

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/>)

Bis

Wilson Annex
TP250
.Z6
Jahrg. 44
1938

ZEITSCHRIFT
für
Elektrochemie
und
angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben
im Auftrage der
Deutschen Bunsen-Gesellschaft

von
Georg Grube
Stuttgart

44. Jahrgang 1938



VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

E

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. 44.

Juli 1938.

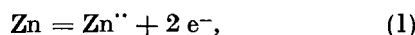
Nr. 7 (S. 391–454).

ÜBER DIE DEUTUNG VON KORROSIONSVORGÄNGEN DURCH ÜBERLAGERUNG VON ELEKTROCHEMISCHEN TEILVORGÄNGEN UND ÜBER DIE POTENTIALBILDUNG AN MISCHELEKTRODEN.

Von Carl Wagner und Wilhelm Traud¹⁾.

1. Problemstellung.

Bei der Auflösung von Metallen in Säure, z. B. $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ = \text{Zn}^{++} + \text{H}_2$ wird heute allgemein angenommen, daß vorstehende Gleichung nur den Gesamtvorgang beschreibt, während tatsächlich elektrochemische Einzelvorgänge aufeinanderfolgen.



Insbesondere ist bekannt, daß vielfach die H_2 -Entwicklung nicht an allen Stellen der Grenzfläche Metall/Säure gleichmäßig erfolgt, sondern vorzugsweise an einzelnen Fremdmittel-Einschlüssen, wo die H_2 -Überspannung möglichst gering ist, während an anderen Stellen äquivalente Mengen Zink in Lösung gehen. Die besondere Bedeutung der „Lokalelemente“²⁾ unter praktischen Bedingungen hat dazu geführt, daß vielfach jede Art von Metallauflösung und Korrosion durch Betätigung von Lokalelementen gedeutet wird. Auch wenn diese Auffassung den Bedingungen der Praxis weitgehend Rechnung tragen mag, erscheint es notwendig, derartige Reaktionen von allgemeinerem Standpunkt zu untersuchen. Auch ohne Lokalelemente ist eine allgemeine elektrochemische Deutung möglich, wenn die Annahme eingeführt wird, daß kathodische und anodische Teilvorgänge an der Grenzfläche Metall/Lösung in ständigem Wechsel mit statistisch ungeordneter Verteilung von Ort und Zeitpunkt des Einzelvorganges aufeinanderfolgen. Es ist Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, aus dieser Arbeitshypothese quantitativ prüfbare Folgerungen zu entwickeln und diese experimentell zu belegen.

Als allgemeines gedankliches Hilfsmittel dient das Prinzip der Überlagerung von Teilstrom-Spannungskurven³⁾. Auf dieser Grundlage sind

Korrosionsvorgänge bereits von G. Masing¹⁾ behandelt worden. In Fig. 1 sind die schematischen Kurven für die Auflösung von Metall in Säure wiedergegeben. (Stromstärke in anodischer Richtung positiv, in kathodischer Richtung negativ gerechnet.) Die Teilstrom-Spannungskurven schneiden die Abszissenachse jeweils bei den zugehörigen Gleichgewichtspotentialen E_g' und E_g'' . Der Schnittpunkt der Summen-Stromspannungskurve

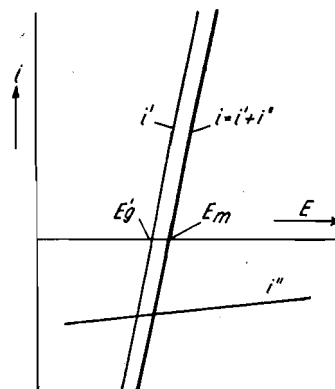


Fig. 1.

Schematische Darstellung der Stromspannungskurven für die Auflösung von Metall in Säure.

E Elektrodenpotential; E_g' Metall-Gleichgewichtspotential; E_m Mischpotential; das Wasserstoff-Gleichgewichtspotential E_g'' liegt rechts außerhalb der Zeichenfläche. i' als Funktion von E : Teil-Stromspannungskurve für die Metallauflösung; i'' Teil-Stromspannungskurve für den Vorgang $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 e^-$; $i = i' + i''$ als Funktion von E : Summen-Stromspannungskurve. Stromstärken in anodischer Richtung positiv, in kathodischer Richtung negativ aufgetragen.

liegt zwischen E_g' und E_g'' . Den zugehörigen Potentialwert bezeichnen wir als Mischpotential E_m . Die dem Mischpotential entsprechenden Teilstromstärken $|i'(E_m)| = |i''(E_m)|$ sind entgegengesetzt gleich. Insgesamt fließt also kein Strom und dieser Zustand entspricht somit einem elektrisch isolierten Metall. Entsprechend unserer Arbeitshypothese ist der zugehörige Umsatz (Zn -

Lösungen. 3. Aufl. S. 357ff., Leipzig 1922. G. Grube, Grundzüge der Elektrochemie, 2. Aufl. S. 176ff., Dresden u. Leipzig 1930.

¹⁾ Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Herausgegeben von O. Bauer, O. Kröhnke und G. Masing, Bd. 1, S. 45. Leipzig 1936.

¹⁾ D 87.

²⁾ Vgl. u. a. de la Rive, Ann. chim. phys. (2) 43, 425 (1830). T. Ericson-Aurén, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 27, 209 (1901). T. Ericson-Aurén und W. Palmaer, Ztschr. physikal. Chem. 89, 1 (1902); 45, 182 (1903); 56, 689 (1906). W. Palmaer, Korrosion und Metallschutz 3, 33, 57 (1926). Ingeniörs Vetenskaps Akademien 93, (1929); 108 (1931). A. Thiel, Ztschr. Elektrochem. 33, 370 (1927). J. Eckell, Ztschr. Elektrochem. 38, 13 (1932). M. Centnerswer, Ztschr. physikal. Chem. A. 141, 297 (1929). M. Straumanis, Korrosion u. Metallschutz 9, 1 (1933).

³⁾ Vgl. u. a. F. Foerster, Elektrochemie wäßriger

Auflösung = H_2 -Entwicklung) unmittelbar äquivalent den Teilstromstärken $i'(E_m)$ bzw. $i''(E_m)$. Wenn die eine Teilstrom-Spannungskurve (z. B. für die Metallaufösung) sehr steil verläuft (praktisch ohne Polarisierung) hingegen die andere Teilstrom-Spannungskurve (z. B. Wasserstoffentwicklung) wesentlich flacher, dann liegt das Mischpotential sehr nahe bei dem Gleichgewichtspotential des erstgenannten Teilvorgangs, wie Fig. 1 bereits andeutet.

Das allgemeine Problem der Potentialeinstellung von Elektroden ohne vollständiges Gleichgewicht (mehrere Reduktions-Oxydationssysteme an der gleichen Elektrode = Mischelektrode) ist bereits mehrfach behandelt worden. K. A. Hofmann und Mitarbeiter¹⁾, M. Bodenstein²⁾, A. H. W. Aten und M. Zieren³⁾ sowie besonders K. Bennewitz und W. Neumann⁴⁾ haben das Verhalten einer Platinelektrode bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff und Sauerstoff im Elektrolyten untersucht. Ferner haben K. Biastoch⁵⁾ und K. Bennewitz⁶⁾ das Verhalten einer Platinelektrode bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff und Chlor studiert. Diese Fragen sind von allgemeiner Bedeutung, da Mischpotentiale in sehr vielen Fällen zur Messung kommen und bisher als undefiniert gestört verworfen werden, z. B. Wasserstoffelektrode mit Vergiftungserscheinungen (vgl. Abschnitt 4 und 5), Sauerstoffelektrode⁷⁾, Redoxpotentiale in biologischen Systemen.

Wie bereits K. A. Hofmann und R. Ebert⁸⁾ sowie K. Bennewitz und W. Neumann für die katalytische Wasserbildung an Platin gezeigt haben, ergeben sich zugleich Aussagen über den Mechanismus katalytischer Vorgänge, an der Phasengrenze Metall/wäßrige Lösung. Spezielle Möglichkeiten zu einer Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit sind in Abschnitt 2 allgemein diskutiert und in Abschnitt 4 an einzelnen Systemen geprüft worden.

2. Möglichkeiten zur Prüfung des Prinzips der Überlagerung elektrochemischer Teilvorgänge und allgemeine Folgerungen.

a) Umsatzmessungen bei aufgezwungenem Gleichgewichtspotential des einen Redox-Systems.

Die vorstehende Arbeitshypothese hat zur Grundlage, daß eine Umsetzung zwischen dem

stärkeren Oxydationsmittel und dem stärkeren Reduktionsmittel unmittelbar nicht stattfindet, sondern nur durch Vermittlung elektrochemischer Teilvorgänge. Wenn also durch eine äußere Stromquelle die Mischelektrode auf das Gleichgewichtspotential des einen Redoxsystems (= Reduktionsmittel + Oxydationsmittel) unter Stromfluß aufpolariert wird, dann muß der Umsatz dieses Redoxsystems gleich null sein, da ein endlicher Umsatz in diesem Redoxsystem auf elektrochemischem Wege nur bei Abweichungen vom Gleichgewichtspotential möglich ist. Sofern außerdem noch eine rein chemische Umsetzung erfolgt (also ohne Elektronenaustausch mit der Elektrode), dann sollte hingegen auch beim Gleichgewichtspotential ein endlicher Umsatz erfolgen. Für die bisher untersuchten Systeme wurde ein Umsatz bei aufgezwungenem Gleichgewichtspotential nicht gefunden (vgl. Abschn. 4b).

