

Elektrochemie der Platinsole

I. Die Bereitung der Sole

Von *Natalja Bach* und *N. Balaschowa*

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist mit einigen früheren Untersuchungen verknüpft, welche im Laboratorium für Oberflächenerscheinungen des Karpow-Instituts ausgeführt wurden und den gemeinsamen Zweck hatten, beim Studium von kolloidchemischen Vorgängen die Ergebnisse der Untersuchung von Elektrodenprozessen an den zugehörigen Phasengrenzen anzuwenden.

Die Zweckmässigkeit dieser Verknüpfung wurde schon durch die Untersuchung des Systems aktivierte Kohle/Lösung¹ bewiesen, welche gezeigt hat, dass zwischen beiden Gruppen von Erscheinungen in gewissen Fällen eine Reihe von Zusammenhängen sich aufstellen lässt.

So beobachtet man z. B. zwischen der Adsorption von Elektrolyten an Kohle einerseits, und der Stabilität und der kataphoretischen Geschwindigkeit von Kohle-Suspensionen andererseits, in sauren und alkalischen Lösungen einen vollständigen Parallelismus, sowohl in einer Sauerstoff- wie in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Die Adsorptionserscheinungen wurden aber auf Grund der von A. Frumkin² entwickelten elektrochemischen Theorie erklärt, welche die Kohle als eine Gaselektrode betrachtet und die Adsorption mit der Ausbildung der Doppelschicht verknüpft, welche einem bestimmten Potentialsprung an der Grenze Kohle/Lösung entspricht. In manchen Fällen kann man die Struktur der Doppelschicht für so einfach halten, dass man aus der Änderung des totalen Potentialsprunges auf die Änderung des ζ -Potentials und die Stabilität des kolloiden Systems schliessen kann,

¹ N. Bach u. A. Frumkin, Koll. Z., **46**, 89 (1928); N. Bach, Koll. Z., **64**, 153 (1933); A. Pilojan, N. Kriworutschko u. N. Bach, Koll. Z., **64**, 287 (1933).

² A. Frumkin, Koll. Z., **51**, 123 (1930); Sow. Phys. **4**, 239 (1933).

wenn man gemäss der Gouy-Sternschen Theorie die Konzentration und die Wertigkeit der in der Lösung befindlichen Elektrolyte mit in Rechnung zieht.

In anderen Fällen, wie z. B. im Falle der nach Krulyt und de Kadt³ oxydierten Kohle, reichen diese einfachen Betrachtungen nicht aus und man kann die Adsorptions- und kolloiden Eigenschaften dieser Kohle erst unter der Annahme der Bildung neuer chemischer Verbindungen auf ihrer Oberfläche erklären.

In einer Reihe von sehr interessanten Arbeiten, welche sich mit der Untersuchung von Silberjodid-Solen befassen, sprechen Krulyt und Verwey⁴ über die Stabilität von Kolloiden einigermassen verwandte Aussichten aus, indem sie die Stabilität mit der vollen Ladung der Oberfläche, welche von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen abhängt, und der Zusammendrängung der Doppelschicht in Zusammenhang bringen.

Ausser der aktiven Kohle ist für solche Untersuchungen disperses Platin sehr geeignet. An platinierter Platin wurde von A. Frumkin und A. Schlygin⁵ der Zusammenhang zwischen der Adsorption von Elektrolyten und dem Elektrodenpotential, für alle Werte desselben vom Potential der Wasserstoffelektrode bis zum Potential der Sauerstoffelektrode untersucht.

Betrachtet man die Kapazität der Doppelschicht und den Betrag der Adsorption im Zusammenhang mit dem Elektrodenpotential, so sieht man, dass die Platinoberfläche beim Übergang vom Wasserstoffpotential zum Sauerstoffpotential drei verschiedene Zustände durchläuft.

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Ladung einer platinierter Platinelektrode vom Elektrodenpotential ϵ_h in 1 norm. H_2SO_4 ⁶ wiedergegeben. Auf der Abszissenachse sind die Werte der Ladung (in Coulomb pro qcm der makroskopischen Oberfläche) aufgetragen, welche der Oberfläche zugeführt werden muss, damit sie das der zugehörigen Ordinate entsprechende Potential annimmt.

³ H. R. Krulyt u. de Kadt, Koll. Beih., **32**, 249 (1931).

⁴ E. J. W. Verwey u. H. R. Krulyt, Z. physik. Chem., A, **167**, 137, 149, 312 (1933); H. R. Krulyt u. H. A. Cysouw, Z. physik. Chem., A, **172**, 49, 56 (1935).

⁵ A. Frumkin, Sow. Phys., **4**, 246 (1933); A. Frumkin u. A. Schlygin, Compt. Rend. Acad. Sci. URSS **2**, 176 (1934) und unveröffentlichte Versuche.

⁶ Unveröffentlichte Versuche von A. Schlygin.

