

Zur elektrochemischen Aktivierungspolarisation

Von KURT NAGEL

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen

(Z. Naturforschg. 1, 433–438 [1946]; eingegangen am 16. April 1946)

Widerstands-, Konzentrations- und Aktivierungspolarisation werden als elektrochemische Grundpolarisationsarten gekennzeichnet, auf die sich die verwickelteren Polarisationsercheinungen zurückführen lassen. Zur Erläuterung der noch am wenigsten geklärten Aktivierungspolarisation wird für eine einfache Metallelektrode der Verlauf der maßgebenden chemischen, elektrischen und elektrochemischen Potentiale graphisch dargestellt. Die stationäre Stromspannungskurve ergibt sich durch Überlagerung einer anodischen und einer kathodischen Teilstrom-Spannungs-Kurve. Außerdem werden Beziehungen für die Durchtrittswärme der Metallionen und für den Temperaturkoeffizienten der Aktivierungspolarisation abgeleitet.

1. Problemstellung

Um die energetisch-stofflichen Verhältnisse elektrochemischer Mehrphasensysteme möglichst übersichtlich zu kennzeichnen, hat sich in früheren Arbeiten über das elektrochemische Gleichgewicht und reversible Vorgänge¹ die Darstellung des Verlaufs der maßgebenden chemischen, elektrischen und elektrochemischen Potentiale bewährt. Im folgenden soll versucht werden, in gleicher Weise auch die Kinetik des potentialbestimmenden Ionenübergangs zu erläutern, und zwar soll von den drei grundlegenden Polarisationsarten der Widerstands-, Konzentrations- und Aktivierungspolarisation insbesondere die letztgenannte Polarisationsart an Hand der einschlägigen thermodynamischen und kinetischen Grundlagen betrachtet werden.

2. Definition und Kennzeichnung der Grundpolarisationsarten

An der Phasengrenze eines elektrochemischen Zweiphasensystems mit den Phasen I und II, kurz „Elektrode“ genannt, tritt bekanntlich ein Sprung im inneren elektrischen Potential φ , das Galvani-Potential $iA_{II}\varphi = i\varphi - ii\varphi$, auf. Wird die Elektrode

von einem der Einfachheit halber konstant angenommenen Strom der Stromdichte i durchflossen, so kommt es zu einer mehr oder weniger großen Verschiebung $\Delta\Delta\varphi$ dieses Galvani-Potentials von einem stromlosen Ruhewert $iA_{II}\varphi_{\text{Ruhe}}$ zu einem Stromwert $iA_{II}\varphi_i$, zur „Polarisation“ der untersuchten Elektrode:

$$\Delta\Delta\varphi \equiv iA_{II}\varphi_i - iA_{II}\varphi_{\text{Ruhe}}. \quad (1)$$

Bei anodischer Belastung hat $\Delta\Delta\varphi$ einen positiven, bei kathodischer Belastung einen negativen Zahlenwert. Mit der Zeit t bzw. der Strommenge Q nimmt normalerweise $|\Delta\Delta\varphi|$ nach einer bestimmten monotonen Funktion $|\Delta\Delta\varphi|(t)$ bzw. $|\Delta\Delta\varphi|(Q)$ zu, in gewissen einfachen Fällen bis zu einem praktisch stationären Wert. Auch die nach Öffnung des Polarisierungsstromes verbleibende Verschiebung des Galvani-Potentials wird als Polarisation bezeichnet. Will man sie von der im Stromfluß gemessenen Verschiebung, der „Strompolarisation“, unterscheiden, kann man sie als „Nachpolarisation“ bezeichnen.

