

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

73. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 277–304 · 7. Mai 1961

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT · DIE CHEMIE ·

Kinetik der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff

Von Prof. Dr. K. J. VETTER

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Vorgetragen auf der Gründungsversammlung der GDCh-Fachgruppe „Angewandte Elektrochemie“, Stuttgart, 26. April 1960 *)

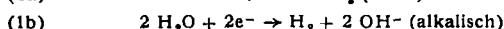
In einem Überblick werden die kathodische Wasserstoffüberspannung und die anodische Sauerstoffüberspannung getrennt voneinander behandelt. Als theoretische Grundlage werden bei der Wasserstoffüberspannung der Volmer-Tafel- und der Volmer-Heyrowsky-Mechanismus diskutiert. Bei der Sauerstoffüberspannung werden die Theorien in zwei Gruppen aufgeteilt. In der einen Gruppe ist eine oxydatische Oberflächenschicht unmittelbar am Mechanismus beteiligt, während bei der anderen Gruppe die elektrochemische Reaktion nur an einer oxydbedeckten Oberfläche ohne Beteiligung der dort befindlichen O-Atome abläuft. Die Abhängigkeit von der Stromdichte, vom Elektrodenmaterial, vom pH, von der Zeit, vom Fremdionenzusatz und von der Adsorption von Fremdstoffen werden für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung experimentell und theoretisch behandelt.

Die elektrolytische Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff hat eine große technische Bedeutung. Die Wirtschaftlichkeit beider Prozesse hängt sehr stark von den Überspannungen ab, da diese die Spannung wesentlich mitbestimmen, die an die Elektrolysezelle angelegt werden muß¹⁾. Die Überspannung $\eta = \epsilon - \epsilon_0$, d. h. also die Abweichung des Elektrodenpotentials ϵ ²⁾ bei Stromfluß vom reversiblen Gleichgewichtspotential ϵ_0 , wird durch die Kinetik des elektrolytischen Vorganges an der Elektrode in allen ihren Abhängigkeiten beschrieben. Um die Überspannung technisch beeinflussen zu können, ist daher die Kenntnis der Kinetik, d. h. der Teilreaktionen, ihrer Folge und ihrer Geschwindigkeiten, erforderlich. Das Geschehen in einer stromdurchflossenen elektrolytischen Zelle muß also grundsätzlich unterteilt werden in einen anodischen Prozeß an der Anode³⁾ und einen kathodischen Vorgang an der Kathode³⁾. Beide Vorgänge laufen unabhängig voneinander ab, mit der einzigen Bedingung, daß der anodische Strom (positive Elektrizität vom Metall in den Elektrolyten) und der kathodische Strom (positive Elektrizität vom Elektrolyten in das Metall) genau gleich sind.

I. Wasserstoffüberspannung

1. Mechanismen

Als Elektrodenbruttoreaktion läuft bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung der Vorgang (1a) in saurer Lösung und (1b) in alkalischer Lösung ab. Diese Elektrodenbrutto-



*) Erweiterte Fassung.

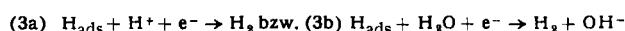
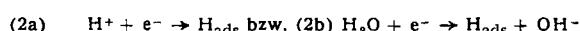
¹⁾ Über die wirtschaftliche Bedeutung der Überspannung wird von A. v. Pichler, Chemie-Ing.-Techn. 33, 95 [1961], ausführlich berichtet.

²⁾ Gemessen gegen eine Bezugselektrode, im allgemeinen gegen die Normalwasserstoffelektrode oder z. B. auch gegen die Kalomel-elektrode.

³⁾ Die Anode muß nicht notwendigerweise der positive Pol und die Kathode der negative Pol der stromdurchflossenen Zelle sein; wesentlich ist die Stromrichtung und nicht das Potential.

reaktionen setzen sich aus einer Folge von Teilreaktionen zusammen. Hierbei werden zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsfolgen unterschieden: der Volmer-Heyrowsky-Mechanismus und der Volmer-Tafel-Mechanismus.

Im Volmer-Heyrowsky-Mechanismus werden die beiden Elektronen der Elektrodenbruttoreaktion in zwei verschiedenen, aufeinanderfolgenden Durchtrittsreaktionen⁴⁾ vom Metall abgegeben. Die Durchtrittsreaktionen sind die Volmer-Reaktion (2a, b)⁵⁾ und die Heyrowsky-



Reaktion (3a,b)⁶⁾. H_{ads} ist dabei atomarer Wasserstoff, adsorbiert auf der Metalloberfläche. Die Konzentration des atomaren Wasserstoffs wird meistens durch den Bedeckungsgrad $\Theta < 1$ beschrieben, der den Bruchteil einer monoatomaren Bedeckung angibt.

Sowohl die Volmer- als auch die Heyrowsky-Reaktion kann entweder am H^+ -Ion oder am H_2O -Molekül angreifen. Demzufolge sind für die Aufeinanderfolge von Volmer- und Heyrowsky-Reaktion im Volmer-Heyrowsky-Mechanismus vier Reaktionsfolgen möglich, denen in saurer bzw. alkalischer Lösung noch H_2O -Assoziationsreaktionen ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) bzw. Dissoziationsreaktionen ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) folgen, so wie es Tabelle 1 zeigt. Die Summe ergibt in jedem Fall für den sauren Elektrolyten die Elektrodenbruttoreaktion Gl. (1a) und für den alkalischen Elektrolyten Gl. (1b). Mit Hilfe von elektrochemischen Reaktionsordnungen, die experimentell zu ermitteln sind, lassen sich diese Fälle unterscheiden.

⁴⁾ Unter der Durchtrittsreaktion wird die Teilreaktion verstanden, in der unmittelbar die durch die Doppelschicht tretende Ladungsträger (Elektron, Metall-Ion) ausgetauscht wird. Vgl. K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 56, 797 [1952], speziell S. 798.

⁵⁾ T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem. Abt. A 150, 203 [1930].

⁶⁾ J. Heyrowsky, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 582 [1927].

	sauer	alkalisch	
(4a)	$H^+ + e^- \rightarrow H$ $H^+ + H + e^- \rightarrow H_2$	(4b)	$H^+ + e^- \rightarrow H$ $H^+ + H + e^- \rightarrow H_2$ $(2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-)$
(5a)	$H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$ $H^+ + H + e^- \rightarrow H_2$ $(H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$	(5b)	$H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$ $H^+ + H + e^- \rightarrow H_2$ $(H_2O \rightarrow H^+ + OH^-)$
(6a)	$H^+ + e^- \rightarrow H$ $H_2O + H + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ $(H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$	(6b)	$H^+ + e^- \rightarrow H$ $H_2O + H + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ $(H_2O \rightarrow H^+ + OH^-)$
(7a)	$H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$ $H_2O + H + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ $(2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O)$	(7b)	$H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$ $H_2O + H + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$

Tabelle 1. Volmer-Heyrowsky-Mechanismen der Wasserstoffelektrode

Im Volmer-Tafel-Mechanismus werden beide Elektronen in der Volmer-Reaktion, die zweimal parallel ablaufen muß, vom Metall abgegeben. Die beiden hierbei gebildeten adsorbierten H-Atome rekombinieren über die Tafel-Reaktion (8)⁷⁾ zu molekularem Wasserstoff. Da es für



die Volmer-Reaktion die genannten beiden Möglichkeiten gibt, kann der Volmer-Tafel-Mechanismus in saurem und alkalischem Elektrolyten nach den Reaktionsfolgen der Tabelle 2 ablaufen.

Auch hier ist eine Klärung mit Hilfe von elektrochemischen Reaktionsordnungen möglich. Die Art des Mechanismus kann aus der Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte und der Zeit ermittelt werden.

	sauer	alkalisch
(9a)	$H^+ + e^- \rightarrow H$ (2mal) $2H \rightarrow H_2$	(9b) $H^+ + e^- \rightarrow H$ (2mal) $2H \rightarrow H_2$ $(2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-)$
(10a)	$H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$ (2mal) $2H \rightarrow H_2$ $(2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O)$	(10b) $H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$ (2mal) $2H \rightarrow H_2$

Tabelle 2. Volmer-Tafel-Mechanismen der Wasserstoffelektrode

2. Experimentelle Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte

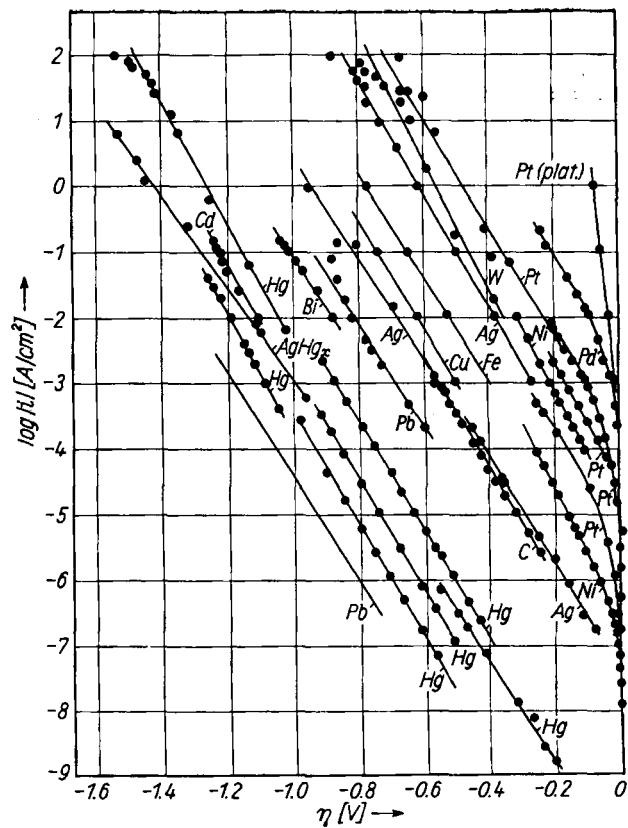
Die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte kann in den meisten Fällen für größere Überspannungen ($|\eta| > RT/F$) durch die Tafel-Gleichung

$$(11) \quad \eta = a + b \log |I|$$

wiedergegeben werden. Diese Beziehung, die allgemein bei Elektrodenprozessen gilt, wurde erstmals von J. Tafel⁷⁾ bei der kathodischen Wasserstoffscheidung beobachtet. Abb. 1 zeigt dieses Verhalten für viele Metalle in verschiedenen Elektrolyten. Man sieht, daß die Gültigkeit der Tafel-Gleichung z. B. an Hg in dem sehr weiten Bereich von 11 Zehnerpotenzen (von $10^{-9} A/cm^2$ bis $100 A/cm^2$) experimentell bestätigt werden konnte. Die a-Faktoren unterscheiden sich von Metall zu Metall recht wesentlich. Die b-Faktoren, die für die Neigung der Geraden maßgebend sind, haben überall einen sehr ähnlichen Wert von $b \approx 120 \text{ mV}$ ($\approx 2,303 RT/0,5 F$).

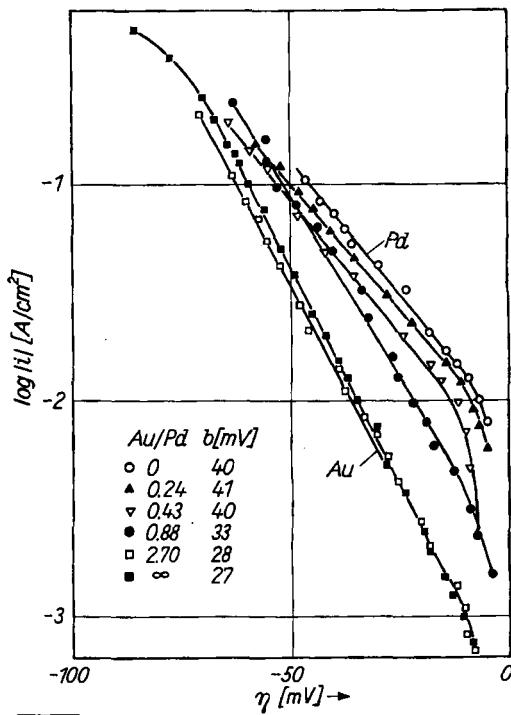
In einigen Fällen werden jedoch auch Werte $b \approx 30 \text{ mV}$ bzw. $b \approx 40 \text{ mV}$ beobachtet. Aus Abb. 1 sind an platiniertem Pt und an Pd diese b-Werte zu entnehmen. Abb. 2 zeigt diese b-Werte an Au, Pd und deren Legierungen nach Untersuchungen von Schuldiner und Hoare recht deutlich. Bei höheren Überspannungen gehen diese b-Faktoren meistens in $b \approx 120 \text{ mV}$ über.

⁷⁾ J. Tafel, Z. physik. Chem. 50, 641 [1905].



A 121.1

Abb. 1. Abhängigkeit der Überspannung η vom Logarithmus der Stromdichte I bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung an verschiedenen Metallen und in verschiedenen Elektrolyten. Erfüllung der Tafelschen Gleichung^{a,b)}



A 121.2

Abb. 2. Kathodische Wasserstoffüberspannung an Au, Pd und Au/Pd-Legierungen in $2n H_2SO_4$, 1 atm H_2 -Druck bei $29^\circ C$. b-Werte zwischen 40 und 27 mV^{a)}

In der Nähe des Gleichgewichtspotentials ($|\eta| < RT/F$) gilt die Tafel-Gleichung (11) nicht mehr. Hier liegt eine angenähert lineare Beziehung zwischen der Stromdichte i und

^{a)} S. Schuldiner u. J. P. Hoare, J. physik. Chem. 61, 705 [1957].

der Überspannung η vor. Abb. 3 gibt dieses Verhalten nach Messungen von Volmer und Wick⁹ wieder.

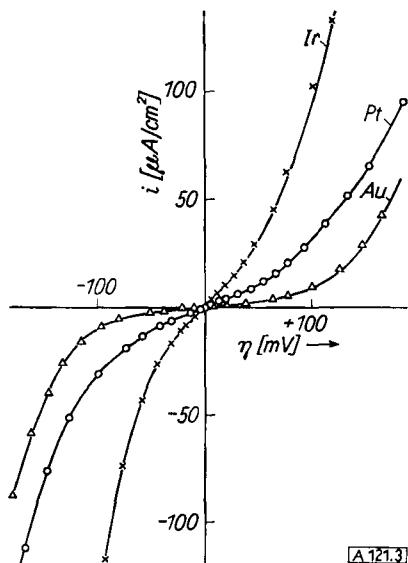


Abb. 3. Kathodische und anodische Wasserstoffüberspannung an Ir, Pt und Au bei 20°C in 0,1 n H₂SO₄ bei 1 atm H₂-Druck⁹

Bei allen Messungen wurden Bedingungen eingehalten, bei denen eine wesentliche Veränderung des p_H infolge von Diffusionsschwierigkeiten der H⁺- oder OH⁻-Ionen nicht auftrat.

3. Theoretische Deutung der Tafel-Geraden

a) Volmer-Tafel-Mechanismus

Beim Volmer-Tafel-Mechanismus (Gl. 9 und 10) läuft der gesamte Strom über die Volmer-Reaktion (2a, b). Für die Volmer-Reaktion (2a) als Durchtrittsreaktion gilt die Stromspannungsbeziehung (12a), die eine erweiterte Form

$$(12a) \quad i = i_V = k_V^+ \cdot \theta \cdot \exp\left(\frac{\alpha_V F}{RT} \cdot \epsilon\right) - k_V^- \cdot [H^+] \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{RT} \cdot \epsilon\right)$$

der von T. Erdey-Gruz und M. Volmer⁵) und A. N. Frumkin¹⁰) angegebenen Gleichung darstellt¹¹). α_V ist der Durchtrittsfaktor ($0 < \alpha < 1$), ϵ das Elektrodenpotential, θ der Bedeckungsgrad der Oberfläche an atomarem Wasserstoff ($0 < \theta < 1$), F die Faradaysche Zahl und k_V^+ , k_V^- Geschwindigkeitskonstanten im Stromdichtemaß. Das erste Glied ist die positive anodische Teilstromdichte i_+ und das zweite Glied die negative kathodische Teilstromdichte i_- ¹²).