Dieses Untersuchungsprinzip ist praktisch nicht mehr anwendbar, wenn eine Teil-Stromspannungskurve sehr steil verläuft wie bei der Auflösung von Zinkamalgam in Säure. Da der Vorgang: $Zn^{++} + 2e^- = Zn$ (in Hg) praktisch ohne Polarisierung erfolgt, verläuft die Summen-Stromspannungskurve nahezu senkrecht; es ist daher praktisch nicht ohne weiteres möglich, das Wasserstoffgleichgewichtspotential mit beherrschbaren Stromstärken aus einer äußeren Stromquelle aufzuzwingen. Bei höheren Stromstärken muß allerdings die Summen-Stromspannungskurve umbiegen, wenn Konzentrations-Polarisation bestimmend ist: unter diesen Bedingungen werden jedoch keine Aussagen über den Reaktionsmechanismus erhalten, wie noch in Abschn. 2c erläutert wird. Andererseits ist es zwar im Prinzip leicht möglich, das Zinkgleichgewichtspotential aufzuzwingen. Wegen des steilen Verlaufs der Zn-Teil-Stromspannungskurve gehen jedoch bereits erhebliche Mengen Zink anodisch in Lösung oder werden kathodisch abgeschieden, wenn ganz kleine Abweichungen des aufgezwungenen Potentials vom Zn-Gleichgewichtspotential vorhanden sind. Praktisch ist es somit nicht möglich, mit genügender Schärfe zu prüfen, ob tatsächlich der Zn-Umsatz beim Gleichgewichtspotential gleich null wird.

b) Die Berechnung von Umsatzgeschwindigkeiten aus den Stromspannungskurven für jedes einzelne Redox-System bei Annahme ungestörter gegenseitiger Überlagerung.

In einem System mit 2 oder mehr Redox-Systemen kann die Summen-Stromspannungskurve unmittelbar in bekannter Weise durch gleichzeitige Messung von Potential und Gesamtstromstärke mittels Amperemeter erhalten werden. Die Teilstromstärken der Einzelvorgänge sind nur durch gleichzeitige Bestimmung des entsprechenden stofflichen Umsatzes zu ermitteln.

¹⁾ K. A. Hofmann und R. Ebert, Ber. 49, 2369 (1916). K. A. Hofmann und L. Zipfel, Ber. 53, 298 (1920). K. A. Hofmann, Ber. 55, 573, 1265 (1922); 56, 1165 (1923).

²⁾ Ann. Chemie 440, 177 (1924).

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 944 (1929).

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. A 164, 277 (1933).

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. A 181, 133 (1937).

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. A 181, 151 (1937).

⁷⁾ Vgl. u. a. F. Foerster, loc. cit. S. 204. T. P. Hoar, Proceed. Roy. Soc., London (A) 142, 628 (1933).

⁸⁾ loc. cit.

Wenn
lich an d
indifferen
für unedl
fachsten
kurve für
zugehörig
bestimmt
wart ein
Annahme
besondere
den (z. B.
Einzelfall
kann man
der beide
Messunge
stimmen
nach dem
und die
kurve bei
Systeme
lösung v
(vgl. Abs
auch die
stärken

für E =
gen. Für
folgt dur
Äquivalen

c) Die
digkeit

Exper
nungskur
und die
festgeste
über die
macht we
nung der
trischen
Abschn.
genomme
kurven d
sammenh
lagern;
möglich,
allgemein

¹⁾ Vgl.
72, 202 (1
cit. K. B.
physikal.
Proceed. I
Butler u
don (A) 1
worth, J.
143, 89 (1
Faraday f

Wenn das Elektrodenmaterial nicht wesentlich an den Einzelvorgängen beteiligt ist (Pt als indifferente Elektrode oder Hg als Lösungsmittel für unedlere Metalle wie Zn), kann man als einfachsten Fall annehmen, daß die Stromspannungskurve für den einzelnen Teilvorgang nur durch das zugehörige Reduktionsmittel und Oxydationsmittel bestimmt wird, aber unabhängig von der Gegenwart eines zweiten Redox-Systemes ist. Diese Annahme ist sicher nicht allgemein gültig, insbesondere nicht, wenn Deckschichten gebildet werden (z. B. Pt- oder Au-Oxyd¹). Wenn aber im Einzelfalle unsere Annahme zutreffend ist, dann kann man die Stromspannungskurven für jeden der beiden Einzelvorgänge durch rein elektrische Messungen mit den einzelnen Redox-Systemen bestimmen und aus einer graphischen Darstellung nach dem Vorbild von Fig. 1 das Mischpotential und die zugehörige Summen-Stromspannungskurve bei gleichzeitiger Gegenwart beider Redox-Systeme ableiten. Als Beispiel wurde die Auflösung von Zn-Amalgam in Säure untersucht (vgl. Abschn. 3). Insbesondere ergeben sich derart auch die für den Umsatz maßgebenden Teilstromstärken

$$|i'(E_m)| = |i''(E_m)|$$

für $E = E_m$ unmittelbar aus elektrischen Messungen. Für den Umsatz in Äquivalenten \bar{n} pro Zeit t folgt durch Division mit dem elektrochemischen Äquivalent $F = 96500$ Coulomb:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{1}{F} \cdot |i'(E_m)| = \frac{1}{F} \cdot |i''(E_m)|. \quad (3)$$

c) Die Berechnung von Umsatzgeschwindigkeiten aus der Neigung der Summen-Stromspannungskurve.

Experimentell kann die Summen-Stromspannungskurve an einer Mischelektrode aufgenommen und die Neigung $\partial i/\partial E$ im Punkte $E = E_m$, $i = 0$ festgestellt werden. Wenn gewisse Voraussetzungen über die Form der Teil-Stromspannungskurven gemacht werden können, ist wiederum eine Berechnung der Umsatzgeschwindigkeit aus rein elektrischen Daten möglich. Im Gegensatz zu Abschn. 2b wird im folgenden nicht mehr angenommen, daß sich die Teil-Stromspannungskurven der unvermischten Teil-Systeme beim Zusammenbau der Mischelektrode ungestört überlagern; vielmehr sind beliebige Verschiebungen möglich, da sich die Voraussetzungen nur auf die allgemeine Form der Teil-Stromspannungskurven

beziehen, nicht aber auf die einzelnen Werte der maßgebenden Parameter. Die Untersuchung unterteilen wir nach den speziellen Voraussetzungen in folgende Punkte.

1. Entsprechend Fig. 1 möge das Mischpotential E_m nahe bei dem Gleichgewichtspotential E'_g des einen Redoxsystems (Index ') liegen und weitab von dem Gleichgewichtspotential E''_g des anderen Redoxsystems (Index ''). Hierbei möge $E''_g > E'_g$ sein, d. h. System ' unedler als System ''. In der Nähe des Mischpotentials E_m soll ferner die Stromspannungskurve für das erste Redoxsystem wesentlich steiler als für das zweite verlaufen (vgl. Abschn. 1).

$$\frac{\partial i'}{\partial E} \gg \frac{\partial i''}{\partial E}. \quad (4)$$

Ferner wollen wir in dem kleinen Bereich zwischen E'_g und E_m annähernd geradlinige Teil-Stromspannungskurven annehmen, so daß in diesem Bereich gilt:

$$i' = (E - E'_g) \cdot \frac{\partial i'}{\partial E}. \quad (5)$$

Wegen Gleichung (4) kann die Größe $\partial i'/\partial E$ durch die unmittelbar meßbare Neigung der Summen-Stromspannungskurve $\partial i/\partial E$ ersetzt werden:

$$\frac{\partial i}{\partial E} = \frac{\partial (i' + i'')}{\partial E} \simeq \frac{\partial i'}{\partial E}. \quad (6)$$

Aus Gleichung (5) und (6) folgt damit für die einander entgegengesetzt gleichen Teilstromstärken $i'(E_m)$ und $i''(E_m)$ beim Mischpotential E_m :

$$i'(E_m) = |i''(E_m)| \simeq (E_m - E'_g) \cdot \frac{\partial i}{\partial E}. \quad (7)$$

Aus der Messung von Mischpotential E_m , Gleichgewichtspotential E'_g und Neigung der Summen-Stromspannungskurve ergibt sich somit unter der Voraussetzung $E_m \simeq E'_g$ gleichfalls eine Berechnung der Teilstromstärken $i'(E_m) = |i''(E_m)|$ und damit nach Gleichung (3) auch eine Berechnung des Umsatzes an einer Mischelektrode ohne Stromfluß insgesamt. Der Vergleich mit der unmittelbaren Messung führt wiederum zu einer Prüfung unserer Arbeitshypothese, daß die Umsetzung ausschließlich über elektrochemische Teilvorgänge verläuft. Belegversuche hierzu fehlen noch.

Die Aussagen für $E_m \simeq E'_g$ und $\partial i'/\partial E \gg \partial i''/\partial E$ sind sinngemäß gleichartig.

2. Weitere Aussagen sind möglich, wenn spezielle Annahmen über die Funktionsform der Teil-Stromspannungskurven gemacht werden können. Wir behandeln zunächst den Fall, daß beide Teil-Stromspannungskurven ausschließlich durch Konzentrationspolarisation bestimmt werden. Dieser Fall ist u. a. von M. Bodenstein¹) und von K. Bennewitz und W. Neumann²) (loc. cit.)

¹) loc. cit.

²) loc. cit.

untersucht worden¹⁾. Wir wollen lokale Konzentrations-Verarmung nur für die beim Umsatz an der Mischelektrode verbrauchten Stoffe annehmen (Reduktionsmittel des unedleren Systems', mit dem Symbol Red'' sowie Oxydationsmittel des edleren Systems'' mit dem Symbol Ox''). Die anderen Stoffe Ox' und Red'' mögen von vornherein in relativ hohen Konzentrationen gegeben sein, so daß deren relative Konzentrationsänderung praktisch nicht ins Gewicht fällt. Für ungeladene Moleküle Red' bzw. Ox'' sowie allgemein bei Gegenwart eines indifferenten Elektrolytüber-

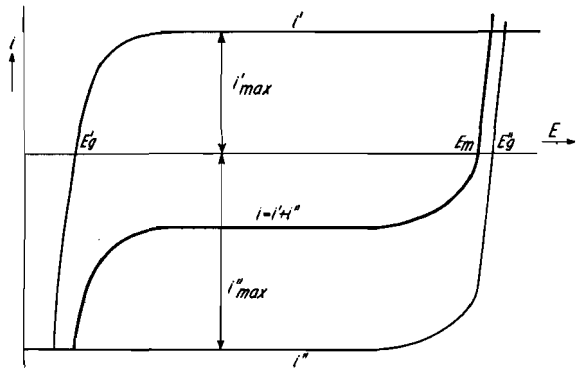


Fig. 2.

