportiert wird, wie für die Reaktion an der Phasengrenze erforderlich ist.

Natürlich sieht der wahre Konzentrationsverlauf anders aus. In der Hydrodynamik, wo man das Strömungsprofil vor einer Wand bei laminarer Strömung gut berechnen kann, sind analoge Vorstellungen zur Charakterisierung der Strömungsverteilung entwickelt worden. Man rechnet dort mit einer *Prandtl*'schen Strömungsgrenzschicht, in der ein linearer Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit bis zu einer bestimmten Entfernung vor der Wand angenommen wird¹⁵⁾.

Ausgehend von diesen hydrodynamischen Überlegungen konnte unter geeigneten Bedingungen auch der wahre Konzentrationsverlauf berechnet werden. Es ergab sich ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Dicke der *Prandtl*'schen Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} und der Ausdehnung der *Nernst*'schen Diffusionsschicht δ_N , wobei als wichtiger Punkt hervorgehoben sei, daß dies vor allem von dem Verhältnis ν/D (ν = kinematische Zähigkeit, D = Diffusionskoeffizient) abhängt. Beachtenswert ist, daß die Dicke der *Nernst*'schen Diffusionsschicht vom Diffusionskoeffizienten abhängt, also trotz gleicher Strömungsverhältnisse für verschiedene Stoffe verschieden ist (allerdings ist der Unterschied gering, da $\delta_N \sim D^{1/2}$ ist und die Diffusionskoeffizienten sich normalerweise wenig unterscheiden). In Bild 6 ist der Verlauf von Strömung und Konzentration gegenübergestellt (nach *W. Vielstich*¹⁴⁾).

Während das Strömungsprofil schon lange experimentell bestimmt werden konnte, ist es erst wesentlich später gelungen, auch den Konzentrationsverlauf sichtbar zu machen. Hierfür sind besonders interferometrische Metho-

den geeignet¹⁶⁾, wie sie vor kurzem von *Ibl* und *Trümpler*¹⁷⁾ angewandt wurden zur Untersuchung von Grenzschichten mit natürlicher Konvektion, d. h. Konvektion, die allein



A 683.6

Bild 6

Verlauf von Konzentration c und Strömungsgeschwindigkeit v in der Grenzschicht vor der Elektrode bei laminarer Strömung

durch die bei Stromfluß vor einer Elektrode entstehenden Dichteunterschiede hervorgerufen wird. Bild 7 zeigt eine von *Ibl* gewonnene Aufnahme des Verlaufs der Interferenzstreifen, auf denen man sehr eindrucksvoll den Konzen-

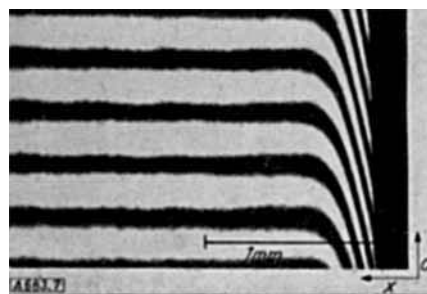


Bild 7

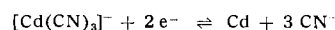
Verlauf der Interferenzstreifen vor einer Cu-Elektrode in 0,1 n CuSO_4 -Lösung bei kathodischem Stromfluß und natürlicher Konvektion. Aufgenommen von *N. Ibl* mit einem *Jamin*-Interferometer*). Der Verlauf eines Interferenzstreifens zeigt direkt das Konzentrations-Profil

trationsverlauf vor der Phasengrenze erkennt. In guter Übereinstimmung mit der Theorie ist der Konzentrationsverlauf unmittelbar vor der Elektrode linear.

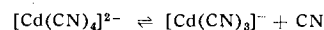
Vorgelagerte Reaktionen

Sehr häufig kommt es vor, daß neben der Durchtrittsreaktion noch andere chemische Reaktionen im Gesamtprozeß enthalten sind. Als Beispiele seien genannt die Abscheidung von Cadmium aus dem Komplex-Ion $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ oder die Reduktion des Formaldehyd-Hydrates zu Methanol.

Im ersten Beispiel¹⁸⁾ lautet die Durchtrittsreaktion:



Ihr ist die homogene chemische Reaktion



vorgelagert. Bei geringem Cyanid-Überschuß tritt noch eine zweite Durchtrittsreaktion in Erscheinung, bei der $[\text{Cd}(\text{CN})_2]$ entladen wird. Unter diesen Bedingungen muß also noch der Zerfall des $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ -Komplexes in $[\text{Cd}(\text{CN})_2]$ + CN^- vorausgehen.

¹⁴⁾ B. Lewitsch, Disc. Faraday Soc. 1, 37 [1947]. J. N. Agar, Disc. Faraday Soc. 1, 26 [1947]. C. W. Tobias, M. Eisenberg u. C. R. Wilke, J. Electrochem. Soc. 99, 358 C [1952]. L. L. Bircumshaw u. A. C. Riddiford, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 6, 157 [1952]. W. Vielstich, Z. Elektrochem. 57, 646 [1953].

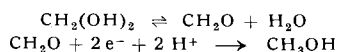
¹⁵⁾ Vgl. L. Prandtl: Führer durch die Strömungslehre, Braunschweig 1944.

¹⁶⁾ H. J. Antweiler, Z. Elektrochem. 43, 596 [1937]; 44, 719 [1938].
¹⁷⁾ N. Ibl, W. Rüegy u. G. Trümpler, Helv. chim. Acta 36, 1624 [1953]; 37, 583 [1954]. N. Ibl u. R. Müller, Z. Elektrochem. 59, 671 [1955].

*) Herrn Dr. Ibl, Zürich, sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung dieser Aufnahme mein herzlichster Dank ausgesprochen.