Für die Volmer-Reaktion (2b) ist entsprechend Gl. (12a) eine Stromspannungsbeziehung (12b) zu erwarten. Die

$$(12b) \quad i = i_V = k_V^+ \cdot [OH^-] \cdot \theta \cdot \exp\left(\frac{\alpha_V F}{RT} \cdot \epsilon\right) - k_V^- \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{RT} \cdot \epsilon\right)$$

Konstanten k_V^+ , k_V^- und auch α_V haben in Gl. (12a) und (12b) verschiedene Werte und Dimensionen.

Am Gleichgewichtspotential ϵ_0 sind sowohl in Gl. (12a) als auch in Gl. (12b) beide Teilstromdichten gleich der Austauschstromdichte $i_0 = i_+(\epsilon_0) = |i_-(\epsilon_0)|$. Unter Berücksichtigung der Überspannungsdefinition $\eta = \epsilon - \epsilon_0$ und des Gleichgewichtsbedeckungsgrades θ_0 folgt aus Gl. (12a) und auch aus (12b)

$$(13) \quad i = i_0 \cdot \left[\frac{\theta}{\theta_0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_V F}{RT} \cdot \eta\right) - \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{RT} \cdot \eta\right) \right]$$

⁹) M. Volmer u. H. Wick, Z. physik. Chem., Abt. A 172, 429 [1935].

¹⁰) A. N. Frumkin, ebenda 164, 121 [1933].

¹¹) Vgl. auch K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 59, 435 [1955]; K. J. Vetter u. D. Otto, ebenda 60, 1072 [1956]; H. Gerischer u. W. Mehl, ebenda 59, 1049 [1955]; H. Gerischer, Bull. Soc. chim. Belg. 67, 506 [1958].

¹²) Anodische Stromdichten werden positiv, kathodische negativ gerechnet.

wenn der p_H -Wert unmittelbar vor der Oberfläche als unabhängig von i angesehen werden kann¹³). Hierin ist Θ allgemeine eine Funktion der Stromdichte i .

Die gebildeten H-Atome müssen nach der Tafel-Reaktion (8) $2H \rightarrow H_2$ auf der Oberfläche mit der Geschwindigkeit ihrer Bildung über die Volmer-Reaktion rekombinieren. Diese Reaktion ist nur möglich, wenn $\Theta > \Theta_0$ ist. Bei einer großen Geschwindigkeitskonstante kann trotzdem $\Theta/\Theta_0 \approx 1$ bzw. $(1-\Theta)/(1-\Theta_0) \approx 1$ bleiben. In diesem Fall vereinfacht sich Gl. (13) ganz bedeutend, so daß nur reine Durchtrittsüberspannung auftritt. Für große kathodische Überspannungen $-\eta > RT/F$ ¹⁴) kann das erste Glied (i_+) in Gl. (13) gegenüber dem zweiten Glied (i_-) vernachlässigt werden, so daß sich eine Tafelsche Beziehung

$$(14) \quad \eta = + \frac{RT}{(1-\alpha_V)F} \cdot \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha_V)F} \cdot \ln |i| \\ (\eta = a + b \log |i|)$$

ergibt. Die häufig gefundenen Werte $b = 118$ mV entsprechen hiernach einem Durchtrittsfaktor $\alpha_V = 0,5$. Im diskutierten Fall ist der langsamste Vorgang die Volmer-Reaktion, die somit geschwindigkeitsbestimmend ist. η in Gl. (14) ist eine Durchtrittsüberspannung.

Wenn dagegen die Rekombinationsreaktion $2H \rightarrow H_2$ (Tafel-Reaktion) der langsamste Vorgang ist, so kann angenähert vorausgesetzt werden, daß die Volmer-Reaktion im Gleichgewicht ist. Es kann also für die Volmer-Reaktion die Nernstsche Gleichung (15) gesetzt werden. Wenn in

$$(15a) \quad \epsilon = E_V + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left([H^+] \cdot \frac{1-\theta}{\theta} \right) \text{ bzw.}$$

$$(15b) \quad \epsilon = E'_V + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{1-\theta}{\theta \cdot [OH^-]}$$

Gl. (15) für Θ der Gleichgewichtswert Θ_0 eingesetzt wird, ergibt sich das Gleichgewichtspotential ϵ_0 . Damit die gebildeten H-Atome schnell genug rekombinieren können, muß sich der Bedeckungsgrad Θ um einen gewissen Betrag über Θ_0 anstauen. Erst dann ist die Rekombinationsgeschwindigkeit

$$(16) \quad v = k \cdot (\theta^2 - \theta_0^2) = -i \cdot F$$

gleich der Bildungsgeschwindigkeit $-i \cdot F$ der H-Atome (kathodischer Strom negativ). Hierbei wurde die Reaktionsordnung der Rekombinationsreaktion mit 2 angenommen. Nach Umformung von Gl. (16) in (17) unter Einführung

$$(17) \quad i = \frac{k \cdot \theta_0^2}{F} \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \right] = i_r \cdot \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \right]$$

einer positiven Reaktionsstromdichte i_r folgt für den Grenzfall einer alleinigen Tafel-Hemmung nach L. P. Hammett¹⁵) die Überspannung

$$(18) \quad \eta = - \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_r} \right)$$

Hier liegt reine Reaktionsüberspannung¹⁶) vor. Der Faktor 2 im Nenner ist die chemische Reaktionsordnung der Rekombination.

Für eine genügend große kathodische Überspannung $-\eta > RT/2F$, also für $-i \gg i_r$, geht Gl. (18) in die Tafelsche Gleichung (19) über. Dies ist die Beziehung, die Tafel be-

$$(19) \quad \eta = + \frac{RT}{2F} \ln i_r - \frac{RT}{2F} \ln |i| \\ (\eta = a + b \cdot \log |i|)$$

reits 1905⁷) mit einem Wert $b = -2,303 RT/2F = -29,6$ mV (bei 25°C) abgeleitet hat. Dieser b-Faktor ist in Abb. 1 an platiniertem Pt und in Abb. 2 an Au zu finden.

¹³) Keine Diffusionsüberspannung $\eta_d = 0$.

¹⁴) Eine kathodische Überspannung $\eta = \epsilon - \epsilon_0$ hat immer einen negativen Wert, während die anodische Überspannung stets positiv ist.

¹⁵) L. P. Hammett, J. Amer. chem. Soc. 46, 7 [1924].

¹⁶) K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 194, 284 [1950]; Z. Elektrochem. 56, 931 [1952].

Die Bedingung für das Auftreten von $b = -29,6$ ist $i_r/i_0 \gg 1$ und von $b = -59,2/(1-\alpha_V)$ ist $i_r/i_0 \gg 1$. Bei nicht zu kleinem Verhältnis i_r/i_0 kann die Neigung $b = -29,6$ mV mit größerer kathodischer Stromdichte in $b = -59,2/(1-\alpha_V)$ übergehen. Die Tafelsche Gerade hat dann einen Knick¹⁷⁾. Hierfür haben L. P. Hammett¹⁸⁾, M. Loschkarew und O. Essin¹⁹⁾ und M. Breiter und R. Clamroth²⁰⁾ Beziehungen angegeben.

b) Volmer-Heyrowsky-Mechanismus

Der Volmer-Heyrowsky-Mechanismus besteht aus zwei hintereinander ablaufenden verschiedenen Durchtrittsreaktionen. Wenn die Volmer-Reaktion die langsamere ist, so gelten Gl. (12a, b), (13) und (14), allerdings mit dem Unterschied, daß im stationären Fall $i_V = i/2$ ist. Insbesondere wird also eine Tafel-Gleichung (14) erfüllt, in der $i_0 = 2i_{0,V}$ zu setzen ist.

Wenn dagegen die Heyrowsky-Reaktion die langsamere ist, so ist diese maßgebend für die Überspannung. Nach einem erweiterten^{17, 21)} Ansatz von A. N. Frumkin²²⁾ ist für Reaktion (3a)

$$(20a) \quad i_H = k_H^+ [H_2] \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_H F}{RT} \eta\right) - k_H^- [H^+] \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H) F}{RT} \eta\right)$$

und für Reaktion (3b)

$$(20b) \quad i_H = k_H^+ [H_2] \cdot [OH^-] \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_H F}{RT} \eta\right) - k_H^- \theta \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H) F}{RT} \eta\right)$$

anzusetzen. Die Größen k_H^+ , k_H^- und α_H haben in Gl. (20a) und (20b) verschiedene Werte. Im stationären Fall fließt die Hälfte der Stromdichte i über die Heyrowsky- und die andere Hälfte über die Volmer-Reaktion, so daß

$$(21) \quad i = i_V + i_H = 2i_V = 2i_H$$

(allgemein) (stationär)

ist. Unter Einführung der Austauschstromdichte $i_{0,H}$ der Heyrowsky-Reaktion folgt

$$(22) \quad i_H = i_{0,H} \cdot \left[\frac{1-\theta}{1-\theta_0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_H F}{RT} \eta\right) - \frac{\theta}{\theta_0} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H) F}{RT} \eta\right) \right]$$

Bei größerer kathodischer Überspannung ist in Gl. (22) der erste, anodische Anteil i_+ gegenüber der kathodischen Teilstromdichte i_- zu vernachlässigen. In diesem Ausdruck für i_- ist allerdings noch der Bedeckungsgrad Θ enthalten, der im allgemeinen eine Funktion der Stromdichte i ist. Wenn vorausgesetzt wird, daß die Volmer-Reaktion eine so große Austauschstromdichte $i_{0,V} \gg i_{0,H}$ besitzt, daß diese Reaktion sich nach Gl. (15) im fast ungestörten Gleichgewicht nach der Nernstschen Gleichung befindet, so kann Gl. (15) nach Θ aufgelöst und dieser Ausdruck in i_- der Gl. (22) eingesetzt werden. Für $\Theta \ll 1$ folgt mit $\eta = -(RT/F) \cdot \ln(\Theta/\Theta_0)$ und Gl. (22)

$$(23) \quad i = -2 \cdot i_{0,H} \cdot \exp\left(-\frac{(2-\alpha_H) F}{RT} \eta\right)$$

Es gilt also auch hier eine Tafelsche Gleichung

$$(24) \quad \eta = \frac{RT}{(2-\alpha_H) F} \cdot \ln(2 \cdot i_{0,H}) - \frac{RT}{(2-\alpha_H) F} \cdot \ln|i|$$

(n = a + b · log|i|)

Bei $\alpha_H = 0,5$ nimmt der b-Faktor den Wert

$$b = -2,303 \cdot RT/1,5F = -39,5 \text{ mV}$$

¹⁷⁾ K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 59, 435 [1955].

¹⁸⁾ L. P. Hammett, Trans. Faraday Soc. 29, 770 [1933].

¹⁹⁾ M. Loschkarew u. O. Essin, Acta physicochim. URSS 8, 189 [1938].

²⁰⁾ M. Breiter u. R. Clamroth, Z. Elektrochem. 58, 493 [1954].

²¹⁾ K. J. Vetter u. D. Otto, Z. Elektrochem. 60, 1072 [1956].

²²⁾ A. N. Frumkin, Acta physicochim. URSS 7, 475 [1937].

an. Ein b-Faktor dieses Wertes wurde theoretisch auf der genannten Grundlage von Frumkin²²⁾ angegeben. In Abb. 2 wird dieser Wert an Pd beobachtet.

Mit steigender kathodischer Überspannung nimmt Θ nach Gl. (15) stark zu und erreicht schließlich Werte $\Theta \approx 1$, bei denen Gl. (23) und (24) nicht mehr gelten. Hier kann in Gl. (20) und (22) $\Theta \approx 1 = \text{konst. gesetzt werden. Dabei geht die Stromspannungsbeziehung für größere kathodische Überspannungen in Gl. (25) über. Diese Beziehung ent-}$

$$(25) \quad i = -\frac{2i_{0,H}}{\Theta_0} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H) F}{RT} \eta\right)$$

$$(26) \quad \eta = \frac{RT}{(1-\alpha_H) F} \cdot \ln \frac{2i_{0,H}}{\Theta_0} - \frac{RT}{(1-\alpha_H) F} \cdot \ln|i|$$

(n = a + b · log|i|)

spricht einer Tafel-Gleichung (Gl. 26) mit $b = -2,303 \cdot RT/F \cdot (1-\alpha_H) \approx -118 \text{ mV}$ bei $\alpha_H = 0,5$. Aus dem Faktor $b \approx -118 \text{ mV}$ allein kann also nicht geschlossen werden, welcher der Mechanismen und gegebenenfalls welche der Austauschstromdichten $i_{0,V}$ oder $i_{0,H}$ wesentlich größer sind.

Aus Gl. (13) für die Volmer-Reaktion und Gl. (22) für die Heyrowsky-Reaktion folgt unter Elimination von Θ und Beachtung der Gl. (21) $i = i_V + i_H = 2i_V = 2i_H$ die vollständige Stromspannungsbeziehung (27) für den Volmer-Heyrowsky-Mechanismus^{23a)}.

$$(27) \quad i = -\frac{2 \cdot i_{0,V} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H) F}{RT} \eta\right) \cdot \left[1 - \exp\left(+\frac{2 F}{RT} \eta\right)\right]}{(1-\theta_0) \cdot \left[1 + \frac{i_{0,V}}{i_{0,H}} \cdot \exp\left(+\frac{(1-\alpha_H + \alpha_V) F}{RT} \eta\right)\right] + \theta_0 \cdot \exp\left(+\frac{F}{RT} \eta\right) \left[1 + \frac{i_{0,V}}{i_{0,H}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V + \alpha_H) F}{RT} \eta\right)\right]}$$

In Gl. (27) treten neben $i_{0,V}$, α_V und Θ_0 nur noch die Kombinationen $i_{0,V}/i_{0,H}$ und $1-\alpha_V + \alpha_H$ auf. Die Wasserstoffüberspannung beim Volmer-Heyrowsky-Mechanismus wird also durch die beiden Austauschstromdichten $i_{0,V}$ und $i_{0,H}$, die beiden Durchtrittsfaktoren α_V und α_H und den Gleichgewichtsbedeckungsgrad Θ_0 bestimmt.

Gerischer und Mehl²⁴⁾ zeigten mit Versuchen an Hg, Cu und Ag, daß der Bedeckungsgrad θ beim Volmer-Heyrowsky-Mechanismus mit steigender Überspannung nicht nur steigen (Gl. 23), sondern auch fallen kann.

4. Einfluß des Elektrodenmetalls

Die Überspannung wird von den Werten der Austauschstromdichten, Durchtrittsfaktoren bzw. der Reaktionsstromdichte bestimmt. Diese Werte sind aber nicht nur vom Zustand der Elektrodenoberfläche, sondern auch vom Elektrodenmetall sehr stark abhängig, wie z. B. Abb. 1 zeigt. Der Einfluß des Elektrodenmetalls wirkt sich dabei auf die Aktivierungsenergien in den Durchtrittsreaktionen bzw. der Rekombinationsreaktion und in der Größe des Gleichgewichtsbedeckungsgrades Θ_0 aus. Der b-Faktor in der Tafelschen Geraden wird dagegen vom Elektrodenmetall wenig beeinflußt, wie ebenfalls aus Abb. 1 zu ersehen ist.