Schematische Darstellung der Stromspannungskurven an einer Mischelektrode mit praktisch allein bestimmender Konzentrationspolarisation. E Elektrodenpotential; E'_g und E''_g Gleichgewichtspotentiale der einzelnen Redox-Systeme; E_m Mischpotential; i' und i'' als Funktion von E : Teil-Stromspannungskurven für die einzelnen Redox-Systeme; $i = i' + i''$: Summen-Stromspannungskurve.

schusses gilt für die Teil-Stromspannungskurven die Funktionsform:

$$\frac{i'}{F} = \frac{q}{\Delta \xi} \cdot D_{\text{Red}'} \cdot \nu_{\text{Red}'} \cdot c_{\text{Red}'} \cdot \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\nu_{\text{Red}'} \cdot [E - E'_g]}{\varepsilon} \right) \right\} \quad (8)$$

$$\frac{i''}{F} = - \frac{q}{\Delta \xi} \cdot D_{\text{Ox}''} \cdot \nu_{\text{Ox}''} \cdot c_{\text{Ox}''} \cdot \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\nu_{\text{Ox}''} \cdot [E''_g - E]}{\varepsilon} \right) \right\} \quad (9)$$

In Gleichung (8) und (9) bedeutet:

$\Delta \xi$ Dicke der Diffusionsschicht an der Elektrode.

q Elektrodenquerschnitt.

$D_{\text{Red}'}$ bzw. $D_{\text{Ox}''}$ Diffusionskonstanten.

$\nu_{\text{Red}'}$ bzw. $\nu_{\text{Ox}''}$ Zahl der Elementarladungen, die bei der Oxydation von 1 Molekül Red' bzw. bei der Reduktion von 1 Molekül Ox'' umgesetzt werden.

$c_{\text{Red}'}$ bzw. $c_{\text{Ox}''}$ Konzentrationen (Mol/cm³) im Inneren der Lösung.

$\varepsilon = RT/F =$ Faktor vor dem Logarithmus der Nernstschen Potentialformel.

¹⁾ Vgl. auch K. A. Hoffmann, loc. cit. sowie A. H. W. Aten und M. Zieren, loc. cit.

Wir wollen annehmen, daß die Gleichgewichtspotentiale E'_g und E''_g genügend weit voneinander entfernt sind, oder genauer $(E''_g - E'_g) \gg \varepsilon$. Aus der graphischen Darstellung in Fig. 2 ist ersichtlich, daß sowohl die Teil-Stromspannungskurven als auch die Summen-Stromspannungskurve je einen längeren horizontalen Teil (= Sättigungsstrom) aufweisen.

Die horizontalen Äste sind jeweils durch die Größe der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Für $(E - E'_g) \gg \varepsilon$ ist die Konzentration an Red' unmittelbar an der Elektrode klein gegenüber dem Inneren der Lösung; somit bestimmt praktisch die Konzentrationsdifferenz $(c_{\text{Red}'} - 0)$ die Größe der Diffusionsgeschwindigkeit und damit ist auch die Umsatzmöglichkeit äquivalent der Sättigungs-Stromstärke i'_{max} für die Oxydation des Stoffes Red'. Entsprechende Überlegungen gelten für die Reduktion des Stoffes Ox'' (Stromstärke i''_{max}), wenn $(E''_g - E) \gg \varepsilon$.

Das Mischpotential E_m liegt entweder in der Nähe von E'_g oder in der Nähe von E''_g (vgl. Fig. 2); eine mittlere Lage von E_m ist praktisch nicht realisierbar, da bei übereinstimmendem Absolutwert des Sättigungsstromes beider Teilkurven der mittlere Teil der Summen-Stromspannungskurve gerade mit der Abszissenachse zusammenfällt und ein definiertes Mischpotential E_m für $i = 0$ nicht existiert. Allgemein liegt das Mischpotential in der Nähe des Gleichgewichtspotentials desjenigen Systems, dessen Partner rascher diffundiert und infolgedessen an der Mischelektrode im Überschuß vorhanden ist (vgl. M. Bodenstein, loc. cit.; K. Bennewitz, und W. Neumann loc. cit.).

$$E_m \cong E'_g \text{ für } D_{\text{Red}'} \cdot \nu_{\text{Red}'} \cdot c_{\text{Red}'} > D_{\text{Ox}''} \cdot \nu_{\text{Ox}''} \cdot c_{\text{Ox}''} \quad (10)$$

$$E_m \cong E''_g \text{ für } D_{\text{Red}'} \cdot \nu_{\text{Red}'} \cdot c_{\text{Red}'} < D_{\text{Ox}''} \cdot \nu_{\text{Ox}''} \cdot c_{\text{Ox}''} \quad (11)$$

Bei einer kontinuierlichen Änderung des Verhältnisses der Konzentrationen an Red' und Ox'' erfolgt daher ein Sprung von $E_m \cong E'_g$ zu $E_m \cong E''_g$, wenn entsprechend Gleichung (10) und (11) die Grenze

$$D_{\text{Red}'} \cdot \nu_{\text{Red}'} \cdot c_{\text{Red}'} = D_{\text{Ox}''} \cdot \nu_{\text{Ox}''} \cdot c_{\text{Ox}''} \quad (12)$$

überschritten wird.

Der vorstehende Fall ist leicht durchschaubar und führt zu ganz scharfen Aussagen. Wenn aber allein eine Diffusionsgeschwindigkeit zeitbestimmend ist, kann allgemein nicht entschieden werden, ob der stoffliche Umsatz an einer Mischelektrode durch Aufeinanderfolge elektrochemischer Teilvorgänge oder durch unmittelbare chemische Reaktion erfolgt. Gerade aus diesem Grunde kommen M. Bodenstein sowie K. Bennewitz und W. Neumann (loc. cit.) zu den Aussagen in Gleichung (10), (11) und (12) ohne spezielle Annahmen über den Mechanismus der Vorgänge unmittelbar an der Elektrodenoberfläche einzuführen und ohne

Benutzung
Teil-Strom

3. Als
die Teil-S
Systeme
unmittelk
stimmt v
konzentration
diesem F
M. Volm
satz benu

$$i' = C' \cdot \left\{ \right.$$

$$i'' = C'' \cdot \left\{ \right.$$

In die
ristische
Stromstä
Faktor v
Potential
sowie β'
und 1; in
vielfach

Sobald
genauer,

(also E'_g
stem'') d
 $E = E_m$
in (8) so
Die ents
Fig. 3. S
nungskur

$$i = C' \cdot e$$

Wenn
gesetzt w
Gleichung
tials E_m
mann (lo
mungsglei
geringe A
Konzentr
Gegensatz

Für ei
die beide
gleich. Po
oder kath

¹⁾ Ztschr.
hierzu auch
Ztschr. Ele

Benutzung des Prinzips der Überlagerung von Teil-Stromspannungskurven.

3. Als weiteren Fall wollen wir annehmen, daß die Teil-Stromspannungskurven der beiden Redox-Systeme durch die Ent- oder Umladungsprozesse unmittelbar an der Elektrode maßgebend bestimmt werden, während eine wesentliche Konzentrationspolarisation nicht stattfinden soll. In diesem Falle kann nach T. Erdey-Grusz und M. Volmer¹⁾ und anderen Autoren folgender Ansatz benutzt werden:

$$i' = C' \cdot \left\{ \exp \left(\beta' \frac{E - E'_g}{\varepsilon} \right) - \exp \left(-\alpha' \cdot \frac{E - E'_g}{\varepsilon} \right) \right\}. \quad (13)$$

$$i'' = C'' \cdot \left\{ \exp \left(\beta'' \frac{E - E''_g}{\varepsilon} \right) - \exp \left(-\alpha'' \cdot \frac{E - E''_g}{\varepsilon} \right) \right\}. \quad (14)$$

In diesen Gleichungen sind C' und C'' charakteristische Konstanten von der Dimension einer Stromstärke; ε ist als Abkürzung gesetzt für den Faktor vor den Logarithmus der Nernstschen Potentialformel (vgl. oben). Ferner sind α' und α'' sowie β' und β'' dimensionslose Zahlen zwischen 0 und 1; im Falle der H^+ -Entladung bewährt sich vielfach $1/2$ als spezieller Zahlenwert.

Sobald E_m weitab von E'_g und E''_g ist, oder genauer, wenn

$$E_m - E'_g \gg \varepsilon \quad (15)$$

$$E''_g - E_m \gg \varepsilon, \quad (16)$$

(also $E''_g > E'_g$, d. h. System ' unedler als System '') dann verschwindet in der Umgebung von $E = E_m$ praktisch die zweite Exponentialfunktion in (8) sowie die erste Exponentialfunktion in (9). Die entsprechende graphische Darstellung zeigt Fig. 3. Sodann gilt für die Summen-Stromspannungskurve:

$$i = C' \cdot \exp \left(\beta' \cdot \frac{E - E'_g}{\varepsilon} \right) - C'' \cdot \exp \left(-\alpha'' \cdot \frac{E - E''_g}{\varepsilon} \right). \quad (17)$$

Wenn in Gleichung (17) $i = 0$ und $E = E_m$ gesetzt wird, erhält man eine charakteristische Gleichung für die Bestimmung des Mischpotentials E_m , wie schon K. Bennewitz und W. Neumann (loc. cit.) angegeben haben. Diese Bestimmungsgleichung deutet zugleich auch die auffallend geringe Abhängigkeit des Mischpotentials von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe (gerade im Gegensatz zu Fall 2).

