**5. Zur Theorie der Überspannung bei elektro-
lytischer Gasabscheidung;
von Hans Georg Möller.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Der erste, der das Problem der Überspannung in Angriff nahm, war Nernst. Aus den Messungen von Caspari¹⁾, die auf seine Veranlassung hin unternommen wurden, schloß er²⁾, daß für die leichte Abscheidung der Gase in Blasenform ihre Löslichkeit in der Elektrode wesentlich sei. Dieser Arbeit folgten eine Reihe experimenteller Untersuchungen und andere Erklärungsvorschläge. Während Caspari das Potential beobachtet hatte, welches zum Abscheiden des ersten Bläschens nötig war, nahmen Coehn und Dannenberg³⁾ die Stromspannungskurve auf. Ihre Überspannungswerte stimmten mit den Casparischen hinreichend überein. Haber⁴⁾ berechnet die Stromspannungskurve nach der logarithmischen Formel

$$(1) \quad E = a + b \log I,$$

worin E die Spannung, I der Strom, a und b Konstanten sind. Er deutet dieses Resultat durch Annahme einer träge verlaufenden Reaktion. Tafel⁵⁾ schlägt vor, für diese träge Reaktion die Umsetzung $2H = H_2$ anzunehmen. Diese beiden Ansichten diskutiert später Lewis.⁶⁾ Ostwald⁷⁾ weist auf den Einfluß der Glätte der Elektrodenoberfläche hin, die nicht nur bei Quecksilber, sondern bei allen flüssigen Amalgam-elektroden zu hoher Überspannung Veranlassung gebe, eine Annahme, die ebenfalls mehrfach diskutiert wird.⁸⁾

1) W. Caspari, Zeitschr. f. physik. Chem. **30**. p. 89. 1899.

2) W. Nernst, Theor. Chem. 5. Aufl. p. 745.

3) A. Coehn u. K. Dannenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. p. 609. 1900.

4) F. Haber, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**. p. 193. 1900.

5) J. Tafel, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. p. 200. 1900.

6) G. N. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**. p. 193. 1906.

7) W. Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**. p. 39. 1899/1900.

8) Roskowki, E. Beetz, F. Streintz u. C. Fromme.

In der nachstehenden Untersuchung soll ein neuer Erklärungsversuch dargestellt werden unter Heranziehung der molekularen Anziehungskräfte, die an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt tätig sind.

1. Theorie.

Auskunft über die molekularen Anziehungskräfte gibt die Kapillaritätstheorie. Die neuesten Fortschritte auf diesem Gebiet verdanken wir van der Waals und Bakker, die nicht nur die beiden Grundgesetze der Kapillartheorie, sondern auch die thermischen Eigenschaften der Kapillarkonstanten in den Bereich ihrer Untersuchungen zogen. Da ich auf ihren Anschauungen aufbauen will, muß ich einleitend über ihre Arbeiten kurz referieren¹⁾:

Nach diesen beiden Forschern ist an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf keine Unstetigkeit, sondern eine wohldefinierte dünne Übergangsschicht anzunehmen. Die Dichteverteilung in dieser Schicht ist eine ganz bestimmte; die Differentialgleichung zur Berechnung der Abhängigkeit der Dichte ϱ von einer senkrecht zur Schicht verlaufenden räumlichen Koordinate h wird geliefert durch die Forderung der Stabilität in der Grenzschicht, d. h. durch das aus $\delta F = 0$ folgende Variationsproblem (F = freie Energie). Die Ableitungen von ϱ nach h gelangen folgendermaßen in den Ausdruck für F . Die freie Energie enthält als Anteil an der inneren Energie das Wechselwirkungspotential der Moleküle infolge ihrer molekularen Anziehungskräfte. Dieses wird in der üblichen Weise (vgl. Neumann, Theorie der Kapillarität, Leipzig) unter Annahme einer zunächst unbekannten, durch

$$(2) \quad \varrho = \varrho_0 + h \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)_0 + \dots$$

dargestellten Dichteverteilung berechnet, enthält also die Differentialquotienten von ϱ nach h .

1) J. van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**. 657; G. Bakker, l. c. **14**. p. 448; **20**. p. 500; **28**. p. 710; **33**. p. 487; **34**. p. 174; **36**. p. 683; **37**. p. 477; **42**. p. 72; **48**. p. 86; **51**. p. 356; **56**. p. 101; **59** p. 218.

Aus dem Resultat Bakkers, der Berechnung der Dichteverteilung in der Übergangsschicht aus der Bedingung für das Gleichgewicht, läßt sich mit Hilfe des Entropiesatzes folgern¹⁾: Eine Gasblase kann in einer Flüssigkeit erst dann entstehen, wenn das der Gleichgewichtsdichteverteilung entsprechende Dichtegefälle oder ein stärkeres bereits hergestellt ist. Und zwar ist diese Bedingung nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend. Diese Folgerung, welche bereits Bakker, wenn auch ohne Beweis, zu seiner Bemerkung über den Siedeverzug benutzt, bildet den eigentlichen Übergang zu unseren Untersuchungen.