¹⁸⁾ H. Gerischer, Z. Elektrochem. 57, 604 [1953]; Z. physik. Chem., N. F. 2, 79 [1954].

Im zweiten Beispiel zeigte sich, daß die Reduktion über das freie Formaldehyd verläuft¹⁹). Es ist also der Zerfall des Hydrates vorgelagert:



Die Durchtrittsreaktion verläuft hier vermutlich in zwei Schritten, eine Komplikation, die man beim Übergang von mehreren Elektronen sehr häufig findet.

Es ist verständlich, daß der Ablauf solcher komplizierter Reaktionen nur sehr schwer theoretisch exakt behandelt werden kann. Die größte Schwierigkeit macht die Berücksichtigung der gleichzeitig mit einer homogenen Reaktion sich abspielenden Diffusionsprozesse vor der Elektrode. Im allgemeinen muß man sich auf die Behandlung bestimmter Grenzfälle beschränken.

Untersuchungsmethoden

Allgemeines

Die direkt zugänglichen Meßgrößen während des Ablaufs einer Elektrodenreaktion sind Stromdichte und Elektrodenpotential. Jede Untersuchung der Kinetik einer Elektrodenreaktion beruht daher auf einer Analyse des Zusammenhanges zwischen diesen Meßgrößen, also auf einer Analyse der elektrolytischen Polarisationserscheinungen. Die Versuchsbedingungen müssen so gewählt werden, daß diese Analyse möglichst einfach wird.

Stromstärke und Potential sind zunächst nur Parameter der Durchtrittsreaktion. Alle anderen Teilprozesse beeinflussen diese Meßgrößen erst indirekt, indem die Konzentrationsänderungen an der Phasengrenze von ihnen bestimmt werden. Um zu sehen, wie sich Konzentrationsänderungen in der Durchtrittsreaktion auswirken, müssen wir Gl. (8), die unter der Voraussetzung abgeleitet wurde, daß keine Konzentrationsänderungen eintreten, in folgender Weise modifizieren:

$$j = j_0 \left[\frac{c_{\text{M}}(j,t)}{c_{0,\text{M}}} e^{\alpha \frac{RT}{T} \eta} - \frac{c_{\text{Mn}^+}(j,t)}{c_{0,\text{Mn}^+}} e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right] \quad (10)$$

Darin sind die Ausgangskonzentrationen ohne Stromfluß mit Index ₀ bezeichnet, während $c(j, t)$ die variablen, meist zeitabhängigen Konzentrationen unmittelbar an der Phasengrenze sind. Nur über die letzteren beeinflussen die anderen Teilprozesse den Strom- oder Potential-Verlauf. Ist die Durchtrittsreaktion von höherer Molekularität, so treten weitere Konzentrationsquotienten als Faktoren (evtl. in einer der Reaktionsordnung entsprechenden Potenz) hinzu.

Es ist im allgemeinen nicht möglich, den Konzentrationsverlauf vor der Elektrode zu messen. Man muß versuchen, ihn zu berechnen. Einfache Versuchsbedingungen im Hinblick auf die Analyse der Kinetik bedeuten daher nichts anderes, als solche Bedingungen zu schaffen, bei denen eine Berechnung der Konzentrationen an der Phasengrenze möglich ist.

Die Methoden, die sich als besonders aufschlußreich erwiesen haben, können hier nicht im einzelnen erläutert werden. Sie seien kurz charakterisiert durch die wesentlichen Voraussetzungen, die bei ihnen gemacht werden²⁰).

Die klassische Untersuchungsmethode besteht in der Aufnahme von stationären Stromdichte-Spannungskurven, wobei die Einstellung eines stationären Zustandes abgewartet wird. Dabei muß für Konvektion gesorgt

werden. Da der stationäre Zustand vom langsamsten Reaktionsschritt bestimmt wird, ist es schwierig oder oft unmöglich, hiermit schnellere Teilreaktionen nachzuweisen.

Deshalb sind in den letzten Jahren die Methoden sehr bedeutsam geworden, in denen nichtstationäre Vorgänge untersucht werden. Besonders günstig ist es, wenigstens eine der Meßgrößen konstant zu halten. Sehr einfach läßt sich das für die Stromstärke durch Wahl einer Stromquelle mit hoher Spannung und Vorschalten eines entsprechend hochohmigen Vorwiderstandes verwirklichen. Messungen bei konstantem Elektrodenpotential erfordern einen größeren Aufwand an elektronischen Regelschaltungen, lassen sich aber heute ebenfalls gut realisieren²¹). Schließlich gehören zu den nichtstationären Methoden auch Untersuchungen mit Wechselstrom, bei denen sich ein quasistationärer Zustand mit periodischem Wechsel der Meßgrößen einstellt.

Die in der Polarographie entwickelten Verfahren zur Untersuchung der Kinetik sollen hier nicht diskutiert werden, obwohl von dort her ganz entscheidende Impulse für die heutige Entwicklung gekommen sind²²). In einigen Resultaten wird aber darauf Bezug genommen werden.