Für eine insgesamt stromlose Elektrode werden die beiden Glieder der rechten Seite einander gleich. Polarisieren wir die Mischelektrode anodisch oder kathodisch, so ist in einem Abstand von

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 203 (1930). Vgl. hierzu auch den zusammenfassenden Bericht K. Wirtz, Ztschr. Elektrochem. 44, 303 (1938).

E_m ($|E - E_m| \gg \varepsilon$) entweder nur das erste oder nur das zweite Glied der rechten Seite von (17) bestimmend, also entsprechend einer linearen Abhängigkeit für $\log i$ als Funktion von E . Wie Fig. 4 zeigt, kann eine halblogarithmische graphische Darstellung unmittelbar zu einer Ermittlung der wesentlich interessierenden Größen E_m und

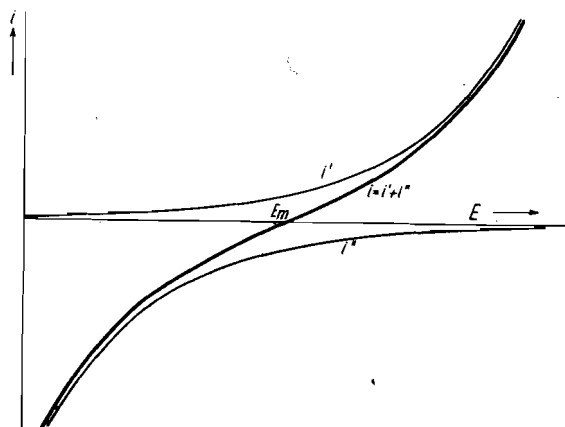


Fig. 3.
Schematische Darstellung der Stromspannungskurven an einer Mischelektrode (Entladungsvorgänge bestimmend für die Polarisation). Bezeichnungen wie in Fig. 2.

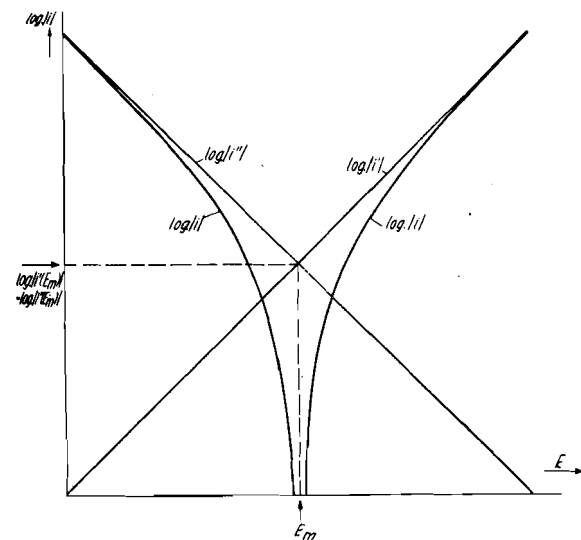


Fig. 4.
Logarithmische Darstellung der Stromspannungskurven an einer Mischelektrode (Entladungsvorgänge bestimmend für die Polarisation). Bezeichnungen wie in Fig. 2.

$i'(E_m) = |i''(E_m)|$ benutzt werden, indem die linearen Teile der Summen-Stromspannungskurve bei kathodischer und bei anodischer Polarisation bis zum gegenseitigen Schnittpunkt zu verlängern sind. Der Schnittpunkt hat die Bedeutung:

$$\log |i'| = \log |i''|, \text{ also } |i'| = |i''|, \text{ d. h. } E = E_m.$$

Bei der praktischen Anwendung dieses Verfahrens haben wir gefunden, daß bei stärkerer

Polarisation häufig irreversible Änderungen des Elektrodenzustandes auftreten, so daß ein Belegbeispiel nicht gebracht werden kann.

4. Eine näherungsweise Auswertung unseres Ansatzes (17) für die Summen-Stromspannungskurve scheint möglich, wenn deren Neigung in der Umgebung von $E = E_m$ ermittelt werden kann. Differentiation von (17) ergibt:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E=E_m} = \frac{C' \cdot \beta'}{\varepsilon} \cdot \exp\left(\beta' \cdot \frac{E_m - E'_g}{\varepsilon}\right) + \frac{C'' \cdot \alpha''}{\varepsilon} \cdot \exp\left(-\alpha'' \cdot \frac{E_m - E''_g}{\varepsilon}\right). \quad (18)$$

Wir setzen ferner in (17) $i = 0$ und $E = E_m$. Sodann folgen aus (17) und (18) die Werte von C' und C'' ausgedrückt durch die Meßgrößen E_m und $(\partial i / \partial E)_{E=E_m}$. Die so erhaltenen Werte für C' und C'' werden in (13) bzw. (14) eingesetzt. Man erhält alsdann die einander entgegengesetzt gleichen Teilstromstärken $i'(E_m) = |i''(E_m)|$ der elektrisch isolierten Mischelektrode

$$i'(E_m) = |i''(E_m)| = \frac{\varepsilon \cdot \frac{\partial i}{\partial E}}{\beta' + \alpha''}. \quad (19)$$

Wird $\beta' = \frac{1}{2}$ und $\alpha'' = \frac{1}{2}$ angenommen (vgl. oben), dann wird der Nenner in Gleichung (19) gleich 1. Zusammen mit Gleichung (3) ergibt sich:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} \cong \frac{\varepsilon}{F} \cdot \frac{\partial i}{\partial E} \text{ für } \beta' + \alpha'' \cong 1. \quad (20)$$

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{\varepsilon \cdot \frac{\partial i}{\partial E}}{\alpha'' + \beta' + \frac{\exp\left[-(\alpha' + \beta') \frac{E_m - E'_g}{\varepsilon}\right]}{1 - \exp\left[-(\alpha' + \beta') \frac{E_m - E'_g}{\varepsilon}\right]} + \frac{\exp\left[-(\alpha'' + \beta'') \frac{E''_g - E_m}{\varepsilon}\right]}{1 - \exp\left[-(\alpha'' + \beta'') \frac{E''_g - E_m}{\varepsilon}\right]}. \quad (21)$$

Unter der Voraussetzung, daß E_m gemäß (15) und (16) genügend weit ab von E'_g und E''_g liegt, kann diese Form zur größenordnungsmäßigen Abschätzung des Umsatzes nützlich sein, da die Neigung der Summen-Stromspannungskurve leicht der Messung zugänglich ist, während die vorher angeführten Methoden (Abschn. 2a und 2b) nur unter speziellen Bedingungen benutzt werden können. Über Abweichungen vgl. die Versuchsergebnisse in Abschn. 4c.

Bei der Anwendung dieser Gleichung (20) ist eine gewisse Gefahr zu beachten. Wenn nämlich gleichzeitig $\beta' \ll 1$ und $\alpha'' \ll 1$ wird, dann kann der Nenner in (20) Werte wesentlich kleiner als 1 annehmen, so daß die vereinfachte Formel (20) wesentlich zu niedrige Umsatzwerte liefert. Diese Gefahr besteht immer dann, wenn neben der Entladungspolarisation gleichzeitig Konzentrationspolarisation bestimmend ist. Man bemerkt leicht, daß Gleichung (13) mit $\beta' = 0$ formal identisch mit

der Gleichung (8) mit $\nu_{\text{Red}} = 1$ für Konzentrationspolarisation wird, und ebenso Gleichung (14) mit $\alpha'' = 0$ formal identisch mit der Gleichung (9) mit $\nu_{\text{Ox}} = 1$.

Wenn in Gleichung (13) und (14) keine der Exponentialfunktionen von vornherein vernachlässigt wird, folgt durch analoge Zwischenrechnung wie oben Gleichung (21).

Diese Gleichung ergibt unter Voraussetzung (15) und (16) die vereinfachte Form (19) oder unter den Annahmen $E_m - E'_g \ll \varepsilon$ und $E''_g - E_m \gg \varepsilon$ die vereinfachte Formel (7).

3. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Zinkamalgam in Säure.

a) Bisherige Arbeiten.

Die Lösungsgeschwindigkeit von Amalgamen in Säure ist bereits mehrfach untersucht worden, u. a. von W. Fraenkel und Mitarbeitern¹⁾, von A. Klein²⁾ und von J. N. Brönsted und N. L. R. Kane³⁾. Aus diesen Arbeiten ist bekannt, daß die Lösungsgeschwindigkeit von Amalgamen verhältnismäßig sehr gut reproduzierbar ist, da stets eine eindeutig definierte Grenzfläche Metallphase/Säurelösung vorhanden ist. Lokalelemente dürften nach den vorliegenden Urteilen hier nicht bestimmend sein. In einigen Fällen (Alkali- und Erdalkali-Amalgam + Säure) sind Diffusionsvorgänge zeitbestimmend. Potentiale während des Auflösungsprozesses haben W. Fraenkel und W. Heinz gemessen und ausdrücklich als Mischpoten-

tiale bezeichnet; eine Deutung im einzelnen wird jedoch nicht gegeben. Einfache und durchsichtige Gesetzmäßigkeiten haben Brönsted und Kane bei der Auflösung von Natrium-Amalgam in Pufferlösungen gefunden. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist proportional der Quadratwurzel aus der Na-Konzentration in der Amalgamphase sowie eine lineare Funktion der Konzentration an Protonendonatoren wie C_6H_5OH oder H_2PO_4 . Brönsted und Kane nehmen gleichfalls einen Verlauf über elektrochemische Teilvorgänge an. Neben der unmittelbaren Entladung von Wasserstoffionen soll auch eine elektrochemische Phasengrenzreaktion der Protonendonatoren stattfinden, z. B.