Den Vorgang der Gasentwicklung an einer Elektrode wird man sich demnach folgendermaßen zu denken haben: Zunächst wird durch die angelegte elektrische Spannung Gas in die Übergangsschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt so lange hineingepreßt²⁾ werden müssen, bis das nötige Dichtegefälle aufgebaut ist. Bei weiterer Elektrolyse müßte sich jetzt ein dünnes, über die ganze Elektrode ausgebreitetes Gashäutchen bilden. Dieses zieht sich, als labiles Gebilde zu kleinen „Elementarbläschen“ zusammen, die sich ihrerseits wieder zu der großen Blase vereinigen, die man auf der Kuppe der Elektrode beobachtet.

Beim Zusammenschnellen der gasreichen Übergangsschicht an der Elektrode geht die Energie, die zu ihrem Aufbau nötig war, für die Gasentwicklung verloren. Sie setzt sich zunächst in die kinetische Energie des rasch verlaufenden Vorganges, dann in Wärme um. Diese Energie der Zwischenschicht, welche die Stromquelle über die normale Zersetzungsenergie hinaus zu liefern hat, ist die der Überspannung entsprechende.

Es berechnet sich somit die Überspannung $\Delta \varepsilon$ aus

$$\Delta \varepsilon \cdot 96540 \text{ Volt-Coul.} = \frac{E}{m} \text{ C.G.S.} = \frac{E}{m} 10^{-7} \text{ Volt-Coul.}$$

zu

$$(3) \quad \Delta \varepsilon = \frac{E}{m} \frac{10^{-7}}{96540} \text{ Volt,}$$

1) Die mathematische Durchführung der Beweise befindet sich in meiner demnächst erscheinenden Dissertation.

2) Damit nähern wir uns ganz den Anschauungen von Nernst. W. Nernst, Theoretische Chemie p. 745. 5. Aufl.)

wobei E die Energie in 1 qcm der Schicht in C.G.S. ausgedrückt, m die Gasmasse in 1 qcm der Schicht in Gramm-äquivalent ausgedrückt, bedeutet.

Der Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten, der Temperatur und des Druckes äußert sich durch die Veränderungen, die diese Faktoren in der Dichteverteilung der Zwischenschicht Gas/Elektrolyt hervorrufen. Der Einfluß des verschiedenen Elektrodenmaterials zeigt sich in der verschiedenen starken Unterstützung, welche beim Aufbau der Zwischenschicht die elektrische Kraft von den molekularen Anziehungskräften erfährt. Elektroden, die das abzuscheidende Gas stark anziehen (*in extremo lösen*, *Nernst, l. c.*), werden daher die Überspannung herabdrücken.

Um die Energie E und die Masse m (Formel (3)) zahlenmäßig zu berechnen, wird man die van der Waalssche Methode für ein heterogenes System von drei Komponenten: Elektrode, Gas, Elektrolyt zu verallgemeinern haben. Den drei unabhängigen Dichtevariationen entsprechend, wird das Variationsproblem $\delta F = 0$ drei simultane Differentialgleichungen zur Bestimmung der Dichteverteilungen liefern. Diese Gleichungen werden aber zur wirklichen Durchführung der Rechnung zu kompliziert; sie enthalten außer den zwölf Konstanten der Zustandsgleichung¹⁾ noch *drei Reihen* von Konstanten, die zur Darstellung der vorläufig unbekannten Kräftefunktionen eingeführt werden mußten. Zur Vereinfachung des Problems wird in erster Linie die Beseitigung dieser drei Reihen von Konstanten, also die Kenntnis der Kräftefunktion nötig sein.

Eine mathematische Überlegung²⁾ führt uns auf ein Wechselwirkungspotential Φ von der Form

$$(4) \quad \Phi = f \sum h_k \iint \frac{q_k q_{k'}}{r} \cdot e^{-\frac{r}{\lambda_{kk}}} dk dk',$$

1) J. van der Waals, Die Continuität usw. 2. Kap. 2. § 2.

2) Für $\Phi = f \sum h_k \iint q_k \psi_n dk dk'$, worin ψ_n das Potential der von der Molekulgattung h ausgehenden Anziehungskräfte für einen Pol im Volumenelement dk bedeutet, gelten folgende Bedingungen:

I. Die Energie ist überall endlich: $\Delta \psi_{(r=0)} = 4 \pi q$.

II. Das Wechselwirkungspotential ist innerhalb der homogenen Phase überall räumlich konstant: $\Phi = C$, höchstens ein New-

worin $\varrho_h \varrho_k$ die Dichten der einzelnen Komponenten h, k in den Raumelementen dh, dk , r der Abstand der beiden Raumelemente, f eine Maßkonstante, λ_{kh} eine der Natur der Kräfte zwischen den Molekülen h und k entsprechende Konstante ist. Φ unterscheidet sich von dem Wechselwirkungspotential infolge Newtonscher Anziehungskräfte nur durch den Faktor $e^{-r/\lambda_{kh}}$. Dieser mit wachsendem r rasch abnehmende „Auslöschungsfaktor“ bringt zur Darstellung, daß die molekularen Anziehungskräfte viel rascher wie die Gravitationskräfte abnehmen. Sie betragen in einer Entfernung λ_{kh} nur noch den e^{ten} Teil der Gravitation. Diese Überlegung zeigt den Zusammenhang von λ_{kh} mit dem Radius der Wirkungssphäre.

