

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

Band 157
and
Band 158

Wilsn Annus
QD450
.742
Bd. 157-158
1931

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJER-
RUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-
KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN,
COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-
GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN,
FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-
GÖTTINGEN, v. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN,
HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTI-
MORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-
LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN,
LANDE-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN,
MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-
OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG,
POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-
BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-
HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-
BOSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-
KOPENHAGEN, WOLF-KIEL UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

ABTEILUNG

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 157

MIT 121 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

R

Zur Frage der elektrolytischen Metallüberspannung.

Von

T. Erdey-Grúz und M. Volmer.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 31.)

Es werden die verschiedenen Charakteristiken, die sich theoretisch aus den verschiedenen Möglichkeiten des für die elektrolytische Metallabscheidung geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgangs ergeben, diskutiert. An Hand der experimentellen Stromspannungskurven und der mikrokinematographischen Aufnahmen wird auf die Rolle der aktiven Stellen hingewiesen und eine qualitative Deutung der Metallabscheidung gegeben.

Einleitung.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle, einer der wichtigsten und scheinbar einfachsten elektrochemischen Vorgänge, ist ein Problem, das noch bei weitem nicht abschliessend geklärt ist. Das hydratisierte Metallion der Lösung findet erst über verschiedene Zwischenzustände seinen endgültigen Platz im Kristallgitter der Kathode. Würden alle Phasen des Prozesses ungehemmt verlaufen, dann müsste man erwarten, dass die Metallelektrolyse bei kleinen Stromdichten ohne merkliche Polarisierung vor sich geht. Polarisierung wäre erst bei Stromdichten zu erwarten, bei welchen die Verarmung der Lösungsschicht an der Kathode merklich wird. Diese Konzentrationspolarisation hängt *ceteris paribus* nur von dem Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten ab. Der Diffusionskoeffizient ist für die verschiedenen Elektrolytlösungen nur wenig verschieden. Falls also bei der Metallelektrolyse nur die Konzentrationspolarisation am Werk wäre, so müssten die gleichen Stromdichten bei allen Metallen ungefähr gleiche Polarisierungsspannungen verursachen. Das ist aber bekanntlich bei weitem nicht der Fall. Während nämlich bei Quecksilberelektroden die Polarisierungsspannung erst bei 5 bis 10 Milliamp. die Grössenordnung von 1 Millivolt erreicht, findet man bei festen Metallen unter Umständen ähnliche Polarisierungsspannungen schon bei 100- bis 1000fach kleineren Stromdichten [sogenannte chemische Polarisierung¹⁾]. Da nach dem oben Gesagten die Konzentrationspolarisation

¹⁾ LE BLANC, Abh. Bunsen-Ges. W. Knapp, Halle. 1910.

und ein eventuell mitgemessener OHMScher Spannungsabfall (siehe weiter unten) in allen Fällen grössenordnungsmässig den Betrag ausmachen dürfte, den sie unter ähnlichen Bedingungen bei einer Quecksilberelektrode ausmacht, müssen hier andere Ursachen vorliegen.

Zur Erforschung der Ursachen der chemischen Polarisierung (wir wollen sie Metallüberspannung nennen) ist die Untersuchung der Stromspannungskurven der geeignete Weg. Die Metallüberspannung ist ja durch die Langsamkeit eines der Teilvorgänge der Abscheidung bedingt. Die Form der Stromspannungskurven ist also durch die Art und Potentialabhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Vorgangs vorgeschrieben. Aus der Form kann man daher umgekehrt auf den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang schliessen.

Ursachen der Überspannung und die Charakteristik des Vorgangs.

Bei der Frage nach dem langsamsten, die Überspannung bestimmenden Teilvorgang der Metallabscheidung wurde schon vor langer Zeit auf die Möglichkeit der langsamen Nachlieferung von freien Ionen aus Komplexen oder Hydraten hingewiesen. Dass die Dissoziation von Komplexionen unter Umständen mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, haben LE BLANC und SCHICHT¹⁾ unmittelbar gezeigt. Während also die verzögerte Ionennachlieferung aus Komplexen in einzelnen Fällen sicher eine Rolle spielt, kann sie im allgemeinen die Metallüberspannung ebensowenig erklären wie die von LE BLANC²⁾ angenommene langsame Dehydratation der Ionen.

Wenn wir also von den durch die Lösung bedingten Verzögerungen der Ionennachlieferung absehen, so kommen für den Verlauf der Metallabscheidung folgende Möglichkeiten in Frage.

1. Die Entladung der Metallionen ist der langsamste Vorgang, die Einordnung der entladenen Ionen in das Kristallgitter der Kathode geht schnell vor sich.

2. Die Einordnung in das Kristallgitter, d. h. das elektrolytische Kristallwachstum, ist geschwindigkeitsbestimmend, die Entladung selbst geht an den Stellen, wo die entladenen Ionen in das Gitter eingelagert werden, ohne merkliche Hemmung schnell vor sich.

Sehen wir zu, was für Stromspannungskurven diese Möglichkeiten zur Folge haben.

¹⁾ LE BLANC und SCHICHT, Z. Elektrochem. 9, 636. 1903. loc. cit.

²⁾ LE BLANC,

1. Ist die Entladung d
für die Elektrolyse, so gilt
folgende Beziehung:

wo η die Überspannung, J
Dieser Fall ist bekanntlich b
dung verwirklicht.

2. Ist das elektrolytische
stimmend, so hängt die For
und Weise ab, wie die Bildun
Die Metallabscheidung kan
hauptsächlich an den vorh
ausbilden und die Bildun
geordnete Rolle spielt. Es
Kriställchen nur sehr begre
können, so dass die Geschw
auch die Überspannung in
dimensionalen Keimbildung
bedingen verschiedene Stro

a) Spielt das Wachse
so gibt es wieder zwei Mö

a) Die Wachstumsges
zweidimensionalen Keimbil
Stoffnachlieferung zu den
dass das Auswachsen der
Netzebenen ohne Hemmur
zur Bildung eines wachstu
Arbeit bedeutet, so ist d
auch die ihr in diesem Fa
näherung:

Nun ist nach BRAN
arbeit:

¹⁾ ERDEY-GRÚZ und VOL

²⁾ BRANDES, Z. physikal.

Spannungsabfall (siehe
sich den Betrag aus-
gehen bei einer Queck-
sachen vorliegen.

den Polarisation (wir
Untersuchung der
Metallüberspannung
ge der Abscheidung
t also durch die Art
bestimmenden Vor-
naher umgekehrt auf
lassen.

stik des Vorgangs.

erspannung bestim-
de schon vor langer
ng von freien Ionen
ss die Dissoziation
rer Geschwindigkeit
unmittelbar gezeigt.
aus Komplexen in
im allgemeinen die
e von LE BLANC²⁾

gten Verzögerungen
r den Verlauf der
ge.

ngsamste Vorgang,
lgitter der Kathode

das elektrolyti-
stimmend, die Ent-
enen Ionen in das
ng schnell vor sich.
diese Möglichkeiten

1. Ist die Entladung der Kationen geschwindigkeitsbestimmend für die Elektrolyse, so gilt, wie wir vor kurzem zeigen konnten¹⁾, folgende Beziehung:

$$\eta = a - b \log J, \quad (1)$$

wo η die Überspannung, J die Stromdichte, a und b Konstanten sind. Dieser Fall ist bekanntlich bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung verwirklicht.