Der erste Teil der Kurve (A) entspricht einer sehr hohen Kapazität: die Elektrode ist mit einem Film von Oberflächenhydrid oder adsorbiertem atomarem Wasserstoff bedeckt, zu dessen Entfernung die der Elektrode zugeführte Ladung verbraucht wird.

Der adsorbierte Wasserstoff ist teilweise ionisiert, sodass an der Oberfläche eine Doppelschicht mit H^+ -Ionen in der äusseren Belegung ausgebildet wird. Die negative Platinoberfläche zieht Anionen nicht an, sodass aus der Lösung keine Säure adsorbiert wird, wenn das Anion keine grosse spezifische Adsorbierbarkeit besitzt.

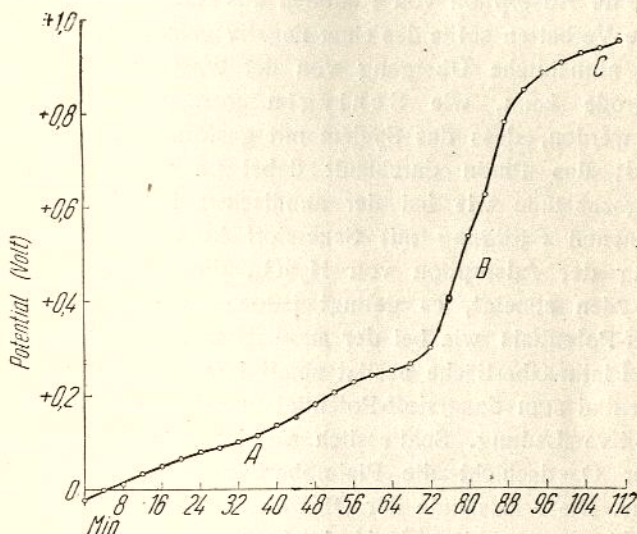


Fig. 1.

Diese Wasserstoffbelegung wird bei der anodischen Polarisation allmählich weggelöst. Dabei tritt eine Ladungsumkehrung der Pt-Oberfläche auf, welche positiv wird. Bei mittleren Potentialen (B) wird die Kapazität der Doppelschicht beträchtlich kleiner und die ganze Ladung wird zur Ausbildung einer normalen Doppelschicht mit Anionen in der äusseren Belegung und positiver Ladung der Oberfläche verbraucht. In diesem Bereich findet eine beträchtliche Adsorption von Säure statt.

Bei höheren Sauerstoffpotentialen nimmt die Kapazität wieder zu; die der Elektrode zugeführte Ladung wird zur Ausbildung einer

Oxydschicht verbraucht (C). Die Sauerstoffatome sind mit der Pt-Oberfläche dipolartig verbunden, wobei das positive Dipolende auf der Pt-Oberfläche, das negative im Sauerstoff liegt. Beim Auftreten einer solchen Dipolschicht muss die Adsorption der SO_4^{2-} -Ionen abnehmen, was auch beobachtet wird⁷. Die Oberflächenoxyde sind von saurer Beschaffenheit; sie bilden in Gegenwart von Wasser in neutraler und vielleicht auch in schwach saurer Lösung eine Doppelschicht mit H^+ -Ionen in der äusseren Belegung und sauren Gruppen auf der Oberfläche. Tatsächlich beobachtet man in diesem Bereich eine Adsorption von Kationen aus Neutralsalzen; das elektrokinetische Verhalten sollte das einer negativ geladenen Oberfläche sein.

Der allmähliche Übergang von der Wasserstoff- bis zur Sauerstoffelektrode kann, wie Schlygin gezeigt hat, auch dadurch bewirkt werden, dass das System mit gasförmigen Sauerstoff gesättigt wird; das Platin durchläuft dabei im wesentlichen dieselben Übergangszustände wie bei der anodischen Polarisierung. Bei einer vollkommenen Sättigung mit Sauerstoff beobachtet man eine Verminderung der Adsorption von H_2SO_4 , die die Bildung von Oberflächenoxyden anzeigt, es gelingt jedoch nicht, so hohe Werte des Sauerstoff-Potentials wie bei der anodischen Polarisierung zu erzielen.

Die Platin-Oberfläche besitzt somit beim Übergang vom Wasserstoff-Potential zum Sauerstoff-Potential zuerst eine negative und dann eine positive Ladung. Schliesslich verhält sich im Bereich der Bildung der Oxydschicht die Platinoberfläche wieder wie ein saurer Adsorbens. Diese Zustände der Oberfläche sind denjenigen ganz analog, welche man an aktiver Kohle beobachtet, wo nämlich das Vorkommen einer negativen Wasserstoff-Kohle, einer positiven Sauerstoff-Kohle und einer negativen oxydierten Kohle bewiesen ist.