Für sein einkomponentiges System Dampf/Wasser hat van der Waals das Wechselwirkungspotential φ abgeleitet:

$$(5) \quad \varphi = \iint \varrho^2 \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r} dh dk.$$

Formel (4) zeigt, daß das Wechselwirkungspotential Φ des allgemeinen Falles aus Funktionen φ linear zusammensetzt. Bei einer einfachen Superposition bleibt aber der Typus

tonsches Kraftfeld kann sich überlagern: $\Delta \Phi = 0$ (in erster Annäherung).

Hieraus folgt:

$$\Phi = f \iint \sum \varrho_k \varrho_h \frac{1}{r} f(r) dh dk.$$

Der Auslöschungsfaktor $f(r)$ muß folgende Eigenschaften haben:

1. $f(r)$ ($r=0$) ist endlich und von Null verschieden (Bedingung I).
2. $f(r)$ konvergiert mit wachsendem r stärker wie jede negative Potenz [Bedingung für die Konvergenz der van der Waals'schen Reihe für s (Zeitschr. f. physik. Chem. **13**. p. 668)].
3. $f(r)$ ist überall stetig und endlich (eine Umformung nach dem Greenschen Satz muß möglich sein).
4. $f(r)$ enthält einen Parameter a derart, daß $\lim_{a \rightarrow \infty} \Delta \Phi = 0$ (Bedingung II).

Diesen Bedingungen genügen nur Funktionen von der Form

$$f(r) = a^{-\chi(r)}, \quad \chi(r) \leq r, \quad \chi(r)_{(r=0)} = r.$$

Die Annahme der Funktion a^{-r} nach dem Vorbilde von van der Waals (Zeitschr. f. physik. Chem. **13**. p. 706) wird also auch im allgemeinen Fall eine gute Annäherung liefern. Die Durchführung dieser hier nur skizzierten Überlegung findet sich in meiner Dissertation.

aller Gleichungen und somit auch der Resultate erhalten. Wir dürfen infolgedessen die einfachen Bakkerschen Formeln ohne weitere Rechnung auf den allgemeinen Fall übertragen und werden dabei qualitativ richtige Resultate erhalten.

Derartige qualitative Schlüsse sollen im nächsten Paragraphen gezogen und so die Theorie einer experimentellen Prüfung zugänglich gemacht werden.

2. Folgerungen aus der Theorie.

Die Aufdeckung des Zusammenhanges der Überspannung mit den molekularen Anziehungskräften gestattet unmittelbar noch keine experimentelle Prüfung, da die Werte der Anziehungskräfte nicht direkt gemessen werden können. Wir müssen daher eine zweite Gruppe von Erscheinungen aufsuchen, die ebenfalls vom Spiel dieser Anziehungskräfte abhängen, aber der Messung bei möglichst vielseitigen Versuchsbedingungen zugänglich sind. Schließt man von diesen rückwärts auf die Anziehungskräfte und weiter auf die Überspannung, so gelangt man zu den gewünschten Beziehungen zwischen zwei meßbaren Größen.

Diese zweite Gruppe meßbarer Größen sind die Kapillarkonstanten; sie bildeten ja den Ausgangspunkt zu dem Studium der molekularen Anziehungskräfte.

Die van der Waalssche Formel für die Kapillarspannung H einer Flüssigkeit gegen ihren Dampf

$$(6) \quad H = c \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 dh,$$

worin c eine Konstante, ϱ und h dasselbe wie in Formel (2) bedeutet, zeigt, daß die Kapillarspannung an der Grenzfläche Gas/Elektrolyt mit dem Dichtegefälle wächst; da mit diesem auch die Überspannung wächst, so müssen *Kapillarspannung und Überspannung parallel gehen*.

Auch auf die Anziehungskräfte, die von der Elektrode ausgehen, gestatten die Kapillarkonstanten einen Schluß zu ziehen. Sind diese Kräfte groß, so wird sich die Flüssigkeit auf der Elektrode auszubreiten streben und der Randwinkel ϑ (Fig. 1) klein sein. Die Anziehungskräfte zwischen Elektrode

und Gas, die im entgegengesetzten Sinne wirken, sind wegen der geringen Dichte des Gases klein und durften daher hier vernachlässigt werden. Starke Anziehungskräfte der Elektrode unterstützen zu gleicher Zeit wirksam die elektrische Kraft beim Aufbau der Übergangsschicht und drücken die Überspannung herab. *Randwinkel der Gasblase und Überspannung müssen demnach gemeinsam sinken, d. h. ebenfalls parallel gehen.*

Ferner gibt die Theorie Aufschluß über einen möglichen Einfluß der Oberflächenrauigkeit. Eine raue Oberfläche, in deren Rissen und Poren sich etwas Gas ansammeln kann, wird die Gasmasse in der Zwischenschicht (m in Formel (3) für $\Delta\epsilon$) vergrößern und die Überspannung herabdrücken. Da aber die Übergangsschichten, wie van der Waals gezeigt hat¹⁾, sehr dünn sind, so werden ziemlich gut polierte Elektroden sich immer noch wie raue Oberflächen verhalten. Nur bei Hochglanzpolituren oder flüssigen Amalgamelektroden wird ein Einfluß zu erwarten sein.