2. Ist das elektrolytische Kristallwachstum geschwindigkeitsbestimmend, so hängt die Form der Stromspannungskurven von der Art und Weise ab, wie die Bildung und das Wachsen der Kristalle geschieht. Die Metallabscheidung kann in diesem Falle so vor sich gehen, dass hauptsächlich an den vorhandenen Kristallen sich neue Netzebenen ausbilden und die Bildung von neuen Kristallkeimen eine untergeordnete Rolle spielt. Es ist aber auch denkbar, dass die einzelnen Kriställchen nur sehr begrenzt ungehindert, netzebenenweise wachsen können, so dass die Geschwindigkeit der Metallabscheidung und damit auch die Überspannung in erster Linie durch die Häufigkeit der dreidimensionalen Keimbildung bestimmt ist. Die beiden Möglichkeiten bedingen verschiedene Stromspannungskurven.

a) Spielt das Wachsen der Kristalle die ausschlaggebende Rolle, so gibt es wieder zwei Möglichkeiten:

a) Die Wachstumsgeschwindigkeit ist durch die Häufigkeit der zweidimensionalen Keimbildung an den Kristallflächen bestimmt, die Stoffnachlieferung zu den wachsenden Stellen geht so rasch vor sich, dass das Auswachsen der wachstumsfähigen Keime zu vollständigen Netzebenen ohne Hemmung, also schnell vor sich geht. Falls W_2 die zur Bildung eines wachstumsfähigen zweidimensionalen Keims nötige Arbeit bedeutet, so ist die Häufigkeit der Keimbildung und somit auch die ihr in diesem Falle proportionale Stromdichte in erster Annäherung:

$$J = k_1 e^{-\frac{W_2}{kT}}. \quad (2)$$

Nun ist nach BRANDES²⁾ die zweidimensionale Keimbildungsarbeit:

$$W_2 = \frac{\pi q^2 O}{kT \ln \frac{p}{p_\infty}}, \quad (3)$$

1903. ²⁾ LE BLANC,

¹⁾ ERDEY-GRÚZ und VOLMER, Z. physikal. Ch. (A) 150, 203. 1930.

²⁾ BRANDES, Z. physikal. Ch. 126, 196. 1927.

wo q die spezifische freie Randenergie des zweidimensionalen Keims, O der molare Flächenbedarf, p_∞ der Dampfdruck des Kristalls, p der des Keims ist. In unserem Falle würde die zur Bildung des wachstumfähigen Keims nötige Übersättigung $\frac{p}{p_\infty}$ die Überspannung bestimmen:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_\infty}, \quad (4)$$

wo n die Wertigkeit des Kations ist.

Es ist also

$$W_2 = \frac{\pi q^2 O}{nF\eta} \quad (5)$$

und

$$J = k_1 e^{-\frac{\pi q^2 O}{kTnF\eta}} = k_2 e^{-\frac{k_2}{n\eta}} \quad (6)$$

(bei konstanter Temperatur), falls wir von der Änderung der Randenergie mit dem Potential absehen, was in erster Annäherung erlaubt ist, und die konstanten Grössen in k_2 zusammenfassen. Daraus folgt:

$$\ln J = \ln k_1 - \frac{k_2}{n} \frac{1}{\eta}. \quad (7)$$

Die Charakteristik ist also in diesem Falle eine Gerade, wenn man $\log J$ gegen $\frac{1}{\eta}$ aufträgt.

β) Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass die Stoffnachlieferung zu den wachsenden Kanten langsam ist, so dass das Auswachsen von Netzebenen und dickeren Schichten einen wesentlichen Einfluss auf die Abscheidungsgeschwindigkeit ausübt. In diesem Falle ist, worauf BRANDES¹⁾ hingewiesen hat, eine lineare Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte zu erwarten. An den Rändern der einzelnen wachsenden Netzebenen und Schichten erfolgt die Metallabscheidung ohne Hemmung, die Überspannung ist also hier Null. Aus der auf dem Polarisationspotential befindlichen Umgebung heraus findet dann eine Ionenzuführung statt, deren Stromstärke diesem Polarisationspotential proportional ist (OHMSches Gesetz). Da die Abscheidung an den Rändern schnell erfolgt, so ist die Ionenzuführung in der Doppelschicht in erster Linie geschwindigkeitsbestimmend, und die Stromstärke der Metallabscheidung ist proportional der Überspannung.

¹⁾ BRANDES, Z. physikal. Ch. (A) 142, 97. 1929.

b) Ist die Metallabscheidung der dreidimensionalen Keimbildungsarbeit (BRANDES und WEBER¹⁾) bei kugelförmiger

$$W_3 =$$

wo σ die spezifische freie Oberfläche, d die Dichte ist. Wenden wir uns in erster Annäherung auch auf die Berücksichtigung von Gleichung (7) zu:

$$W_3 =$$

falls wir die Potentialabhängigkeit vernachlässigen und die konstanten Grössen in k_2 zusammenfassen. Daraus folgt:

und

als Charakteristik des Vorwachsens.

Um zu prüfen, welche Möglichkeit zutrifft, muss man die Kurven untersuchen, die J gegen η linear geht. Besonders das ist von Interesse, da in diesem Falle zu erwarten ist, dass eine der beiden Möglichkeiten zum Vorschein kommt. Die Stromspannungskurve ist also die Charakteristik des Vorwachsens.

Die Elektrolyse wurde in einem Korkstopfen luftdicht durchgeführt. Die Methode diente dazu, um die Stromstärke des zylinderförmig gewachsenen Keims als Funktion des Potentials der untersuchten Elektrode zu untersuchen.

¹⁾ VOLMER und WEBER, Z. physikal. Chem. Abt. A. Bd. 181.

b) Ist die Metallabscheidung in erster Linie durch die Häufigkeit der dreidimensionalen Keimbildung bestimmt, so ist die dreidimensionale Keimbildungsarbeit W_3 ausschlaggebend. Dies ist nach VOLMER und WEBER¹⁾ bei kugelförmigen flüssigen Keimen:

$$W_3 = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 M^2}{d^2 \left(RT \ln \frac{p}{p_\infty} \right)^2}, \quad (8)$$

wo σ die spezifische freie Oberflächenenergie, M das Molekulargewicht, d die Dichte ist. Wenden wir diese für Flüssigkeiten gültige Gleichung in erster Annäherung auch für Kristalle an, so ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (4):

$$W_3 = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 M^2}{d^2 n^2 F^2 \eta^2} = \frac{k^3}{n^2 \eta^2}, \quad (9)$$

falls wir die Potentialabhängigkeit von σ (wie oben der von ρ) vernachlässigen und die konstanten Grössen in k_4 zusammenfassen. Daraus folgt:

$$J = k_4 e^{-\frac{k_5}{n^2 \eta^2}} \quad (10)$$

und

$$\ln J = \ln k_4 - \frac{k_5}{n^2} \cdot \frac{1}{\eta^2} \quad (11)$$

als Charakteristik des Vorgangs.