Messung der Durchtrittsreaktion

Die Kenntnis der Durchtrittsreaktion bildet den Schlüssel zum Verständnis der gesamten Kinetik. Deshalb ist ihre Festlegung und die Messung ihrer Geschwindigkeitsparameter (das sind: Austauschstromdichte und Durchtrittsfaktor) die wichtigste Aufgabe jeder Untersuchung einer Elektrodenreaktion. Alle Methoden dazu beruhen auf einer Aufspaltung der gemessenen Gesamtüberspannung in Durchtrittsüberspannung und Konzentrationsüberspannung:

$$\eta = \eta_{\text{D}} + \eta_{\text{x}} \quad (11)$$

Die Konzentrationsüberspannung η_{x} ist definiert durch die Abweichung des Gleichgewichtspotentials, das den jeweiligen Konzentrationen an der Phasengrenze entspricht, vom Gleichgewichtspotential im Ausgangszustand. Nach der Nernstschen Formel erhält man dafür:

$$\eta_{\text{x}} = \frac{RT}{nF} \left[\ln \frac{c_{0,\text{Mn}^+}}{c_{0,\text{M}}} - \ln \frac{c_{\text{Mn}^+}(j,t)}{c_{\text{M}}(j,t)} \right] \quad (12)$$

Bei dieser Überspannung würde gerade kein Strom fließen, wie man durch Einsetzen in Gl. (10) erkennen kann. Die Durchtrittsüberspannung η_{D} liefert die zusätzliche Triebkraft für den weiteren Stromfluß. Sie muß zur Erzielung eines bestimmten Stromes offenbar um so größer sein, je kleiner die Austauschstromdichte ist. Aus dem Zusammenhang zwischen η_{D} und der Stromdichte kann man Austauschstromdichte und Durchtrittsfaktor entnehmen.

Man muß also die Konzentrationsüberspannung abtrennen. In der stationären Stromdichte-Spannungskurve geschieht dies durch Berechnung der Konzentrationen für den stationären Zustand. Jede derartige Berechnung bleibt jedoch unsicher. Deshalb versagt dieses Verfahren, sobald die Konzentrationsüberspannung den Hauptteil der Gesamtüberspannung ausmacht.

Die nichtstationären Methoden sind leistungsfähiger, weil man hier die Berechnung durch eine Extrapolation experimenteller Resultate ersetzen kann. Betrachten wir z. B. den Einschaltvorgang bei konstanter Stromstärke oder konstantem Potential. Hier wird plötzlich eine bestimmte Stromstärke durch die Elektrode geschickt, bzw. plötzlich eine bestimmte Überspannung angelegt. Die

¹⁹) K. Vesely u. R. Brdička, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 12, 313 [1947]. R. Brdička, Z. Elektrochem. 59, 787 [1955]. R. Bieber u. K. Trümpler, Helv. chim. Acta 30, 706 [1947].

²⁰) Vgl. H. Gerischer, Z. Elektrochem. 59, 604 [1955], dort auch ausführliche Literaturangabe über die einzelnen Methoden.

²¹) J. Schoen u. K. E. Staubach, Regeltechnik 2, 157 [1954]. W. Vielstich u. H. Gerischer, Z. physik. Chem., N. F. 4, 10 [1955].

²²) Vgl. W. Hans, Z. Elektrochem. 59, 623 [1955].

Konzentrationsänderungen, die ja erst als Folge des Stromflusses eintreten, sind anfangs noch klein. Es liegt daher am Anfang des Polarisationsverlaufs überwiegend Durchtrittsüberspannung vor; im Idealfall ist bei $t = 0$ überhaupt keine Konzentrationsüberspannung vorhanden.

Praktisch läßt sich das nicht erreichen, weil zuerst die Doppelschicht-Kapazität der Elektroden aufgeladen werden muß und deshalb die geforderten experimentellen Bedingungen nicht erfüllt werden können. Man kann aber,

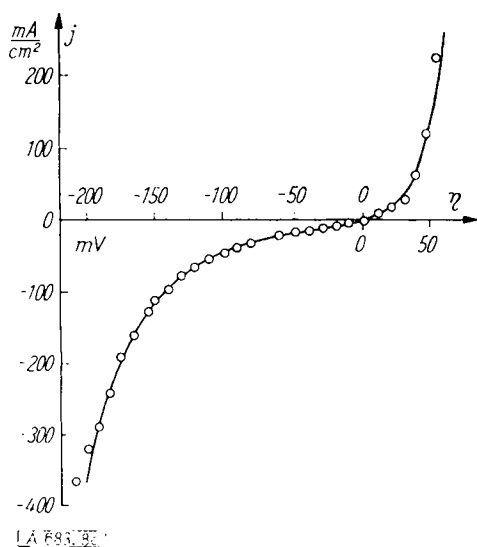
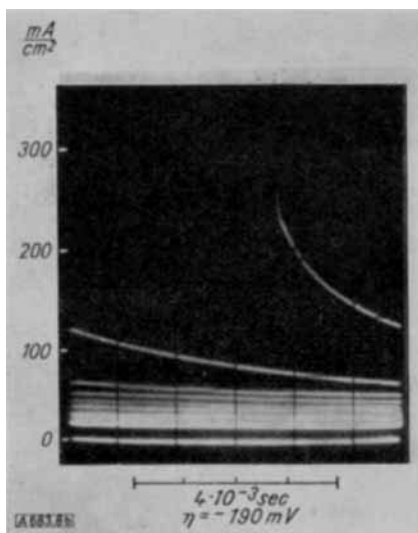
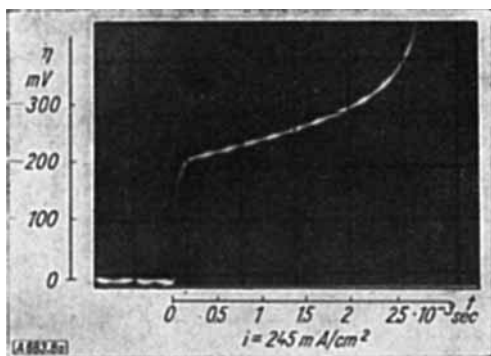