Schließlich sind alle Veränderungen der Oberfläche, die den Randwinkel beeinflussen, zu beachten. Von ihnen wird die Größe der Überspannung auch abhängen. So muß z. B. eine Verunreinigung der Elektrode mit minimalen Spuren von Fett, das bekanntlich die Benetzung durch wässrige Lösungen verhindert, die Überspannung stark erhöhen.

Eine weitere Folgerung aus unseren Anschauungen ist die Ausdehnung der Lippmannschen Messungen auf andere Metalle als Quecksilber. Das Dichtegefälle wird auch an Elektroden aus festem Metall durch elektrische Polarisierung sicher geändert und mit ihm nach obiger Theorie die Kapillarspannung. Zugleich haben wir im Randwinkel ein Reagens auf Veränderungen der Oberflächenspannung, die sich ja bei festen Metallen nicht mehr durch Steigen und Fallen eines Meniskus kennzeichnen. Damit eröffnet sich ein weiteres Feld interessanter Anwendungen.

3. Experimenteller Teil.

Von den im vorigen Paragraphen mit Hilfe der Theorie vorausgesagten Erscheinungen beabsichtigte ich zunächst das

1) J. van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**. p. 681.

Parallelgehen von Randwinkel und Überspannung zu prüfen. Zu diesem Zwecke sollte an Elektroden von verschiedenem Metall Wasserstoff aus $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure entwickelt werden. Die Zersetzungsspannung wurde in der üblichen Weise durch Aufnahme des Knickes in der Stromspannungskurve gemessen und durch Ermittlung des Potentials, bei dem sich das erste Bläschen bildete, kontrolliert. Die Potentialmessung wurde gegen eine ruhende Wasserstoffelektrode mit Hilfe der Kompensationsmethode, später direkt mit einem Dolezalekschen Binantenelektrometer ausgeführt. Um den durch gelösten Sauerstoff bedingten Reststrom herabzudrücken, diente

Fig. 1.

als Arbeitselektrode eine zweite Wasserstoffelektrode. Zum Messen des Randwinkels diente folgende Einrichtung: Die auf der Elektrode aufsitzende Wasserstoffblase wurde durch ein Mikroskop anvisiert. Dieses besitzt einen Faden. Es ist um seine Achse drehbar; ein Teilkreis gestattet diese Drehung abzulesen. Der Faden wird dann einmal parallel dem Elektrodenrand

(Stellung 1, Fig. 1), das andere Mal tangential dem Blasenrand (Stellung 2) eingestellt. Die Differenz der Ablesungen am Teilkreis gibt den Randwinkel ϑ .

Zunächst gelang es allerdings nur auf Quecksilber eine einzelne, sauber aufsitzende Blase zu erzeugen. Auf anderen Metallen entstand ein ganzes Schwammgewächs von Blasen (Fig. 5a), die gegenseitig ihren Randwinkel verdeckten. Ich beschränkte mich daher zunächst auf Messungen am Quecksilber. Um verschieden hohe Überspannungswerte zu erhalten, wurde die Temperatur variiert.

Zur Ausführung der Messungen war die Konstruktion eines besonderen Thermostaten nötig, der die Temperatureinstellung genau und namentlich rasch zu wechseln erlaubte, da die Messungen wegen der Empfindlichkeit gegen die geringsten Verunreinigungen vor Fertigstellung einer ganzen Kurve nicht unterbrochen werden durften.

Die Beobachtungen ergaben folgende Kurven (Fig. 2,

Kurve 1): Die Überspannung $\Delta \varepsilon$ steigt zunächst mit abnehmender Temperatur, von 0,78 Volt bei Zimmertemperatur, von 9° an etwas steiler, erreicht bei $5,3^{\circ}$ ein Maximum von 0,93 Volt und fällt dann wieder auf 0,86 Volt bei $2,0^{\circ}$.

Fig. 2. Überspannungstemperatur- und Randwinkeltemperaturkurve für Quecksilberelektroden und Wasserstoff aus $1/10$ n. Schwefelsäure entwickelt.

Unsere Theorie verlangt dasselbe Maximum in der Randwinkeltemperaturkurve (ϑ, t -Kurve) und sagt damit ein ganz neues und unerwartetes Verhalten des Randwinkels voraus. Ich habe wenigstens in der Literatur, selbst in den umfassenden Arbeiten von Grunmach und Domke¹⁾ nichts darüber finden können. Der Verlauf der Kapillaritätskonstante des reinen Wassers mit der Temperatur zeigt ebenfalls keine Andeutung von einem solchen Maximum. Die Messungen des Randwinkels bei verschiedener Temperatur (Fig. 3, Kurve 2) ergaben in der Tat genau den theoretisch erschlossenen Verlauf der ϑ, t -Kurve. Der Randwinkel steigt zunächst mit abnehmender Temperatur von 9° an ebenfalls etwas steiler, erreicht genau wie die Überspannung bei $5,3^{\circ}$ sein Maximum mit 87° , und fällt dann wieder bis auf 83° bei $2,1^{\circ}$ C.