Um zu prüfen, welche der diskutierten Annahmen in der Wirklichkeit zutrifft, muss man an Hand der experimentellen Stromspannungskurven untersuchen, ob $\log J$ mit η , mit $\frac{1}{\eta}$, mit $\frac{1}{\eta^2}$, oder J mit η linear geht. Besonders das Gebiet der kleinen Überspannungen ist von Interesse, da in diesem Gebiet der kleinen Übersättigung es zu erwarten ist, dass eine der theoretisch geforderten Kurvenformen ohne Störung zum Vorschein kommt. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir die Stromspannungskurven einiger Metalle untersucht.

Versuchsanordnung.

Die Elektrolyse wurde in Gefässen ausgeführt, die mit paraffinierten Korkstopfen luftdicht verschlossen werden konnten. Als Kathode diente das zu untersuchende Metall, als Anode ein vielfach grösseres zylinderförmig gebogenes Stück desselben Metalls. Das Potential der untersuchten Elektrode wurde gegen eine ruhende Elektrode

¹⁾ VOLMER und WEBER, Z. physikal. Ch. 119, 277. 1926.

aus demselben Metall bestimmt. Diese Bezugsselektrode befand sich in einer LUGGINSchen Kapillare, deren Spitze an die untersuchte Elektrode gedrückt wurde. Die Stromstärke wurde mit einem geeichten Galvanometer bestimmt. Die zwischen der Bezugsselektrode und untersuchten Elektrode während der Elektrolyse auftretende Potentialdifferenz wurde mit der POGGENDORFFschen Kompensationsanordnung bestimmt. Um ein unerwünschtes Polarisieren der untersuchten Elektrode zu vermeiden, diente als Nullinstrument ein WULFFsches Einfadenelektrometer. Bei genügendem Temperaturschutz des letzteren, der durch entsprechenden Einbau in einen mit Watte gefüllten Kasten erreicht wurde, konnte die Potentialmessung mit einer Genauigkeit von 0.2 Millivolt ausgeführt werden. Einige Versuchsreihen wurden mit einem an anderer Stelle zu beschreibenden Röhrenvoltmeter von einer Empfindlichkeit von 0.1 Millivolt = 1 mm Lichtzeigerausschlag aufgenommen.

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft in Stickstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Die Gase (elektrolytischer Bombenwasserstoff, Bombenstickstoff) wurden in üblicher Weise von Sauerstoff und anderen Verunreinigungen befreit. Die Lösungen wurden meistens über Nacht, wenigstens aber 2 Stunden lang, vor den Versuchen mit Wasserstoff bzw. Stickstoff gesättigt.

Zur Anwendung kamen meist analysenreine Präparate von Kahlbaum. Sonst wurde die reinste erhältliche Sorte mehrfach umkristallisiert. Die Elektroden waren mit Picein in Glasröhren eingekittet.

Wir haben die Stromspannungskurven von *Zn*, *Cd*, *Ni*, *Pb*, *Bi*, *Cu* und *Ag* untersucht.

Besprechung der Ergebnisse.

Da wir zunächst prüfen wollten, ob und welche von den oben behandelten Charakteristiken bei kleinen Überspannungen mit der Erfahrung übereinstimmt, haben wir die Stromspannungskurven hauptsächlich in diesem Gebiet untersucht. Diese Untersuchung hat ergeben, dass keine der drei logarithmischen Charakteristiken den Experimenten gerecht wird. Als ein typisches Beispiel dafür sei hier von den vielen Versuchen (insgesamt haben wir etwa 200 Stromspannungskurven unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen) einer wiedergegeben. Als Elektrode diente ein elektrolytisch in derselben Lösung mit Zink überzogenes Zinkblech, als Elektrolyt mit Wasserstoff gesättigte normale Zinksulfatlösung. Aus den Fig. 1, 2 und 3 ist zu

Zur Frage der el

sehen, dass $\log J$ weder g
eine Gerade liefert. Dass
nahezu geradlinig sind, dar

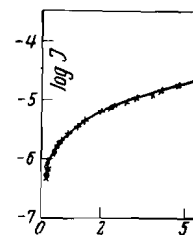


Fig. 1. *Zn* in normaler *Zn*

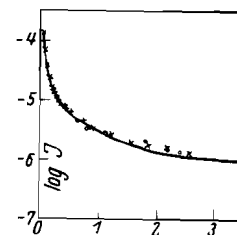


Fig. 2. *Zn* in normaler *Zn*

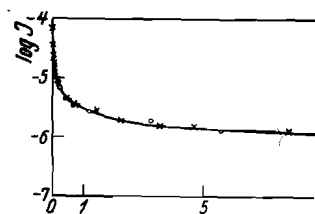


Fig. 3. *Zn* in normaler *Zn*

der entsprechenden Gleichung
1
-Massstab die Kurven in
Der scheinbar geradlinige T
volt, und aus einem so eng

Agselektrode befand sich
 an die untersuchte
 wurde mit einem ge-
 der Bezugselektrode
 Elektrolyse auftretende
 Versuchen Kompensations-
 Polarisieren der unter-
 Instrument ein WULFF-
 Temperaturschutz des
 in einen mit Watte
 Potentialmessung mit
 werden. Einige Ver-
 Stelle zu beschreibenden
 von 0.1 Millivolt = 1 mm

schluss von Luft in Stick-
 t. Die Gase (elektrolyti-
 wurden in üblicher Weise
 befreit. Die Lösungen
 2 Stunden lang, vor den
 gesättigt.

Präparate von Kahl-
 te mehrfach umkristalli-
 lasröhren eingekittet.
 von Zn, Cd, Ni, Pb, Bi,

isse.

und welche von den oben-
 spannungen mit der Er-
 spannungskurven haupt-
 Untersuchung hat er-
 charakteristiken den Experi-
 spiel dafür sei hier von
 wa 200 Stromspannungs-
 (genommen) einer wieder-
 sch in derselben Lösung
 polyt mit Wasserstoff ge-
 Fig. 1, 2 und 3 ist zu

ersehen, dass $\log J$ weder gegen η noch gegen $\frac{1}{\eta}$ noch $\frac{1}{\eta^2}$ aufgetragen eine Gerade liefert. Dass die rechten Teile der $\frac{1}{\eta}$ - und $\frac{1}{\eta^2}$ -Kurven nahezu geradlinig sind, darf nicht als Argument für die Richtigkeit

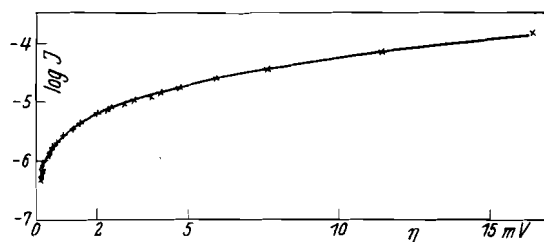


Fig. 1. Zn in normaler $ZnSO_4$ -Lösung, gesättigt mit H_2 ($\log J - \eta$).

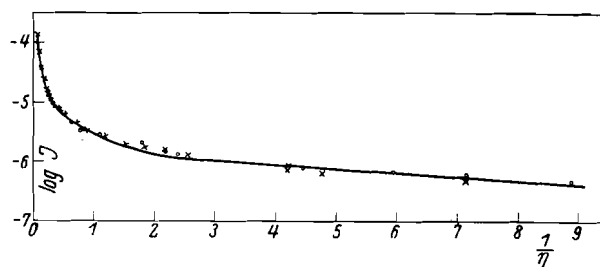


Fig. 2. Zn in normaler $ZnSO_4$ -Lösung, gesättigt mit H_2 ($\log J - \frac{1}{\eta}$).