Für den allgemeinen Vergleich der elektrokinetischen Eigenschaften einer Oberfläche mit den elektrochemischen ist es von grossem Interesse, zu entscheiden, ob man Platinsole bereiten kann, welche je nach der Gasbelegung verschiedene Ladung besitzen, nämlich negative H_2 -Pt-Sole, positive O_2 -Pt-Sole und negative O_2 -Pt-Sole. Von diesen drei Typen sind bisher in der Literatur nur die negativen O_2 -Pt-Sole beschrieben, welche man nach Bredig durch Zerstäubung bekommt.

⁷ Ausführlicher siehe A. Frumkin, Sow. Phys., 4, 246 (1933).

Sie wurden von Pennycuick⁸ ausführlich untersucht, der gezeigt hat, dass die Leitfähigkeit des Sols bei der Bereitung aus sehr reinem Wasser ($\kappa = 0,2 - 0,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beim ununterbrochenen Durchleiten von reiner Luft auf das 10 — 100-fache ansteigt.

Diese Erhöhung der Leitfähigkeit wurde von Pennycuick dadurch erklärt, dass die sauren Platinoxide, welche sich an der Oberfläche infolge der anodischen Oxydation im Bogen bilden, als Hexahydroxyplatinsäure in die Lösung übergehen. Ein Teil der Säure wird dabei an der Oberfläche des Kolloidteilchens adsorbiert und bildet die ionogenen Gruppen, welche der Oberfläche eine negative Ladung mit H^+ -Ionen in der äusseren Belegung verleihen. Die Stabilität des Sols wird durch die Existenz dieser ionogenen Gruppen bedingt. Aus den Eigenschaften des Sols und den Bedingungen seiner Bereitung kann man schliessen, dass der Zustand der Platinoberfläche hier dem Bereich des Sauerstoffpotentials entspricht, in dem die Säureadsorption schon vermindert wird.

Nach Pennycuick verschwinden⁹ die azidoiden Eigenschaften des O_2 -Pt-Sols bei seiner Sättigung mit Wasserstoff; sie werden aber wiederhergestellt, wenn man den Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt. Wir finden somit bei Pennycuick keine Hinweise auf die Existenz eines negativen, azidoiden H_2 -Pt-Sols. Das Ziel unserer Arbeit war eben die Bereitung eines negativen Platinsols in einer H_2 -Atmosphäre, seine Umwandlung in ein positives Sol durch vorsichtige Oxydation und die Untersuchung der Eigenschaften solcher Sole.

In der vorliegenden Mitteilung wird der erste Teil dieser Arbeit erörtert, welcher die Bereitung von Platin-Solen in Luft, Sauerstoff und Wasserstoff betrifft. Wir wollen diese Sole Luft-, Sauerstoff- und Wasserstoffplatinsole nennen, ohne damit die Frage als entschieden zu betrachten, ob ein Platinsol, welches bei der Zerstäubung von Platin in einer Sauerstoffatmosphäre entsteht, mit dem Sol vollkommen identisch ist, welches bei der Sättigung eines H_2 -Pt-Sols mit gasförmigem Sauerstoff erhalten wird.

Ausserdem werden in dieser Mitteilung einige Angaben über die Abhängigkeit der Adsorption von H_2SO_4 an den Solteilchen von

⁸ S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc. London, **1927**, 2600; **1928**, 551, 2108; **1929**, 618, 623; **1930**, 1447; Koll. Z. **49**, 407 (1929); J. Am. Chem. Soc., **52**, 4621 (1930); Koll. Z., **54**, 21 (1930).

⁹ S. W. Pennycuick, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4621 (1930).

der Gasbeladung angeführt, welche zeigen, dass die Adsorptionseigenschaften der Solteilchen dieselben wie einer platinieren Platin-elektrode sind.

Experimenteller Teil

Methodik

Der zur Bereitung der Sole dienende Apparat ist in Fig. 2 dargestellt. Durch *A* kann man die Flüssigkeit mit dem gewünschten

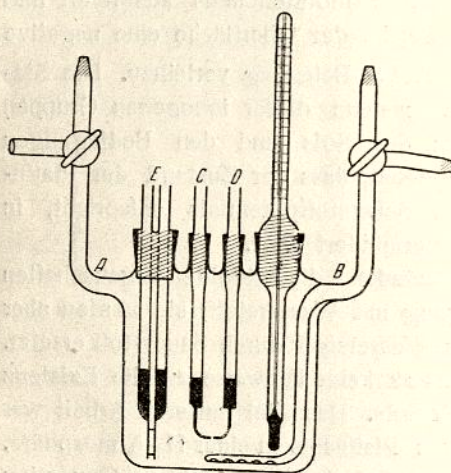


Fig. 2.