Die Kurve wurde zur Kontrolle jedesmal bei abnehmender Temperatur und sofort noch ein zweites Mal bei steigen-

1) L. Grunmach u. Domke, Wissenschaftliche Abhandlungen der Normaleichungskommission. Heft 3. 1907.

der Temperatur aufgenommen. Die zahlreich vorgenommenen Wiederholungen des Versuches ergaben Kurven von demselben Typus, immer mit einem Maximum von $5,3^{\circ}$ und leidlich guter Übereinstimmung.

Durch das enge Zusammengehen der beiden Kurven (Fig. 3), sogar an Stellen, wo Unregelmäßigkeiten vorliegen, ist der Zu-

Fig. 3. Überspannungstemperaturkurven für Quecksilber, Kupfer, Silber.

sammenhang zwischen Kapillarität und Überspannung schlagend bewiesen und eine erste starke Stütze für die Theorie gewonnen.

Um zu entscheiden, ob man den Grund für das Auftreten dieses Maximums im Elektrolyten oder in der Quecksilberelektrode zu suchen hat, wurden Überspannungstemperaturkurven an noch anderen Metallen aufgenommen. Zeigen sie ebenfalls das Maximum bei gleicher Temperatur, so ist sehr wahrscheinlich die Ursache in dem kapillaren Verhalten des Elektro-

lyten zu finden. Die Messungen an Kupfer und Silber veranschaulicht Fig. 3. Das Maximum der Überspannung bei $5,3^{\circ}$ konnte wieder mit Sicherheit nachgewiesen werden, obwohl die ganze Höhenlage der Kurve bei Wiederholung mit einer anderen Kupfer- oder Silberelektrode noch schwankte.

Da es hiernach richtig zu sein scheint, im Elektrolyten die Ursache für das Maximum zu suchen, so muß auch die Kurve, welche die Kapillarspannung des Elektrolyten gegen Luft darstellt, dieses Maximum erkennen lassen. Ihren Verlauf können wir sogar noch genauer voraussagen, wenn wir auf die Verschiedenheit der Kurven für Kupfer und Queck-

silber folgende Überlegung gründen: In dem verschieden starken Abfall der *gesamten* Kurve nach rechts zeigt sich offenbar der verschiedene Einfluß der Elektrode auf die Überspannung. Wie wir wissen, steigt mit sinkenden Kapillarkräften die Überspannung. Die Verschiedenheit der Quecksilber- und Kupferkurve müßte also durch die sehr plausible

Annahme erklärt werden, daß die molekularen Anziehungskräfte des flüssigen Quecksilbers stärker mit der Temperatur abnehmen wie die des festen Kupfers. Ist diese Erklärung richtig, so müßte die Kurve für eine Elektrode mit konstanten Molekularkräften noch viel steiler im ganzen nach rechts sinken; diese durch Änderungen von seiten der Elektrode nicht beeinflusste Kurve würde dann den Einfluß des Elektrolyten genau angeben. Die ihr parallel verlaufende Kapillarspannungskurve des Elektrolyten an sich muß ebenfalls steil nach rechts sinken. Die nach der

Steighöhenmethode ausgeführten Messungen (Fig. 4) bestätigen unsere Schlüsse vollkommen. — Durch Aufbau der Steighöhenkurve auf eine geeignet ansteigende Kurve, deren Neigung durch die Änderungsgeschwindigkeit der molekularen Anziehungskräfte zwischen Metall und Lösung mit der Temperatur gegeben ist, kann man also für beliebige Metalle die Abhängigkeit der Überspannung von der Temperatur finden. Für Quecksilber ist die Konstruktion in Fig. 4 durchgeführt. Die Abhängigkeit der Anziehungskräfte der Elektrode für die Lösung von der Temperatur ist als linear in erster Annäherung angenommen.

Fig. 4. Kapillarspannung-Elektrolyt-Luft-Temperaturkurve und die daraus konstruierte Überspannung-Temperaturkurve.

Der Parallelismus der konstruierten und der aufgenommenen Kurve ist evident.

Nun wurden die Randwinkelmessungen an anderen Metallen als Quecksilber wieder in Angriff genommen und damit die Aufgabe, die kleinen störenden Nebenblasen zu beseitigen. Veränderungen der Elektrodengröße und Gestalt, Nachbildung der Form der Quecksilberkuppe, verschiedenartige Polituren nutzten nichts. Endlich half folgendes Mittel: Über der Elektrode wurde ein etwas ausgehöhltes Dach angebracht, und unter ihm eine große Blase entwickelt, die sich zwischen

Fig. 5 a.

Fig. 5 b.

Elektrode und Dach festsetzte (Fig. 5a). Beim Niedersenken des Daches drückt sich die große Blase auf der Elektrode breit und verschluckt dabei sämtliche störenden Nebenblasen. Zieht man das Dach wieder hoch, hat man nur noch die große Blase mit deutlich sichtbarem Randwinkel (Fig. 5b).