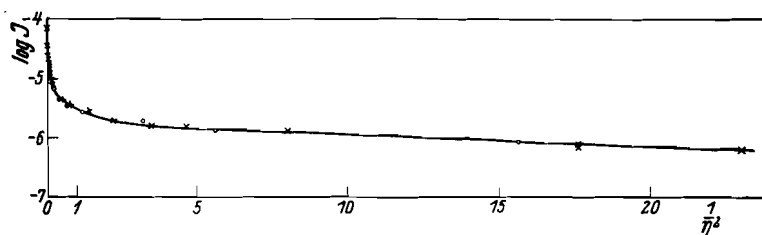
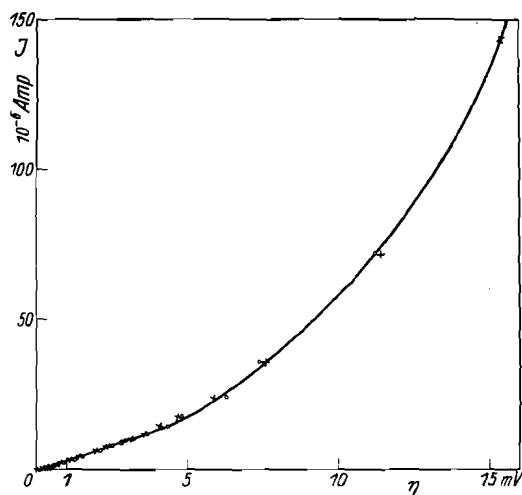
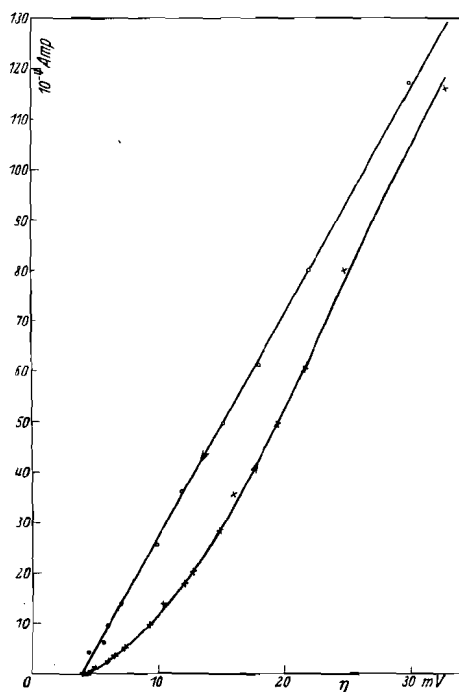
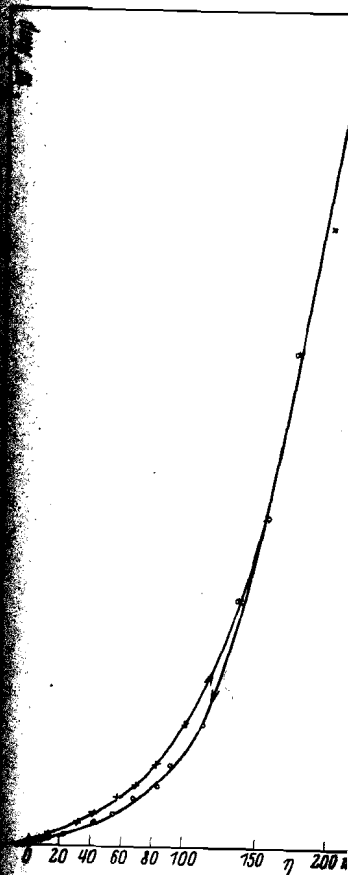


Fig. 3. Zn in normaler $ZnSO_4$ -Lösung, gesättigt mit H_2 ($\log J - \frac{1}{\eta^2}$).

der entsprechenden Gleichungen betrachtet werden, da der $\frac{1}{\eta}$ - und $\frac{1}{\eta^2}$ -Massstab die Kurven in diesen Gebieten sehr auseinanderzieht. Der scheinbar geradlinige Teil erstreckt sich nur von 0.1 bis 0.3 Milli-
 volt, und aus einem so engen Gebiet darf man natürlich keine Folge-

Fig. 4. Zn in normaler $ZnSO_4$ -Lösung, gesättigt mit H_2 ($J - \eta$).Fig. 5. Cd in normaler $CdSO_4$ -Lösung, gesättigt mit N_2 .

rungen ziehen. Wenn wir d
dichte auftragen (Fig. 4), se
von 0.1 bis 4 Millivolt eine
nisse auch bei anderen Me

Fig. 6. Ni in normaler saure
 $NiSO_4$ -Lösung, gesättigt mit H_2 .

In den Fig. 4 bis 12 sind
der untersuchten Metalle v
Stromdichte (\times), die andere
nehmender Stromdichten (\circ)

rungen ziehen. Wenn wir dagegen die Überspannung gegen die Stromdichte auftragen (Fig. 4), so sehen wir, dass der Anfangsteil der Kurve von 0.1 bis 4 Millivolt eine Gerade liefert. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen Metallen.

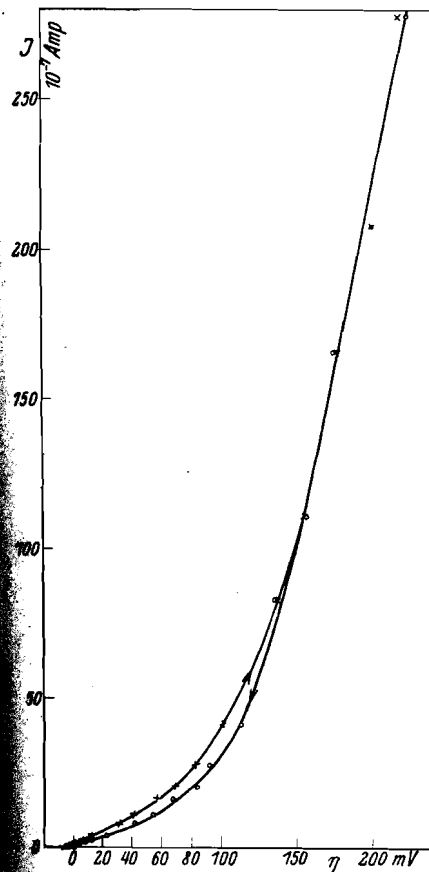


Fig. 6. Ni in normaler saurer $NiSO_4$ -Lösung, gesättigt mit H_2 .

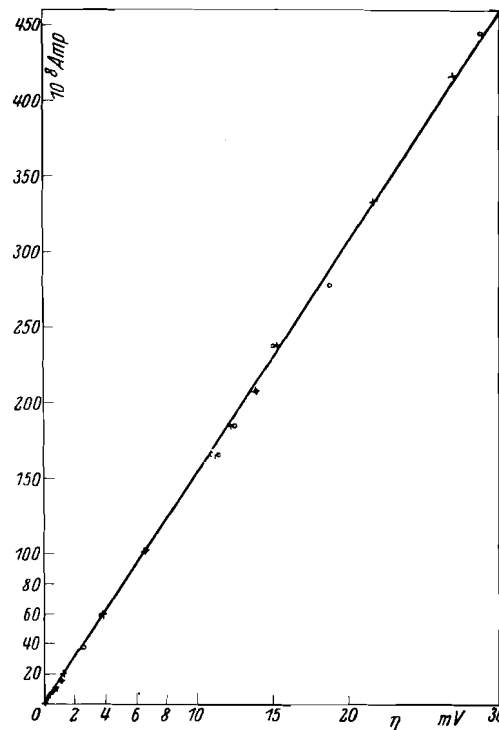


Fig. 6a. Ni in normaler saurer $NiSO_4$ -Lösung, gesättigt mit H_2 . Der erste geradlinige Teil in grösserem Massstab.