Bonhoeffer²⁵⁾ stellte eine enge Parallelität zwischen der Wasserstoffüberspannung und der katalytischen Wirksamkeit der Metalle in dem Sinne fest, daß die Überspannung um so kleiner wird, je größer die katalytische Wirksamkeit der Oberfläche gegenüber Gasreaktionen ist. Dies wird auf die verschiedenen starke Adsorption der H-Atome (also Θ_0) zurückgeführt. Nach Horiuti und Polanyi²⁶⁾ und Gerischer²⁷⁾ sollte eine Vergrößerung der Bindungsenergie der H-Atome die Volmer-Reaktion $H^+ + e^- \rightarrow H$ begünstigen, jedoch die Heyrowsky-Reaktion $H^+ + H + e^- \rightarrow H_2$ hemmen. An einer größeren Anzahl von Metallen konnten Rüetschi und Delahay²⁸⁾

²³⁾ K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, (a) S. 422, (b) S. 432.

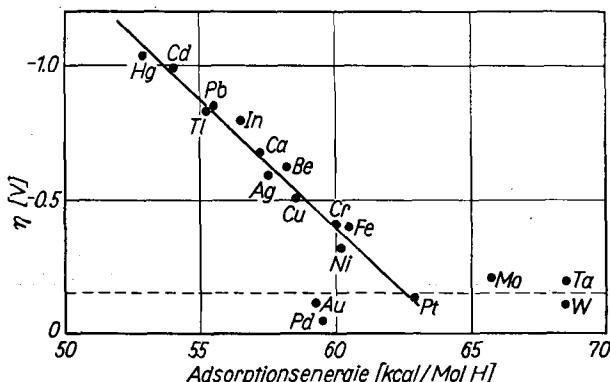
²⁴⁾ H. Gerischer u. W. Mehl, Z. Elektrochem. 59, 1049 [1955].

²⁵⁾ K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem., Abt. A 113, 199 [1924].

²⁶⁾ J. Horiuti u. M. Polanyi, Acta physicochim. URSS 2, 505 [1935].

²⁷⁾ H. Gerischer, Z. physik. Chem. N. F. 8, 137 [1956]; Bull. Soc. chim. Belg. 67, 506 [1958].

²⁸⁾ P. Rüetschi u. P. Delahay, J. chem. Physics 23, 195 [1955].



[A 121.4]

Abb. 4. Kathodische Wasserstoffüberspannung bei $i = -1,0 \text{ mA/cm}^2$ und 25°C in 1n HCl an verschiedenen Metallen in Abhängigkeit von der Adsorptionsenergie der H-Atome³⁸⁾

einen linearen Abfall der Überspannung mit Anstieg der Adsorptionsenergie (Abb. 4) feststellen. Temkin und Frumkin³⁹⁾ bezweifeln jedoch die Richtigkeit der Berechnung der Adsorptionsenergien. Wenn auch eine gewisse Beziehung zwischen Adsorptionsenergie und Elektronenaustrittsarbeit theoretisch bestehen sollte⁴⁰⁾, so ist doch eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Elektronenaustrittsarbeit und Überspannung nach den experimentellen Angaben von Bockris und Azzam³¹⁾ nicht bestätigt. Fischer⁴²⁾ gibt eine gewisse Parallele zwischen der freien Oberflächenenergie und der Überspannung an.

Alle diese Aussagen sind jedoch mehr qualitativer Art. Eine exakte quantitative Behandlung dieses Problems war bisher wegen der Unkenntnis der Oberflächenkräfte und des festen und flüssigen Zustandes noch nicht möglich.

5. Abhängigkeit vom p_H

Die p_H -Abhängigkeit der Überspannung richtet sich danach, ob eine Volmer- bzw. Heyrowsky-Reaktion (2a) bzw. (3a) oder (2b) bzw. (3b) abläuft. Die Reaktionen können daher aus der p_H -Abhängigkeit ermittelt werden.

Für große kathodische Überspannungen folgt im Bereich der Gültigkeit der Tafel-Gleichung mit

$$b = -2,303 \text{ RT}/(1-\alpha)F \quad (\approx -118 \text{ mV})$$

für die Volmer-Reaktion (2a) $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$ aus Gl. (12a)

$$(28a) \quad i = -k_H^- \cdot [\text{H}^+] \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{RT} \epsilon\right),$$

für die Volmer-Reaktion (2b) $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$ aus Gl. (12b)

$$(28b) \quad i = -k_H^- \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{RT} \epsilon\right),$$

für die Heyrowsky-Reaktion (3a) $\text{H}^+ + \text{H} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ aus Gl. (20a)

$$(29a) \quad i = -k_H^- \cdot [\text{H}^+] \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)F}{RT} \epsilon\right)$$

und für die Heyrowsky-Reaktion (3b) $\text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ aus Gl. (20b)

$$(29b) \quad i = -k_H^- \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)F}{RT} \epsilon\right)$$

Die elektrochemischen Reaktionsordnungen³³⁾ z_{0,H^+} der kathodischen Reaktion bezüglich der H^+ -Ionen sind also im Fall (2a), Gl. (28a) und (3a), Gl. (29a) $z_{0,\text{H}^+} = +1$ ³⁴⁾ und im Fall (2b), Gl. (28b) und (3b), Gl. (29b) $z_{0,\text{H}^+} = 0$ ³⁴⁾.

³⁸⁾ M. L. Temkin u. A. N. Frumkin, J. physik. Chem. UdSSR 30, 1882 [1956]; 29, 1513 [1955].

³⁹⁾ P. Rüetschi u. P. Delahay, J. chem. Physics 23, 1167 [1955].

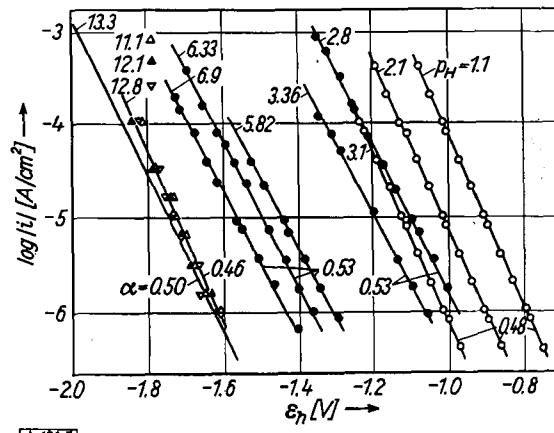
⁴⁰⁾ J. O'M. Bockris, Nature [London] 159, 539 [1947]; Chem. Reviews 43, 525 [1948]; J. O'M. Bockris u. A. M. Azzam, Experientia [Basel] 4, 220 [1948]; Z. Elektrochem. 55, 105 [1951]; J. O'M. Bockris u. E. C. Potter, J. electrochem. Soc. 99, 169 [1952].

⁴¹⁾ H. Fischer, Z. Elektrochem. 52, 111 [1948].

⁴²⁾ K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 194, 284 [1950]; 195, 270 [1950]; Z. Elektrochem. 55, 121 [1951]; 59, 596 [1955].

⁴³⁾ $z_{0,\text{H}^+} = 1$ bedeutet also Proportionalität und $z_{0,\text{H}^+} = 0$ Unabhängigkeit der Stromdichte i von der H^+ -Ionenkonzentration bei konstantem Elektrodenpotential (nicht konstanter Überspannung).

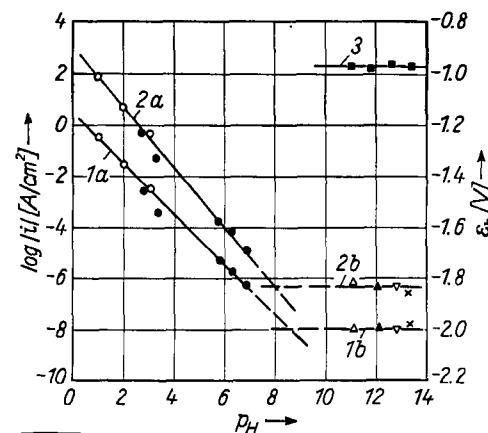
In Abb. 5 ist die p_H -Abhängigkeit der Tafel-Geraden an Hg im Bereich $p_H = 1,1$ bis 13,2 nach Messungen verschiedener Autoren³⁵⁻⁴¹⁾ dargestellt worden. Bei allen p_H -Werten ist ein größerer Fremdelektrolytüberschuss mit einer ionalen Konzentration $\Sigma z^2 \cdot c_j = 0,6 \text{ Mol/l}$ vorhanden, so daß der Einfluß des ζ -Potentials (S. 283) unbedeutend sein wird.



[A 121.5]

Abb. 5. Kathodische Stromdichte-Potential-Kurven der Wasserstoffentwicklung an Hg bei 20°C und Fremdelektrolyt (ionale Konzentration $\Sigma z^2 \cdot c_j = 0,6 \text{ Mol/l}$) in Abhängigkeit vom p_H . Messungen von Bagotzki³⁵⁾ (○); Bagotzki u. Jabłkowa³⁷⁾ (●); Kaptan u. Jofa³⁸⁾ (—) und Bockris u. Watson³⁹⁾ (Δ, ▲, ▽))

Die auf ein konstantes Potential $\epsilon_H = -1,4$ Volt bezogenen, zum Teil extrapolierten Stromdichten i sind in Abb. 6 in Abhängigkeit vom p_H eingetragen. Kurve 1a erfüllt Gl. (28a) bzw. (29a) mit der elektrochemischen Reaktionsordnung $z_{0,\text{H}^+} = +1$, Kurve 1b genügt der Gl. (28b) bzw. (29b) mit $z_{0,\text{H}^+} = 0$. Da nach potentiostatischen Einschaltmessungen von Gerischer und Mehl²⁴⁾ an Hg die Volmer-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, läuft also nach Abb. 6 im Bereich $p_H < 8$ die Volmer-Reaktion $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$ und im Bereich $p_H > 9$ die Volmer-Reaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$ primär am Hg ab. Es kann nicht sicher entschieden werden,



[A 121.6]

Abb. 6. Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung vom p_H an Hg (1 u. 2) und Ni (3) bei Fremdelektrolytüberschuss. Kurve 1: $\log i(p_H)$ bei konstantem Potential $\epsilon_H = -1,4$ Volt. Kurve 2 u. 3: $\epsilon_H(p_H)$ bei konstanter Stromdichte $i = -10^{-4} \text{ A/cm}^2$. (1) und (2) nach den Messungen Abb. 5 und (3) nach Frumkin⁴²⁾

³⁵⁾ W. S. Bagotzki, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 58, 1387 [1947].

³⁶⁾ A. N. Frumkin, Discuss. Faraday Soc. 1, 57 [1947].

³⁷⁾ W. S. Bagotzki, u. I. E. Jabłkowa, J. physik. Chem. UdSSR 23, 413 [1949].

³⁸⁾ J. O'M. Bockris u. R. G. H. Watson, J. Chim. physique Physico-chim. biol. 49, C 70 [1952].

³⁹⁾ O. L. Kaptan u. S. A. Jofa, J. physik. Chem. UdSSR 26, 193, 201 [1952].

⁴⁰⁾ S. A. Jofa, ebenda 28, 1163 [1954].

⁴¹⁾ S. A. Jofa u. S. B. Petzchowskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 265 [1948].

⁴²⁾ P. D. Lukowzew, S. Lewina u. A. N. Frumkin, Acta physicochim. URSS 11, 21 [1939].

ob der Volmer-Reaktion die Tafel- oder die Heyrowsky-Reaktion folgt. Der Heyrowsky-Reaktion wird jedoch die größere Wahrscheinlichkeit zugesprochen²⁴⁾. Die Ermittlung der elektrochemischen Reaktionsordnung dürfte die einzige Möglichkeit sein, eine Entscheidung zwischen Reaktion (2a) und (2b) bzw. zwischen (3a) und (3b) zu treffen. Eine theoretische Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten ist wegen der ungenügenden Kenntnis der Oberflächeneigenschaften und des festen (metallischen) und flüssigen Zustandes noch nicht angenähert mit der Genauigkeit und Sicherheit möglich, die eine Entscheidung zwischen beiden Reaktionen erlauben würde.

Die Gl. (28a, b) bzw. (29a, b) können auch noch unter Einführung der Überspannung η und des Gleichgewichtspotentials ϵ_0 nach $\epsilon = \eta + \epsilon_0 = \eta + (RT/F)\ln[H^+]$ in die von Frumkin^{10, 22, 43, 44)} angegebenen Formen der Tafel-Gleichung überführt werden. Für die Reaktionen (2a) bzw. (3a) ($z_{0, H^+} = 1$) ergibt sich

$$(30a) \quad \eta = a + \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln |i|$$

und für die Reaktionen (2b) bzw. (3b)⁴⁴⁾ ($z_{0, H^+} = 0$)

$$(30b) \quad \eta = a - \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln |i|$$

6. Abhängigkeit vom H₂-Druck

Aus Gl. (12a, b) für die Volmer-Reaktion und Gl. (20a, b) für die Heyrowsky-Reaktion folgt, daß der H₂-Druck in Form der Konzentration [H₂] des im Elektrolyten gelösten Wasserstoffs nur in die anodischen Teilstromdichten i_+ eingehet. Für größere kathodische Überspannungen, bei denen $|i_-| \gg i_+$ ist (vgl. Gl. (28a, b) und (29a, b)), muß daher die Stromdichte-Potential-Kurve der kathodischen Wasserstoffentwicklung unabhängig vom H₂-Druck sein. Abb. 7 bestätigt diese Erwartung. Die Kurven fächern nur zum Gleichgewichtspotential auf.

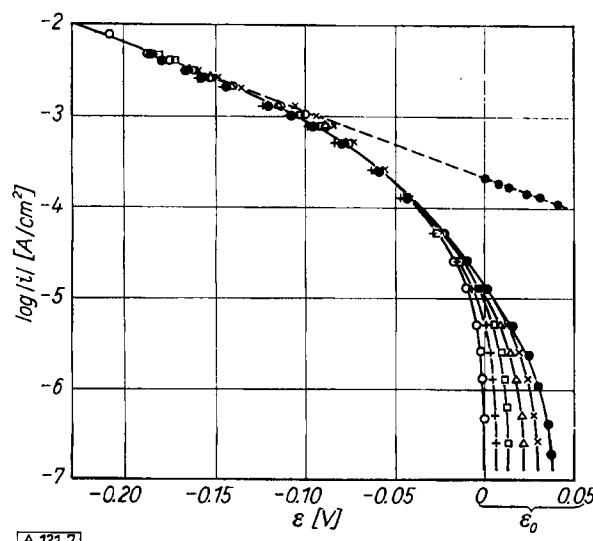


Abb. 7. Kathodische Stromdichte-Potential-Kurven der Wasserstoffelektrode an Pt in 1n H₂SO₄ bei 20°C in Abhängigkeit vom H₂-Druck²¹⁾. • 740 Torr, ○ 458 Torr, □ 271 Torr, △ 128 Torr, × 35 Torr

Diese Unabhängigkeit des Elektrodenpotentials bei kathodischem Stromfluß vom H₂-Druck bedeutet wegen $\epsilon = \eta + \epsilon_0 = \eta - (RT/2F) \ln p_{H_2}$ eine Abhängigkeit der Überspannung vom H₂-Druck⁴⁵⁾ nach

$$(31) \quad \eta = \eta_0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln p_{H_2}$$

²³⁾ A. N. Frumkin, Acta physicochim. URSS 13, 23 [1943].