Gas sättigen, welches aus *B* austritt. In den mit Schläffen *C* und *D* versehenen Röhren sind Platindrähte eingeschmolzen; durch Drehen der Schläffe kann man den Bogen zünden und regulieren. Durch den Schliff *E* werden Elektroden zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Flüssigkeit eingeführt. Der Apparat ist mit dem elektrolytischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklungs-Apparat durch Schläffe verbunden. Nach der gewöhnlichen Reinigung mit Palladiumasbest und alkalischem

Natriumplumbit wurde der Wasserstoff durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Spirale, der Sauerstoff wurde durch alkalische KMnO_4 -Lösung und die Luft durch Baumwolle und dann durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Spirale geleitet. Das doppelt destillierte Wasser¹⁰ wurde in dem Apparate, in dem die Solbereitung geschah, mit dem Gas bis zur konstanten Leitfähigkeit durchlüftet, in welchem die Zerstäubung vorgenommen wurde; diese Leitfähigkeit betrug meistens $0,25-0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Der Solbereitungsapparat wird mit den Apparaten zum Ausfrieren des Sols oder zur Bestimmung der kataphoretischen Geschwindigkeit

¹⁰ Die Anlage zur Wasser-Reinigung wurde im wesentlichen nach Bourdillon, aber vollständig aus Duran- und gewöhnlichem Glas ausgeführt; Bourdillon, J. Chem. Soc. London, 103, 791 (1913).

durch Schiffe verbunden. Die Dreiweghähne gestatten es, alle Apparatteile mit dem betreffenden Gase zu füllen und die Flüssigkeit zu überführen, ohne dass sie mit der Aussenluft in Berührung kommt. Alle Schiffe und Hähne wurden nicht geschmiert, sondern nur mit Wasser benetzt. Während der Bereitung des Sols steht der Apparat in einer Kältemischung oder wird bei Zimmertemperatur gehalten. Im letzten Falle wurde die Zerstäubung so langsam ausgeführt, dass das Sol sich nicht bedeutend erwärmte.

Die Sole wurden aus einem chemisch reinen Platindraht bereit; in einigen Fällen wurde auch spektroskopisch reines Platin der Firma Hilger verwendet, ohne dass dadurch eine wesentliche Änderung der Eigenschaften des Sols bewirkt worden wäre. Die Zerstäubung wurde mit Wechsel- und Gleichstrom ausgeführt. Bei Wechselstrom war die Spannung 110—115 V und die Stromstärke 10—15 Amp., bei Gleichstrom 120 V und 2—3 Amp. Bei Gleichstrom kann man erreichen, dass der Bogen einige Minuten lang nicht abreisst; bei Wechselstrom muss man ihn ununterbrochen zünden, wobei aber keine so starke Erwärmung auftritt.

Messungsergebnisse

Aus der grossen Zahl der ausgeführten Experimente führen wir hier je eine Serie für jeden Soltypus an. Wie bei allen quantitativen Messungen mit kolloiden Systemen, sind auch diese Messungen nicht streng reproduzierbar; der allgemeine Gang der Leitfähigkeitsänderungen bleibt aber für jeden Typus vollkommen erhalten und ist für ihn charakteristisch.

In den Tabellen wird die Leitfähigkeit der Sole nach jeder Zündung des Bogens angeführt, bzw. nachdem der Gasstrom eine bestimmte Zeit ohne Zündung des Bogens durchgeleitet worden war; da hierbei keine bestimmte Dauer der Wirkung des Bogens eingehalten wurde, sind die jeweiligen Leitfähigkeitswerte einfach in der Reihenfolge ihrer Bestimmung, d. h. in der Reihenfolge wachsender Konzentration des Sols angegeben. In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die Messungsergebnisse für Sole angeführt, welche in einer Luft- bzw. Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre bereit wurden.

Die Konzentration der Sole war gewöhnlich etwa 0,2 g/L; sie konnte aber bis 0,3 g/L und sogar 0,5 g/L erhöht werden.

Tabelle 1

Luft-Pt-Sol

Gleichstrom $t = 0^\circ\text{C}$

Wasser	$z \cdot 10^6$
	0,37
1. Zündung	0,75
2. "	1,25
3. "	1,91
4. "	2,29
5. "	2,68
6. "	3,00
7. "	3,61
8. "	3,97
9. "	4,15
10. "	4,48
11. "	4,68
12. "	5,21

Wechselstrom $t = 0^\circ\text{C}$

Wasser	$z \cdot 10^6$
	0,20
1. Zündung	0,20
2. "	0,28
3. "	0,32
4. "	0,36
5. "	0,43
6. "	0,52
7. "	0,58
8. "	0,76

Konzentration des Sols
180 mg/Liter

Nach dem Kochen in einem
offenen Gefäß 12

Konzentration des Sols
200 mg/Liter

Tabelle 2

Sauerstoff-Pt-Sol

Gleichstrom $t = 0^\circ\text{C}$

a) Wasser	$z \cdot 10^6$
	0,6
1. Zündung . . .	0,6
2. " . . .	0,6
3. " . . .	0,6
4. " . . .	0,6
5. " . . .	0,6
6. " . . .	0,6