In den Fig. 4 bis 12 sind je zwei typische Stromspannungskurven der untersuchten Metalle wiedergegeben, die eine mit wachsender Stromdichte (×), die andere gleich darauffolgend in der Richtung abnehmender Stromdichten (○) aufgenommen.

Wenn wir die Stromspannungskurven der elektrolytischen Metallabscheidung interpretieren wollen, müssen wir einen wichtigen Umstand berücksichtigen. Die Stromspannungskurven können nur dann ein relativ einfaches Bild von dem Elektrodenvorgang geben, wenn Grösse und Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche während des Versuchs unverändert bleibt, wie es z. B. bei der Wasserstoffelektrolyse der Fall ist. Bei der Metallelektrolyse aber ist diese Bedingung nicht erfüllt. Infolge der Metallabscheidung verändert sich nämlich einer-

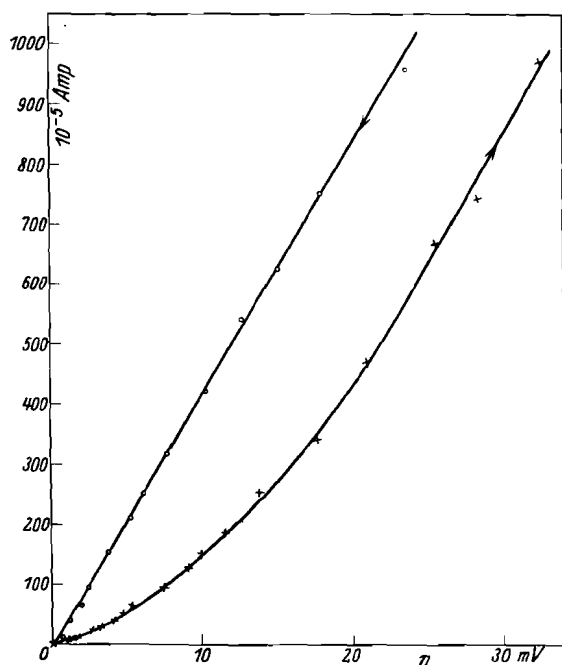


Fig. 7. Pb in normaler essigsaurer Bleiacetatlösung, gesättigt mit N_2 .

seits die Grösse der Gesamtoberfläche, andererseits auch die Beschaffenheit der Oberfläche. Und diese Veränderung der Oberfläche scheint eine der wichtigsten Faktoren zu sein, die die Form der Stromspannungskurven bestimmen.

Wenn wir eine Metallabscheidung bei kleiner Überspannung (kleine Stromdichte) vornehmen, so ist die Übersättigung klein, d. h. die Konzentration der Ionen in der Doppelschicht nur wenig grösser als es dem Gleichgewicht entspricht. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Metallabscheidung im allgemeinen nicht an der ganzen

Elektrodenoberfläche gleich
Stellen. Die übrigen Teile
Abscheidung nicht mit. I
unter Umständen viel gr
scheinbar berechnete. Let

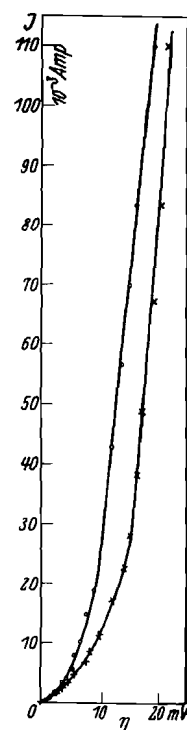


Fig. 8. Bi in normaler $BiCl_3$ -Lösung, gesättigt m

bruchteil der ersteren, der
ellen ändert sich mit der

Verfolgt man die elek
Mikroskop, so kann man, w

¹⁾ VOLMER, Z. physikal. Ch

der elektrolytischen Metall-
wir einen wichtigen Um-
kurven können nur dann
denvorgang geben, wenn
oberfläche während des
der Wasserstoffelektrolyse
ist diese Bedingung nicht
ändert sich nämlich einer-



Lösung, gesättigt mit N_2 .

andererseits auch die Be-
ränderung der Oberfläche
a, die die Form der Strom-

bei kleiner Überspannung
Übersättigung klein, d. h.
schicht nur wenig grösser
r diesen Bedingungen er-
nen nicht an der ganzen

Elektrodenoberfläche gleichmässig, sondern nur an einzelnen aktiven Stellen. Die übrigen Teile der Elektrodenoberfläche wirken bei der Abscheidung nicht mit. Infolgedessen ist die wirkliche Stromdichte unter Umständen viel grösser als die aus der Gesamtoberfläche scheinbar berechnete. Letztere ist auch kein annähernd konstanter

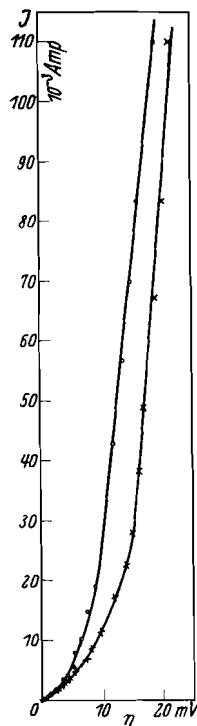


Fig. 8. *Bi* in normaler saurer $BiCl_3$ -Lösung, gesättigt mit N_2 .

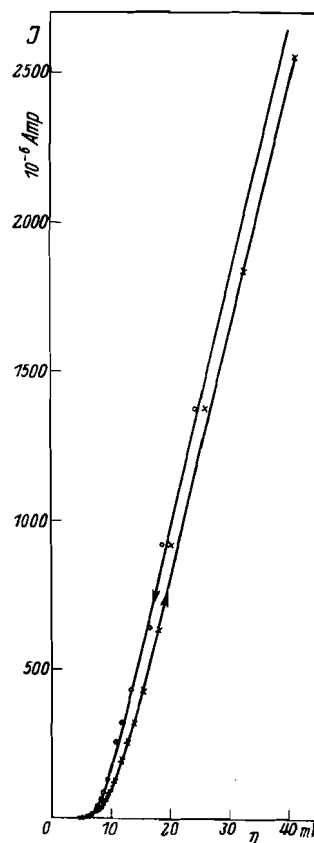


Fig. 9. *Cu* in normaler saurer $CuSO_4$ -Lösung, gesättigt mit N_2 .

Bruchteil der ersteren, denn die Zahl und Ausdehnung der aktiven Stellen ändert sich mit der Übersättigung, d. h. mit der Stromdichte.