Eine nähere Betrachtung der Polarisationsercheinungen erstreckt sich zweckmäßigerweise zunächst auf die sog. einfache Elektrode mit nur 1 potentialbestimmenden Ionenübergang j . Im

¹ E. Lange, Elektrochemie der Phasengrenzen, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XII/2, 265; E. Lange u. K. Nagel, Über Stoff-Strom-Arbeit-Beziehungen im idealen elektrochemischen Mehrphasensystem, Z. Elektrochem. 41, 575 [1935]; Grundsätze zur Verwirklichung idealer Ketten und ihre Anwendung bei Normalelementen, galvanischen Elementen

und Sammlern, Z. physik. Chem. (A) 181, 1 [1937]; Zur Thermodynamik zweifacher Elektroden mit zwei ungehemmten Ionenübergängen im stromlosen Zustand, Z. Elektrochem. 44, 792 [1938]; Zur Thermodynamik zweifacher Elektroden mit gehemmten Ionenübergängen im stromlosen Zustand, Z. Elektrochem. 44, 856 [1938].



stromlosen Zustand herrscht dann elektrochemisches Gleichgewicht, gekennzeichnet durch:

$$i\Delta\varphi_{G,j} = -\frac{1}{Fz_j} \cdot i\Delta\mu_j; n_j = n_j. \quad (2)$$

Die Polarisation einer solchen einfachen Elektrode ist gleich der *Fehlspannung*² $\Delta\varphi_{\text{bestehend}} - \Delta\varphi_{G,j}$, des gehemmten Ionenübergangs j . Im hier vorliegenden Sonderfall: $\Delta\varphi_{\text{bestehend}} = \Delta\varphi_i$ spricht man von „Überspannung“ des Ionenübergangs j .

Zur Deutung der Polarisationserscheinungen werden in der Literatur zahlreiche Polarisationsarten unterschieden, die nicht immer mit der wünschenswerten Exaktheit und Einheitlichkeit definiert sind. Mit Rücksicht darauf, daß stets Hemmungen des potentialbestimmenden Ionenübergangs eine wesentliche Ursache für die Verschiebung des Galvani-Potentials darstellen, erscheint es gerechtfertigt, die Polarisation nach Art und Ort dieser Hemmungen zu unterteilen. Es ergeben sich dann drei verschiedene³ Polarisationsarten.

1. *Widerstandspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{\text{Widerst.}}$ ⁴: Bewegungshemmungen von Ionen *innerhalb* der am Aufbau der Elektrode beteiligten *Phasen* wirken sich im Sinne eines Ohmschen Widerstandes R aus. Die meßbare Verschiebung $\Delta\Delta\varphi$ des Galvani-Potentials enthält einen entsprechenden Ohmschen Spannungsabfall iR , insbesondere innerhalb einer auf dem Metall befindlichen Deckschicht (Deckschichtpolarisation).

2. *Konzentrationspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{\text{Konz.}}$: Durch einen Strom-Stoff-Umsatz wird die Konzentration der potentialbestimmenden oder mitpotentialbestimmenden⁵ Ionen oder Moleküle an der Phasengrenze und damit das elektrochemische Gleichgewicht unter Einstellung eines neuen $\Delta\varphi_G$ -Wertes verschoben. Zwischen Phasengrenze und unverändertem Lösungsinnen entsteht in einer „Diffusionsschicht“ ein Konzentrationsgefälle Δc . Die Größe von Δc , und damit von $\Delta\Delta\varphi$, wird maßgebend von den *Diffusionshemmungen* der potentialbestimmenden Ionen oder Moleküle beeinflusst.

² Eine genauere Definition der Fehlspannung findet sich bei E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 857 [1938].

³ Auf gewisse zwischen den genannten Polarisationsarten bestehende Beziehungen soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Als Beispiele seien erwähnt, daß sowohl für die Widerstands- als auch für die Konzentrationspolarisation Ionenbeweglichkeiten von Bedeutung sind und daß auch bei der Widerstandspolarisation in einer Deckschicht Aktivierungsener-

3. *Aktivierungspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{\text{Aktiv.}}$: Der *Übergang* der potentialbestimmenden Ionen von I nach II oder umgekehrt ist gehemmt.