²⁴⁾ A. N. Frumkin, J. physik. Chem. UdSSR 24, 244 [1950].

²⁵⁾ Diese meistens verwendete Darstellung gibt ein etwas entstelltes Bild der Verhältnisse, da die Abhängigkeit der Überspannung nur durch eine Veränderung des „Bezugspotentials“ ϵ_0 zustande kommt.

Diese Beziehung¹⁶⁻¹⁹⁾ oder die Unabhängigkeit des Elektrodenpotentials^{21, 50)} konnten vielfach bestätigt werden.

7. Zeitabhängigkeit

Bei der Verfolgung der zeitlichen Veränderung der Wasserstoffüberspannung nach Einschalten oder Verändern des Stromes können eine kurzzeitige (Sekunden oder weniger) und eine langzeitige (Minuten bis Stunden) Veränderung der Überspannung beobachtet werden. Bei potentiostatischen Spannungsänderungen trifft das gleiche für die Stromdichte $i(t)$ zu.

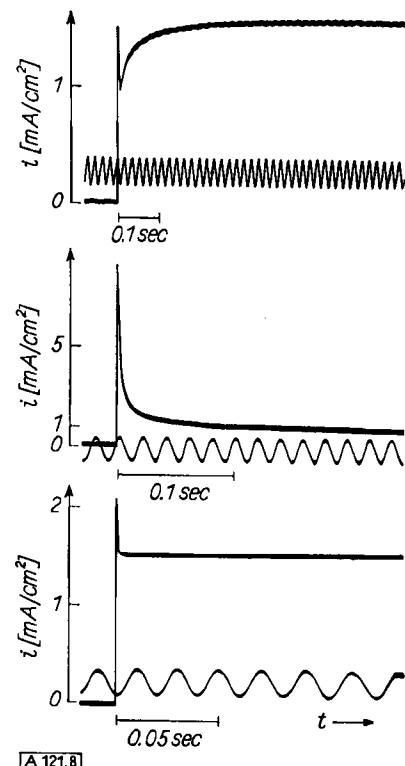


Abb. 8. Zeitlicher Verlauf der kathodischen Stromdichte nach potentiostatischer Einschaltung der kathodischen Überspannung η (ausgehend von $\eta = 0$) der Wasserstoffelektrode an Ag (oben; $\eta = 0 \rightarrow 0,34$ V), Cu (Mitte; $\eta = 0 \rightarrow -0,32$ V) und Hg (unten; $\eta = 0 \rightarrow -0,98$ V) in 1n H₂SO₄²⁴⁾

Die kurzzeitige Änderung bei einem potentiostatischen Potentialsprung bzw. galvanostatischen Stromdichtesprung ist auf eine Änderung des Bedeckungsgrades Θ an atomarem adsorbiertem Wasserstoff auf dem Metall zurückzuführen. Beim Volmer-Tafel-Mechanismus wird Θ bei Erhöhung der kathodischen Stromdichte oder Überspannung immer ansteigen, beim Volmer-Heyrowsky-Mechanismus kann Θ hierbei auch kleiner werden. Gerischer und Mehl²⁴⁾ haben diese Vorgänge ausführlich diskutiert. Abb. 8 zeigt derartige Einstellvorgänge an Ag, Cu und Hg. Die Doppelschichtaufladung stellt die erste zeitlich nicht mehr aufgelöste Stromspitze dar.

Auch aus Messungen der Frequenzabhängigkeit der Polarisationsimpedanz sollte eine Bestimmung der kinetischen Größen der Wasserstoffelektrode möglich sein⁵¹⁾. Knorr⁵²⁾ hat experimentell hierfür typische Frequenzabhängigkeit angegeben.

²⁶⁾ S. J. Bircher u. W. D. Harkins, J. Amer. chem. Soc. 45, 2890 [1923].

²⁷⁾ M. Knobel, ebenda 46, 2751 [1924].

²⁸⁾ G. Schmidt u. E. K. Stoll, Z. Elektrochem. 47, 360 [1941].

²⁹⁾ H. M. Cassel u. E. Krumbein, Z. physik. Chem., Abt. A 171, 70 [1934]; H. M. Cassel u. J. Voigt, Z. Ver. dtsh. Ing. 77, 636 [1933].

³⁰⁾ J. O'M. Bockris u. R. Parsons, Trans. Faraday Soc. 45, 916 [1949].

³¹⁾ K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Hidelberg 1961, S. 476-484.

³²⁾ C. A. Knorr, Z. Elektrochem. 59, 647 [1955].

Für die langzeitigen Veränderungen sind zwei Ursachen verantwortlich. Eine Adsorption von „Elektrodengiften“ verändert die Überspannung (S. 285). Bei langsamer Adsorptionsgeschwindigkeit ändert sich die Überspannung entsprechend langsam. Die andere Ursache liegt in der vielfach recht beachtlichen Löslichkeit des atomaren Wasserstoffs im Elektrodenmetall⁵⁸⁻⁶⁰), der tief in das Elektrodenmetall hineindiffundieren kann⁶⁰⁻⁶⁴). Bis der oberflächlich adsorbierte Wasserstoff (Θ) mit dem im Innern des Metalls gelösten atomaren Wasserstoff ins Gleichgewicht kommt, findet ständig ein Ab- bzw. Antransport von H in das Innere bzw. aus dem Innern statt. Dadurch wird einerseits der Bedeckungsgrad Θ verändert, und andererseits wird ein Teil des äußeren Stromes nur zur H-Bildung und nicht zur H_2 -Bildung verwendet. Während dieses quasi-stationären Zustandes ist dann i_V nicht gleich i_H . Nach Verkleinerung (Ausschalten) der Stromdichte kann sogar stromlos noch H_2 aus dem gelösten atomaren Wasserstoff nachgebildet werden. *Clamroth* und *Knorr*⁶⁵) haben diese Nachbildung (Abb. 9) in Abhängigkeit von Potential und Zeit an Pd, das Wasserstoff besonders gut löst, verfolgt.

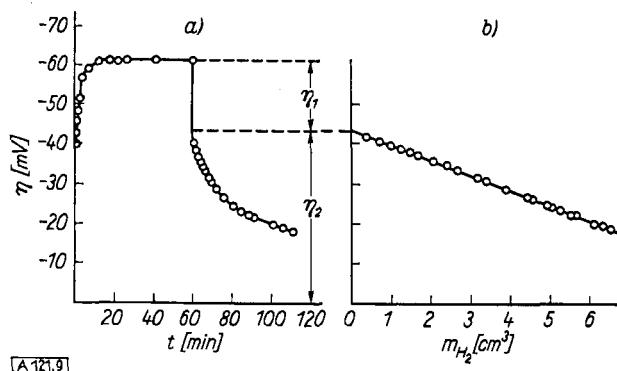


Abb. 9. a) Zeitlicher Anstieg und Abfall des Potentials nach Einschalten bzw. Ausschalten einer kathodischen Stromdichte $I = -20 \text{ mA/cm}^2$ an Pd in $2\text{n H}_2\text{SO}_4$ bei $1 \text{ atm H}_2\text{-Druck}$. b) Potential in Abhängigkeit von der nachentwickelten H_2 -Menge nach dem Ausschalten⁶⁵)

Der Bedeckungsgrad θ an atomarem Wasserstoff auf der Oberfläche kann mit Hilfe von anodischen Ladekurven, die die Abhängigkeit des Potentials von der anodisch geflossenen Elektrizitätsmenge $Q = i \cdot t$ angeben, bestimmt werden. Derartige Untersuchungen wurden von *Bowden*⁶⁶), *Butler* u. Mitarb.⁶⁷), *Frumkin*, *Ersler* u. Mitarb.⁶⁸), *Hickling*⁶⁹) und *Breiter*, *Knorr* und *Völkli*⁷⁰)

- ⁵³) H. O. v. Samson-Himmelstjerna, Z. anorg. allg. Chem. 186, 337 [1930].
- ⁵⁴) P. S. Perminow, A. A. Orlow u. A. N. Frumkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 84, 749 [1952].
- ⁵⁵) M. Hitzler, C. A. Knorr u. F. R. Mertens, Z. Elektrochem. 53, 228 [1949].
- ⁵⁶) A. J. Fedorowa u. A. N. Frumkin, J. physik. Chem. UdSSR 27, 247 [1953].
- ⁵⁷) A. N. Frumkin u. A. Slygin, Acta physicochim. UdSSR 3, 791 [1935].
- ⁵⁸) G. Masing u. G. Laue, Z. physik. Chem., Abt. A 178, 1 [1937].
- ⁵⁹) J. P. Hoare u. S. Schuldiner, J. physic. Chem. 61, 399 [1957].
- ⁶⁰) A. N. Frumkin u. N. Aladjalowa, Acta physicochim. UdSSR 19, 1 [1944].
- ⁶¹) H. Fischer u. H. Heiling, Z. Elektrochem. 54, 184 [1950].
- ⁶²) I. A. Bagotzkaja u. A. N. Frumkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 92, 979 [1953].
- ⁶³) S. Schuldiner u. J. P. Hoare, J. electrochem. Soc. 103, 178 [1956]; J. P. Hoare u. S. Schuldiner, ebenda 103, 237 [1956].
- ⁶⁴) K. J. Vetter, u. M. Knaak, unveröffentl.
- ⁶⁵) R. Clamroth u. C. A. Knorr, Z. Elektrochem. 57, 399 [1953].
- ⁶⁶) F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc. A 125, 446 [1929].
- ⁶⁷) J. A. V. Butler u. G. Armstrong, ebenda 137, 604 [1932]; J. chem. Soc. [London] 1934, 743; J. D. Pearson u. J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc. 34, 1163 [1938].
- ⁶⁸) A. N. Frumkin u. A. Slygin, Acta physicochim. URSS 3, 791 [1935]; 5, 820 [1936]; A. Slygin, A. N. Frumkin u. W. Medwedowsky, ebenda 4, 911 [1936]; B. Ersler, ebenda 7, 327 [1937]; B. Ersler, G. Deborin u. A. N. Frumkin, ebenda 8, 565 [1938]; A. Slygin u. B. Ersler, ebenda 11, 45 [1939]; G. Deborin u. B. Ersler, ebenda 13, 347 [1940]; A. N. Frumkin u. N. Aladjalowa, ebenda 19, 1 [1944]; A. I. Fedorowa u. A. N. Frumkin, J. physik. Chem. UdSSR 27, 247 [1953].
- ⁶⁹) A. Hickling, Trans. Faraday Soc. 41, 333 [1945]; 42, 518 [1946].
- ⁷⁰) M. Breiter, C. A. Knorr u. W. Völkli, Z. Elektrochem. 59, 681 [1955].

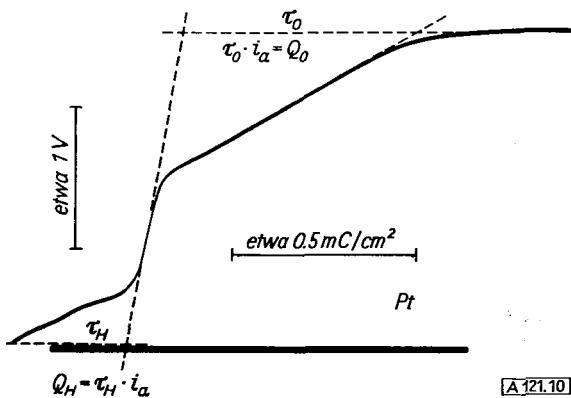


Abb. 10. Anodische Ladekurve (η = Potential; $Q = i \cdot t$ = Elektrizitätsmenge) an Pt zur Ermittlung von Q_H und Q_0 zur Autoxydation des atomaren Wasserstoffs auf der Oberfläche bzw. zur Bildung einer monoatomaren Sauerstoff-Chemisorptionsschicht⁷⁰)

an verschiedenen Metallen durchgeführt. Abb. 10 zeigt eine Ladekurve, in der gleichzeitig auch die Elektrizitätsmenge Q_0 für die Ausbildung einer monoatomaren Sauerstoffschicht gemessen wird, auf die Q_H zur Bestimmung von $\theta = 2 Q_H / Q_0$ bezogen werden kann. Bei den Platinmetallen ist $\theta_0 \approx 1$, während bei Au und den meisten anderen Metallen $\theta_0 \ll 1$ ist.

8. Beeinflussung der Überspannung durch das ζ -Potential

a) Fremdionenzusatz ohne Adsorption

Damit an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt eine Potentialdifferenz auftreten kann, werden sich i. allg. im Metall in Oberflächennähe eine elektrische Überschussladung und eine gleichgroße, entgegengesetzte Überschussladung im Elektrolyten ansammeln. Im Metall ist dies durch einen Überschuss oder Unterschuss an Elektronen möglich. Im Elektrolyten muß die Konzentration der Anionen von der Kationen in Oberflächennähe abweichen, wie es in Abb. 11b gezeigt wird. Die gestrichelte Fläche ist ein Maß für die Überschussladung. Infolge der Wärmebewegung wird sich die Überschussladung nicht wie in einem Plattenkondensator in der dichtest möglichen Entfernung $\xi = \delta_s$ von der Oberfläche ansammeln, sondern wird sich in einer diffusen Doppelschicht, wie in Abb. 11, in den Elektrolyten

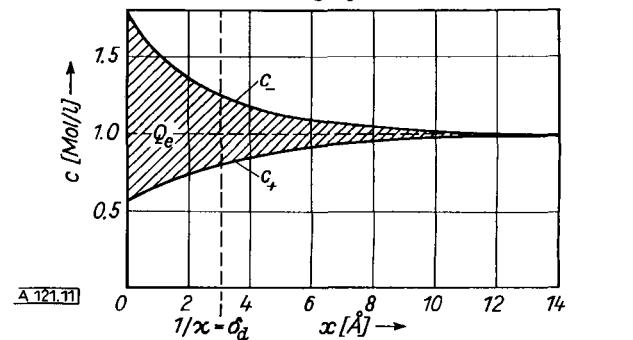
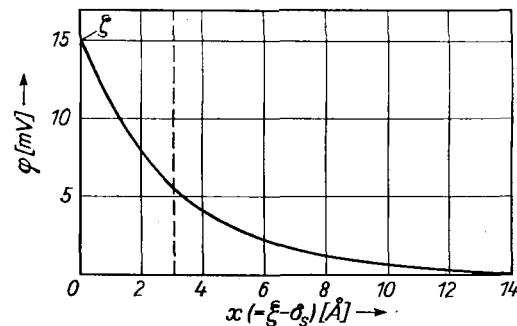


Abb. 11. Potential (a) und Konzentrationen (b) der Anionen und Kationen in Abhängigkeit vom Abstand $x = \xi - \delta_s$ von der Oberfläche innerhalb der diffusen Doppelschicht. Beispiel: $\zeta = +15 \text{ mV}$, $c = 1 \text{ Mol/l}$ 1,1-wertiger Elektrolyt (mit der Dielektrizitätskonstante $D = 80$ gerechnet)

hineinverteilen. Nach Stern⁷¹⁾ und Grahame⁷²⁾ wird daher die elektrolytische Doppelschicht in eine starre Doppelschicht (Helmholtz-Schicht⁷³⁾) und in eine diffuse Doppelschicht^{74, 75)} aufgeteilt. Die Potentialdifferenz innerhalb der diffusen Doppelschicht vom Innern des Elektrolyten bis zur größtmöglichen Annäherung der Ionen $\xi = \delta_s$ wird als ζ -Potential bezeichnet.