Verfolgt man die elektrolytische Metallabscheidung unter dem Mikroskop, so kann man, worauf M. VOLMER¹⁾ schon kurz hingewiesen

¹⁾ VOLMER, Z. physikal. Ch. 102, 267. 1922.

hat, bei entsprechender Vergrößerung und Beleuchtung das diskontinuierliche stellenweise Wachsen der Metallkriställchen direkt beobachten. Betrachtet man bei entsprechender Stromstärke eine wachsende Kristallfläche, so sieht man, dass das Wachsen der Fläche schichtweise erfolgt. Die Schichtbildung beginnt an einer Stelle der Oberfläche, meistens an einer Ecke, manchmal an einer

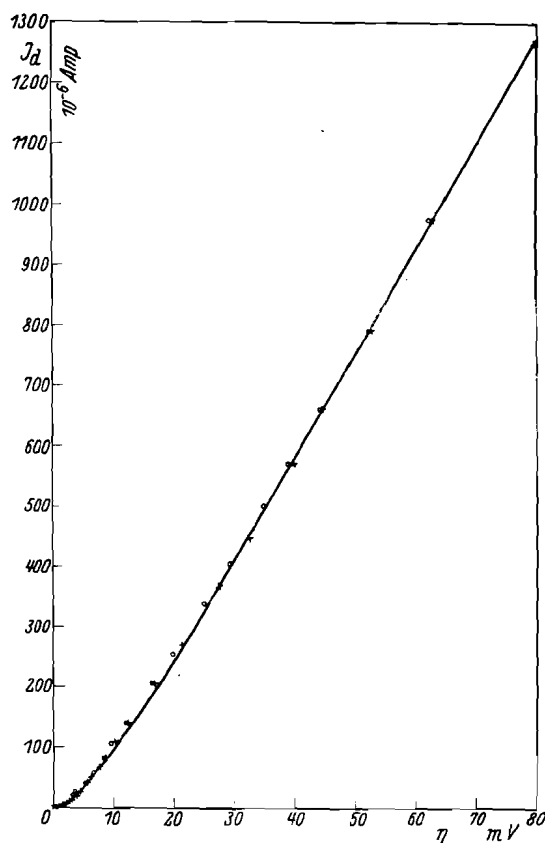


Fig. 10. Ag in normaler saurer AgNO_3 -Lösung, gesättigt mit N_2 .

Kante, nie aber mitten in der Fläche. Die Schichten breiten sich dann über die Oberfläche aus, und zwar um so schneller, je dünner sie sind. Durch Überholung entstehen dickere Schichten, die sich verhältnismässig langsam vorschieben. Bei entsprechend gerichteter seitlicher Beleuchtung kann man die sich fortbewegenden Grenzen der Schichten als Schatten oder als Stellen erhöhter Reflexion (je nach der relativen

Lage zur Lichtquelle) erkennen. Bei entsprechender Vergrößerung, Ausschnitte von der Silberabscheidung, ist die Schichtbildung bei Nitratlösung an einem Plat

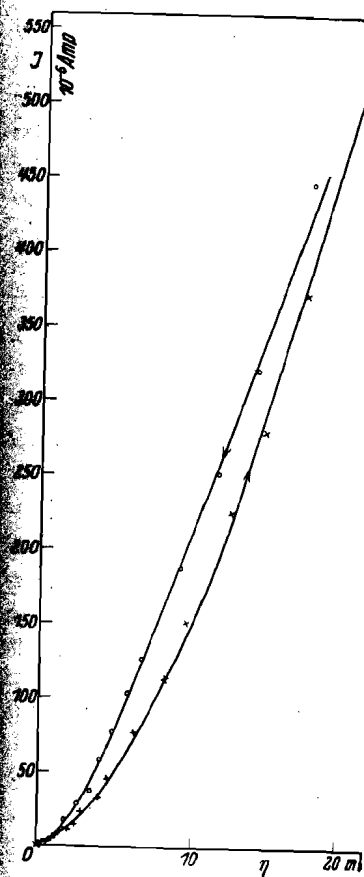


Fig. 11. Ag in KAgCy_2 -Lösung, gesättigt mit N_2 .

den Ecken, selten an den Kanten. Das Wachsen beginnt, steht im Einklang mit der Theorie des elektrolytischen Wachstums.

1) Bei den Aufnahmen waren die Elektroden in zuvorkommender Weise beschliffen, vgl. 1, 346. 1931.

uchtung das diskonti-
stälchen direkt be-
der Stromstärke eine
das das Wachsen der
ng beginnt an einer
manchmal an einer



gesättigt mit N_2 .

ichten breiten sich dann
eller, je dünner sie sind.
en, die sich verhältnis-
und gerichteter seitlicher
Grenzen der Schichten
en (je nach der relativen

Lage zur Lichtquelle) erkennen. Fig. 13 zeigt bei 250facher Vergrößerung, Ausschnitte von mikrokinematographischen Aufnahmen¹⁾, von der Silberabscheidung aus einer angesäuerten 2 norm. Silbernitratlösung an einem Platindraht bei einer Stromstärke von etwa

$3 \cdot 10^{-5}$ Amp. Man sieht an den beiden Flächen a und b , wie in der linken Ecke sich nacheinander neue Schichten zu bilden beginnen und über die Fläche sich ausbreiten. Auf der Fläche b sieht man auch, wie die zweite Schicht die erste überholt. Wenn man die Stromstärke erhöht, so wandern die Stufen schneller und ihre Zahl wird grösser.

Die Tatsache, dass die Bildung von neuen Schichten meistens an

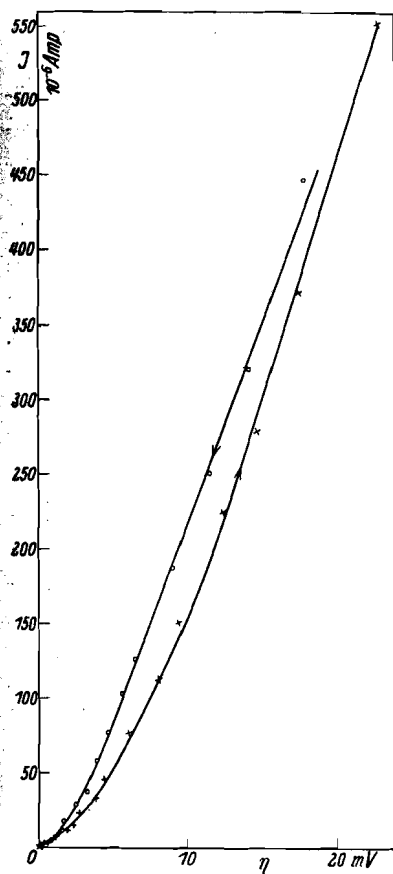


Fig. 11. Ag in $KAgCy_2$ -Lösung, gesättigt mit N_2 .

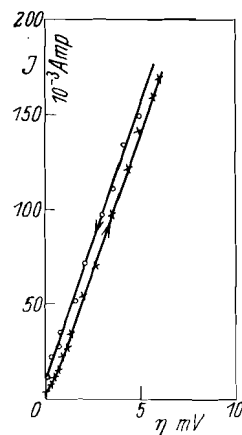


Fig. 12. Ag in geschmolzenem $AgNO_3$ ($220^\circ C$).

den Ecken, selten an den Kanten, nie aber in der Flächenmitte beginnt, steht im Einklang mit der Auffassung von STRANSKI²⁾ über das elektrolytische Wachstum von Metallkristallen. Im Gegensatz

¹⁾ Bei den Aufnahmen waren uns die Herren Prof. LEHMANN und Dr. STAMM-REICH in zuvorkommender Weise behilflich. ²⁾ STRANSKI, Z. physikal. Ch. (B) 11, 346. 1931.