Bild 8

Elektrodenreaktion: $\text{Zn}_{\text{Amalgam}} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} \text{aq} + 2\text{e}^-$. a) Zeitlicher Potential-Verlauf bei konstantem Strom. b) Zeitlicher Strom-Verlauf bei konstantem Potential. c) Anfangs-Stromdichte-Spannungskurve an 1proz. Zink-Amalgam in 0,02 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

sofern sich die Durchtrittsreaktion nicht allzu schnell abspielt, aus dem zeitlichen Verlauf von Überspannung oder Stromdichte auf die Anfangswerte extrapolieren und erhält so eine Anfangs-Stromdichte-Spannungs-Kurve, die dann ausschließlich die Durchtrittsreaktion charakterisiert. Bild 8 zeigt als Beispiel zwei Oszillogramme des Einschaltvorgangs bei konstanter Stromstärke bzw. bei konstantem Potential für die Abscheidung von Zn^{2+} -Ionen am Zn-Amalgam und eine aus solchen Messungen gewonnene Anfangs-Stromdichte-Spannungs-Kurve für das gleiche System²⁰⁾.

Bei Wechselstrom-Fluß liegen die Dinge ähnlich. Hier bleiben die Konzentrationsänderungen deshalb klein, weil der Strom dauernd seine Richtung ändert. Je höher die Wechselfrequenz ist, umso kleiner wird die Konzentrationspolarisation. Bei der Frequenz ∞ müßte sie gänzlich verschwinden, während die Durchtrittspolarisation allein übrig bleibt. Auch das läßt sich nur durch Extrapolation verifizieren, weil bei sehr hohen Frequenzen die Doppelschichtkapazität die Polarisationserscheinungen praktisch allein bestimmt.

Mit diesen Methoden kann man in vielen Systemen die Austauschstromdichte und den Durchtrittsfaktor ermitteln. Aus der Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Konzentration der mutmaßlichen Reaktionspartner läßt sich die Durchtrittsreaktion festlegen, wie besonders Vetter²³⁾ gezeigt hat.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der Durchtrittsreaktion führt über den Vergleich der anodischen oder kathodischen Teilströme bei konstantem Elektrodenpotential. Oft treten allerdings Komplikationen dadurch auf, daß mehrere Durchtrittsreaktionen gleichzeitig nebeneinander oder hintereinander ablaufen. Dies kann hier nicht mehr diskutiert werden. Im Prinzip führen auch in der Analyse der Durchtrittsreaktion die üblichen Methoden der Kinetik zum Ziel, mit dem einzigen Unterschied, daß hierbei die Wirkung des elektrischen Potentialsprungs zusätzlich berücksichtigt werden muß.

Vorgelagerte Reaktionen

Wie wir bereits gesehen haben, läßt sich die Mitwirkung vorgelagerter Reaktionen meist schon bei der Ermittlung der Durchtrittsreaktionen erkennen. Die genaue Untersuchung vorgelagerter Reaktionen beruht ebenfalls auf einer Analyse der elektrolytischen Polarisationserscheinungen. Hier muß man jedoch die Konzentrationspolarisation betrachten, weil sich diese Reaktionen nur in einem veränderten Verlauf der Phasengrenz-Konzentrationen bemerkbar machen. Man muß daher Versuchsbedingungen wählen, bei denen die Konzentrationspolarisation vorherrscht. Zwei Fälle sind besonders aufschlußreich und gestatten oft die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Einmal untersucht man die Grenzströme im stationären Zustand. Diese Grenzströme werden normalerweise durch die Geschwindigkeit der Transportvorgänge bestimmt. Ist jedoch eine Reaktion vorgelagert, so kann der Grenzstrom kleiner werden, als der Leistung des Transportvorganges entspräche. Wir wollen das wieder an der Reduktion des Formaldehyds diskutieren.

In wäßriger Lösung liegt vorwiegend das Hydrat vor. Reduziert wird jedoch nur der Aldehyd, dessen Gleichgewichtskonzentration klein ist. Bei Stromfluß wird an der Phasengrenze das Gleichgewicht gestört. Das verbrauchte CH_2O wird durch Diffusion und den Zerfall von $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ nachgeliefert. Erreichen eines Grenzstromes bedeutet, daß die CH_2O -Konzentration an der Phasengrenze

²³⁾ K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 55, 121 [1951]; ebenda 59, 596 [1955].

auf Null abgesunken ist. Ginge der Zerfall des $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ beliebig schnell vor sich, so würde offenbar gleichzeitig die $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ -Konzentration zu Null werden, und der Grenzstrom würde praktisch nur durch die Zuführung des Hydrates bestimmt. Bei langsamem Zerfall wird jedoch die Aldehyd-Konzentration schon auf Null absinken, während noch eine beträchtliche Konzentration des Hydrates an der Phasengrenze erhalten bleibt. Der Grenzstrom ist dann kleiner. In extremen Fällen kann ein Grenzstrom auftreten, ohne daß es überhaupt zu einer merklichen Konzentrationsabnahme der Stoffe kommt, die die Bruttoreaktion bestimmen. Man nennt das einen „Reaktionsgrenzstrom“. Er ist besonders dadurch charakterisiert, daß er nicht durch Veränderung der Konvektion beeinflusst wird.

Der erste Versuch einer quantitativen Behandlung dieses Falles stammt von Eucken²⁴⁾. Er führte analog zur Nernstschen Diffusionsschicht eine Reaktionsschicht ein, in der ebenso viel durch die Reaktion umgesetzt wird, wie der Strom an der Phasengrenze verbraucht. An die Reaktionsschicht schließt sich im Euckenschen Modell eine Nernstsche Diffusionsschicht an, in der das Reaktionsgleichgewicht eingestellt bleibt und die Reaktionspartner gemeinsam diffundieren. Der modellmäßige und der wirkliche Konzentrationsverlauf sind in Bild 9 gegenübergestellt.