¹⁾ W. Fraenkel und H. Heinz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **133**, 153 (1924). W. Fraenkel, E. Wengel und L. Cahn, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**, 82 (1928).

²⁾ A. Klein, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **137**, 56 (1924).

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 3624 (1931).

C_6H_5OH -hängigkeit Na-Konzentration. A. Frumkin, unserer Mischpotential. um 1 Zehner des Potentials arbeiten über Silber²⁾ bei von 0,058 Stromstärke spricht. Die Stärke unserer Arbeit Änderung der Potenz einer Lösungsgeschwindigkeit wurzelt in der Phase.

b) Versuch

Durch wird die elektrochemische Tätigkeit. Für Abschn. 2a) folgende Messungen.

1. Strömung H_2 -Entwicklung material Lösung.

2. Strömung (gelöst in saurer Lösung).

3. Potential am Amalgam.

Für die Elektrolyse gebend. Die Stromspannung ist nur die elektrolytische Grenze M.

¹⁾ Ztschr. ²⁾ Vgl. **641** (1905). Gesamt. N. Baars und (1930). F. (1928); Pr. T. Erdey-Chem. **150**, wiss. **25**, 1 zeiger d. (1937). S. chimica U.

$C_6H_5OH + e^- = C_6H_5O^- + H$ (adsorbiert). Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Na-Konzentration der Amalgamphase ist von A. Frumkin¹⁾ quantitativ gedeutet worden. In unserer Bezeichnungsweise setzt Frumkin das Mischpotential E_m gleich dem Na-Gleichgewichtspotential. Eine Änderung der Na-Konzentration um 1 Zehnerpotenz bedeutet also eine Verschiebung des Potentials um 0,058 V. Ferner ist aus den Arbeiten über Wasserstoffüberspannung an Quecksilber²⁾ bekannt, daß einer Potentialverschiebung von 0,058 V nur etwa eine halbe Zehnerpotenz der Stromstärke für kathodische H_2 -Entwicklung entspricht. Bei eindeutiger Zuordnung von Stromstärke und Potential im Sinne der elektrochemischen Arbeitshypothese entspricht somit auch einer Änderung der Na-Konzentration um eine Zehnerpotenz eine Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit um eine halbe Zehnerpotenz, d. h. Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Na-Konzentration in der Amalgamphase.

b) Versuchsplan und Versuchsmethodik.

Durch die Ergebnisse von Brönsted und Kane wird die Arbeitshypothese von der Überlagerung elektrochemischer Teilvorgänge mittelbar bestätigt. Für die unmittelbare Prüfung ist die in Abschn. 2b umrissene Methode anzuwenden. Folgende Messungen sind notwendig:

1. Stromspannungskurve für die kathodische H_2 -Entwicklung aus Säure an Hg als Elektrodenmaterial ohne Gegenwart von Zn bzw. Zn^{++} in Lösung.

2. Stromspannungskurve für den Vorgang Zn (gelöst in Hg) $= Zn^{++} + 2e^-$ in möglichst schwach saurer Lösung.

3. Potential und Umsatz im System Zinkamalgam + Säure-Zinksalzlösung.

Für die Wahl der Zusammensetzung der Elektrolytlösung waren folgende Gesichtspunkte maßgebend. Eine ungestörte Überlagerung der Teilstromspannungskurven der reinen Einzelsysteme ist nur dann zu erwarten, wenn der Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Lösung nicht wesentlich geändert

wird¹⁾. Infolgedessen wurde in allen Versuchen die Gesamtkonzentration der einwertigen Kationen $[H^+] + [K^+] = 1,0$ und die der zweiwertigen Kationen $[Ca^{++}] + [Zn^{++}] = 1,0$ Mol/l eingestellt (hierzu $[Cl^-] = 3,0$ Mol/l als Anionenkonzentration). Je höher im Einzelversuch die Konzentration an H^+ , desto geringer die K^+ -Konzentration; je höher $[Zn^{++}]$, desto geringer $[Ca^{++}]$.

Sämtliche Messungen wurden in dem Reaktionsgefäß nach Fig. 5 in einem Thermostaten bei 25° C vorgenommen.

Als Elektrode I (Oberfläche etwa 2,5 cm²) wurde eine bestimmte Quecksilbermenge eingewogen (Hg gereinigt durch Durchleiten von Luft mittels Glasfritten-Gasverteilungsrohr von Fa. Schott & Gen., Filtrieren und Vakuumdestillation). Alsdann wurde Elektrolytlösung zur Aufnahme der Stromspannungskurve für kathodische H_2 -Entwicklung ohne Gegenwart von Zn bzw. Zn^{++} eingefüllt und bis zu den Hähnen H4 und H6 hochgedrückt. Die Schliffkappe wurde nur im oberen

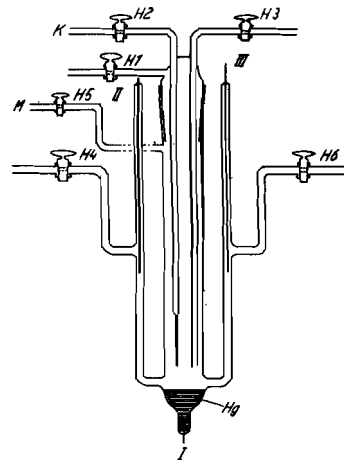


Fig. 5.

Reaktionsgefäß für die Auflösung von Zinkamalgam in Säure.

I Hg-Elektrode, II und III Ag/AgCl-Elektroden, K Kapillare zum Einlassen von Wasserstoff; M offenes H_2O -Manometer mit vorgeschaltetem Absperrhahn; H I, H 2 usw. Hähne.

Teil schwach gefettet, um eine Verunreinigung des Systems zu vermeiden. Durch Hahn H1 wurde evakuiert (die übrigen Hähne geschlossen) und durch H2 gereinigter Wasserstoff eingelassen. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt, um Luftreste zu entfernen. Gleichzeitig wurde auch die Luft in dem Manometeransatz M hinter Hahn H5 durch Spülen beseitigt. Um Reste von Sauerstoff und Hg-Salz in Lösung zu beseitigen, wurde die Hg-Elektrode I mit etwa 10^{-3} A mehrere Stunden kathodisch belastet. Zur Aufnahme der Stromspannungskurven wurde die Strombelastung zwischen 10^{-3} bis 10^{-6} A variiert (zunächst

¹⁾ Vgl. u. a. A. Frumkin, Ztschr. physikal. Chem. (A) 164, 121 (1933).

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 160, 116 (1932).

²⁾ Vgl. u. a. J. Tafel, Ztschr. physikal. Chem. 50, 641 (1905). E. Baars, Sitzungsber. Ges. Beförderung d. gesamt. Naturwissensch. Marburg 63, 213 (1928). E. Baars und C. Kayser, Ztschr. Elektrochem. 36, 428 (1930). F. P. Bowden, Trans. Faraday Soc. 24, 473 (1928); Proceed. Roy. Soc., London (A) 126, 107 (1930). T. Erdey-Grusz und M. Volmer, Ztschr. physikal. Chem. 150, 203 (1930). St. von Naray-Szabo, Naturwiss. 25, 12 (1937). Mathemat. u. Naturwissensch. Anzeiger d. Ungar. Akademie d. Wissenschaften 55, 672 (1937). S. Lewina und W. Sarinsky, Acta physico-chimica U.R.S.S. 6, 491 (1937); 7, 485 (1937).

fallend, später steigend, Elektrode II Ag/AgCl als Ableitungselektrode, Stromvorgabe durch 16 V Batterie mit Vorschaltwiderstand 10^4 bis 10^7 Ohm; Strommessung mittels Spiegelgalvanometer + Nebenwiderstand). Das Potential der Hg-Elektrode I relativ zu der Ag/AgCl-Elektrode III wurde in Kompensationsschaltung gemessen. Ebenso wie bei den Umsatzversuchen wurde geschüttelt (vgl. unten). Mit derselben Quecksilberfüllung wurden die Stromspannungskurven mit Lösungen verschiedener H^+ -Konzentrationen aufgenommen. Zum Schluß wurde jeweils die erste Lösung nochmals untersucht, um die Konstanz der Oberflächenbeschaffenheit des Quecksilbers zu prüfen.

Für die weiteren Versuche wurde die Lösung über Hahn H3 herausgespült und Zinkamalgame unmittelbar im Reaktionsgefäß elektrolytisch hergestellt (gesättigte $ZnSO_4$ -Lösung als Elektrolyt, Zinkstab als Anode). Mit diesem Zinkamalgame wurden Stromspannungskurven für den Vorgang Zn (gelöst in Hg) $= Zn^{++} + 2e^-$ in einer Acetat-Pufferlösung aufgenommen. Bei dieser Säurestufe kommt eine Auflösung von Zink unter H_2 -Entwicklung praktisch noch nicht in Frage.