Für die Geschwindigkeit einer Durchtrittsreaktion, wie hier der Volmer- bzw. Heyrowsky-Reaktion, ist die Konzentration der Reaktionspartner unmittelbar im Innern der diffusen Doppelschicht $\xi = \delta_s$ maßgebend. Diese Konzentrationen c_j sind aber bei Existenz eines ζ -Potentials nach

$$(32) \quad c_j = \bar{c}_j \cdot \exp\left(-\frac{z_j F}{RT} \zeta\right)$$

(vgl. Abb. 11) gegenüber den Konzentrationen \bar{c}_j im Innern des Elektrolyten verschoben. Ein positives ζ -Potential wird die Kationen ($z_j > 0$) abstoßen ($c_j < \bar{c}_j$) und die Anionen ($z_j < 0$) anziehen ($c_j > \bar{c}_j$). Je größer die Konzentrationen \bar{c}_j der gelösten Elektrolyte und je größer die Ladungen $|z_j|$ der Ionen sind, um so kleiner wird das notwendige ζ -Potential sein, um eine bestimmte Überschussladung zu erzeugen. Wesentlich ist dafür die ionale Konzentration $\Gamma = \Sigma z_j \cdot \bar{c}_j$ des Elektrolyten. Je größer Γ , um so kleiner ist ζ unter sonst gleichen Bedingungen. Ein Zusatz von Fremdelektrolyt verkleinert daher das ζ -Potential.

Unter Berücksichtigung der Konzentrationsveränderung in der diffusen Doppelschicht als Folge des ζ -Potentials nach Gl. (32) verändern sich die Gl. (28a, b) der Volmer-Reaktion zu⁷⁶⁾

$$(33a) \quad i = -k_V^- \cdot [H^+] \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{F}{RT} \zeta\right) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{RT} (\epsilon - \zeta)\right)$$

$$(33b) \quad i = -k_V^- \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V)F}{RT} (\epsilon - \zeta)\right)$$

und die Gl. (29a, b) der Heyrowsky-Reaktion zu⁷⁷⁾

$$(34a) \quad i = -k_H^- \cdot [H^+] \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{F}{RT} \zeta\right) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)F}{RT} (\epsilon - \zeta)\right)$$

$$(34b) \quad i = -k_H^- \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)F}{RT} (\epsilon - \zeta)\right)$$

Hierbei wurde für die Ladungen $z_{H^+} = +1$ und $z_{H_2O} = 0$ in Gl. (32) verwendet. Da sich die Potentialdifferenz in der starren Doppelschicht um ζ ändert, muß statt ϵ die Größe $\epsilon - \zeta$ gesetzt werden.

Durch Einführung der Überspannung η und des Gleichgewichtspotentials ϵ_0 nach $\epsilon = \eta + \epsilon_0 = \eta + (RT/F)\ln[H^+]$ können Gl. (33a) bzw. (34a) in die von Frumkin^{10, 22, 43, 44)} angegebene Tafel-Gleichung

$$(35a) \quad \eta = a + \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln[H^+] - \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \zeta - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln|i|$$

überführt werden. Aus Gl. (33b) bzw. (34b) ergibt sich die ebenfalls von Frumkin⁴⁴⁾ abgeleitete Beziehung

$$(35b) \quad \eta = a - \frac{RT}{F} \ln[H^+] + \zeta - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \cdot \ln|i|$$

Bei Fremdionenzusatz geht der Wert des ζ -Potentials zurück. Abb. 12 gibt den Einfluß eines Zusatzes von KCl zu 0,001 m HCl auf die Überspannung am Hg quantitativ wieder⁷⁸⁾. Da das Potential ϵ wesentlich negativer ist als das Potential des elektrokapillaren Maximums $\epsilon_{\max} = -0,275$ der Elektrokapillarkurve in HCl (ladungstreue Elektrode), muß das ζ -Potential negativ sein. Im sauren pH-Bereich verkleinert also das ζ -Potential den Betrag der negativen Überspannung nach Gl. (35a). Ein Fremdelektrolytzusatz ver-

kleinert den Wert des ζ -Potentials, so daß der Betrag $|\eta|$ der Überspannung größer wird (Abb. 12).

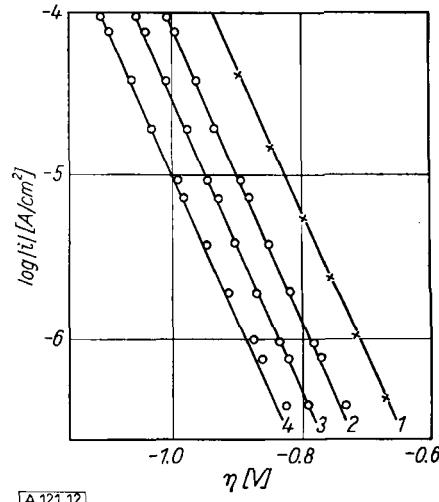


Abb. 12. Abhängigkeit der kathodischen Wasserstoffüberspannung η an Hg in 0,001 m HCl vom KCl-Zusatz (Fremdelektrolytzusatz). $[HCl] + [KCl] = 0,001$ m (Kurve (1), reine 0,001 m HCl); 0,01 m (2); 0,1 m (3); 1,0 m (4); nach Bagotzki⁷⁸⁾ (o) und Lewina u. Sarinsky⁸¹⁾ (x)

Diese Erscheinung kann auch folgendermaßen interpretiert werden. Eine Vergrößerung des negativen ζ -Potentials durch Fortlassen des Fremdelektrolytzusatzes vergrößert nach Gl. (32) mit $z_{H^+} = +1$ die H^+ -Ionenkonzentration beträchtlich. Diese $[H^+]$ -Erhöhung hat nach Gl. (28a) bzw. (29a) bei konstantem Potential $\epsilon = \eta + \epsilon_0$ eine Vergrößerung der Stromdichte i zur Folge, wie es aus Abb. 12 bei Fortlassen des KCl-Zusatzes zu entnehmen ist.

b) Adsorption von Ionen

Die Wirkung der spezifischen Adsorption von Ionen auf die Überspannung kann mit einer Beeinflussung des ζ -Potentials erklärt werden⁷⁹⁾. Das Potential, bei dem die Adsorption von Cl^- , Br^- und J^- beginnt, kann aus der Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ vom Potential (Elektrokapillarkurven) an Hg aus Abb. 13 entnommen werden. Die Adsorption der Anionen bedeutet eine negative Überschussladung auf der Elektrolytseite, die durch eine Ver-

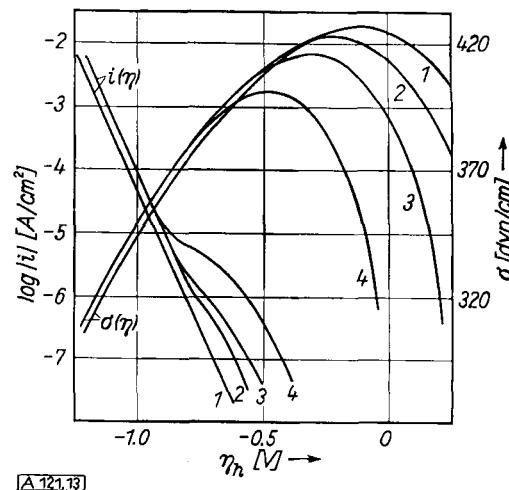


Abb. 13. Einfluß der Anionenadsorption auf die Wasserstoffüberspannung η an Hg bei 20°C. Dazugehörige Elektrokapillarkurven $\sigma(\eta)$ (σ = Oberflächenspannung)⁸⁰⁾. Kurve (1): 0,1 M H_2SO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 ; (2) 0,1 M HCl + 1 M KCl; (3) 0,1 M HCl + 1 M KBr; (4) 0,1 M HCl + 1 M KJ

⁷¹⁾ O. Stern, ebenda 30, 508 [1924].

⁷²⁾ D. C. Grahame, Chem. Reviews 41, 441 [1947].

⁷³⁾ H. v. Helmholtz, Wiedemanns Ann. Physik 7, 337 [1879].

⁷⁴⁾ A. Gouy, J. Physique Radium (4) 9, 457 [1910]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 149, 654 [1909]; Ann. Physique 7, 129 [1917].

⁷⁵⁾ D. L. Chapman, Philos. Mag. (6) 25, 475 [1913].

⁷⁶⁾ k_V^- in Gl. (33a) und (33b) sind verschiedene Größen.

⁷⁷⁾ k_H^- in Gl. (34a) und (34b) sind verschiedene Größen.

größerung einer positiven Überschüßladung in der diffusen Doppelschicht kompensiert werden muß, was eine Vergrößerung des negativen ζ -Potentials bedeutet. Nach Gl. (35a) entspricht dem eine Verkleinerung des Betrages der negativen Überspannung, wie es nach Abb. 13 auch beobachtet werden konnte⁸⁰⁾.

In gleicher Weise konnte man den überspannungserhörenden Einfluß der spezifischen Kationenadsorption aufklären^{80, 81)}. Abb. 14 zeigt die Stromdichte-Überspannungs-

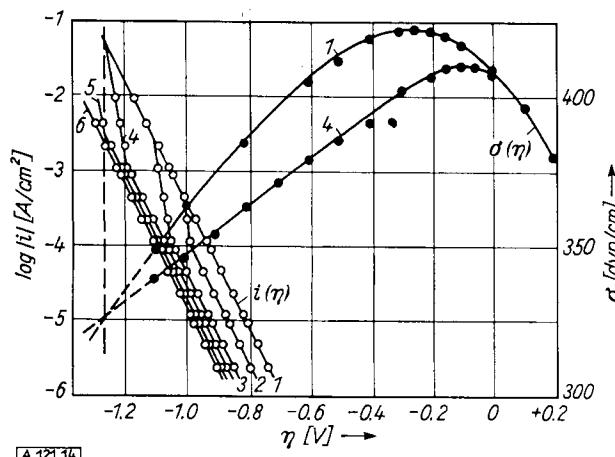


Abb. 14. Einfluß der Kationenadsorption auf die Wasserstoffüberspannung η an Hg bei 22 °C in 1n HCl mit verschiedenen konzentrierten $(C_4H_9)_4N^+$ -Zusätzen (c_k). Dazugehörige Elektrokapillarkurven. Kurve (1) $c_k = 0$; (2) $1 \cdot 10^{-5}$; (3) $1 \cdot 10^{-4}$; (4) $5 \cdot 10^{-4}$; (5) $1 \cdot 10^{-3}$; (6) $5 \cdot 10^{-3}$ und $5,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l⁸¹⁾

kurven und die zugehörige Elektrokapillarkurve bei der Adsorption von $(C_4H_9)_4N^+$ -Ionen an Hg in saurer Lösung. Die Kationenadsorption stellt eine positive Überschüßladung dar, die eine Verkleinerung des negativen ζ -Potentials⁸²⁾ und über Gl. (35a) eine Vergrößerung der negativen Überspannung zur Folge hat. Auch in anderen Fällen konnte der Einfluß der Ionenadsorption mit Gl. (35a, b) in der angegebenen Weise erklärt werden^{83, 84)}.

c) Adsorption von Neutralmolekülen

Auch viele neutrale Moleküle üben einen starken, meist vergrößernden Einfluß auf die Wasserstoffüberspannung aus (Elektrodengifte, Inhibitoren). Dabei wird die Tafel-Gerade meistens nur parallel verschoben. Unter den anorganischen Stoffen sind besonders As_2O_3 und Hg_2Cl_2 als Inhibitoren bekannt⁸⁵⁻⁸⁹⁾. Aber auch CO, CS₂, KCN und H₂S zeigen eine starke Wirkung⁹⁰⁾. Abb. 15 gibt an einem Beispiel⁹⁰⁾ die große Empfindlichkeit der Überspannung auf Spuren von CO wieder. Die Anzahl der als Inhibitoren wirksamen organischen Substanzen ist recht groß^{83, 91-96)}. Sogar Spuren von Hahnfett sind von Einfluß⁹¹⁾.

- ⁸¹⁾ E. P. Andrejewa, J. physik. Chem. UdSSR 29, 699 [1955].
- ⁸²⁾ Eventuell sogar eine Ausbildung eines positiven ζ -Potentials.
- ⁸³⁾ L. W. Wanjukowa u. B. N. Kabanow, J. physik. Chem. UdSSR 14, 1620 [1940].
- ⁸⁴⁾ O. L. Kaptisan u. S. A. Jofa, ebenda 26, 201 [1952].
- ⁸⁵⁾ M. Volmer u. H. Wick, Z. physik. Chem., Abt. A 172, 429 [1935].
- ⁸⁶⁾ N. Kobosew u. N. J. Nekrassow, Z. Elektrochem. 30, 529 [1930].
- ⁸⁷⁾ S. v. Naray-Szabó, Naturwissenschaften 25, 12 [1937].
- ⁸⁸⁾ P. Dolin, B. Ershler u. A. Frumkin, Acta physicochim. UdSSR 13, 779 [1940].
- ⁸⁹⁾ A. Hickling u. F. W. Salt, Trans. Faraday Soc. 37, 333 [1941].
- ⁹⁰⁾ J. O'M. Bockris u. B. E. Conway, ebenda 45, 989 [1949].
- ⁹¹⁾ S. Lewina u. W. Sarinsky, Acta physicochim. URSS 6, 491 [1937].
- ⁹²⁾ J. O'M. Bockris u. B. E. Conway, Nature [London] 159, 711 [1947]; Experientia (Zürich) 3, 454 [1947]; J. physic. Colloid Chem. 53, 527 [1949].
- ⁹³⁾ J. O'M. Bockris, Z. Elektrochem. 55, 105 [1951]; J. O'M. Bockris, B. E. Conway u. B. Lovrček, Internat. Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings 6, 207 [1955].
- ⁹⁴⁾ H. Fischer u. H. Heiling, Z. Elektrochem. 54, 184 [1950]; J. Elze u. H. Fischer, Metallocerfläche 6, 178 [1952]; H. Fischer, Z. Elektrochem. 55, 92 [1952].

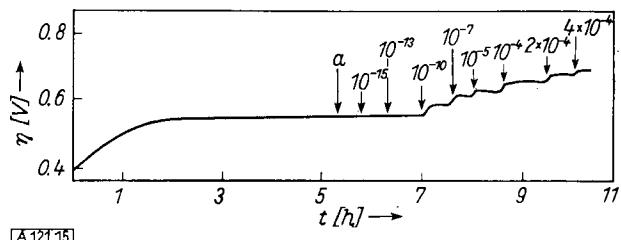


Abb. 15. Kathodische Wasserstoffüberspannung η an Ni (0,4 cm²) in 0,1n HCl (50 cm³) bei $i = -0,1$ A/cm² in Abhängigkeit von CO-Zusätzen (in Mol/l, Pfeile: Zeit der Zugabe)⁹⁰⁾

Die Wirkung des adsorbierten Moleküls könnte darauf beruhen, daß der Oberflächenanteil, der frei von den adsorbierten Inhibitor-Molekülen ist und somit für die Volmer- bzw. Heyrowsky-Reaktion zur Verfügung steht, sehr weit vermindert wird. Die wirksamen Mengen sind aber z. T. so klein, daß nur ein sehr kleiner Teil der Elektrodenoberfläche durch Adsorption blockiert sein kann, im Beispiel der Abb. 15 nur 0,1 bis 1 %.