Zur experimentellen Unterscheidung dieser 3 Polarisationsarten können die $\Delta\Delta\varphi(t)$ -Kurven und die stationären Strom-Spannungs-Kurven herangezogen werden. Am langsamsten ist das Anlaufen und Abklingen der Konzentrationspolarisation, während für eine reine, praktisch kapazitätsfreie Widerstandspolarisation Anlauf- und Abklingzeiten vernachlässigbar klein wären. Experimentell leichter aufnehmbar und theoretisch einfacher sind die stationären Strom-Spannungs-Kurven, die deshalb oft allein zur Kennzeichnung der 3 Polarisationsarten verwendet werden.

Widerstands-, Konzentrations- und Aktivierungspolarisation kann man als *Grundpolarisationsarten* bezeichnen, auf die sich die verwickelteren Polarisationserscheinungen zurückführen lassen. Zu solchen *Verwicklungen* kommt es, wenn gleichzeitig mehrere der genannten Hemmungen die Verschiebung des Galvani-Potentials maßgebend beeinflussen. Die Polarisation setzt sich dann additiv aus entsprechenden Anteilen der Grundpolarisationsarten zusammen, im allgemeinen Falle also nach

$$\Delta\Delta\varphi = \Delta\Delta\varphi_{\text{Widerst.}} + \Delta\Delta\varphi_{\text{Konz.}} + \Delta\Delta\varphi_{\text{Aktiv.}} \quad (3)$$

Größere Verwicklungen entstehen dadurch, daß die Wirkung des an der Elektrode stattfindenden Strom-Stoff-Umsatzes über die bisher angenommene, zur Konzentrationspolarisation führende Ausbildung eines stationären Konzentrationsgefälles in einer dünnen Diffusionsschicht hinausgeht, indem z. B. durch Ab- oder Aufbau von Deckschichten der Ohmsche Widerstand sich ändert. Solche Rückwirkungen der Elektrolyse auf die Polarisation verhindern die Ausbildung eines stationären Wertes von $\Delta\varphi_i$ und können zu „anomaler“ Polarisation führen. Bei genügender Stromdichte und genügender Strommenge kann es darüber hinaus zu einem neuen, zusätzlichen Ionen-
gien im Sinne von Ablösearbeiten der beweglichen Ionen eine Rolle spielen.

⁴ Diese Widerstandspolarisation wird in der angelsächsischen Literatur als „resistance overpotential“ bezeichnet, z. B. bei J. N. Agar u. F. P. Bowden, The kinetics of electrode reactions Proc. Roy. Soc. [London] **169**, 206 [1938], und Irreversible electrode processes, Annu. Rep. Progr. Chem. **35**, 90 [1939].

⁵ Vergl. hierzu E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 797 [1938].

übergang und damit zum Übergang einer einfachen Elektrode in eine zweifache Elektrode kommen. Die damit verbundenen Polarisationserscheinungen sind als „Abscheidungspolarisation“⁶ bezeichnet worden.

3. Thermodynamische und kinetische Grundlagen der Aktivierungspolarisation. Verlauf der einschlägigen Potentiale

Als Beispiel einer einfachen Elektrode wird im folgenden das elektrochemische Zweiphasensystem Metall/Metallsalzlösung näher betrachtet, bei dem der potentialbestimmende Ionenübergang im Übergang der Metallionen von einem Gitterplatz der Metallphase I zum hydratisierten Metallion in der Lösungsphase II oder umgekehrt besteht. Die meßbar auftretende Verschiebung des Galvani-Potentials soll hier nur durch *Hemmungen beim Durchtritt der potentialbestimmenden Metallionen* durch die Doppelschicht verursacht werden. Es wird also angenommen, daß der Ohmsche Widerstand, insbesondere in Form einer Deckschicht, vernachlässigbar klein ist und daß keine ins Gewicht fallende Konzentrationspolarisation auftritt.