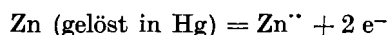
Als dann wurde die gleiche Versuchslösung wie bei der Aufnahme der Wasserstoff-Überspannungskurven mit einem Zusatz von $ZnCl_2$ bei entsprechender Verminderung der $CaCl_2$ -Menge eingefüllt und die Luft wie vorher durch Wasserstoff verdrängt. Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit $Zn + 2H^+ = Zn^{++} + H_2$ wurde die H_2 -Entwicklung an dem offenen H_2O -Manometer M (Fig. 5) abgelesen. Zur Ausschaltung von Änderungen des äußeren Druckes sowie eventueller Temperaturschwankungen wurden entsprechende Ablesungen an einem Vergleichsgefäß mit denselben Abmessungen vorgenommen. Für den tatsächlichen Umsatz ist die Differenz beider Manometerablesungen maßgebend; 1 mm einseitige Verschiebung des H_2O -Meniskus entsprach einem Umsatz von $0,82 \cdot 10^{-6}$ Mol $H_2 = 1,64 \cdot 10^{-6}$ Äquivalente. Zur Beschleunigung der Gasentbindung aus der Lösung wurden Reaktionsgefäß und Vergleichsgefäß in der Waagerechten über 9 cm 30 mal pro Minute hin- und hergeschüttelt. Die Umsatzwerte der ersten Stunden wurden jeweils verworfen, bis sich der stationäre Umstand genügend eingestellt hatte. Die zeitlichen Konzentrationsänderungen des Amalgams und des Elektrolyten waren praktisch zu vernachlässigen. Gleichzeitig wurde das Potential der Versuchselektrode I gegen Vergleichselektrode III in Kompensationsschaltung gemessen. Mit derselben Amalgam-Füllung wurden Umsatzversuche mit Lösungen verschiedener H^+ - und Zn^{++} -Konzentration ausgeführt. Zum Schluß wurde jeweils die erste Lösung zur Kontrolle nochmals untersucht. In einigen Fällen wurde ferner die Summen-Stromspannungskurve der Mischelektrode mit der schon oben beschriebenen Schaltung aufgenommen.

c) Versuchsergebnisse.

Eine Auswahl der Versuchsergebnisse zeigen Fig. 6 und Tabelle 1; Parallelversuche ergaben praktisch gleiche Ergebnisse.

Für die Stromspannungskurven der Wasserstoffentwicklung wurden in Einklang mit den Ergebnissen von J. Tafel¹⁾, E. Baars²⁾, T. Erdey-Grusz und M. Volmer³⁾, F. P. Bowden⁴⁾, St. von Naray-Szabo⁵⁾, S. Lewina und W. Sarinsky⁶⁾, u. a. im wesentlichen eine lineare Beziehung zwischen $\log i$ und E erhalten wie Fig. 6 zeigt. Für die Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration wird ein einfaches Gesetz nicht erhalten (vgl. auch Abschn. 3d).

Das Potential E_m der Mischelektrode kann praktisch als Zn-Gleichgewichtspotential E'_g angesprochen werden, da die Teil-Stromspannungskurve für den Vorgang



(in Acetatpuffer) als auch die Summen-Stromspannungskurve außerordentlich steil verläuft

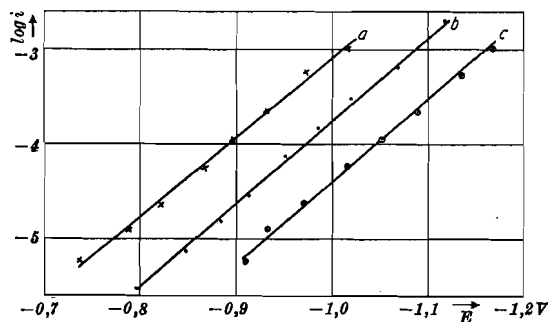


Fig. 6.

Stromspannungskurven für die kathodische H_2 -Entwicklung an Quecksilber.

Elektrolyt: a) \times 1,0 m $CaCl_2$ + 1,0 m HCl

b) \cdot 1,0 m $CaCl_2$ + 0,1 m HCl + 0,9 m KCl

c) \odot 1,0 m $CaCl_2$ + 0,01 m HCl + 0,99 m KCl

E Spannung Hg gegen Ag/AgCl-Vergleichselektrode.

(vgl. Fig. 7) und somit die Potentialänderung auch bei den höchsten Werten von $i'(E_m)$ nur wenige Millivolt betrug. Im übrigen entsprechen die Änderungen von $E_m = E'_g$ den Forderungen der Nernstschen Formel, wenn die Zn -Konzentration im Amalgam und die Zn^{++} -Konzentration in der Lösung geändert wird. Die H^+ -Konzentration ist ohne wesentlichen Einfluß, ausgenommen bei 1,0 m HCl (Änderung der Aktivitätskoeffizienten beim Übergang von 0,9 m KCl + 0,1 m HCl zu 1,0 m HCl?).

Aus den gemessenen Stromspannungskurven wurde die dem Mischpotential E_m entsprechende Stromstärke $i'(E_m)$ interpoliert und der äquiva-

1) loc. cit.

2) loc. cit.

3) loc. cit.

4) loc. cit.

5) loc. cit.

6) loc. cit.

Nr.	Gew. Zn in 1 l
1	2
1	0,4
2	0,4
3	0,4
4	0,4
5	1,6
6	1,6
7	1,6
8	1,6
9	1,6

lente H_2 (Spalte 9 Stunden).
teten Um
allgemein
gestörten
der Einzel
gang der
titativ du
schen Teil

Summen
0,9 m $CaCl_2$
(Potential)

d) Die
Zinkamalgame
Konzentration
Wie
Mischelektrode
Gleichgewicht

$E = E_0(2)$

Hierin
Normalpotential

Tabelle 1.
Auflösung von Zinkamalgalam in Säure.

Nr.	Gew. % Zn in Hg	[H ⁺]	[Zn ⁺⁺]	E _m	i''(E _m)	Umsatz dñ/dt (Aequ./h.)	
						gefunden	berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,4	0,10	0,10	-1,023	3,2 · 10 ⁻⁴	1,23 · 10 ⁻⁵	1,19 · 10 ⁻⁵
2	0,4	0,01	0,10	-1,023	0,63 · 10 ⁻⁴	0,25 · 10 ⁻⁵	0,23 · 10 ⁻⁵
3	0,4	0,10	0,01	-1,051	6,0 · 10 ⁻⁴	2,40 · 10 ⁻⁵	2,24 · 10 ⁻⁵
4	0,4	0,10	0,10	-1,023	3,2 · 10 ⁻⁴	1,15 · 10 ⁻⁵	1,19 · 10 ⁻⁵
5	1,6	0,10	0,10	-1,041	4,9 · 10 ⁻⁴	1,81 · 10 ⁻⁵	1,83 · 10 ⁻⁵
6	1,6	0,01	0,10	-1,041	0,87 · 10 ⁻⁴	0,36 · 10 ⁻⁵	0,32 · 10 ⁻⁵
7	1,6	0,10	0,01	-1,067	8,7 · 10 ⁻⁴	3,00 · 10 ⁻⁵	3,24 · 10 ⁻⁵
8	1,6	1,00	0,10	-1,038	14,4 · 10 ⁻⁴	5,67 · 10 ⁻⁵	5,36 · 10 ⁻⁵
9	1,6	0,10	0,10	-1,041	4,9 · 10 ⁻⁴	1,81 · 10 ⁻⁵	1,83 · 10 ⁻⁵

lente H₂-Umsatz nach Gleichung (3) berechnet (Spalte 9 der Tabelle 1, umgerechnet auf Zeit in Stunden). Diese Werte stimmen mit den beobachteten Umsatzwerten (Spalte 8 der Tabelle 1) im allgemeinen gut überein. Die Annahme einer ungestörten Überlagerung der Stromspannungskurve der Einzelsysteme bewährt sich. Der Gesamtvorgang der $Zn + 2H^+ = Zn^{++} + H_2$ läßt sich quantitativ durch die Überlagerung der elektrochemischen Teilvorgänge (1) und (2) beschreiben.

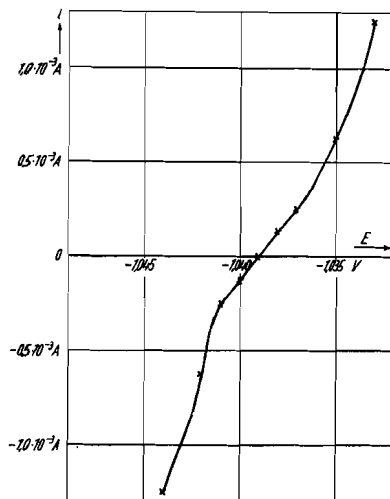


Fig. 7.

Summen-Stromspannungskurve einer Mischelektrode (1,6% Gew. Zn in Hg; Elektrolyt: 0,9 m CaCl₂ + 0,1 m ZnCl₂ + 0,1 m HCl + 0,9 m KCl). (Potential E gegen Ag/AgCl-Vergleichselektrode).

d) Die Auflösungsgeschwindigkeit von Zinkamalgalam in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Wie bereits erwähnt, ist das Potential der Mischelektrode im wesentlichen gleich dem Zn-Gleichgewichtspotential, d. h. gegeben in:

$$E = E_0(Zn \text{ in Hg}, Zn^{++}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{++}]}{[Zn \text{ (in Hg)}]} \quad (22)$$

Hierin ist $E_0(Zn \text{ in Hg}, Zn^{++})$ das zugehörige Normalpotential für $[Zn^{++}] = 1$ und $[Zn \text{ (in Hg)}] = 1$.

Ferner kann für die Wasserstoff - Stromspannungskurve nach Gleichung (14) mit $\alpha'' = \frac{1}{2}$ und für $-(E - E_0'') \gg \epsilon$ näherungsweise folgender Ansatz gemacht werden:

$$i'' = C \cdot [H^+] \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{EF}{RT}} \quad (23)$$

Die Proportionalität zwischen Stromstärke i und Wasserstoffionen-Konzentration $[H^+]$ ist u. a. von A. Frumkin¹⁾ theoretisch und von S. Lewina und W. Sarinsky²⁾ experimentell begründet worden.