Aber auch die Einwirkung von Neutralmolekülen kann sich durch eine Veränderung des ζ -Potentials auswirken. Bei der gerichteten Adsorption neutraler Dipolmoleküle wird sich in der Doppelschicht eine starre Dipoldoppelschicht ausbilden, die je nach Dipolausrichtung das ζ -Potential zur positiven oder negativen Seite verschieben muß. Abb. 16

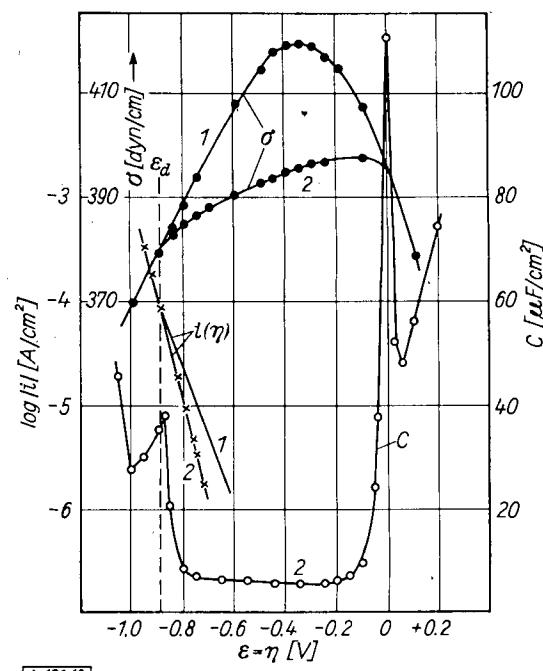


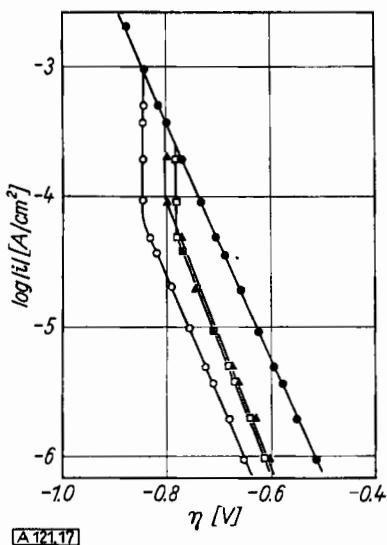
Abb. 16. Zusammenhang zwischen der Adsorption von Hexylalkohol an Hg und der Oberflächenspannung $\sigma(\eta)$ (Elektrokapillarkurve), der Polarisationskapazität $C(\eta)$ und der kathodischen Stromdichte $i(\eta)$ in Abhängigkeit von der Wasserstoffüberspannung η . Kurve 1: 2n HCl; Kurve 2: 2n HCl + 0,01 m n-C₆H₁₃OH, ϵ_d = Desorptionspotential⁹⁶⁾

zeigt nach Frumkin⁹⁶⁾ an der Elektrokapillarkurve $\sigma(\eta)$ und der Polarisationskapazität $C(\eta)$ das Einsetzen der Adsorption von Hexylalkohol in einem gewissen Potentialbereich und den hiermit zusammenfallenden Beginn der Überspannungserhöhung, die als Wirkung einer ζ -Potentialveränderung nach Gl. (35a) gedeutet werden kann. Die Wirkung auch anderer neutraler Moleküle mit einem De-

⁹⁵⁾ P. J. Hillson, Trans. Faraday Soc. 48, 462 [1952].

⁹⁶⁾ N. W. Nikolajewa, A. N. Frumkin u. S. A. Jofa, J. physik. Chem. UdSSR 26, 1326 [1952].

sorptionspotential ϵ_d (Abb. 17) könnte so erklärt werden. Allerdings muß noch erwähnt werden, daß auch eine Abdeckung der Oberfläche durch die adsorbierten Neutralmoleküle eine Erhöhung der Überspannung bewirken würde.



[A 121.17]

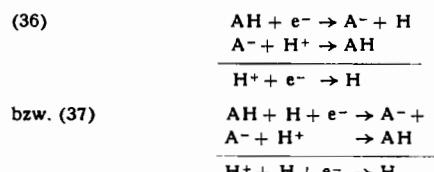
Abb. 17. Wirkung von Neutralmolekülen mit Desorptionspotential auf die Stromdichte-Überspannungskurven an Hg in 6n HCl. (1) = 6n HCl, (2) = 6n HCl + Cetylalkohol ($C_{16}H_{33}OH$), (3) = 6n HCl + Myristinsäure ($C_{16}H_{32}COOH$), (4) = 6n HCl + Palmitinsäure ($C_{18}H_{34}COOH$)⁹⁶)

Obwohl hier einige Beziehungen zwischen Adsorption, ζ -Potential und Überspannung aufgezeigt wurden, kann noch nicht von einer Klärung der Inhibitor-Wirkung gesprochen werden.

9. Katalytische Einwirkung von Fremdstoffen

Gewisse Substanzen bewirken eine katalytische Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung. Hierbei sind zwei Gruppen von Stoffen zu unterscheiden. Bei der ersten Gruppe handelt es sich im wesentlichen um Komplexe im Elektrolyten gelöste Pt-Metalle^{97, 98, 99}), die sich kathodisch abscheiden und dadurch eine mehr oder weniger geschlossene Oberfläche des Edelmetalls schaffen, an der erfahrungsgemäß die Überspannung wesentlich niedriger ist (Abb. 4). Hierauf beruht die katalytische Welle der Pt-Metalle in der Polarographie.

Eine andere Gruppe meist organischer Stoffe ist befähigt, als Protonenüberträger die Wasserstoffentwicklung zu beschleunigen. Die Volmer- bzw. Heyrowsky-Reaktion läuft dabei in zwei Schritten ab:



Diese Erscheinung wurde zuerst von Heyrowsky⁹⁸) an Proteinen als katalytische Wasserstoffwelle des Hg gefunden. Brdička⁹⁹) macht dafür die SH-Gruppe verantwortlich. Nach Herasymenko und Slendyk¹⁰⁰⁻¹⁰²) reagieren auch

⁹⁷) P. Herasymenko u. I. Slendyk, Z. physik. Chem., Abt. A 162, 223 [1932].

⁹⁸) J. Heyrowsky u. J. Babicka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 2, 370 [1930].

⁹⁹) R. Brdička, ebenda 8, 366 [1936]; 11, 614 [1939]; siehe auch R. Brdička, ebenda 5, 112, 148 [1933]; Biochem. Z. 272, 104 [1934]; J. Chim. physique 35, 89 [1938]; E. Jurka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 11, 243 [1939].

¹⁰⁰) P. Herasymenko u. I. Slendyk, Collect. czechoslov. chem. Commun. 6, 204 [1934].

¹⁰¹) J. Pech, ebenda 6, 190 [1934].

¹⁰²) F. Reimers, ebenda 11, 377 [1939].

NH-, CH- und OH-Gruppen in organischen Molekülen als Wasserstoffüberträger. Abb. 18 zeigt den von Frumkin und Andrejewa¹⁰³) untersuchten katalytischen Einfluß von Diphenylamin auf die Wasserstoffüberspannung an Hg. Die

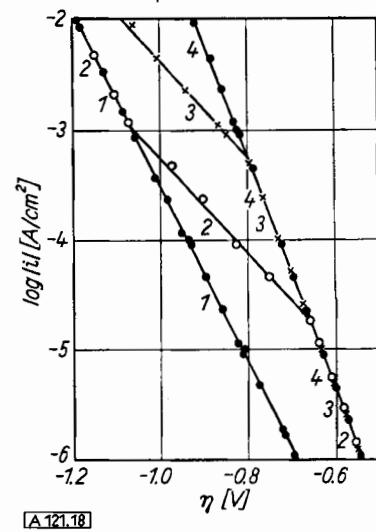


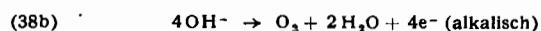
Abb. 18. Katalytischer Einfluß von Diphenylamin auf die Wasserstoffüberspannung an Hg in 1n HCl. Kurve (1): kein Zusatz, (2) $1.34 \cdot 10^{-5}$ M, (3) $4.3 \cdot 10^{-4}$ M, (4) $1.34 \cdot 10^{-3}$ M Diphenylamin¹⁰³)

Wirkung von Fremdstoffen auf die Wasserstoffüberspannung kann also auf sehr verschiedenen Mechanismen beruhen.

II. Sauerstoffüberspannung

1. Mögliche Mechanismen

Bei der anodischen Sauerstoffentwicklung läuft als Elektrodenbruttoreaktion in saurer Lösung der Vorgang (38a) und in alkalischer Lösung der Vorgang (38b) ab. An allen



Elektrodenmetallen sind diese Reaktionen so stark gehemmt, daß auch bei den kleinsten verwendbaren Stromdichten noch recht große Überspannungen auftreten. Die Elektrodenbruttoreaktion ist sicher aus einer Folge von Einzelreaktionen zusammengesetzt. Es ist aber noch unbekannt, welcher Teilschritt so stark gehemmt ist.

Diese Hemmung ist auch die Ursache dafür, daß die Messung des Gleichgewichtspotentials der Sauerstoffelektrode bisher kaum möglich war. Nur unter größten Vorsichtsmaßnahmen und extremer Vorreinigung konnten Bockris und Huq¹⁰⁴) das aus der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ theoretisch folgende Normalpotential der Elektrodenbruttoreaktion Gl. (38a)¹⁰⁵⁻¹⁰⁸)

$$E_0 = +1,227 \text{ Volt (bei } 25^\circ\text{C)}$$

bestätigen, nachdem Roiter und Jampolskaja¹⁰⁹) und Hoar¹¹⁰) diesen Wert nur sehr ungenau (± 90 mV) erfassen konnten.

Grundsätzlich sind bei der Sauerstoffelektrode zwei Arten von Mechanismen denkbar. Seit den Untersuchungen

¹⁰³) A. N. Frumkin u. E. Andrejewa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 90, 417 [1953].

¹⁰⁴) J. O'M. Bockris u. S. Huq, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 237, 277 [1956].

¹⁰⁵) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Z. physik. Chem. 56, 534 [1906].

¹⁰⁶) G. N. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 28, 158 [1906]; Z. physik. Chem. 55, 465 [1906].

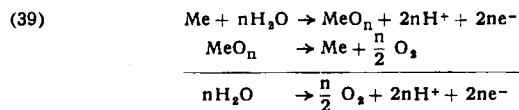
¹⁰⁷) J. N. Brønsted, Z. physik. Chem. 65, 84 [1909].

¹⁰⁸) G. N. Lewis u. M. Randall, J. Amer. chem. Soc. 36, 1969 [1914].

¹⁰⁹) W. A. Roiter u. R. B. Jampolskaja, J. physik. Chem. UdSSR 9, 763 [1937].

¹¹⁰) T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 142, 628 [1933].

von *Bowden*¹¹¹⁾ und *Butler*¹¹²⁾¹¹³⁾ ist bekannt, daß mit der Sauerstoffentwicklung die Bildung einer Oxydschicht (z.T. nur monoatomare Chemisorptionsschicht) auf der Metalloberfläche parallel geht. Der eine Mechanismus besteht darin, daß diese Oxydschicht in einer heterogenen nicht-elektrochemischen Zerfallsreaktion molekularen Sauerstoff entwickelt und gleichzeitig eine elektrochemische Nachbildung des zerfallenen Oxyds stattfindet. Der Mechanismus wäre also zu formulieren:



Die Summe beider Teilreaktionen, die wahrscheinlich noch weiter zusammengesetzt sind, ergibt die Elektrodenbruttoreaktion Gl. (38a).

Bei der zweiten Art von Mechanismen war der gebildete Sauerstoff niemals als Metalloxyd gebunden. Dieser Mechanismus besteht aus einer Reaktionsfolge, in der die reagierenden Substanzen, vielleicht H_2O_2 , OH , HO_2 usw., nur im Elektrolyten über Durchtrittsreaktionen und sonstige chemische Reaktionen abreagieren. Die Durchtrittsreaktionen würden dann allerdings an einer oxydbedeckten Metalloberfläche stattfinden, wobei die Sauerstoffatome der Oberfläche nicht am Reaktionsablauf beteiligt sind. Zwischen beiden Arten kann bisher noch nicht sicher entschieden werden.

2. Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte

Eine merkliche anodische Sauerstoffentwicklung ($1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bedeutet $0,2 \text{ mm}^3 \text{ O}_2/\text{h} \cdot \text{cm}^2$) findet erst bei recht großen Überspannungen statt. Hierau ist die Nichteinstellbarkeit des reversiblen Sauerstoffpotentials zurückzuführen. Eine sichtbare Entwicklung von Sauerstoff in Form von Gasblasen ist, wie bei der Wasserstoffentwicklung, erst möglich, wenn der Partialdruck des im Elektrolyten gelösten Gases größer als der Außendruck (1 atm) wird. Es muß also eine gewisse Konzentration des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffs unmittelbar vor der Oberfläche überschritten werden. Bei kleinen anodischen Strömen diffundiert der gebildete Sauerstoff ohne Blasenbildung von der Oberfläche fort, wobei sich Sauerstoff im Elektrolyten vor der Oberfläche anreichern muß, damit das für die Diffusion erforderliche Konzentrationsgefälle an O_2 vorhanden ist. Erst bei einer ausreichend großen Stromdichte, die mit Verstärkung des Röhrens des Elektrolyten anwächst, wird die O_2 -Sättigungskonzentration überschritten, so daß eine weitere Stromdichteerhöhung zur Blasenbildung führt*). Die dieser Stromdichte entsprechende Überspannung ist die in der älteren Literatur¹¹⁴⁾ auftretende „Mindestüberspannung“**).

¹¹¹⁾ F. P. Bowden, ebenda 125, 446 [1929].

¹¹²⁾ J. A. V. Butler u. G. Armstrong, ebenda 137, 604 [1932]; G. Armstrong, F. R. Himsorth u. J. A. V. Butler, ebenda 143, 89 [1934]; J. A. V. Butler u. G. Drewer, Trans. Faraday Soc. 32, 427 [1936]; J. D. Pearson u. J. A. V. Butler, ebenda 34, 1163 [1938].

¹¹³⁾ B. V. Ershler, G. Deboring u. A. N. Frumkin, Acta physicochim. URSS 8, 505 [1938]; A. Hickling, Trans. Faraday Soc. 41, 333 [1945]; 42, 518 [1946]; Ts. Zalkind u. B. V. Ershler, J. physik. Chem. UdSSR 25, 565 [1951]; W. J. Nesterowa u. A. N. Frumkin, ebenda 26, 1178 [1952]; A. D. Oburschewa, ebenda 26, 1448 [1952]; S. E. S. El Wakkad u. S. H. Emara, J. chem. Soc. [London] 1952, 461; M. Breiter, C. A. Knorr u. W. Völk, Z. Elektrochem. 59, 681 [1955]; M. Becker u. M. Breiter, ebenda 60, 1080 [1956]; K. J. Vetter, u. D. Berndt, ebenda 62, 378 [1958].

* Die Größenordnung dieser Stromdichte liegt, wenn der Elektrolyt gerührt wird, bei 0,5 bis 1 mA/cm^2 und in nichtgerührtem Elektrolyten (natürliche Konvektion) bei etwa 50 bis 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

**) In dieser Weise wird der Begriff der Überspannung η heute nicht mehr gebraucht. $\eta(i) = \epsilon(i) - \epsilon_0$ ist eine Funktion der Stromdichte.