In der Abb. 1 ist der Verlauf der wichtigsten Potentiale sowohl für das elektrochemische Gleichgewicht als auch für den anodischen Stromfluß graphisch dargestellt. Man erkennt, daß im Gleichgewicht der elektrische Potentialsprung $\Delta\varphi$ den in gleichen Einheiten gemessenen chemischen Potentialsprung $\Delta\mu_{Me^+}$ kompensiert, während im Stromfluß das Galvani-Potential um die Polarisisation $\Delta\Delta\varphi$ angewachsen ist. Das elektrochemische Potential η_{Me^+} , das ursprünglich in beiden Phasen gleich ist, weist im Stromfluß einen Abfall $\Delta\eta_{Me^+}$ auf, der als Affinität für den Übergang der Metallionen angesehen werden kann. Die Änderung der partiellen Entropie der Metallionen ${}_I\Delta_{II}S_{Me^+}$ bestimmt nach $T{}_I\Delta_{II}S_{Me^+} = {}_{I,II}L_{Me^+}$ die latente Durchtrittswärme L . Die Durchtrittshemmung für den Übergang der Metallionen von I nach II bzw. von II nach I kommt in einer *Potentialschwelle* \dot{E}_1 bzw. \dot{E}_2 zum Ausdruck. Da die Aufladung der Phasengrenze in Form der elektrochemischen Doppelschicht je nach Ladungssinn zu einer Er-

leichterung oder Erschwerung des Ionenübergangs führen muß, ist von vornherein damit zu rechnen, daß eine gewisse Beeinflussung der Potentialschwellen durch das an der Elektrode herrschende Galvani-Potential erfolgt⁷. Bezeichnet man die ohne elektrische Anteile wirksamen Potential-

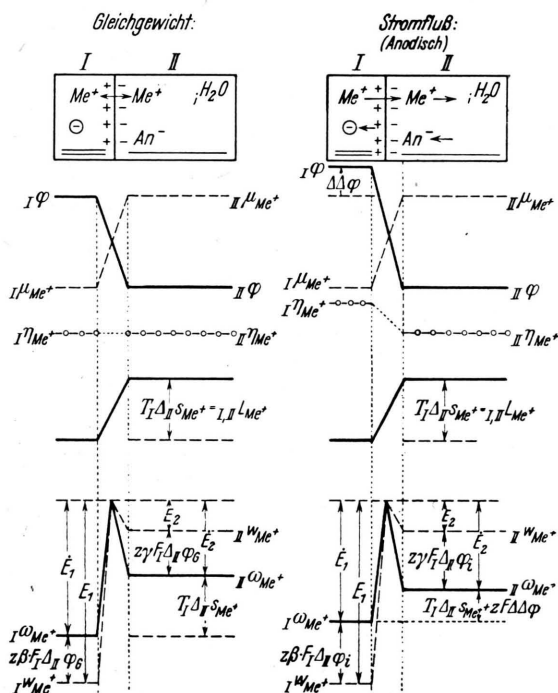


Abb. 1. Schematischer Potentialverlauf bei stationärer Aktivierungspolarisation. Die feste Phase ist durch zweimaliges, die flüssige Phase durch einmaliges Unterstreichen gekennzeichnet. Vorzeichen und Größe der Potentialdifferenzen sind willkürlich angenommen.

schwellen mit E_1 bzw. E_2 , so kann man den Zusammenhang zwischen den E - und den \dot{E} -Werten ausdrücken durch:

$$\begin{aligned}\dot{E}_1 &= E_1 - z\beta F \cdot {}_I\Delta_{II}\varphi; \\ \dot{E}_2 &= E_2 + z\gamma F \cdot {}_I\Delta_{II}\varphi.\end{aligned}\quad (4)$$

z : Wertigkeit der Metallionen

Die Faktoren β und γ , welche zum Ausdruck bringen, in welchem Umfang die Aktivierungsenergien durch das Galvani-Potential beeinflusst

gebenden Ablösearbeiten konstant. Damit wird R unabhängig von i und die Strom-Spannungs-Kurve der Widerstandspolarisation geradlinig, während die Aktivierungspolarisation zu der unten abgeleiteten verwickelteren Beziehung zwischen i und $\Delta\Delta\varphi$ führt.

⁶ Z. B. von E. Baars, Handb. d. Physik Bd. XVI, Elektrochemische Messungen, S. 662.