Damit waren aber die Schwierigkeiten noch nicht gehoben. Die mit basischem Wiener Kalk und Öl auf der Drehbank polierten und mit einem reinen Leder sorgfältig nachgeriebenen Elektroden zeigten ganz inkonstante Werte. Am ehesten gelang es, reproduzierbare Werte am leicht zu polierenden Nickel zu erhalten. Die Elektroden wurden lange Zeit mit trockenem basischen Wiener Kalk auf fettfreiem Leder unter ganz geringem Druck durch ein kleines Maschinchen poliert, das ich mir zu diesem Zweck konstruierte. Die Ab-

weichungen der Messungen bestanden in einer gleichzeitigen Erhöhung von Überspannung und Randwinkel gegen den durch langes Nachpolieren reproduzierbar erhaltenen Minimalwert. Wie die in der Tabelle angeführten Werte zeigen, ist der Grund der Fehler Verunreinigung durch Leinöl bzw. Paraffin.

Diese Abweichungen, obschon eine lästige Störung der Messungen, bilden somit wiederum eine vorzügliche Bestätigung der Theorie, und zwar im doppelten Sinne: Sie zeigen erstens das unbedingte Parallelgehen von Randwinkel und Überspannung, zweitens die am Ende des 2. Paragraphen vorausgesagte Erhöhung der Überspannung durch geringe Spuren benetzungsverhindernder Verunreinigungen.

Elektrode	$\Delta \varepsilon$	ϑ	Art der Politur
Ni/H ₂ SO ₄ ¹ / ₁₀ n.	0,59 Volt	70°	Mit Paraffin in Berührung gebracht und mit Leder allein nachgerieben.
Ni/H ₂ SO ₄ ¹ / ₁₀ n.	0,32 „	51	Normaler Wert.
Cu/H ₂ SO ₄ ¹ / ₁₀ n.	0,62 „	71	Auf der Drehbank mit basischem Kalk und Öl poliert und mit Leder allein nachgerieben.
Cu/H ₂ SO ₄ ¹ / ₁₀ n.	0,23 „	37	Auf der Maschine mit trockenem Wiener Kalk lange Zeit nachpoliert.
Ag/H ₂ SO ₄ ¹ / ₁₀ n.	0,415 „	58	Vorläufige Werte, mit Eisenoxyd (aus Eisenoxalat durch Glühen hergestellt) und Alkohol auf der Maschine poliert.
Ag/H ₂ SO ₄ ¹ / ₁₀ n.	0,240 „	45	

Wir wiesen im theoretischen Teile nach, daß der Einfluß der Elektrode auf die Überspannung durch den Randwinkel, der Einfluß der Kombination von Elektrolyten und Gas durch die Größe der Kapillarkonstante an der Grenze Gas-Elektrolyt gekennzeichnet wird.

Wenn wir *alle* Messungen von Randwinkel und Überspannung, die *nur* die Kombination H₂/H₂SO₄ ¹/₁₀ n. gemeinsam haben, in ein Koordinatennetz eintragen, so müssen sie sich zu einer glatten Kurve zusammenfügen. Fig. 6 bestätigt das. Diese Kurve enthält als Parameter nur noch die charak-

teristischen Eigenschaften der Kombination Gas-Elektrolyt. Diese sind mit dem Wechselwirkungspotential Φ gegeben. Denn kennt man dieses, so läßt sich prinzipiell alles andere aus $\delta F = 0$ berechnen. Für das an der Grenzfläche Elektrolyt-Gas gültige Wechselwirkungspotential wurde oben ein Ausdruck von der Form

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi = \iint \left(\varrho_{\text{H}}^2 \frac{e^{-\frac{r}{\lambda_{\text{H}_2}}}}{r} + \varrho_{\text{H}} \varrho_{\text{H}_2\text{O}} \frac{e^{-\frac{r}{\lambda_{\text{H}_2}, \text{H}_2\text{O}}}}{r} \right. \\ \left. + \varrho_{\text{H}_2\text{O}}^2 \frac{e^{-\frac{r}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}}}}{r} \right) dk dk' \end{aligned} \right.$$

abgeleitet. Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie in Formel (4), nur wurde für $h k$ H_2 und H_2O dem vorliegenden Fall entsprechend eingesetzt. Dieses Φ enthält drei Konstanten λ_{H_2} , $\lambda_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}$ und $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$. Die mathematische Formel für die Überspannungsrandwinkelkurve muß also ebenfalls drei Konstanten enthalten. Von diesen wird eine durch die theoretisch erschlossene Bedingung eliminiert, daß die Kurve durch den Nullpunkt geht, die beiden anderen sind empirisch aus den Messungen zu berechnen.