Dieser Ansatz gilt allerdings nur dann, wenn durch genügenden Neutralsalzüberschuß Änderungen der Potentialdifferenz der diffusen Doppelschicht vermieden werden. Bei unseren Versuchen ist diese Voraussetzung nicht ganz verwirklicht. Besonders ist nach S. Lewina und W. Sarinsky Zusatz von Elektrolyten mit dreiwertigem Kation, z. B. LaCl₃, zu empfehlen. Einsetzen von (22) in (23) ergibt die Teilstromstärke der Wasserstoffentwicklung der Mischelektrode und damit der Umsatz nach Gleichung (3):

$$\frac{dñ}{dt} = [H^+] \cdot \sqrt[4]{\frac{[Zn \text{ (in Hg)}]}{[Zn^{++}]}} \cdot \left\{ \frac{C}{F} \cdot \exp \left(- \frac{E_0(Zn \text{ in Hg}, Zn^{++}) \cdot F}{2RT} \right) \right\} \quad (24)$$

Die hierdurch festgelegte Abhängigkeit des Umsatzes von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer wird bei unseren Versuchen nur ungefähr erreicht; da sowohl die Annahme $\alpha'' = \frac{1}{2}$ als auch die Annahme einer Proportionalität zwischen i und $[H^+]$ nur näherungsweise erfüllt ist.

4. Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Oxydationsmitteln an Platin.

a) Versuchsmethodik.

Ein ganz schwach platinisiertes Platinblech ($4 \times 4 \text{ cm}^2$ mit insgesamt 32 cm^2 Oberfläche) befand sich in einer Lösung mit definierter H⁺-Konzentration (0,5 m Na₂SO₄ + 0,1 m HCl, d. h. Puffer HSO₄/SO₄). Diese Lösung enthielt einerseits H₂ (entsprechend p_H = 1 at im Gasraum), andererseits ein Oxydationsmittel, und zwar entweder Persulfat oder Nitrobenzol oder Arsensäure. Platinelektrode und Lösung befanden sich in dem Versuchsgefäß Fig. 8, das in einen Thermostaten von 25° C geschüttelt wurde, um dauernd H₂-Gleichgewicht zwischen Gasraum und Lösung zu haben. Der H₂-Verbrauch durch Reduktion des Oxydationsmittels (katalysiert durch Pt) wurde an dem offenen H₂O-Manometer M abgelesen. Zur

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 164, 121 (1933). Acta physicochimica U.R.S.S. 7, 475 (1937).

²⁾ Acta physicochimica U.R.S.S. 7, 485 (1937).

Tabelle 2.

Umsatzmessungen zwischen Wasserstoff und Oxydationsmitteln an isolierter Elektrode und bei aufgezwungenem Wasserstoff-Gleichgewichtspotential E_g' (25°C).

Puffergemisch: $\frac{m}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{m}{10} \text{HCl}$

Nr.	Oxydationsmittel	$E_m - E_g'$ Volt	Umsatz an H_2 für $E = E_m$ in Aequ./sec.	Mittlere Stromstärke für die Polarisation auf $E = E_g'$	Umsatz an H_2 für $E = E_g'$
1	$\frac{m}{100} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,60	$7 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$< 0,14 \cdot 10^{-9}$
2	$\frac{m}{100} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	0,36	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$< 0,06 \cdot 10^{-9}$
3	$\frac{m}{100} \text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{m}{100} \text{As}_2\text{O}_3$	0,32	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$ bis $0,5 \cdot 10^{-5}$	$< 0,06 \cdot 10^{-9}$

Ausschaltung von Änderungen des äußeren Drucks wurden entsprechende Ablesungen an einem Vergleichsgefäß wie in Abschn. 3b vorgenommen; 1 mm einseitige Verschiebung des H_2O -Meniskus

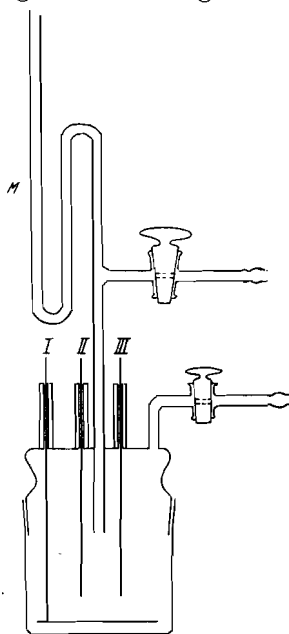
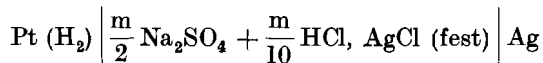


Fig. 8.

Reaktionsgefäß für den Umsatz zwischen Wasserstoff und Oxydationsmitteln. I Pt-Elektrode, II und III Ag/AgCl-Elektroden, M offenes H_2O -Manometer.

entsprach einem Umsatz von $1,06 \cdot 10^{-6}$ Mol $\text{H}_2 = 2,12 \cdot 10^{-6}$ Äquivalenten.

In dem Versuchsgefäß befanden sich ferner 2 Ag/AgCl-Elektroden, von denen die eine als Ableitungselektrode bei Polarisation des Pt-Blechs diente, während die andere Elektrode als Vergleichselektrode für die Potentialmessung der Pt-Versuchselektrode benutzt wurde. Die EMK der Gleichgewichtskette



wurde zu $-0,403 \text{ V}$ bei 25°C bestimmt.

tiv gering (vgl. Tabelle 2). Sowohl durch Versuche als auch durch Rechnung haben wir uns davon überzeugt, daß hierbei eine wesentliche Konzentrationsverarmung des Oxydationsmittels an der Grenzfläche Pt/Lösung nicht auftritt. Wie Tabelle 2 zeigt, ist bei aufgezwungenem Wasserstoff-Gleichgewichtspotential E_g' der H_2 -Umsatz innerhalb der Fehlergrenzen gleich null (Manometer-Verschiebung $< 1 \text{ mm}$ in 4 Stunden für Nr. 1 bzw. in 10 Stunden für Nr. 2 und Nr. 3). Hieraus folgt, daß ein Wasserstoffumsatz unter unseren Bedingungen im wesentlichen über elektrochemische Teilvorgänge erfolgt.

c) Versuche zur Berechnung von Umsatzgeschwindigkeiten aus der Neigung der Summen-Stromspannungskurve.

Für die vorgenannten Systeme Wasserstoff + Oxydationsmittel wurde ferner die Neigung der Summen-Stromspannungskurve an der Stelle $E = E_m$ bestimmt (Stromvorgabe durch 16 V Batterie mit Vorschaltwiderstand 10^4 bis $10^7 \Omega$; Potentialmessung Pt-Elektrode I gegen Ag/AgCl-Vergleichselektrode III). Obwohl bei der Bestimmung der Neigung der Summen-Stromspannungskurve nur bis zu einer maximalen Abweichung $E - E_m = 0,025 \text{ V}$ gegangen wurde, stellt sich die Polarisationsspannung erst mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung ein. Extrapolation auf einen bestimmten Anfangswert erwies sich als nicht möglich. Deshalb wurden alle Spannungsablesungen nach einer Stromflußdauer von jeweils 3 Minuten durchgeführt, da nach dieser Zeit ein gewisser Endzustand erreicht wurde. Wie Tabelle 3 zeigt, stimmt der nach Gleichung (20) im Sinne einer Näherung berechnete Umsatz mit dem experimentell gefundenen Umsatz nur größenordnungsmäßig überein. Die experimentell gefundenen Werte liegen etwa eine halbe Zehnerpotenz höher. Nach den Ergebnissen von Abschnitt 4b ist zwar an dem Prinzip der Überlagerung von Teil-Stromspannungskurven nicht zu zweifeln. Die Abweichungen zwischen Berechnung

b) Umsatzmessungen an isolierter Elektrode und bei aufgezwungenem Wasserstoffgleichgewichtspotential.

Entsprechend dem Arbeitsplan nach Abschnitt 2a wurde der Umsatz an isolierter Pt-Elektrode und der Umsatz bei aufgezwungenem Wasserstoff-Gleichgewichtspotential E_g' gemessen. Die zur Polarisation notwendigen Stromstärken sind rela-

Nr.
1
2
3

und un
licherw
stellun
hängen
Pt-Ele

5. Bei

Es
gewich
durch
(As_2O_3)
„Vergi
weise
zu der
deckun
sten d
zwar
den, j
Gleich
kannte
Oxyda
Reduk
hält m
potent
Beispi

Etwa
durch
und M
trode
von A
währe
Sauer
zentra
Gleich
erhebl

1) v
tischen
2) J
Rec. T
und M
49, 64
Bas 50

Tabelle 3.

Versuche zur Berechnung von Umsatzgeschwindigkeiten
Wasserstoff + Oxydationsmittel aus der Neigung der Summen-
Stromspannungskurve (25° C).Puffergemisch: $\frac{m}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{m}{10} \text{HCl}$.

Nr.	Oxydationsmittel	$E_m - E_g$ Volt	$\frac{\partial I}{\partial E}$ für $E = E_m$ (Amp./Volt)	Umsatz in Aequ./sec.	
				beobachtet	berechnet nach Gl. (20)
1	$\frac{m}{100} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,60	0,010	$8 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
2	$\frac{m}{100} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	0,36	0,0011	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$0,3 \cdot 10^{-9}$
3	$\frac{m}{100} \text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{m}{100} \text{As}_2\text{O}_3$	0,32	0,0004	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$0,15 \cdot 10^{-9}$

und unmittelbarem Versuchsergebnis können möglicherweise mit der allmählichen zeitlichen Einstellung der Polarisationsspannung zusammenhängen (Änderung des Oberflächenzustandes der Pt-Elektrode?).

5. Bemerkungen über Vergiftungserscheinungen der Wasserstoffelektrode.

Es ist bekannt, daß die Einstellung des Gleichgewichtspotentials an einer Wasserstoffelektrode durch eine große Reihe von Stoffen (z. B. H_2S , As_2O_3) gestört wird. Man spricht vielfach von einer „Vergiftung“ der Elektrode¹⁾. Diese Ausdrucksweise (in Analogie zur heterogenen Katalyse) führt zu der Auffassung, daß die Gifte durch eine Abdeckung der Elektrodenoberfläche oder zum mindesten der aktiven Stellen wirken. Hierdurch können zwar Reaktionsgeschwindigkeiten vermindert werden, jedoch ist die Verschiebung eines wirklichen Gleichgewichtszustandes nicht möglich. Die bekannten „Gifte“ sind zum Teil bereits typische Oxydationsmittel (z. B. O_2 , Fe^{+++} , Hg^{++} , J_2) oder Reduktionsmittel (z. B. SO_2). In diesen Fällen erhält man an Stelle des Wasserstoff-Gleichgewichtspotentials ein typisches Mischpotential, wozu die Beispiele in Abschnitt 4 Belege sind.