Konzentration des Sols
195 mg/Liter

Wechselstrom $t = 0^\circ\text{C}$

Wasser	$z \cdot 10^6$
	0,20
1. Zündung . . .	0,20
2. " . . .	0,20
3. " . . .	0,23
4. " . . .	0,24
5. " . . .	0,26
6. " . . .	0,26

b) Wasser	$z \cdot 10^6$
	0,29
1. Zündung . . .	0,29
2. " . . .	0,29
3. " . . .	0,29
4. " . . .	0,29

Konzentration des Sols
200 mg/Liter

Tabelle 3

Wasserstoff-Pt-Sol

Gleichstrom $t = 0^\circ\text{C}$ Wechselstrom $t = 0^\circ\text{C}$

	$\eta \cdot 10^6$		$\eta \cdot 10^6$
Wasser	0,59	Wasser	0,38
1. Zündung	0,89	1. Zündung	0,42
2. "	9,6	10 Min. Durchleit. v. H_2 . . .	0,39
1 St. Durchleiten v. H_2 . .	0,58	2. Zündung	0,49
3. Zündung	0,79	3. "	0,72
4. "	1,9	18 Min. Durchleit. v. H_2 . . .	0,72
5 Min Durchleiten v. H_2 . .	0,9	4. Zündung	1,13
5. Zündung	1,17	25 Min. Durchleit. v. H_2 . . .	1,13
6. "	1,34	5. Zündung	1,21
7. "	2,15	45 Min. Durchleit. v. H_2 . . .	1,21
15 Min. Durchleit. v. H_2 . .	1,66		
40 " " " " " " . .	1,28		
2 St. u. 5 Min. " " " " . .	1,18		

Wechselstrom $t = 25^\circ\text{C}$

	$\eta \cdot 10^6$
Wasser	0,55
1. Zündung	0,55
2. "	0,55
3. "	0,75
10 Min. Durchl. v. H_2 . . .	0,69
20 " " " " " " . . .	0,66
4. Zündung	0,83
5. "	0,83
6. "	0,83
15 Min. Durchl. v. H_2 . . .	0,75
35 Min. Durchl. v. H_2 . . .	0,75

Bei kleinen Konzentrationen ist das H_2 -Pt-Sol grau, während das O_2 -Pt-Sol eine braune Farbe hat; bei hohen Konzentrationen werden beide Sole braun-schwarz.

Wasserstoff-Pt-Sole sind ziemlich beständig und können einige Wochen aufbewahrt werden, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre eingeschmolzen sind; Sauerstoffsole können leicht monatelang aufbewahrt werden ohne zu koagulieren.

Die Leitfähigkeit eines H_2 -Pt-Sol's sinkt, wenn man es mit O_2 sättigt; im Gegensatz hierzu steigt die Leitfähigkeit eines O_2 -Pt-Sols, wenn es mit H_2 gesättigt wird. Typische Änderungen der Leitfähigkeit bei abwechselnder Sättigung der Sole mit Sauerstoff und Wasserstoff sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

Tabelle 4

 H_2 -Pt-Sol(Übergang zum O_2 -Pt-Sol und zurück)Gleichstrom $t = 0^\circ\text{C}$

	$\kappa \cdot 10^6$
Wasser	0,75
1. Zündung	0,77
2. Zündung	0,87
3. Zündung	1,51
4. Zündung	3,14
1 St. 30 Min. Durchleiten von H_2	1,78
5 Min. Durchleiten von O_2	1,66
15 Min. Durchleiten von O_2	1,53
30 Min. Durchleiten von O_2	0,60
35 Min. Durchleiten von O_2	0,60
4 St. Durchleiten von H_2	1,47
6 St. Durchleiten von H_2	1,66
15 St. 30 Min. Durchleiten von H_2	2,34
30 Min. Durchleiten von O_2	1,71
1 St 10 Min. Durchleiten von O_2	1,71

In sehr reinem Wasser ($\kappa = 0,2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) wurden O_2 -Pt-Sole erhalten, deren Leitfähigkeit bei H_2 -Sättigung zuerst anstieg und dann wieder sank. Die Frage bedarf aber einer weiteren experimentellen Untersuchung.

Um festzustellen, ob die Adsorption von Elektrolyten auf den Teilchen der Platinsole in derselben Weise von der Gasatmosphäre abhängt wie auf platinieren Platinelektroden, wurde zum H_2 -Pt-Sol eine bestimmte Menge H_2SO_4 hinzugefügt und dann das Sol mit O_2 gesättigt; die Messung der Leitfähigkeit gestattete die Änderung der Adsorption zu verfolgen.