⁷ Im Gegensatz hierzu sind die oben erwähnten, für den Ohmschen Widerstand R einer Deckschicht maß-

werden, ändern sich nach dem Ergebnis zahlreicher Untersuchungen nicht mit $\Delta\varphi$. Während allgemein gilt: $\beta + \gamma = 1$, ist in Abb. 1 und 2 der oft verwirklichte Sonderfall: $\beta = \gamma = 1/2$ dargestellt.

Die Differenz $E_2 - E_1$ ist bestimmt durch die Differenz des partiellen Wärmehalts der potentialbestimmenden Metallionen:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= {}_I w_{Me+} - {}_{II} w_{Me+} \\ &= {}_I A_{II} w_{Me+} = {}_I A_{II} \mu_{Me+} + T \cdot {}_I A_{II} s_{Me+} \end{aligned} \quad (5)$$

Bezeichnet man mit \vec{N}_0 bzw. \overleftarrow{N}_0 die Zahl der ohne Mitwirkung von Potentialschwellen, im Sinne einer Stoßzahl, zum Übergang von I nach II bzw. von II nach I befähigten Mole Metallionen, so lassen sich die wirklichen Geschwindigkeiten für den Übergang $I \rightarrow II$ bzw. $II \rightarrow I$ ausdrücken durch:

$$\begin{aligned} \vec{N} &= \vec{N}_0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \\ &= \vec{N}_0 \exp\left(-\frac{E_1 - z\beta F \Delta\varphi_i}{RT}\right); \\ \overleftarrow{N} &= \overleftarrow{N}_0 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \\ &= \overleftarrow{N}_0 \exp\left(-\frac{E_2 + z\gamma F \Delta\varphi_i}{RT}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

Die N_0 -Werte stehen nach

$$R \cdot \ln \vec{N}_0 / \overleftarrow{N}_0 = - {}_I A_{II} s_{Me+} \quad (7)$$

im Zusammenhang mit der Übergangsentropie der Metallionen.

Faßt man die Ionenübergänge als einen *anodischen* bzw. *kathodischen Teilstrom* \vec{i} bzw. \overleftarrow{i} auf und ordnet man, wie es meist geschieht, dem anodischen Teilstrom ein positives, dem kathodischen Teilstrom ein negatives Vorzeichen zu, so ergeben sich folgende Beziehungen:

Anodischer Teilstrom:

$$\vec{i} = z F \vec{N}_0 \exp\left(-\frac{E_1 - z\beta F \Delta\varphi_i}{RT}\right) \quad (8a)$$

Kathodischer Teilstrom:

$$\overleftarrow{i} = -z F \overleftarrow{N}_0 \exp\left(-\frac{E_2 + z\gamma F \Delta\varphi_i}{RT}\right) \quad (8b)$$

Im äußeren Stromkreis meßbarer Gesamtstrom:

$$\begin{aligned} i &= \vec{i} + \overleftarrow{i} \\ &= +z F \vec{N}_0 \exp\left(-\frac{E_1 - z\beta F \Delta\varphi_i}{RT}\right) \\ &\quad - z F \overleftarrow{N}_0 \exp\left(-\frac{E_2 + z\gamma F \Delta\varphi_i}{RT}\right) \end{aligned} \quad (9)$$

Bei anodischem äußerem Strom ist: $i > 0$, $|\vec{i}| > |\overleftarrow{i}|$.

Bei kathodischem äußerem Strom ist: $i < 0$, $|\vec{i}| < |\overleftarrow{i}|$.