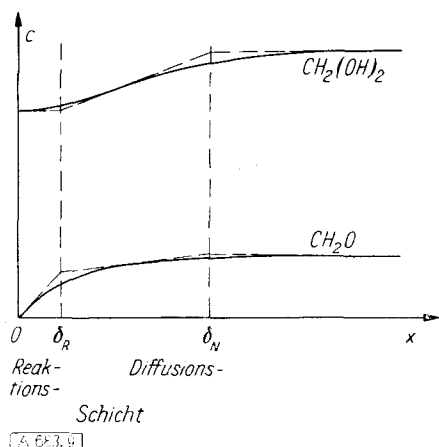


Bild 9

Konzentrationsverlauf vor der Elektrode für Grenzstrom bei vorgelagerter Reaktion: $\text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{+2e^-} \text{CH}_3\text{OH}$

--- wirklicher
--- modellmäßiger } Konzentrationsverlauf

Die Vorstellung einer Reaktionsschicht ist später vor allem von Wiesner²⁵⁾ in der Polarographie aufgegriffen worden. Auch die genaue Berechnung ist inzwischen gelungen²⁶⁾. Durch Bestimmung der Reaktionsgrenzströme ist in der Polarographie die Geschwindigkeit einer großen Zahl schneller Reaktionen gemessen worden^{22, 27)}.

Die andere, noch leistungsfähigere Methode zur Messung schneller, vorgelagerter Reaktionen beruht auf der Verfolgung des zeitlichen Potential-Verlaufs bei konstanter Stromstärke. Sie ist vor allem von Gierst²⁸⁾ und von Delahay²⁹⁾ entwickelt worden. Im Prinzip beruht sie auf den gleichen Grundlagen wie die eben beschriebene Messung von Reaktionsgrenzströmen.

Mit diesen Methoden werden Reaktionsgeschwindigkeiten zugänglich, die man mit den klassischen Methoden der

Kinetik nicht mehr erfassen kann. Historisch interessant ist, daß prinzipiell solche Möglichkeiten schon sehr früh erkannt worden sind³⁰⁾; man konnte aber zu jener Zeit diese Gedankengänge technisch noch nicht realisieren.

Einige ausgewählte Ergebnisse und Probleme

In diesem Abschnitt sollen abschließend noch unter Beschränkung auf wenige grundlegende Probleme einige speziellere Resultate erörtert werden.

Abscheidung von Metall-Ionen an flüssigem Amalgam: Entladung einfacher, hydratisierter Ionen

In den letzten Jahren sind mit der Wechselstrom-Methode besonders von Randles³¹⁾ Austausch-Stromdichten für eine ganze Reihe von Metall-Ionen gemessen worden. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist hier recht gut, weil man die Metalloberfläche leicht erneuern kann. Gemessen wurde stets in Gegenwart eines großen Überschusses an Fremdelektrolyt. Es ergab sich eine beträchtliche Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Fremdelektrolyt-Konzentration und der Art des Anions. Das zeigt, daß nicht nur die Struktur der Hydrathülle, sondern auch die Struktur der Doppelschicht und die Wechselwirkung mit den Anionen für die Geschwindigkeit des Ionenüberganges maßgeblich ist. In Tabelle 1 sind einige Standard-Austauschstromdichten aufgeführt.

System	Standard-Austauschstromdichte	
Bi-Amalgam/ Bi^{3+} , HClO_4	$3 \cdot 10^{-2}$	A cm^{-2}
Zn-Amalgam/ Zn^{2+} , NaClO_4	1	A cm^{-2}
Cu-Amalgam/ Cu^{2+} , KNO_3	4,5	A cm^{-2}
Cd-Amalgam/ Cd^{2+} , NaClO_4	8,4	A cm^{-2}
Tl-Amalgam/ Tl^+ , KNO_3	> 100	A cm^{-2}
Pb-Amalgam/ Pb^{2+} , KNO_3	> 100	A cm^{-2}

Tabelle 1

Standard-Austauschstromdichten für die Entladung einfacher hydratisierter Ionen. Eine Standard-Austauschstromdichte $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ bedeutet, daß ein Ion an der Phasengrenze im Mittel 10^5 mal pro sec durch die Doppelschicht hindurchtritt

Zur genaueren Präzisierung des Ablaufs dieser Reaktionen bedarf es noch der sorgfältigen Messung von Aktivierungsenergien und Durchtrittsfaktoren, was bisher kaum geschehen ist. Es darf jedoch angenommen werden, daß die Übergangshemmung allgemein durch die Desolvationsvorgänge bestimmt ist, wie das eingangs schon in Bild 3 angedeutet war.

Entladung von komplexen Ionen

Im Grunde geschieht bei der Entladung eines komplexen Ions nichts anderes als bei der Entladung eines einfachen Ions. Das Zentral-Ion muß hier nur, anstatt aus der inneren Hydrathülle, aus der Hülle der Komplexbildungspartner heraustreten. Es konnte nachgewiesen werden, daß dies oft durch vorherige Abspaltung einzelner Liganden erleichtert wird. Die Entladungsreaktion läuft dann über Zwischenkomplexe mit niedrigerer Koordinationszahl. Wie stets in der Reaktionskinetik läßt sich im allgemeinen nur der schnellste von parallel verlaufenden Reaktionswegen nachweisen. Bei den Komplexionen werden wahrscheinlich häufig mehrere Komplexe nebeneinander entladen. Ein Beispiel dafür wurde schon bei der Entladung des $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplexes erwähnt.

Zuweilen schlägt die Reaktion einen sehr überraschenden Weg ein. Z. B. wurde festgestellt, daß die Entladung des

²⁴⁾ A. Eucken, Z. physik. Chem. 64, 564 [1908].