Diesen Anforderungen genügt die Formel

$$(8) \quad \Delta \varepsilon = \frac{e^{a\phi} - 1}{b}.$$

Sie enthält die notwendigen drei Konstanten, von ihnen ist eine, nämlich die Eins, universell, und entspricht der Bedingung, daß die Kurve durch den Nullpunkt geht. Die anderen beiden, a und b , berechnen sich für die Kombination: Wasserstoff, Schwefelsäure $1/10$ normal zu

$$a = 0,0264,$$

$$b = 9.$$

Es gilt also für die Kombination $\text{H}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ $1/10$ n.

$$\Delta \varepsilon = \frac{e^{0,0264 \phi} - 1}{9} \text{ Volt},$$

wenn man ϑ in Grad ausdrückt, oder zur Berechnung mit Briggschen Logarithmen handlicher:

$$\log(\Delta\epsilon + 0,111) = 0,0115 \vartheta - 0,954.$$

Die Kurve in Fig. 6 ist mit dieser Formel berechnet.

Der Gültigkeitsbereich der Formel ist ein sehr großer. Er erstreckt sich auf *alle Elektroden*, gleichgültig, aus welchem Metall sie bestehen, ob sie rau sind, oder bis zu beliebigem Grade poliert, ob sie metallisch sauber sind, oder irgendwelche Verunreinigungen tragen. Er umfaßt ferner *alle Temperaturen*.

Die Übereinstimmung der Messungen mit der Formel ist eine so ausgezeichnete (die Abweichungen betragen nur etwa

Fig. 6. Randwinkel-Überspannungskurve.

0,01 Volt), daß man eine handliche Methode zur Messung der Überspannung auf diesen Zusammenhang gründen kann. Der Randwinkel läßt sich mit jedem wagerecht gestellten Mikroskop rasch messen. Den zugehörigen Überspannungswert gibt die Formel oder die Kurve (Fig. 6) ebenso auf $\frac{1}{100}$ Volt genau an, wie die zeitraubende Aufnahme der Stromspannungskurve.

Als weiteres Anwendungsgebiet unserer Theorie wurde die Verallgemeinerung der Lippmannschen Beobachtungen

auf andere Metalle genannt. Das Studium der Lippmannschen Kurven für andere Metalle ist namentlich deswegen interessant, da jetzt die Möglichkeit vorliegt, weiteres Beob-

Fig. 7. Polarisation-Randwinkelkurve am Quecksilber.

Fig. 8. Polarisation-Randwinkelkurve am Nickel.

achtungsmaterial zum Studium der noch fraglichen¹⁾ Theorie des absoluten Potentials zu gewinnen, die sich ja bis jetzt

1) W. Nernst, Referat über Berührungselektrizität, Beilage zu Wied. Ann. 1896. Nr. 8; F. Krüger, Göttinger Nachr. 1904. Heft 1. p. 33.

nur auf Messungen am Quecksilber gründete. Obwohl ich die Untersuchungen auf diesem Gebiet erst begonnen habe, will ich die beiden bis jetzt erhaltenen Kurven hier schon mitteilen.

Zur Kontrolle der Methode wurde zunächst die Randwinkelpolarisationskurve am Quecksilber aufgenommen. Das Resultat (Fig. 7) erweist den Randwinkel als brauchbares Reagens auf die Oberflächenspannung. Die Aufnahme der Kurve am Nickel zeigt Fig. 8. Wegen der über 0,32 Volt auftretenden Wasserstoffentwicklung war es leider nicht möglich, über das Lippmannsche Maximum hinauszukommen. Immerhin läßt die Gestalt der Kurve erkennen, daß es voraussichtlich an derselben Stelle liegt, wie beim Quecksilber, ein Resultat, welches für die Richtigkeit der Lippmannschen Theorie sprechen würde.

Zum Schluß möchte ich noch eine Bemerkung von Ostwald¹⁾ erwähnen, aus der man einen Einwand gegen unsere Theorie zu konstruieren versucht werden könnte. Ostwald sagt etwa folgendes: Die molekularen Anziehungskräfte können direkt mit der Überspannung nichts zu tun haben, denn sie sind nur von der Größenordnung des Binnendruckes, ungefähr 10000 Atm., 0,54 Volt; ein nicht abnorm hoher Wert für eine Überspannung, entspricht aber einem Druck von 10^{10} Atm.

Eine Arbeit gegen die molekularen Anziehungskräfte, von der Größenordnung der Verdampfungswärme, wäre allerdings viel zu klein. Eine solche kommt aber als reversibel umgesetzte Arbeit, zur Erklärung der irreversiblen Erscheinung der Überspannung, gar nicht in Frage. Wir betrachten hierzu vielmehr die weit größere Arbeit, die nötig ist, um die Zwischenschicht immer neu aufzubauen. Folgende Überschlagsrechnung soll zeigen, daß die Energie der Zwischenschicht bei weitem hinreicht, die Überspannung zu erklären.

Ich lege dabei die Zahlen für Wasser zugrunde, wie sie van der Waals in seiner *Kontinuität*, Bd. 1. p. 114, mitteilt. Ihre angenäherte Gültigkeit für verdünnte Lösungen darf man wohl annehmen. Die mittlere Wasserstoffdichte in der Zwischenschicht, die sicher kleiner wie die Gasdichte ist, nehme ich

1) W. Ostwald, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 6. p. 39. 1899/1900.

gleich der Gasdichte an, um eher einen Fehler zugunsten des Einwandes zu begehen.