Speziell für das elektrochemische Gleichgewicht mit $\Delta\varphi = \Delta\varphi_G$ gilt:

$$\begin{aligned} \vec{i}_G &= +z F \vec{N}_0 \exp\left(-\frac{E_1 - z\beta F \Delta\varphi_G}{RT}\right); \\ \overleftarrow{i}_G &= -z F \overleftarrow{N}_0 \exp\left(-\frac{E_2 + z\gamma F \Delta\varphi_G}{RT}\right); \\ |\vec{i}_G| &= |\overleftarrow{i}_G|. \end{aligned} \quad (10)$$

Teilt man in Gleichung (9) $\Delta\varphi_i$ nach $\Delta\varphi_i = \Delta\varphi_G + \Delta\Delta\varphi$ auf und führt die i_G -Werte nach Gleichung (10) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} i &= \vec{i}_G \exp\left(\frac{z\beta F \Delta\Delta\varphi}{RT}\right) + \overleftarrow{i}_G \exp\left(-\frac{z\gamma F \Delta\Delta\varphi}{RT}\right) \\ &= |i_G| \left[\exp\left(\frac{z\beta F \Delta\Delta\varphi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{z\gamma F \Delta\Delta\varphi}{RT}\right) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

Man kann sich also, wie in Abb. 2 dargestellt, die stationäre Strom-Spannungs-Kurve der Aktivierungspolarisation durch Überlagerung zweier Teilstrom-Spannungs-Kurven entstanden denken. Die benutzten Werte $\beta = \gamma = 1/2$ und $i_G = 10^{-5}$ [A · cm⁻²] entsprechen experimentellen Ergebnissen⁸, wie sie bei der Zinkelektrode Zn/0,5-n. ZnSO₄-Lösung gefunden wurden.

In einiger Entfernung vom Gleichgewicht, etwa bei $|\Delta\Delta\varphi| \geq 0,050$ V, fällt die durch Überlagerung entstehende Kurve praktisch mit der anodischen bzw. kathodischen Teilstrom-Kurve zusammen. Man kann dann die stationäre Aktivierungspolarisation in vereinfachter Form durch eine der bei

⁸ W.A. Rojter, W.A. Juza u. E.S. Polujan, Elektrochemische Polarisation der Metallelektroden, II. Polarisation der Zinkelektrode, Acta physicochim. URSS 10, 845 [1939].

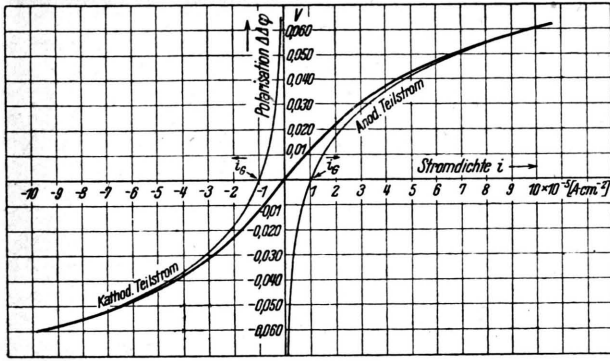


Abb. 2. Aktivierungspolarisation: $i(\Delta\Delta\varphi)_{\text{stat.}}$ -Kurve, berechnet nach: $i = \vec{i} + \overleftarrow{i} = \vec{i}_G \exp(z \cdot \beta F \cdot \Delta\Delta\varphi / RT) + \overleftarrow{i}_G \cdot \exp(-z \cdot \gamma F \cdot \Delta\Delta\varphi / RT)$ mit $\beta = \gamma = 1/2$; $|i_G| = 10^{-5}$ [A · cm⁻²]; $z = +2$.

den e -Funktionen darstellen, z. B. bei kathodischer Belastung durch:

$$i = \overleftarrow{i}_G \exp\left(-\frac{z \gamma F \Delta\Delta\varphi}{RT}\right),$$

$$\ln|i| = \ln|\overleftarrow{i}_G| - \frac{z \cdot \gamma \cdot F}{RT} \Delta\Delta\varphi. \quad (12)$$

In der Literatur wird oft die gleichwertige, als Tafelsche Gleichung bezeichnete Form:

$$\Delta\Delta\varphi = a - b \log|i|; b = 0,058/z \cdot \gamma$$

(bei Zimmertemp.)

angegeben.