²⁵⁾ K. Wiesner, Chem. Listy 41, 6 [1947].

²⁶⁾ J. Koutecký u. R. Brdička: Collect. Czechoslov. chem. Commun. 12, 337 [1947]. P. Delahay, J. Amer. chem. Soc. 73, 4944 [1951].

²⁷⁾ R. Brdička, Proc. 1. Intern. Polarogr. Congr., Prag III, 332 [1951]; Collect. Czechoslov. chem. Commun. 19, 41 [1954].

²⁸⁾ L. Gierst u. A. Juliard, J. phys. Chem. 57, 701 [1953]. L. Gierst, Z. Elektrochem. 59, 784 [1955].

²⁹⁾ P. Delahay u. T. Berzins: J. Amer. chem. Soc. 75, 2486 [1953].

³⁰⁾ F. Krüger, Z. physik. Chem. 45, 1 [1903]. M. Le Blanc u. K. Schick, ebenda 46, 213 [1903]. D. Reichstein, Z. Elektrochem. 15, 734 [1909].

³¹⁾ J. E. B. Randles, Discuss. Faraday Soc. 1, 11 [1947]; J. E. B. Randles u. K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc. 48, 951 [1952].

$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ions in KCN-Lösung über das Hydrolyseprodukt: $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ verläuft. Eine Reihe von Reaktionswegen, die inzwischen aufgefunden werden konnten, ist in Tabelle 2 aufgeführt³²⁾.

System	verherrschender Komplex	entladungsbestimmender Komplex
Zn-Amalgam/ Zn^{2+} , OH^-	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]$
Zn-Amalgam/ Zn^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$	$[\text{Zn C}_2\text{O}_4]$
Zn-Amalgam/ Zn^{2+} , CN^- (OH^-)	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]$
Zn-Amalgam/ Zn^{2+} , $\text{NH}_3(\text{OH})^-$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{OH})_2]$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ u. $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$
Cd-Amalgam/ Cd^{2+} , CN^-	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Cd}(\text{CN})_2]$ u. $[\text{Cd}(\text{CN})_2]$
Ag-Metall/ Ag^+ , CN^-	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ u. $[\text{Ag}(\text{CN})]$
Ag-Metall/ Ag^+ , NH_3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Tabelle 2. Entladung komplexer Ionen

Elektrokristallisation

Hierunter versteht man die galvanische Abscheidung fester Metalle. Zu den eben diskutierten Prozessen der Desolvation im weitesten Sinne treten jetzt noch die komplizierten Vorgänge, die zum Aufbau geordneter Kristallite führen.

Das Kristallwachstum tritt bekanntlich nur an bestimmten Wachstumsstellen ein. Es ist nun eine grundlegende Frage, ob der Durchtritt des Metallions aus der Lösung durch die elektrische Doppelschicht praktisch nur an solchen Wachstumsstellen stattfinden kann oder ob diese Stellen für die Durchtrittsreaktion eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielen. Im letzteren Falle müßte man annehmen, daß sich auf der Metalloberfläche zahlreiche adsorbierte Atome befinden und die Durchtrittsreaktion vorwiegend im Übergang solcher Atome in die Lösung oder umgekehrt in der Entladung von Ionen aus der Lösung zu adsorbierten Atomen besteht. Diese adsorbierten Atome sind jedoch infolge der großen Wechselwirkung mit den Wassermolekeln sehr beweglich und können durch Oberflächendiffusion zu den Wachstumsstellen gelangen. Nach dieser Vorstellung sollte das elektrolytische Kristallwachstum weitgehend dem normalen Kristallwachstum ähnlich sein. Besonders *H. Fischer*³³⁾ hat darauf hingewiesen, daß unter diesen Bedingungen die *Kossel-Stranskischen* Vorstellungen über das Kristallwachstum gelten müßten. Diese beiden zur Diskussion stehenden Vorstellungen sind in Bild 10 schematisch gegenübergestellt. Eine eingehendere theoretische Behandlung hat *W. Lorenz*³⁴⁾ durchzuführen versucht.

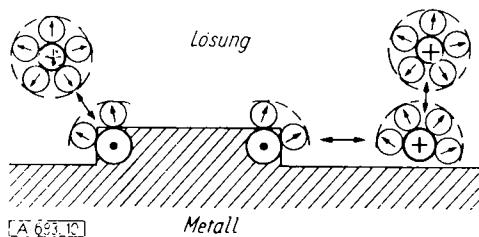


Bild 10
Modellmäßige Darstellung der zwei Reaktionswege für die Elektrokristallisation

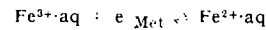
Schon die grundsätzliche Entscheidung für die eine oder andere Vorstellung ist sehr schwierig. Über die unter Annahme bestimmter Mechanismen zu erwartenden Po-

larisationserscheinungen sind viele theoretische Überlegungen angestellt worden. Die sichere experimentelle Bestätigung steht jedoch noch aus. Aus dem vorliegenden Material kann man zu dem Schluß kommen, daß bei den Metallen mit relativ niedrigem Schmelzpunkt (wie Ag, Pb, Zn, Cd) die Elektrokristallisation vorwiegend auf dem Umweg über die adsorbierten Atome verläuft. Dagegen scheint bei den Metallen mit höherem Schmelzpunkt (Fe, Ni, Pt) die direkte Entladung an den Wachstumsstellen bevorzugt zu sein. Die genaue Klärung dieser Fragen erfordert jedoch noch intensive Bearbeitung.