Die Dichte δ des Wasserstoffs in der Schicht beträgt:

$$\delta = 1 \text{ g-mol}/22 \text{ Liter} = \frac{1}{2} 10^{-4} \text{ g-mol cm}^{-3},$$

die Schichtdicke d ist

$$d = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Mit einem Grammoll kann man demnach eine Schicht von q qcm Größe aufbauen

$$q = \frac{1}{\frac{1}{2} 10^{-4} \cdot 1,5 \cdot 10^{-8}} = \frac{2}{1,5} 10^{12} \text{ cm}^2.$$

Der Energieüberschuß H in 1 qcm der Schicht ist

$$H = 155 \text{ C.G.S.}$$

Demnach beträgt die Energie der ganzen Schicht

$$E_s = 2 \cdot 10^{14} \text{ C.G.S.}$$

Einer Überspannung von 1 Volt würde für 1 g-mol H_2 die Energie

$$\begin{aligned} E_E &= 1 \text{ Volt } 2.96540 \text{ Amp. sec} = 10^8 \cdot 2.96540 \cdot 10^{-1} \\ &= \text{ca. } 2 \cdot 10^{12} \text{ C.G.S.} \end{aligned}$$

entsprechen.

Die Energie der Zwischenschicht reicht also bei weitem zur Erklärung von 1 Volt Überspannung aus.

In dieser Arbeit werden nur die von van der Waals und Bakker in 13 Abhandlungen wohlbegründeten Anschauungen über die kapillare Zwischenschicht benutzt. Eine Hypothese ad hoc ist nicht darin enthalten.

Zusammenfassung.

Der Grundriß einer Theorie der Überspannung als Folgeerscheinung von molekularen Anziehungskräften wird auf den Bakkerschen Anschauungen über die kapillare Zwischenschicht aufgebaut. Aus dieser qualitativen Überlegung werden Zusammenhänge zwischen der Überspannung und den Kapillaritätskonstanten (dem Randwinkel der Blase und der Oberflächenspannung des Elektrolyten gegen Luft), der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und zwischen Polarisation und der Oberflächenspannung der Elektrode gegen den Elektrolyt abgeleitet. Als brauchbares Reagens auf die Oberflächen-

spannung fester Metalle wird der Randwinkel der Blase aufgefunden.

Die Resultate der *Messungen* sind folgende:

I. Den Einfluß des Elektrolyten auf die Überspannung kennzeichnet die Kapillarspannungs- und Überspannungskurve des Elektrolyten gegen Luft. Sie geht mit der Überspannung parallel. Das wird bewiesen

1. Durch die Messungen am Quecksilber (Fig. 4) bei verschiedener Temperatur. Kapillarspannung und Überspannungskurve sind durch eine einfache geometrische Konstruktion in einander überführbar.

2. Durch Messungen am Kupfer und Silber (Fig. 3) bei verschiedener Temperatur.

II. Den Einfluß der Elektrode auf die Überspannung kennzeichnet der Randwinkel. Er geht immer mit der Überspannung parallel. Dieses Gesetz ist von *völliger Allgemeinheit*. Es wurde experimentell bestätigt:

1. Für verschiedene Metalle (Fig. 6).

2. Für verschiedene Polituren (Tabelle).

3. Für Oberflächen, auf die Verunreinigungen gebracht wurden (Tabelle).

4. Für verschiedene Temperaturen (Fig. 2).

Der Randwinkel ϑ und die Überspannung $\Delta\varepsilon$ folgen dem Gesetz

$$\Delta\varepsilon = \frac{e^{a\vartheta} - 1}{b}.$$

Die Konstanten a und b drücken die charakteristischen Eigenschaften von Gas und Elektrolyt aus. Für die Kombination H_2/H_2SO_4 $1/10$ n. berechnen sie sich zu $a=0,0264$, $b=9$, wobei ϑ in Grad, $\Delta\varepsilon$ in Volt ausgedrückt ist. Zur Berechnung mit Briggschen Logarithmen ist die Formel handlicher in der Gestalt

$$\log(\Delta\varepsilon + 0,111) = 0,0115 \vartheta - 0,954 \text{ Volt.}$$

Infolge der ausgezeichneten Übereinstimmung der Messungen mit der Formel wird auf dieses Gesetz eine bequeme Methode zur Messung der Überspannung gegründet.

III. Das theoretisch erschlossene Parallelgehen von Randwinkel und Polarisation wird durch Messungen am Quecksilber

geprüft. Der Randwinkel wird dabei als taugliches Reagens auf Veränderungen der Oberflächenspannung erwiesen (Fig. 7).

Die Methode wird zur Aufnahme der Lippmannschen Kurve an einem festen Metall, nämlich Nickel, verwendet. Die Kurve (Fig. 8) läßt ein Maximum bei 0,38 Volt vermuten. Das Resultat steht im Einklang mit der Theorie der absoluten Potentiale.

Ausgeführt wurden die Messungen im physikalischen Institut der technischen Hochschule Charlottenburg auf Veranlassung und unter Leitung von Hrn. Prof. Dolezalek. Ihm bin ich für seinen wertvollen Rat zu wärmstem Danke verpflichtet.

(Eingegangen 28. Januar 1908.)