Definiert man nach

$$I^{\omega}_{Me+} = I^{\omega}_{Me+} + z \beta F \cdot I \Delta_{II} \varphi_i$$

bzw.

$$II^{\omega}_{Me+} = II^{\omega}_{Me+} - z \gamma F \cdot I \Delta_{II} \varphi_i$$

einen elektrochemischen Wärmeinhalt der Metallionen in der Phase I bzw. II, so gibt

$$I \Delta_{II} \omega_{Me+} = I^{\omega}_{Me+} - II^{\omega}_{Me+}$$

die Durchtrittswärme an, die beim anodischen Durchtritt von 1 Mol Metallionen im stationären Zustand an der Phasengrenze umgesetzt wird. Diese Wärme ist um den Betrag $z F \Delta\Delta\varphi$ größer als die im reversiblen Stromfluß umgesetzte latente Durchtrittswärme $I, II \vec{L}_{Me+}$:

$$\Delta Q_{Qb} = I \Delta_{II} \omega_{Me+} = I, II \vec{L}_{Me+} + z F \Delta\Delta\varphi. \quad (13a)$$

Ein negatives Vorzeichen kennzeichnet die Aufnahme von Wärme aus einem äußeren Wärmebehälter, ein positives Vorzeichen die Abgabe von Wärme an einen äußeren Wärmebehälter Q_b .

Die bei kathodischer Stromrichtung umgesetzte Wärme ist

$$\Delta Q_{Qb} = II \Delta_{I} \omega_{Me+} = I, II \overleftarrow{L}_{Me+} - z F \Delta\Delta\varphi. \quad (13b)$$

Der auf die Polarisation $\Delta\Delta\varphi$ zurückgehende irreversible Anteil der Wärme hat, unabhängig von der Stromrichtung, ein positives Vorzeichen, die gesamte Polarisationsarbeit erscheint als „Wärmeverlust“. Bei dieser Betrachtung weist also die Aktivierungspolarisation keinerlei reversible Anteile auf, was darauf zurückzuführen ist, daß voraussetzungsgemäß die Metallionen im stationären Zustand übergehen sollen. Diese Voraussetzung ist erfüllt, wenn die gewisse reversible Anteile enthaltenden Anlauf- und Abklingvorgänge im Vergleich zur Dauer des stationären Übergangs vernachlässigt werden können.

Die Temperaturkoeffizienten $(\partial \Delta\varphi_i / \partial T)_i$ des Galvani-Potentials $\Delta\varphi_i$ bei konstant gehaltener Stromdichte i stehen nach folgenden Beziehungen im Zusammenhang mit den Aktivierungsenergien: Anodische Richtung:

$$z \beta F T (\partial \Delta\varphi_i / \partial T)_i = -E_1 + z \beta F \Delta\varphi_i = -\dot{E}_1 \quad (14a)$$

Kathodische Richtung:

$$z \gamma F T (\partial \Delta\varphi_i / \partial T)_i = E_2 + z \gamma F \Delta\varphi_i = \dot{E}_2. \quad (14b)$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß die Polarisation genügend groß ist, um die vereinfachten Strom-Spannungs-Beziehungen anwenden zu können. Teilt man den Temperaturkoeffizienten unter Benutzung von $\Delta\varphi_i = \Delta\varphi_G + \Delta\Delta\varphi$ auf, so erhält man:

$$(\partial \Delta\varphi_i / \partial T)_i = (\partial \Delta\varphi_G / \partial T) + (\partial \Delta\Delta\varphi / \partial T)_i.$$

$(\partial \Delta\varphi_G / \partial T)$ ist aus den Messungen wegen des thermoelektrischen Homogeneffektes nicht entnehmbar, wohl aber $(\partial \Delta\Delta\varphi / \partial T)_i$. Nur unter der Annahme, daß $(\partial \Delta\varphi_G / \partial T)$ gegenüber $(\partial \Delta\Delta\varphi / \partial T)_i$ vernachlässigbar klein ist, kann man aus dem meßbaren Temperaturkoeffizienten der Aktivierungspolarisation Aktivierungsenergien⁹ berechnen.

⁹ Solche Berechnungen werden beispielsweise von J. N. Agar u. F. P. Bowden für die Wasserstoffelektrode durchgeführt, Annu. Rep. Progr. 35, 99 [1939].