Tabelle 5

O₂-Pt-Sol(Übergang zum H₂-Pt-Sol und zurück)

Gleichstrom

	$\alpha \cdot 10^6$
Wasser	0,35
1. Zündung	0,35
2. Zündung	0,37
3. Zündung	0,60
4. Zündung	0,64
5. Zündung	0,65
6. Zündung	0,66
45 Min. Durchleiten von H ₂	0,77
2 St. 15 Min. " "	2,33
20 Min. " von O ₂	0,65
35 Min. " " "	0,66
8 Min. " von H ₂	0,72
15 Min. " " "	0,75
5 St. 45 Min. " " "	1,66
16 St. 10 Min. " " "	1,86

In Tabelle 6 sind die betreffenden Messungsergebnisse für ein H₂-Pt-Sol angegeben, das nach dem Hinzufügen von H₂SO₄ zuerst mit O₂ und dann wieder mit H₂ bis zur konstanten Leitfähigkeit gesättigt wurde.

Es wurden zu 150 cm³ Sol 0,3 cm³ $\frac{n}{100}$ H₂SO₄ zugegeben, sodass die Anfangskonzentration $2 \cdot 10^{-5}$ norm. war.

Die Änderung der Leitfähigkeit ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Der allgemeine Charakter der Kurve ist gut reproduzierbar. Wenn das Sol bis zum Ende der Messungen nicht koagulierte, war die Endleitfähigkeit geringer als die Anfangsleitfähigkeit. Fand die Bereitung des Sols und die Adsorption der Säure nicht bei 25°, sondern bei 0° statt, so war das Sol viel beständiger. Die Zeit, welche zur Erzielung der maximalen Adsorption notwendig ist, wird bei Verwendung von verdünntem Sauerstoff (1% O₂ + 99% N₂) auf das Mehrfache verlängert.

Tabelle 6

Wasserstoff-Pt-Sol

Wechselstrom $t = 25^\circ\text{C}$.

					$\% \cdot 10^6$
Wasser					0,61
$\text{H}_2\text{-Sol}$					1,00
$\text{H}_2\text{-Sol} + \text{H}_2\text{SO}_4$					7,72
2 Min. Durchleiten von O_2					7,62
6	"	"	"	"	7,56
8	"	"	"	"	7,53
10	"	"	"	"	7,49
12	"	"	"	"	7,46
15	"	"	"	"	7,40
17	"	"	"	"	7,18
19	"	"	"	"	7,15
22	"	"	"	"	5,15
23	"	"	"	"	3,62
24	"	"	"	"	3,27
25	"	"	"	"	3,29
26	"	"	"	"	4,09
27	"	"	"	"	4,48
28	"	"	"	"	5,18
29	"	"	"	"	5,43
30	"	"	"	"	5,66
31	"	"	"	"	5,83
32	"	"	"	"	5,87
33	"	"	"	"	5,97
35	"	"	"	"	6,07
42	"	"	"	"	6,07
52	"	"	"	"	6,07
H_2					
2 Min. Durchleiten von H_2					6,49
3	"	"	"	"	6,57
4	"	"	"	"	6,65
5	"	"	"	"	6,82
					Anfang d.
					Koagulation
7	"	"	"	"	7,09
10	"	"	"	"	6,27
12	"	"	"	"	6,07

14	Min.	Durchleiten	von	H ₂	5,97
16	"	"	"	"	5,92
21	"	"	"	"	5,87
23	"	"	"	"	5,83
25	"	"	"	"	5,83 bedeut.
					Koagulation
26	"	"	"	"	7,12
27	"	"	"	"	6,88
29	"	"	"	"	7,30
31	"	"	"	"	7,56
37	"	"	"	"	7,69
43	"	"	"	"	7,76
52	"	"	"	"	7,76
60	"	"	"	"	7,76

Das Sol ist fast vollständig koaguliert.

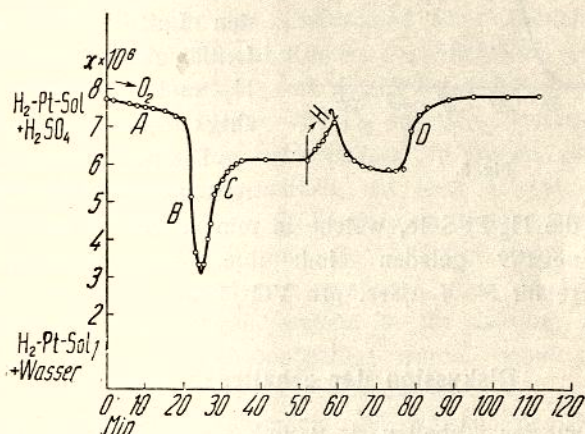


Fig. 3.