Für weitere Einzelheiten über die Elektrokristallisation, etwa die Funktion der Keimbildungsvorgänge oder den Einfluß von Zusatzstoffen, der für die Praxis der Galvanotechnik so wichtig ist, sei auf die Übersicht bei *H. Fischer*³³⁾ verwiesen.

Redoxreaktionen

Mit der Aufklärung des Reaktionsablaufes von Redoxreaktionen an unangreifbaren Elektroden hat sich vor allem *Vetter* beschäftigt. Oft besteht die Bruttoreaktion in einem reinen Elektronenaustausch mit der Elektrode, wie z. B. bei der Reaktion:



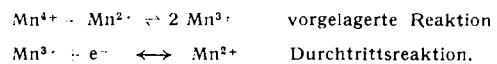
Einige Austauschstromdichten, die in solchen Systemen von *Randles* und *Somerton*³⁵⁾ gemessen wurden, sind in Tabelle 3 angeführt.

System	Standard-Austauschstromdichte
Hg/ $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ KCl	$2 \cdot 10^{-2}$ A cm ⁻²
Hg/ $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ HClO ₄	$4 \cdot 10^{-1}$ A cm ⁻²
Hg/ $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ KCl	$1 \cdot 10^{-3}$ A cm ⁻²
Hg/ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ KCN	25 A cm ⁻²
Hg/ $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}/[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ K ₂ C ₂ O ₄	> 100 A cm ⁻²
Pt/ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ HClO ₄	$5 \cdot 10^{-1}$ A cm ⁻²
Pt/ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ KCl	9 A cm ⁻²

Tabelle 3
Austauschstromdichten einiger Redoxreaktionen

Der Elektronenaustausch bei Anionen verläuft meist rascher als bei den Kationen (vgl. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Das stimmt überein mit Erfahrungen über die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches zwischen Ionen verschiedener Wertigkeit in homogener Lösung und deutet auf Ähnlichkeiten im Mechanismus dieser verwandten Vorgänge³⁶⁾.

Nicht immer verlaufen nach der Bruttoformel sehr einfach aussehende Redoxreaktionen so einfach. Z. B. erfolgt die Reduktion von Mangan (IV): $\text{Mn}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ auf dem Umweg über Mn^{2+} nach dem Schema³⁷⁾:



Als weitere Beispiele für kompliziertere Redoxreaktionen, die von *Vetter* durch Messung der Austauschstromdichten und deren Konzentrationsabhängigkeit oder eine genaue Analyse der Stromdichte-Spannungs-Kurve aufgeklärt werden konnten, seien die Jod/Jodid-Elektrode³⁸⁾ und die Chinon/Hydrochinon-Elektrode³⁹⁾ ange-

³²⁾ *H. Gerischer*, Z. physik. Chem. 202, 302 [1952]; Z. Elektrochem. 57, 604 [1953]. *W. Vielstich* u. *H. Gerischer*, Z. physik. Chem., N. F. 4, 10 [1955].

³³⁾ *H. Fischer*: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Berlin 1955; Z. Elektrochem. 59, 612 [1955].

³⁴⁾ *W. Lorenz*, Z. Naturforsch. 9a, 716 [1954].

³⁵⁾ *J. E. B. Randles* u. *K. W. Somerton*: Trans. Faraday Soc. 48, 937 [1952].

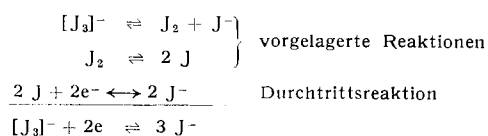
³⁶⁾ *B. J. Zwolinski*, *R. J. Marcus* u. *H. Eyring*, Chem. Reviews 55, 157 [1955].

³⁷⁾ *K. J. Vetter* u. *G. Manecke*, Z. physik. Chem. 195, 337 [1950].

³⁸⁾ *K. J. Vetter*, Z. physik. Chem. 199, 285 [1952].

³⁹⁾ *K. J. Vetter*, Z. Elektrochem. 56, 797 [1952].

führt. Die Reaktionswege verlaufen hier folgendermaßen:



Für die Reduktion des Chinons, die über das Semichinon läuft, sei der Mechanismus in saurer Lösung ($p_H < 5$) angegeben:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen hängt außerordentlich vom Oberflächenzustand des Elektrodenmaterials ab und wird durch Adsorption von Fremdstoffen (Elektrodingifte wie As oder S) sehr beeinflusst⁴⁰⁾. Systematische Untersuchungen hierüber liegen noch kaum vor. Ebenso wenig ist bisher der Einfluß des Elektrodenmetalles untersucht worden.

Wasserstoff-Überspannung

An der Frage nach dem Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoff-Abscheidung hat sich ein großer Teil unserer Grundvorstellungen über Elektrodenreaktionen entwickelt. Diese historische Bedeutung rechtfertigt eine gesonderte Betrachtung dieser Reaktion, die auch heute noch trotz zahlreicher Untersuchungen manches Problem aufgibt, obwohl schon 50 Jahre vergangen sind, seit *Tafel* seine bekannte Beziehung für den Zusammenhang zwischen Überspannung und Stromdichte aufstellte⁴¹⁾.