Ändert man die Temperatur bei konstant gehaltenem $\Delta\varphi_i$, bildet also den Differentialquotienten $(\partial i/\partial T)_{\Delta\varphi_i}$, so ergibt sich eine zweite Beziehung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien:

$$\text{Anodisch: } E_1 = R T^2/i \cdot (\partial i/\partial T)_{\Delta\varphi_i} \quad (15)$$

Abschließend möge noch darauf hingewiesen werden, daß die Hemmung beim Durchtritt der potentialbestimmenden Ionen durch die elektrochemische Doppelschicht nicht die einzige mögliche Ursache für die Ausbildung einer Aktivierungspolarisation ist. Bei allgemeiner Betrachtung muß man davon ausgehen, daß jeder Teilschritt des potentialbestimmenden Ionenüberganges auf Grund spezifischer Hemmungen die Polarisation maßgebend beeinflussen kann. Als solche Teilvorgänge seien erwähnt: die Einordnung der Metallionen in das Metallgitter¹⁰ und die an den Durchtritt sich anschließenden oder ihm vorausgehenden Phasengrenzreaktionen, vor allem bei Reaktionsbindung¹¹ der potentialbestimmenden Ionen. In vielen Fällen wird sich eine zunächst als Aktivierungspolarisation gedeutete Verschiebung des Galvani-Potentials auf Widerstandspolarisa-

tion, insbesondere in einer Deckschicht, zurückführen lassen. Eine solche Möglichkeit besteht vor allem, wenn die Wirkung einer Deckschicht über die einfache Form eines Ohmschen Spannungsabfalles hinausgeht, so daß die Behandlung der Elektrode als elektrochemisches Dreiphasensystem Metall/Deckschicht/Lösung erforderlich ist, z. B. im Sinne eines *Kondensators mit der Deckschicht als Dielektrikum*¹² oder hinsichtlich der an den Phasengrenzen durchtretenden oder innerhalb der Deckschicht beweglichen Ionen. Auch die Wirkung des Strom-Stoff-Umsatzes auf die Polarisation bedarf noch einer genaueren Untersuchung. Weitere Verwicklungsmöglichkeiten ergeben sich dadurch, daß in vielen Fällen mehrere Ionenübergänge¹³ an der Einstellung des Galvani-Potentials beteiligt sind. Es darf angenommen werden, daß auch bei der Behandlung der angedeuteten verwickelteren Polarisationserscheinungen sowie bei der Polarisation ganzer Ketten die im vorausgehenden verwendete Betrachtungsweise Vorteile bietet.

Hrn. Prof. Lange danke ich für wertvolle Anregungen bei der Durchführung vorstehender Arbeit.

¹⁰ Vergl. hierzu M. Volmer u. T. Erdey-Gruz, Zur Frage der elektrolytischen Metallüberspannung, Z. physik. Chem. **157**, 165 [1931].

¹¹ Näheres über Reaktionsbindung findet sich bei E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 797 [1938].

¹² Faßt man einen solchen Deckschicht-Kondensator als Parallelschaltung einer Kapazität C und eines Ohmschen Widerstandes R auf, so können die Werte für C und R mit Hilfe einer Wechselstrombrücke bestimmt werden. Vergl. z. B. G. Falk u. E. Lange (Z. Naturforschg. **1**, 388 [1946]). P. Dolin u. B. Ershe-

ler, welche ähnliche Wechselstrommessungen ausgeführt haben (Kinetics of Processes on the Platinum Electrode, Acta Physicochim. URSS **13**, 747 [1940]), verwenden zur Deutung im Sinne der Aktivierungspolarisation den „Übergangswiderstand“ und die „Doppelschichtkapazität“. Die Berechtigung der einen oder anderen Deutungsart soll an dieser Stelle nicht erörtert werden.

¹³ Die Thermodynamik mehrfacher Elektroden wurde behandelt bei E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 792 [1938]; **44**, 856 [1938].