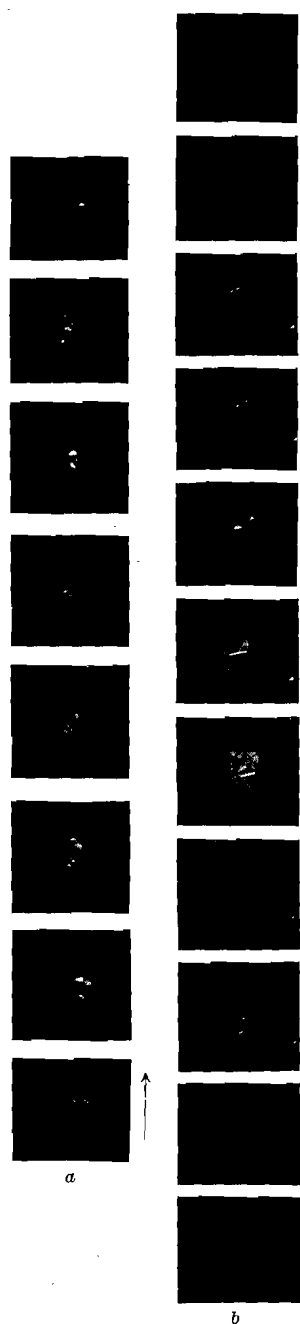


Fig. 13. Mikrokineematographische Aufnahmen von elektrolytisch wachsenden Silberkristallen (250fache Vergrößerung).

zum Wachsen aus dem Dampf¹⁾, wird das elektrolytische Wachsen nicht von dem Flächeninnern²⁾ aus erfolgen — wie das sonst bei homöopolaren Kristallen der Fall sein sollte —, sondern von den Ecken bzw. von den Kanten aus. An den Kanten und besonders an den Ecken herrscht nämlich eine wesentlich grössere Ladungsdichte als in den Flächenmitten. Die erhöhte elektrostatische Anziehung an diesen Stellen erhöht die Anlagerungsenergie, so dass die erste Anlagerung an den Ecken und Kanten erfolgt, und die Bildung von neuen Schichten an diesen Stellen einsetzt. Mit anderen Worten: die hohe Ladungsdichte erniedrigt hier die Randenergie so sehr, dass die Keimbildungsarbeit sehr klein wird.

Es findet aber jetzt, wie das Experiment zeigt, nicht eine kontinuierliche Neuanlage statt, sondern der Vorgang erscheint quasi periodisch. Wenn nämlich die Neuanlagerung zur Entstehung einer Schicht von mikroskopisch sichtbarer Dicke geführt hat, setzt die Neubildung scheinbar aus und es überwiegt die Abscheidung an der entstandenen Stufe, die sich mit einer gewissen Geschwindigkeit bei merklich konstanter Höhe über die Fläche vorschiebt.

¹⁾ GROSS und VOLMER, Z. Physik 5, 188. 1921. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. (B) 13, 316. 1931. ²⁾ Dass bei jenen Versuchen die Keimbildung ziemlich regelmässig in den Flächenmitten erfolgt, ist nicht energetisch begründet, sondern hängt mit der Abwanderung der Atome nach dem Rand zusammen, die die Übersättigung in der Randzone kleiner macht als in der Mitte.

Man könnte die Erklärung sehen, die mit der Abscheidung an dem Ort leichtester Abscheidung zur Stufe mit un-

Wir haben versucht, auch elektrisch zu beobachten. graphische Aufnahmen von jedoch ohne Erfolg¹⁾. Das an den Ecken keine merklichen Störungen entgegenstehen, in unter solchen Annahmen g. Die Keimbildung auf dem Flächen, dass sie überhaupt nicht merklich die Glätte der Kristallflächen.

Die ganze Elektrolyse vollzieht sich an den aktiven Stellen. Diese machen die Oberfläche aus, der aber man behauptet, dass ein kleiner Teil sich einmal aus den mikroskopischen Übereinstimmung mit der. Übereinstimmung mit nach einem etwa geradlinigen Verlauf bei Konzentrationspotentialen entgegengesetzt gerichtet ist. Man wäre zu erwarten bei einer periodischen Elektrolytlösung oder einer ununterbrochenen Atomkette, die nur ein Bild darstellen. Die Diffusion ist die Geschwindigkeit des Elektrolyten an der schreitenden aktiven Stelle korreliert mit der Ionenzuführung der wachsenden Stufe. Es gilt einen linearen Zusammenhang zwischen der Stromstärke und der Stufe beim OHMSchen Gesetz.

¹⁾ Herr KROMREY hat sorgfältig die stromabhängigen Verstärkeranlage einer elektrolytischen Kristallwachstum akustisch durch ein charakteristisches Geräusch einer grossen Quecksilberkathode verfolgt. Ein weiteres Verfolgen zwecks einer möglichst, eine Beziehung zwischen den gebildeten Netzebenen zu ermitteln.

n aus dem Dampf¹⁾, wird
tische Wachsen nicht von
nnern²⁾ aus erfolgen — wie
i homöopolaren Kristallen
sollte —, sondern von den
von den Kanten aus. An
und besonders an den Ecken
nlich eine wesentlich grö-
sdichte als in den Flächen-
erhöhte elektrostatische An-
diesen Stellen erhöht die
nergie, so dass die erste
an den Ecken und Kanten
l die Bildung von neuen
n diesen Stellen einsetzt.
Worten: die hohe Ladungs-
drigt hier die Randenergie so
die Keimbildungsarbeit sehr

let aber jetzt, wie das Ex-
zeigt, nicht eine kontinuier-
anlage statt, sondern der Vor-
eint quasi periodisch. Wenn
e Neuanlagerung zur Ent-
ner Schicht von mikrosko-
barer Dicke geführt hat, setzt
dung scheinbar aus und es
die Abscheidung an der ent-
Stufe, die sich mit einer ge-
windigkeit bei merklich kon-
he über die Fläche vorschiebt.

as und VOLMER, Z. Physik 5, 188.
MANIS, Z. physikal. Ch. (B) 13, 316.
dass bei jenen Versuchen die Keim-
nlich regelmässig in den Flächen-
lgt, ist nicht energetisch begründet,
gt mit der Abwanderung der Atome
und zusammen, die die Übersättigung
zone kleiner macht als in der Mitte.

Man könnte die Erklärung dafür in der lokalen Ionenverarmung sehen, die mit der Abscheidung verbunden ist, und durch die der Ort leichtester Abscheidung von der Kristallecke mit verarmter Umgebung zur Stufe mit unverbrauchter Lösung übergeht.

Wir haben versucht, diese optisch festgestellten Unstetigkeiten auch elektrisch zu beobachten, nämlich durch empfindliche oszillo-graphische Aufnahmen von Spannungs- oder Stromstärke-Zeitkurven, jedoch ohne Erfolg¹⁾. Das zeigt, dass dem Beginn neuer Schichten an den Ecken keine merklichen, zweidimensionalen Keimbildungshem-mungen entgegenstehen, in Übereinstimmung mit dem Versagen der unter solchen Annahmen geprüften Gesetzmässigkeit (siehe S. 167). Die Keimbildung auf dem Flächeninneren ist andererseits so schwierig, dass sie überhaupt nicht merklich wird. Diese Schwierigkeit verursacht die Glätte der Kristallfläche.