¹¹⁴⁾ A. Coehn u. Y. Osaka, Z. anorg. allg. Chem. 34, 86 [1903]; F. Foerster u. A. Piguet, Z. Elektrochem. 10, 714 [1904]; E. New-

Wie bei der Wasserstoffüberspannung ist auch die Stromdichteabhängigkeit der Sauerstoffüberspannung durch eine Tafelsche Gleichung (40) zu beschreiben. Diese Beziehung (40)

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

wurde schon von *Westhaver*¹¹⁵⁾ und *Bennewitz*¹¹⁶⁾ festgestellt, aber erst von *Bowden*¹¹⁷⁾ und *Hoar*¹¹⁸⁾ an Pt ausführlich untersucht. In zahlreichen späteren Arbeiten¹¹⁹⁻¹³⁶⁾ konnte die Tafelsche Gleichung mit b-Faktoren von etwa $b = 0,12$ ($\approx 2,303 \cdot RT/0,5 F$) an den verschiedensten Metallen immer wieder bestätigt werden (Abb. 19). Die Größe a ist an den verschiedenen Elektrodenmaterialien verschieden.

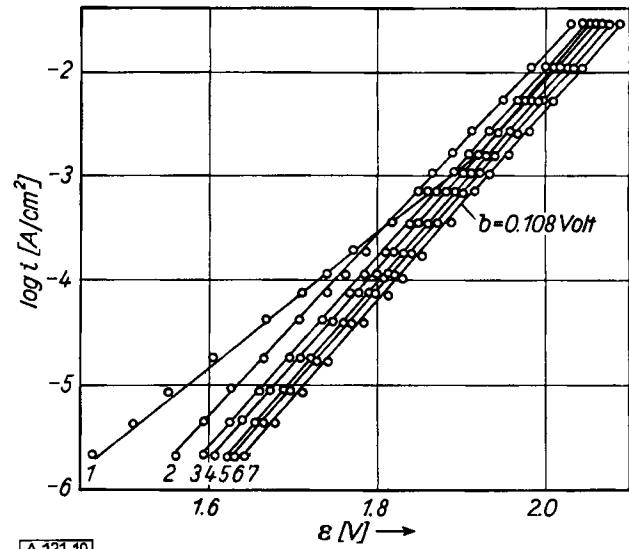


Abb. 19. Stromdichte-Potential-Kurven der anodischen Sauerstoffentwicklung an glattem Pt in H_2SO_4 bei 25.0°C in Abhängigkeit von der Dauer der vorangegangenen anodischen Vorpolarisation mit der Stromdichte $i = +2,13 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ¹²⁵⁾. Kurve 1: 0 min, 2:1 min, 3:5 min, 4:15 min, 5:30 min, 6:60 min, 7:420 min

bery, J. chem. Soc. [London] 109, 1066 [1916]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 114, 103 [1927]; M. Knobel, P. Caplan u. M. Eisenman, Trans. electrochem. Soc. 43, 55 [1923]; M. Knobel, J. Amer. chem. Soc. 66, 2613 [1924]; T. Onoda, Z. anorg. allg. Chem. 165, 79 [1927]; E. Spitalski u. W. Pitscheta, J. physik. Chem. UdSSR 60, 1351 [1928]; P. Sederholm u. C. Benedicks, Trans. electrochem. Soc. 66, 169 [1929]; A. D. Garrison u. J. F. Lilly, ebenda 65, 275 [1934]; G. Grube u. W. Gaupp, Z. Elektrochem. 45, 290 [1939].

¹¹⁵⁾ J. B. Westhaver, Z. physik. Chem. 51, 65 [1905].

¹¹⁶⁾ K. Bennewitz, ebenda 72, 202 [1910].

¹¹⁷⁾ F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc. [London], A 126, 107 [1930].

¹¹⁸⁾ H. M. Cassel u. E. Krumbein, Z. physik. Chem. 171, 70 [1935].

¹¹⁹⁾ W. A. Roiter u. R. B. Jampolskaja, J. physik. Chem. UdSSR 9, 763 [1937].

¹²⁰⁾ A. Hickling u. S. Hill, Trans. Faraday Soc. 46, 550 [1950].

¹²¹⁾ A. Rius, J. Llopis u. P. Gandia, An. Real Soc. españ. Fisica Quim. 46 B, 225, 279 [1950].

¹²²⁾ V. L. Cheifetz u. I. Ya. Riwlin, J. angew. Chem. UdSSR 28, 1291 [1955]; ebenda 29, 69 [1956].

¹²³⁾ T. R. Beck u. R. W. Moulton, J. electrochem. Soc. 103, 247 [1956].

¹²⁴⁾ R. I. Kaganowitsch, M. A. Gerowitsch u. E. H. Enikejew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 108, 107 [1956].

¹²⁵⁾ E. A. Efimow u. N. A. Isgaryshew, J. physik. Chem. UdSSR 30, 1606 [1956].

¹²⁶⁾ J. O'M. Bockris u. A. K. Shamshul Huq, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 237, 277 [1956].

¹²⁷⁾ M. K. Thompson u. A. L. Kaye, Trans. electrochem. Soc. 60, 229 [1931].

¹²⁸⁾ L. M. Volchkowa u. A. I. Krasilshchikow, J. physik. Chem. UdSSR 23, 441 [1949].

¹²⁹⁾ A. I. Krasilshchikow, L. M. Volchkowa u. L. G. Antonowa, ebenda 27, 512 [1953].

¹³⁰⁾ V. N. Fiseiskii u. Ya. I. Turian, ebenda 24, 567 [1950].

¹³¹⁾ S. A. Gantman u. P. D. Lukowzew, Ber. Elektrochem. Tag. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1950, S. 504 [1953].

¹³²⁾ L. M. Elina, T. Borisowa u. T. I. Zalkind, J. physik. Chem. UdSSR 28, 785 [1954].

¹³³⁾ K. J. Vetter u. K. Arnold, Z. Elektrochem. 64, 244 [1960].

¹³⁴⁾ K. Sugino, T. Tomonari u. M. Takahashi, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 52, 75 [1949].

¹³⁵⁾ O. S. Grünbaum u. J. V. Iribarne, An. Asoc. quim. argent. 39, 62 [1951].

¹³⁶⁾ P. Jones, R. Lind u. W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. 50, 972 [1954].

Die quantitative Übereinstimmung vergleichbarer Messungen ist sowohl im a- als auch b-Faktor der Tafel-Gleichung nicht sehr gut. Dies ist wohl auf den Einfluß der Vorpolarisation zurückzuführen, die die Eigenschaften der Oxydschicht (Sauerstoff-Chemisorptionsschicht), insbesondere die Dicke, beeinflußt. Abb. 19 gibt Tafel-Geraden der anodischen Sauerstoffentwicklung an Pt nach Efimow und Isgaryschew¹²⁶ wieder, die nach verschiedener Vorpolarisationsdauer mit einer anodischen Stromdichte von $i = +2,13$ mA/cm² gemessen wurden. Dieser Einfluß konnte im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von i in bis 35,87 n H₂SO₄ festgestellt werden. Den gleichen Einfluß der Vorpolarisation beobachteten Jones, Lind und Wynne-Jones¹²⁸ an PbO₂. Bockris und Huq¹⁰⁴ fanden an Pt einen linearen Anstieg der Überspannung mit dem Logarithmus der Zeit ($\log t$). Unter potentiostatischen Bedingungen stellten Vetter und Berndt¹²⁷ einen linearen Abfall von $\log i$ mit $\log t$ an Pt und Pd fest (Abb. 20). Beide Beobachtungen geben die gleiche Erscheinung wieder.

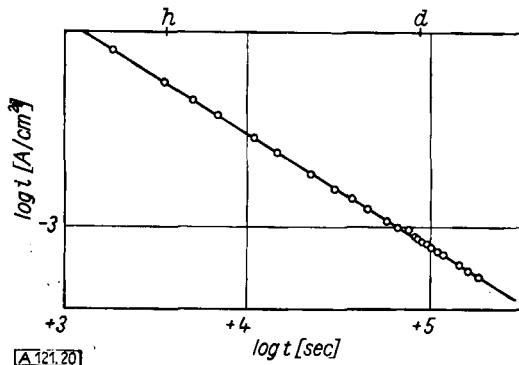


Abb. 20. Abfall der Stromdichte i bei der anodischen Sauerstoffentwicklung mit der Zeit t bei dem potentiostatisch festgelegten Potential $\epsilon_h = +1,9$ V an Pd in In H₂SO₄ bei 25°C¹²⁷)

Dieser Einfluß der Oxydschicht läßt allerdings noch keinen Schluß auf die Art des Mechanismus zu, da eine Eigenschaft der Oxydschicht sowohl die Austauschstromdichte i_0 einer Durchtrittsreaktion des zweiten Mechanismus als auch die Geschwindigkeit einer der Teilreaktionen der Mechanismen (Gl. 39) beeinflussen kann.

Mit Temperaturerhöhung wird die Sauerstoffüberspannung verkleinert, wie es Abb. 21 wiedergibt. Dabei ändert sich die Neigung der Tafel-Geraden $b = 2,303 \cdot RT/\alpha F$ so, daß der scheinbare Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,49$ konstant bleibt.

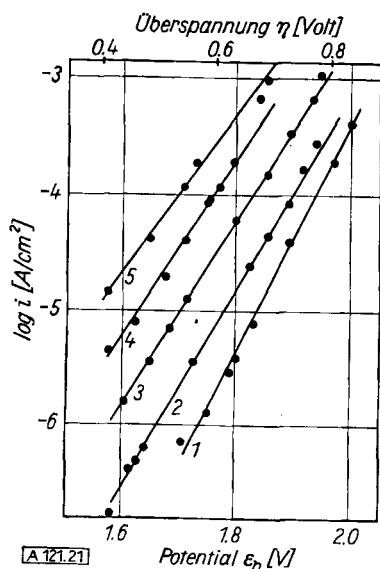


Abb. 21. Tafel-Geraden der anodischen Sauerstoffentwicklung an Pt in 0,2n H₂SO₄ für verschiedene Temperaturen. α = scheinbarer Durchtrittsfaktor¹¹⁷). Kurve 1: 0°C, $\alpha = 0,54$; 2: 14°C, $\alpha = 0,49$; 3: 35°C, $\alpha = 0,49$; 4: 57°C, $\alpha = 50$; 5: 81°C, $\alpha = 0,49$

3. Einfluß von p_H , Fremdelektrolytzusatz und Elektrodenmetall

Der Einfluß des p_H auf die Überspannung ist recht gering, wie aus Untersuchungen von Hoar¹¹⁰ und später von Hickling und Hill¹²⁰, Rius, Llopis und Gandia¹²¹ und Bockris und Huq¹⁰⁴), bevorzugt an Pt, hervorgeht. Messun-

¹²⁷⁾ K. J. Vetter u. D. Berndt, unveröffentl.; D. Berndt, Dissert., Freie Universität Berlin 1957.

gen von Vetter und Berndt¹²⁸) über den ganzen p_H -Bereich zeigt die Abb. 22. Lediglich in starker alkalischen Lösungen wird die Überspannung an Au etwas kleiner, wie Abb. 22 und Messungen von Volchkowa und Krasilshchikow¹²⁹, Gantman und Lukowzew¹³¹) und Rius und Mitarb.¹²¹) an Ni bzw. Pt oder Au zeigen.

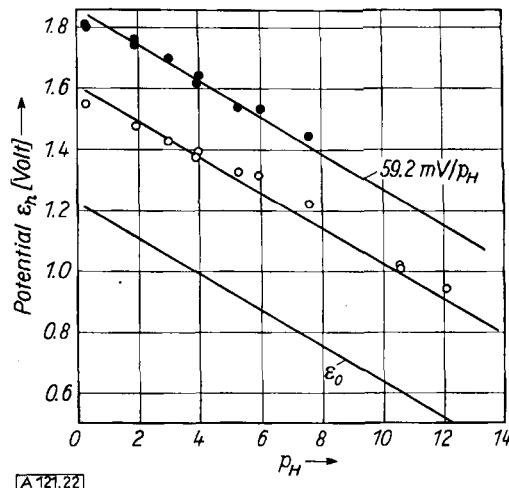


Abb. 22. p_H -Abhängigkeit der anodischen Sauerstoffüberspannung $\eta = \epsilon - \epsilon_0$ bei $i = +5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ an Pt (○) und Au (●) bei konstanter ionaler Konzentration¹²⁸). ϵ_0 = Gleichgewichtspotential der Sauerstoffelektrode

Die Unabhängigkeit der Überspannung vom p_H bedeutet bei einem Wert $b = 118$ mV ($\alpha = 0,5$) der Tafel-Geraden eine elektrochemische Reaktionsordnung $z_{\text{r},\text{H}^+} = -1/2$. Bei konstantem Potential ist die Stromdichte also umgekehrt proportional der Wurzel der H⁺-Konzentration. Dieses Verhalten konnte bisher noch nicht gedeutet werden.

Der Einfluß von Fremdelektrolytzusätzen wurde nur vereinzelt untersucht. Bockris und Huq¹⁰⁴) stellen bei Zusatz von 0,5 m K₂SO₄ zu verd. H₂SO₄ eine Erniedrigung der Überspannung um 20 bis 60 mV fest. Fluoridzusatz bewirkt eine Vergrößerung der Überspannung^{120, 138, 134}), die auch bei Zusatz oberflächenaktiver Substanzen^{122, 140}) beobachtet wurde.

Die Sauerstoffüberspannung hat an verschiedenen Elektrodenmetallen recht unterschiedliche Werte, wie aus Abb. 23 hervorgeht. Nach Rüetschi und Delahay¹⁴¹) besteht der in Abb. 23 dargestellte Zusammenhang zwischen der Überspannung und der Bindungsenergie von OH am Metall.

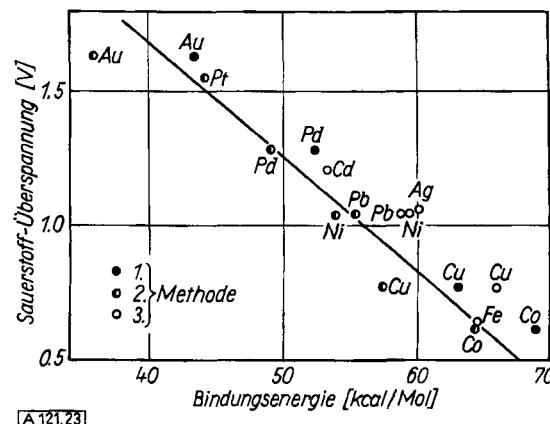


Abb. 23. Anodische Sauerstoffüberspannung bei $i = +1 \text{ A}/\text{cm}^2$ und 25°C in In KOH für verschiedene Metalle in Abhängigkeit von der Bindungsenergie Me-OH nach P. Rüetschi und P. Delahay¹⁴¹)

¹²⁸⁾ K. J. Vetter u. D. Berndt, Z. Elektrochem. 62, 378 [1958].

¹²⁹⁾ N. Isgaryschew u. D. Stepanow, Z. Elektrochem. 30, 138 [1924].

¹⁴⁰⁾ A. Hickling u. W. H. Wilson, Nature [London] 164, 673 [1949].

¹⁴¹⁾ P. Rüetschi u. P. Delahay, J. chem. Physics 23, 556 [1955].