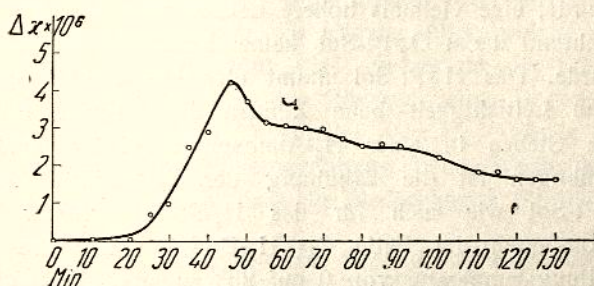


Fig. 4.

In Fig. 4 ist die Adsorptionskurve von H_2SO_4 an einem Sol, in Fig. 5 die Adsorptionskurve nach einem Versuch von Schlygin an einer platinieren Platinelektrode beim Übergang von H_2 -Sättigung zu O_2 -Sättigung dargestellt (die Ordinaten der Fig. 4 sind der Änderung der Leitfähigkeit des Sols proportional).

Ausser diesen Messungen wurden mit einigen Solen orientierende Ausfrierungs- und kataphoretische Versuche ausgeführt. Der Vergleich der Leitfähigkeit eines Sols mit derjenigen der Flüssigkeit, welche nach dem Auftauen des ausgefrorenen Sols erhalten wurde, führte bis jetzt zu unübersichtlichen Ergebnissen und bedarf einer weiteren Präzisierung: bei den Luft-Pt-Solen wurde eine Leitfähigkeitsabnahme, bei den H_2 - und O_2 -Pt-Solen eine Leitfähigkeitszunahme beobachtet.

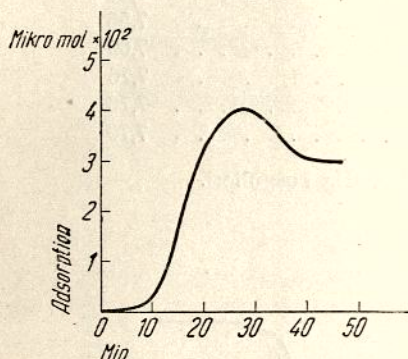


Fig. 5.

Die Bestimmung der kataphoretischen Geschwindigkeit bestätigt, dass die H_2 -Pt-Sole, welche in reinem Wasser erhalten wurden, wirklich negativ geladen sind: ihre Wanderungsgeschwindigkeit beträgt ungefähr 3—4 μ /sec. pro Volt/cm.

Diskussion der erhaltenen Resultate

Wie aus den Tabellen 1, 2 und 3 ersichtlich ist, hat das Luft-Pt-Sol, welches unter denselben Bedingungen wie bei Pennycuik erhalten wurde, eine vielfach höhere Leitfähigkeit als das Ausgangswasser, während beim O_2 -Pt-Sol keine Leitfähigkeitserhöhung beobachtet wurde. Das H_2 -Pt-Sol nimmt eine intermediäre Stellung ein, indem seine Leitfähigkeit beim Zünden des Bogens ansteigt und dann beim Stehen in einer H_2 -Atmosphäre wieder abfällt. Beim Gleichstrombogen ist die Erhöhung der Leitfähigkeit sowohl für das Luft-Pt-Sol wie auch für das H_2 -Pt-Sol grösser als beim Wechselstrombogen. Im Falle des H_2 -Pt-Sols führt die Erhöhung der Herstellungstemperatur von 0 auf 25° zu einer Erniedrigung der Endleitfähigkeit.

Dieses Verhalten der Sole kann man auf Grund folgender Vorstellung über die Vorgänge erklären, die bei der Zerstäubung im Lichtbogen stattfinden: es bilden sich auf der Anode infolge der Wasserelektrolyse Platinoxide, welche als freie Säuren in die Lösung übergehen können ¹¹. Ausserdem können auch auf der Anode etwaige Zusätze oder Verunreinigungen unter der Bildung von freien Säuren oder anderen Elektrolyten oxydiert werden; als solche kann man z. B. Luftstickstoff, Schwefelverbindungen, welche auf dem Platin adsorbiert sind ¹², im Platin enthaltene fremde Metalle u. s. w. nennen. Wie die anderen Säuren, bleibt auch Platinsäure auf den Teilchen des Sauerstoff-Platin-Sols adsorbiert, sodass bei der Bereitung keine Leitfähigkeitserhöhung stattfindet. Für die Bedingungen der anodischen Oxydation und die Einstellung des Sauerstoffpotentials besteht zwischen dem O₂-Pt-Sol und dem Luft-Pt-Sol kein wesentlicher Unterschied; man kann deshalb den Unterschied ihrer Leitfähigkeit nur der Bildung von Elektrolyten auf Kosten des Stickstoffs zuschreiben, welcher im Luft-Sol vorkommt (vom O₂-Pt-Sol wurde der Stickstoff durch 2—3-stündiges Durchleiten von O₂ sorgfältig entfernt). Ob es sich hier um die Bildung von Salpetersäure im Bogen, oder irgendwelcher Komplexverbindungen handelt, ist jetzt schwer zu sagen. Die Bereitung von beständigen O₂-Platinsolen, welche eine Konzentration von ungefähr 0,2 g/L und die Leitfähigkeit des Ausgangswassers besitzen, zeigt aber ganz bestimmt, dass die Bildung von beträchtlichen Elektrolytmengen, welche in die Lösung übergehen, wie es von Pennycuick beobachtet wurde, keine notwendige Bedingung für die Existenz von O₂-Pt-Solen ist.