Es hat sich gezeigt, daß die Reaktion aus einer Folge von verschiedenen Reaktionsschritten, z. T. mit parallel verlaufenden Reaktionswegen, besteht^{42, 43)}. Man kann den Ablauf in folgendem Reaktionsschema zusammenfassen:

- 1.) Transport des Protonendonators (H_3O^+ , HR oder H_2O) zur Phasengrenze.
- 2.) Übergang eines Protons zum Metall unter Aufnahme eines Elektrons. Es entsteht ein adsorbiertes H-Atom. (*Volmer-Reaktion*.)
- 3.) Bildung adsorbierter H_2 -Molekeln:
 - a) Rekombination zweier adsorbierter H-Atome (*Tafel-Reaktion*).
 - b) Übergang eines zweiten Protons aus der Lösung an das Metall unmittelbar neben einem bereits adsorbierten H-Atom, unter gleichzeitiger Molekelbildung und Aufnahme eines Elektrons (*Horiuti-Reaktion*).
- 4.) Desorption des H_2 von der Oberfläche in die Lösung.
- 5.) Abtransport des desorbierten H_2 :
 - a) durch Diffusion von molekular gelöstem H_2 ,
 - b) durch Gasblasen-Entwicklung nach Überschreiten eines bestimmten Übersättigungsgrades.

Die stationäre Stromdichte-Spannungs-Kurve wird vom langsamsten dieser fünf Schritte bestimmt. Die ursprüngliche *Tafelsche* Annahme, daß die Rekombination [Reaktion (3a)] der geschwindigkeitsbestimmende

Schritt sei, wird von *Knorr* und Mitarbeitern⁴³⁾ bei Au-, Pt-, Pd- und Ir-Elektroden für wahrscheinlich gehalten, allerdings nur bei weitgehender Vergiftung der Oberfläche. Sonst ist bei den sehr aktiven Metallen mit geringer Überspannung (Pt, Ir, Rh, Pd) häufig der Abtransport von H_2 geschwindigkeitsbestimmend (Schritt 5), wie *Knorr* und Mitarb. zeigen konnten⁴³⁾. Bei den Metallen mit größerer Überspannung ist dagegen stets eine der Durchtrittsreaktionen (2) oder (3b) geschwindigkeitsbestimmend. Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Schritten ist schwierig.

Für den generellen Zusammenhang zwischen der Art des Metalles und dem Mechanismus der H_2 -Überspannung ist die Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs von ausschlaggebender Bedeutung. Der Zusammenhang zwischen Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs und Überspannung ist experimentell von *Bonhoeffer*⁴⁴⁾ aufgefunden worden. Die theoretische Deutung dieses Befundes haben *Horiuti* und *Polanyi*⁴⁵⁾ gegeben. In den letzten Jahren haben sich erneut einige russische Autoren⁴⁶⁾ und kürzlich *Rüetschi* und *Delahay*⁴⁷⁾ mit dieser Frage befaßt. Nach diesen Autoren sollte man erwarten, daß die Überspannung bei den Metallen mit gehemmter Durchtrittsreaktion linear mit der Abnahme der Adsorptionsenergie ansteigt. Das entspricht im Rahmen dessen, was über die Adsorptionsenergien bekannt ist, den experimentellen Befunden. Man kann diese Aussage nach unseren Messungen an Hg, Ag und Cu⁴⁸⁾ dahingehend erweitern, daß bei Metallen mit relativ kleiner Adsorptionsenergie für H-Atome die *Volmer-Reaktion* stärker gehemmt ist und sich die *Horiuti-Reaktion* vergleichsweise schnell anschließt. Bei den Metallen mit größerer Adsorptionsenergie ist es umgekehrt. Im ersten Fall (z. B. Hg und Ag) ist die Oberfläche nur in sehr geringem Maße, im letzten (z. B. Cu) sehr weitgehend mit H-Atomen bedeckt. Die Geschwindigkeit beider Durchtrittsreaktionen nimmt mit zunehmender Adsorptionsenergie zu — die Geschwindigkeit der *Volmer-Reaktion* ist allerdings viel stärker als die der *Horiuti-Reaktion* —, so daß schließlich bei Metallen mit sehr großer Adsorptionsenergie andere Teilprozesse geschwindigkeitsbestimmend werden.

Ausblick

Bei vielen weiteren Prozessen konnten in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte erzielt werden. Es seien erwähnt einige Fragen von großer praktischer Bedeutung: z. B. Passivität und sonstige Deckschicht-Bildung auf Metallen, elektrolytisches Polieren und die Anwendungen der Elektrodenreaktionen zu analytischen Zwecken.

Die elektrochemischen Reaktionen der Technik sind meist sehr kompliziert. Die Anwendung der neuen Erfahrungen und Untersuchungsmethoden, die zunächst an den einfachsten, grundlegenden Systemen entwickelt wurden, befindet sich erst im Anfangsstadium. Sie wird auch dort sicher zu fruchtbaren Resultaten führen.

Eingeg. am 13. August 1955 [A 683]

⁴⁰⁾ H. Gerischer, Z. Elektrochem. 54, 366 [1950].

⁴¹⁾ J. Tafel, Z. physik. Chem. 50, 641 [1905].

⁴²⁾ Vgl. J. O'M. Bockris u. E. Potter, J. Electrochem. Soc. 99, 169 [1952]. J. O'M. Bockris: Modern Aspects of Electrochemistry, Butterworth Scient. Publ., London 1954.

⁴³⁾ Vgl. C. A. Knorr, Z. Elektrochem. 59, 647 [1955]; dort auch weitere Arbeiten.

⁴⁴⁾ K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. 113, 199 [1924].

⁴⁵⁾ J. Horiuti u. M. Polanyi, Acta physicochim. USSR 2, 505 [1935].

⁴⁶⁾ Vgl. A. N. Frumkin, W. S. Bagotzki, S. A. Jofa u. B. N. Kabanow: Kinetik von Elektrodenprozessen (russ.), Verlag der Moskauer Universität 1952, S. 170ff.

⁴⁷⁾ P. Rüetschi u. P. Delahay, J. chem. Physics 23, 195 [1955].

⁴⁸⁾ W. Mehl, Dissertation, Göttingen 1955. H. Gerischer u. W. Mehl, Z. Elektrochem. 59 [1955], i. Druck.