Die ganze Elektrolyse vollzieht sich also durch Anlagerung an den aktiven Stellen. Diese machen einen kleinen Bruchteil der gesamten Oberfläche aus, der aber mit steigender Stromdichte zunimmt. Die Behauptung, dass ein kleiner Teil der Oberfläche aktiv ist, begründet sich einmal aus den mikroskopischen Beobachtungen, zu anderem aus der Übereinstimmung mit der Stromspannungskurve. Diese zeigen nach einem etwa geradlinigen Anstieg einen weiteren Verlauf, der einem bei Konzentrationspolarisation zu erwartendem Gang gerade entgegengesetzt gerichtet ist. Eine geradlinige Stromspannungskurve wäre zu erwarten bei einer punktförmigen Elektrode in nicht zu verdünnter Elektrolytlösung oder Schmelze. Den Idealfall würde eine lineare Atomkette, die nur eine Verlängerung an einem Ende gestattet, darstellen. Die Diffusion ist dabei ein schneller Vorgang, so dass die Beschaffenheit des Elektrolyten in der Umgebung der immer fort-schreitenden aktiven Stelle konstant bleibt. Dann ist die Geschwindig-keit der Ionenzuführung der wirkenden Kraft proportional, d. h. man er-hält einen linearen Zusammenhang zwischen Stromstärke und Spannung wie beim OHMSchen Gesetz. Diesem Idealfall kommt die Metall-

¹⁾ Herr KROMREY hat sorgfältige Versuche angestellt, um mit Hilfe einer ausgiebigen Verstärkeranlage eventuelle Spannungsschwankungen beim elektro-lytischen Kristallwachstum akustisch festzustellen. In der Tat liess sich ein leises charakteristisches Geräusch bemerken, welches beim Umschalten auf eine gleichgrosse Quecksilberkathode verschwand. Die Geringfügigkeit des Effektes liess ein weiteres Verfolgen zwecklos erscheinen. Insbesondere erwies es sich als unmöglich, eine Beziehung zwischen akustischer Frequenz und Zahl des sekundlich gebildeten Netzebenen zu ermitteln, was ursprünglich beabsichtigt wurde.

abscheidung (besonders bei Metallen mit hoher Überspannung) bei kleinsten Stromdichten nahe, bei denen man die Elektrode durch eine Anzahl solcher Atomketten, entsprechend der Mehrzahl der Aktivpunkte, idealisieren könnte. Mit steigender Überspannung findet die periodische Stufenbildung häufiger statt, die Oberfläche zeigt eine zunehmende Rauigkeit. Die Zahl der Aktivstellen wächst also noch mit der Überspannung, das ergibt den beobachteten quasi autokatalytischen Anstieg der Stromstärke. Dieser autokatalytische Anstieg muss wieder schwächer werden, sobald die Rauigkeit einen so hohen Grad erreicht hat, dass nur noch eine geringe Zunahme der Aktivstellen stattfinden kann. Dann muss der Anstieg wieder merklich geradlinig werden, bis schliesslich die Konzentrationspolarisation einsetzt.

Die Abweichung von der Geradlinigkeit fällt tatsächlich weg, wenn dafür gesorgt wird, dass die Oberfläche der Elektrode nicht mit der Stromstärke sich ändern kann. Das sieht man einmal am Verhalten von Quecksilberelektroden, die nach den Versuchen von HEYROVSKY und Mitarbeiter¹⁾, die wir bestätigen können, eine geradlinige Stromspannungskurve liefern, und ferner an den Versuchen von HOEKSTRA²⁾, wenn nämlich die Elektrode dauernd geschabt wird. In beiden Fällen erhält man nach anfänglicher Geradlinigkeit der Charakteristiken ein Umbiegen im Sinne der Konzentrationspolarisation, also eine entgegengesetzte Krümmung wie bei den oben besprochenen kristallinen Metallen.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit der Betrachtung der verschiedenen Möglichkeiten des für die elektrolytische Metallabscheidung geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgangs der Abscheidung der Ionen wurden die Charakteristiken für folgende Fälle behandelt:

1. Die Entladung der Ionen ist geschwindigkeitsbestimmend. Charakteristik: $\log J \sim \eta$.
2. Die Häufigkeit der zweidimensionalen Keimbildung ist der langsamste Vorgang: $\log J \sim \frac{1}{\eta}$.
3. Die Häufigkeit der dreidimensionalen Keimbildung ist der langsamste Vorgang: $\log J \sim \frac{1}{\eta^2}$.

¹⁾ Siehe z. B.: KEMULA, Coll. Trav. chim. Tchechoslov. 2, 397. 1930.

²⁾ HOEKSTRA, Rec. Trav. chim. 50, 339. 1931.

4. Das schichtweise Abscheiden der Elektrolyten ist bestimmend für die Geschwindigkeit der Abscheidung. Das Experiment hat für die Elektroden aus Zn, Cd, Ni, Pb, Bi, Cu und Ag bei kleinen Überspannungen die folgenden Aufnahmen über das elektrolytische Abscheiden ergeben, dass bei Berücksichtigung der Oberflächenvergrößerung der Gesamtoberfläche die Stufenbildung erklärt werden können, das Abscheiden bei hohen Stromdichten geht.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch das Vermitteln der Mittel der Notgemeinschaft der Wissenschaften

Berlin, Institut f. physikalische Chemie

4. Das schichtweise Auswachsen der Keime ist ausschlaggebend für die Geschwindigkeit der Abscheidung: $J \sim \eta$.

Das Experiment hat für 4. entschieden. Es wurde an Hand der bei kleinen Überspannungen untersuchten Stromspannungskurven von *Zn*, *Cd*, *Ni*, *Pb*, *Bi*, *Cu* und *Ag* und der mikrokinematographischen Aufnahmen über das elektrolytische Wachsen von Kristallen gezeigt, dass bei Berücksichtigung der Veränderung der aktiven Stellen und der Gesamtoberfläche die Stromspannungskurven unter der Annahme erklärt werden können, dass die Überspannung linear mit der wirklichen Stromdichte geht.

Die Durchführung der Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch Mittel der Notgemeinschaft unterstützt.

Berlin, Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.

mer
hoher Überspannung) bei
die Elektrode durch eine
der Mehrzahl der Aktiv-
er Überspannung findet
die Oberfläche zeigt eine
stellen wächst also noch
beobachteten quasi auto-
er autokatalytische An-
die Rauigkeit einen so
ne geringe Zunahme der
der Anstieg wieder merk-
konzentrationspolarisation

mit fällt tatsächlich weg,
e der Elektrode nicht mit
ht man einmal am Ver-
den Versuchen von HEY-
können, eine geradlinige
an den Versuchen von
uernd geschabt wird. In
geradlinigkeit der Charak-
trationspolarisation, also
den oben besprochenen

g der verschiedenen Mög-
abscheidung geschwindig-
idung der Ionen wurden
andelt:
hwindigkeitsbestimmend.

onalen Keimbildung ist

onalen Keimbildung ist

choslov. 2, 397. 1930.