4. Überspannung bei größeren Stromdichten

Bei höheren Stromdichten und konzentrierteren Säuren treten eigenartige, in ihrer Ursache noch nicht vollständig aufgeklärte Stufen in den Tafel-Geraden auf. Abb. 24 zeigt

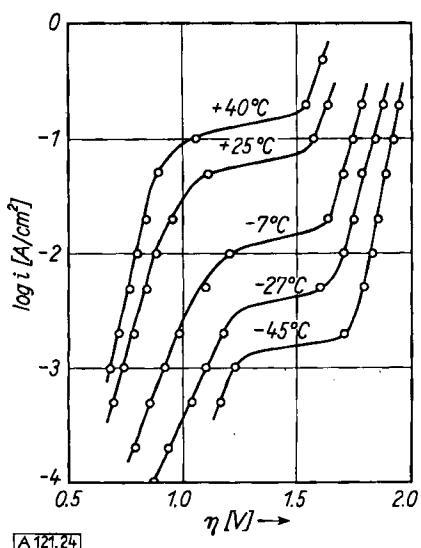


Abb. 24. Anodische Sauerstoffüberspannung an einer Pt/Ir-Legierung in Abhängigkeit von der Stromdichte in 5n HClO_4 für verschiedene Temperaturen^{122, 124}

diese Erscheinung, die Ähnlichkeit mit dem Auftreten von Grenzstromdichten hat, in 5n HClO_4 . Dieser Grenzstrom wächst stark mit der Temperatur.

Die Höhe der Stufen nimmt mit steigender HClO_4 -Konzentration stark ab (Abb. 25)^{124, 142}. Aus Untersuchungen unter Verwendung von ^{18}O -markierter HClO_4 ¹⁴²) folgt, daß erst oberhalb der Stufe ein wachsender Anteil des entwickelten Sauerstoffs aus dem Anion ClO_4^- stammt (in Abb. 25 in % angegeben). Das bedeutet, daß die

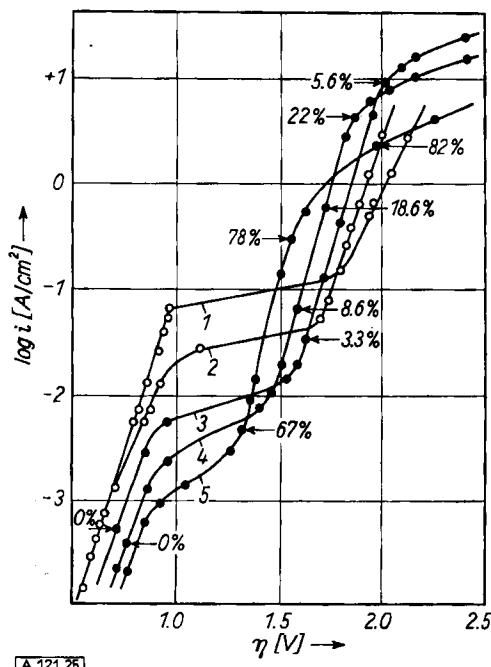


Abb. 25. Anodische Sauerstoffüberspannung an Pt bei 20°C für verschiedene Konzentrationen ^{18}O -markierter Perchlorsäure. Analyse des entwickelten O_2 auf ^{18}O ^{124, 142}). HClO_4 -Konzentration: Kurve 1: 1,32 n; 2: 2,9 n; 3: 5,8 n; 4: 7,6 n; 5: 10 n

¹²² M. A. Gerowitsch, R. I. Kaganowitsch, W. M. Wergelesow u. L. N. Gorochow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 174, 1049 [1957].

Stufe in der Stromspannungskurve mit einem Wechsel des Mechanismus der O_2 -Entwicklung zusammenhängt.

Auch die ähnliche Grenzstromerscheinung, die in H_2SO_4 beobachtet wird, hängt mit einer Änderung des Elektrodenbruttovorganges zusammen. Mit wachsender H_2SO_4 Konzentration, bei der die Grenzstromdichte kleiner wird, und mit wachsender Stromdichte wird die Stromausbeute für die anodische Bildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 und O_3 größer^{122, 124}). Abb. 26 gibt die Stromausbeute der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - und der H_2SO_5 -Bildung in Abhängigkeit von der H_2SO_4 -Konzentration für verschiedene Stromdichten wieder.

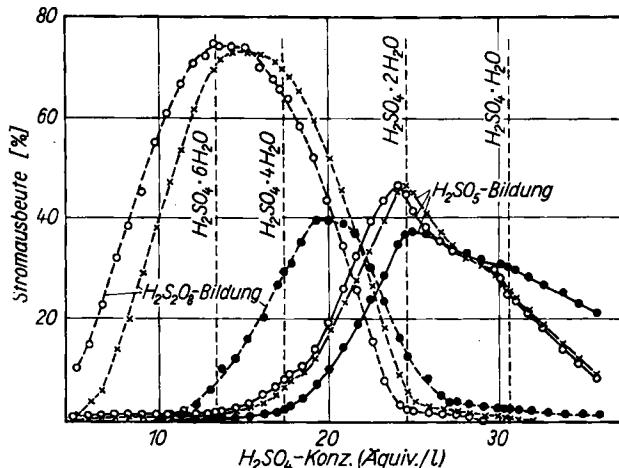


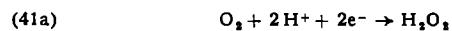
Abb. 26. Stromausbeute der anodischen Bildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und H_2SO_5 aus H_2SO_4 in Abhängigkeit von Stromdichte und Schwefelsäurekonzentration an Pt¹⁴³). $\circ 2,0 \text{ A/cm}^2$, $\times 0,75 \text{ A/cm}^2$, $\bullet 0,075 \text{ A/cm}^2$

5. Untersuchung der anodischen Sauerstoffentwicklung mit ^{18}O

Rosental und Veselowsky¹⁴⁴) versuchten die Frage zu klären, ob der entwickelte molekulare Sauerstoff bei seiner Bildung aus dem Elektrolytwasser intermediär als Oxydsauerstoff gebunden (chemisorbiert) war. Diese Autoren erzeugten an platiniertem Pt aus ^{18}O -angereichertem Wasser anodisch ein mit ^{18}O angereichertes Oberflächenoxyd (Chemisorptionschicht) und entwickelten an dieser Oberfläche Sauerstoff, nachdem der Elektrolyt gegen eine nicht angereicherte wäßrige Lösung ausgetauscht war. Die ersten Sauerstoffmengen waren mit ^{18}O angereichert. Das würde bedeuten, daß der entwickelte Sauerstoff aus dem Oxyd (Chemisorptionschicht) stammt. Rosental und Veselowsky weisen aber selbst darauf hin, daß bei einem schnellen Austausch der O-Atome zwischen Oxyd und dem nicht angereicherten Wasser dieses Wasser in Oberflächennähe schnell angereichert werden würde. So könnte ^{18}O auch durch einen anderen Mechanismus in den entwickelten Sauerstoff kommen.

6. Rückschlüsse aus dem Mechanismus der kathodischen O_2 -Reduktion

O_2 wird kathodisch nach $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ in zwei Schritten^{145, 146}) entwickelt (Gl. 41). An vielen Metal-



len kann das H_2O_2 analytisch nachgewiesen werden. Auf Grund der experimentell bestimmten elektrochemischen Reaktionsordnungen, die sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der kathodischen Stromspannungskurven ergeben, folgen die Einzelreaktionen, aus denen sich diese Teilreaktionen (41a) und (41b) zusammensetzen. An Ag, Pt

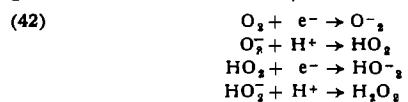
¹⁴³ N. A. Isgaryschew u. E. A. Efimow, J. physik. Chem. UdSSR 27, 130 [1953]; E. A. Efimow u. N. A. Isgaryschew, ebenda 31, 1141 [1957].

¹⁴⁴ K. J. Rosental u. V. J. Veselowsky, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 171, 637 [1956].

¹⁴⁵ M. Traube, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 2434 [1882].

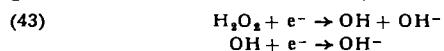
¹⁴⁶ J. Heyrowsky, Časopis českoslov. Lékařnictava 7, 242 [1927].

und Hg ergibt sich so für die erste Reaktionsstufe (41a) folgender Mechanismus¹⁴⁷⁻¹⁵⁰:



Dieser Mechanismus steht mit den Ergebnissen von *Yeager* und *Hovorka*¹⁵¹ in Übereinstimmung, die bei der Reduktion von ¹⁸O-markiertem O₂ zu H₂O₂ feststellten, daß die O—O-Bindung des O₂-Moleküls nicht aufgebrochen wird. Hiernach ist also eine Reduktion über ein Metalloxyd auszuschließen. Auch anodisch wird dieser Mechanismus durch Messungen von *R. und H. Gerischer*¹⁵² bestätigt.

Der zweite Teilvorgang (41b), die Reduktion des H₂O₂, geht auf Grund der elektrochemischen Reaktionsordnungen über die Teilschritte^{148-150, 152}.



Nach der Ermittlung des kathodischen Gesamtmechanismus (42) und (43) sollte eine Umkehrung als anodischer Gesamtmechanismus diskutabel erscheinen. Die Tatsache, daß bei der anodischen O₂-Entwicklung kein H₂O₂ als Zwischenprodukt gefunden

¹⁴⁷ A. J. Krasilshchikow, J. physik. Chem. UdSSR 26, 216 [1952].

¹⁴⁸ D. Winkelmann, Z. Elektrochem. 60, 731 [1956].

¹⁴⁹ V. S. Bagotzky u. J. E. Jabłkowa, J. physik. Chem. UdSSR 27, 1665 [1953].

¹⁵⁰ Vgl. auch W. Vielstich, Z. physik. Chem. N. F. 15, 409 [1958].

¹⁵¹ M. C. Davies, M. Clark, E. Yeager u. F. Hovorka, J. electrochem. Soc. 106, 56 [1959].

¹⁵² R. Gerischer u. H. Gerischer, Z. physik. Chem. N. F. 6, 178 [1956].

werden konnte¹⁵³), spricht noch nicht gegen eine Umkehr des kathodischen Mechanismus für die anodische O₂-Entwicklung. Zur Bildung des H₂O₂ ist thermodynamisch ein sehr viel positiveres Potential (Normalpotential E₀ = +1,77 V) als zur Weiteroxydation (E₀ = +0,68 V) notwendig. Das für die erste Stufe (41b) notwendige hohe positive Potential könnte eine so große Geschwindigkeit der H₂O₂-Weiteroxydation zu O₂ (41a) zur Folge haben, daß keine nachweisbaren Spuren an H₂O₂ in den Elektrolyten gelangen.

Die in Abb. 22 wiedergegebene pH-Abhängigkeit der anodischen O₂-Entwicklung ergibt bei Zugrundelegung der experimentell erwiesenen Tafelschen Geraden $\eta = a + b \log i$ bei $b = 2,303 \cdot RT/\alpha F$ eine elektrochemische Reaktionsordnung $z_{r,\text{H}^+} = -\alpha$ bezüglich der H⁺-Ionen bzw. $z_{r,\text{OH}^-} = +\alpha$ bezüglich der OH⁻-Ionen. Die elektrochemischen Reaktionsordnungen hätten also größtordnungsmäßig den Wert $\pm 0,5$. Ein anodischer Mechanismus entsprechend Gl. (43) würde jedoch zu $z_{r,\text{OH}^-} = +1$ oder sogar +2 führen. Ein Start mit der Reaktion H₂O → OH + H⁺ + e⁻ würde auf $z_{r,\text{OH}^-} = 0$ führen. Ein Wert $z_{r,\text{OH}^-} = \alpha \sim 0,5$ kann mit diesem Mechanismus wohl nicht erklärt werden.

Für die anodische Sauerstoffüberspannung konnten im wesentlichen nur die wichtigsten experimentellen Ergebnisse zusammengetragen werden. Eine Deutung dieser Erscheinungen und die Aufstellung eines einwandfreien Mechanismus der anodischen Sauerstoffentwicklung ist im gegenwärtigen Stadium der Forschung noch immer nicht möglich.

Eingegangen am 21. Dezember 1960 [A 121]

¹⁵³ Nach unveröffentlichten Messungen von K. J. Vetter u. D. Berndt muß auf Grund der analytischen Nachweisempfindlichkeit sogar vor der Elektrodenoberfläche [H₂O₂] < 10⁻⁷ Mol/l sein, siehe D. Berndt, Dissert., Freie Universität Berlin 1957.

Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe

III. Einfluß der Strukturelemente auf physikalische und anwendungstechnische Phänomene*)

Von Prof. Dr. H. KÖLBEL, Priv.-Doz. Dr. D. KLAMAN N und Dipl.-Ing. P. KURZENDÖRFER

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Die grenzflächenaktiven Eigenschaften (Oberflächenfilmbildung, Netz-, Schaum- und Waschvermögen) sowie die Micellbildung der Alkylsulfate und Alkansulfonate und der Benzol-mono- und -di-alkylsulfonate werden untersucht. Durch Variation der Struktur grenzflächenaktiver Verbindungen (Art des hydrophoben Molekülteils, Vorhandensein eines Bindegliedes zwischen hydrophober Alkylkette und hydrophiler Gruppe, Art und Stellung der hydrophilen Gruppe) findet man Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften reiner Detergentien.

1. Einleitung

Zahlreiche und immer neue Probleme — z. B. auf dem Gebiet der Anwendungstechnik oder des mikrobiologischen Abbaues von grenzflächenaktiven Stoffen — machen einen tieferen Einblick in die Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften solcher Stoffe wünschenswert. Trotz der großen Bedeutung, die der Kenntnis dieser Zusammenhänge zukommt¹), gibt es zu diesem Thema nur wenige zusammenfassende Arbeiten².

Der Grund dafür liegt vermutlich in den Schwierigkeiten, die sich solchen Untersuchungen entgegenstellen. Zunächst müssen die Verbindungen außerordentlich rein sein, da ge-

ringe Verunreinigungen durch isomere oder homologe Derivate oder durch Elektrolyte gerade in bezug auf die Grenzflächenaktivität die Meßwerte verfälschen. Hinzu kommt, daß viele Meßmethoden untereinander ebenso wenig vergleichbar sind wie Messungen, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Die exakten physikalischen Größen beschreiben den Gebrauchswert grenzflächenaktiver Stoffe nicht ausreichend, so daß anwendungstechnische Gebrauchswertbestimmungen, wie Netz- und Waschvermögen, für die Beurteilung der praktischen Brauchbarkeit solcher Stoffe nicht zu entbehren sind. Für wissenschaftliche Fragestellungen und Untersuchungen haben diese anwendungstechnischen Gebrauchswertbestimmungen nur einen begrenzten Wert, obwohl sie faut de mieux zur Klärung der Probleme herangezogen werden müssen.

Unsere Betrachtungen beschränken sich auf wässrige Lösungen anionischer Detergentien, unter denen die Alkalialze der Fettsäuren ausgeschlossen wurden. Viele Arbeiten vorwiegend anwendungstechnischer Zielsetzung mußten vernachlässigt werden, weil sie das Verhalten uneinheitlicher technischer Produkte beschreiben. Auch auf die Theorie der Grenzflächenfilme löslicher Substanzen soll nicht näher eingegangen werden.

*) Erweiterte Fassung eines anlässlich des III. Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe in Köln am 13. 9. 1960 gehaltenen Plenarvortrages. — Zweite Mitteilung: Angew. Chem. 71, 691 [1959].

¹) W. Kling u. H. Lange in: Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity. Butterworth, London 1957, Bd. I, S. 295.

²) Z. B. H. Stuepel: Synthetische Wasch- u. Reinigungsmittel. Konradin Verlag, Stuttgart 1954, S. 189. — A. M. Schwartz, J. W. Perry u. J. Berch: Surface Active Agents and Detergents. Interscience Publishers, New York 1958, Bd. 2. — H. Frotzsch: Chemie u. physikalische Chemie der Textilhilfsmittel. Verlag Technik, Berlin 1954, Bd. 1, S. 76.