Etwas anders ist die Deutung der Vergiftung durch Stoffe wie H_2S und As_2O_3 . A. H. W. Aten und Mitarbeiter²⁾ haben gezeigt, daß eine Elektrode mit reinem Wasserstoff auch in Gegenwart von As_2O_3 noch Gleichgewichtspotential zeigt, während Abweichungen erst in Gegenwart von Sauerstoff auftreten. Bei gleicher Sauerstoff-Konzentration sind jedoch die Abweichungen vom Gleichgewichtspotential in Gegenwart von As_2O_3 erheblich größer als ohne As_2O_3 . In Anknüpfung an

die Vorstellungen von V. Tafel¹⁾ betreffend Überspannung (Vorgang $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ zeitbestimmend für kathodische Wasserstoff-Entwicklung) haben Aten und Mitarbeiter angenommen, daß die Gegenwart von As_2O_3 den Vorgang $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ stark verzögert, während die Reaktion zwischen H und O_2 weniger beeinflusst wird, d. h. die stationäre Konzentration an H -

Atomen an der Elektrodenoberfläche wird herabgesetzt und das Potential wird nach der allgemeinen Nernstschen Formel nach der positiven Seite verschoben.

Die Beobachtungen mit As_2O_3 von Aten und Mitarbeitern haben wir für Schwefelwasserstoff als Elektrodengift ergänzen können. Ein schwach plattiniertes Blech zeigte in H_2 (rein) das gleiche Potential wie in $\text{H}_2 + 1\% \text{H}_2\text{S}$. Durch Sauerstoffzugabe erfolgte eine Potentialerhöhung sowohl in H_2 als auch in $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Die Einzelheiten der Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Besonders zu bemerken ist, daß in saurer Lösung die Gegenwart von H_2S die Potentialverschiebung durch O_2 vergrößert, im Phosphatpuffer jedoch verringert.

Tabelle 4.

Potentialänderung einer Wasserstoffelektrode
in Gegenwart von H_2S und O_2 (25° C).

Elektrolytwasserstoff, über Kupfer bei 950° C von O_2 befreit; der Wasserstoffstrom wurde in einer Waschflasche mit einem H_2S -Puffergemisch 0,5 m $\text{B}(\text{OH})_3 + 0,25$ m Na_2S mit etwa 1% H_2S beladen; O_2 aus Elektrolyseur. 12 Stunden Wartezeit für jeden Potentialwert. $E =$ Potentialdifferenz Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl -Vergleichselektrode.

% O_2	Elektrolyt: $\frac{m}{1} \text{HCl}$		Elektrolyt: 0,0267 m $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0,04$ m $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \frac{m}{10} \text{KCl}$ ($\text{pH} = 6,97$)	
	E ohne H_2S	E mit 1% H_2S	E ohne H_2S	E mit 1% H_2S
0,00	— 0,356	— 0,356	— 0,693	— 0,693
0,25	— 0,235	— 0,114	— 0,344	— 0,400
0,50	— 0,188	— 0,076	— 0,275	— 0,361
0,75	— 0,149	— 0,068	— 0,256	— 0,351
1,00	— 0,119	— 0,065	— 0,256	— 0,347

Im Sinne unserer allgemeinen Darstellung geben wir als Grenzfälle folgende Deutungen für eine Erhöhung des Mischpotentials E_m durch nichtoxydierende Stoffe wie As_2O_3 und H_2S bei konstant gehaltener Konzentration an O_2 .

1. Zusatz von Gift erniedrigt die Neigung der Wasserstoff-Stromspannungskurve (z. B. durch

¹⁾ loc. cit.

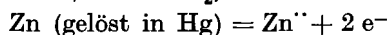
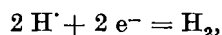
Abdeckung besonders aktiver Zentren), während die Sauerstoff-Stromspannungskurve nicht wesentlich verändert wird. Für As_2O_3 -Zusätze ist die Veränderung in der Neigung der Wasserstoff-Stromspannungskurve durch ausführliche Versuche von M. Volmer und H. Wick¹⁾ belegt worden.

2. Zusatz von Gift erhöht die Neigung der Sauerstoff-Stromspannungskurve (Katalyse des Bruttovorgangs $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$), während die Wasserstoff-Stromspannungskurve nicht wesentlich verschoben wird.

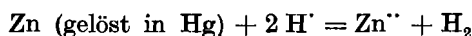
Der erste Grenzfall entspricht der Deutung von Aten, wenn wir vom Einzelmechanismus absehen. Der zweite Grenzfall ist eine neue Möglichkeit, die besonders für H_2S -Vergiftungen eine gewisse Wahrscheinlichkeit hat; so könnte H_2S durch O_2 zu H_2S_2 oxydiert werden und dieser Stoff könnte mit größerer Geschwindigkeit als O_2 als Oxydationsmittel elektrochemisch in Reaktion treten.

Zusammenfassung.

1. Eine Auflösung von Metall (z. B. Zink-amalgam) in Säure ist auch ohne Lokalelemente möglich, indem kathodische und anodische Teilvorgänge:



in ständigem Wechsel mit statistisch ungeordneter Verteilung von Ort und Zeitpunkt des Einzelvorgangs aufeinanderfolgen. Das Verhalten der Wasserstoff-Zinkamalgam-Mischelektrode kann quantitativ durch eine ungestörte Überlagerung von Teil-Stromspannungskurven gedeutet werden. Die Geschwindigkeit der Umsetzung



kann aus Elektrodenpotential und der Strom-

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 172, 429 (1935).

spannungskurve für kathodische H_2 -Entwicklung vorausberechnet werden. Der Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Umsatzwerten ergibt befriedigende Übereinstimmung.

2. Ein Platinblech, das gleichzeitig mit Wasserstoff und mit einem Oxydationsmittel (Persulfat oder Nitrobenzol oder Arsensäure) umspült wird, ist im allgemeinen nicht im vollständigen Gleichgewicht. Wasserstoff wird langsam zu H_2O oxydiert und das Oxydationsmittel reduziert. Hierbei wird ein sogenanntes Mischpotential zwischen dem Wasserstoff-Gleichgewichtspotential und dem Gleichgewichtspotential des zweiten Redoxsystems gefunden. Wird die Elektrode auf das Wasserstoff-Gleichgewichtspotential durch Stromvorgabe von außen aufpolarisiert, dann ist der Wasserstoffumsatz innerhalb der Fehlergrenzen gleich null. Hieraus folgt, daß der Umsatz zwischen Wasserstoff und Oxydationsmittel im wesentlichen über elektrochemische Teilvorgänge verläuft. Das allgemeine Verhalten einer derartigen Mischelektrode kann durch Überlagerung von Teil-Stromspannungskurven der einzelnen Redoxsysteme beschrieben werden. Das Potential der Mischelektrode ohne äußeren Stromfluß insgesamt ist gegeben durch die Bedingung, daß anodische Teilstromstärke = kathodische Teilstromstärke ist.

3. Unter gewissen Annahmen über die Form der Teil-Stromspannungskurven kann der Umsatz zwischen verschiedenen Redoxsystemen an einer Mischelektrode näherungsweise aus der Summen-Stromspannungskurve und insbesondere aus deren Neigung ermittelt werden.

4. Potentiale von vergifteten Wasserstoffelektroden sind gleichfalls als Mischpotentiale zu deuten.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

(Eingegangen am 24. Mai 1938.)

DIE ADSORPTION AN DER QUECKSILBERTROPFELEKTRODE IM ZUSAMMENHANG MIT DEN MAXIMA DER POLAROGRAPHISCHEN STROMSPANNUNGSKURVEN.

Von A. Winkel und H. Siebert.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem).

2. Teil

Untersuchungen über die Maxima der Stromspannungskurven im Zusammenhang mit der Adsorption.

Einleitung.

Der Einfluß, den capillarktive Stoffe auf die Elektrocapillarkurve ausüben, ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. In allen Fällen tritt infolge der Adsorption von Molekülen an der Grenzfläche Quecksilber-Lösung eine mehr oder weniger starke Erniedrigung der Oberflächenspannung

ein. Substanzen mit saurem Charakter werden vorwiegend bei positiver, solche mit basischen Eigenschaften bei negativer Quecksilberoberfläche adsorbiert. Die ersteren erniedrigen also den aufsteigenden Ast, die letzteren (z. B. Pyridin) den absteigenden Ast der Elektrocapillarkurve. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Erniedrigung läßt sich auf die Oberflächendichte des adsorbierten Stoffes schließen. Daß sich die dynamische Methode der Tropfenwägung ebensogut wie irgendeine statische zur Aufnahme solcher Kurven eignet, wurde

Schluß der des Pyridin dynamisch Substanz sationsstrom in der Nähe Konzentration würde ein Verhältnis

Von F sind die vorgängen anorganischen. Ein sind die sind die Depolarisation fließen, das potential Spannung bricht der viel kleinerung der S gibt für Die reduzi die Grenz weit ins I sorptionskinetische fusion. Be gend die e Fläche an Die Reduk dem Kath der Adsor diesem A Kathode vorher w trische F mittels an wird auf der redu durch die muß auf fusionsges nennt He satz zum Heyrovsk daß in de Nähe der reichende der orient en Reich

¹⁾ A. V die 44, 12

²⁾ Zusa physikalische 322 (19

³⁾ Acta Paris 1934