In einer H₂-Atmosphäre werden auch während der Zerstäubung auf Kosten der anodischen Oxydation von Platin saure Oxyde gebildet. Da aber an H₂-Pt-Solen keine Säure adsorbiert wird, gehen diese Oxyde als freie Säure in die Lösung über, welche dann durch den Wasserstoff reduziert wird: dies verursacht die Erhöhung der Leitfähigkeit unmittelbar nach der Zündung des Bogens und den darauffolgenden Abfall beim Durchleiten von H₂ (Tabelle 3).

Die geringere Leitfähigkeitserhöhung beim Wechselstrombogen kann man dadurch erklären, dass die Bedingungen für die Oxydation

¹¹ S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc. London, 1927, 2600.

¹² A. Bach, Ber. dtsch. chem. Ges., 58, 1388 (1925); L. Kahlenberg, N. J. Johnson and A. W. Downes, J. Am. Chem. Soc., 56, 2218 (1934).

dabei viel ungünstiger sind, da unmittelbar nach der anodischen Oxydation eine kathodische Reduktion stattfindet. Die Bildung des H_2 -Pt-Sols kann man wahrscheinlich durch Verwendung eines Wechselstrombogens von höherer Frequenz als 50 Hertz erleichtern.

Schliesslich kann man die niedrigere Leitfähigkeit der bei 25° erhaltenen H_2 -Pt-Sole durch eine Begünstigung der Reduktion der Oxyde durch die höhere Temperatur erklären.

Wir betrachten also die Änderung der Leitfähigkeit der Sole während ihrer Bereitung als eine Folge sowohl von Adsorptions- und Desorptions-Vorgängen als auch von Reduktions- und Oxydationsreaktionen in der Lösung. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch das Verhalten der Sole bei abwechselnder Behandlung mit Sauerstoff und Wasserstoff bewiesen. In der Tat sieht man aus Tabelle 4, dass die Leitfähigkeit des H_2 -Pt-Sols bei der Sättigung mit O_2 (Säureadsorption) fällt, bei der Sättigung mit H_2 (Säuredesorption) steigt und bei weiterer Bearbeitung mit O_2 (Säureadsorption) wieder fällt. Für das O_2 -Pt-Sol erhält man ganz analoge Ergebnisse, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist. Die unvollständige Umkehrbarkeit dieser Effekte wird durch die Alterung des Sols, und den Eintritt der Koagulation bedingt.

Die Reversibilität der Adsorptionsvorgänge an H_2 - und O_2 -Pt-Solen bei der Sättigung mit den betreffenden Gasen ist durch die Versuche mit H_2SO_4 endgültig bestätigt. Ein typischer Fall ist in Tabelle 6 und Fig. 3 wiedergegeben. Das H_2 -Pt-Sol adsorbiert H_2SO_4 nicht. Beim Durchleiten von O_2 bleibt zuerst im Bereich A die Leitfähigkeit fast konstant, da O_2 dazu verwendet wird, um den H_2 -Film von der Oberfläche des Platins zu entfernen. Im Bereich B fängt die Bildung der Doppelschicht an, deren äussere Belegung aus SO_4^{--} -Ionen besteht und es tritt daher Säureadsorption auf. Dann fängt die Adsorption an nachzulassen (α steigt), was der Bildung von sauren Oxyden auf der Oberfläche des Platins entspricht (c); schliesslich wird α konstant. Sättigt man jetzt das Sol mit H_2 , so beobachtet man zuerst einen Anstieg und dann einen Abfall von α ; ob dies von der Desorption mit darauffolgender Reduktion von Platinsäure¹³ oder mit einer komplizierteren Änderung der Struktur der Doppelschicht ver-

¹³ Dies scheint durch die Versuche, welche mit sehr reinen Solen ausgeführt wurden, bestätigt zu sein.

knüpft ist, wobei zunächst eine negative Aufladung der Oberfläche durch Ionisation von H_2 ohne Entfernung der Oxydschicht auftritt, ist jetzt noch nicht klar. Im letzten Falle müsste dann bei der Reduktion der Oxydschicht die Oberfläche wieder positiver werden und die Säureadsorption demzufolge zunehmen.

Nach der Entfernung der Oxydschicht beginnt die Änderung der Struktur der Doppelschicht, bei der die Anionen durch H^+ -Ionen und die positive Ladung der Oberfläche durch eine negative ersetzt wird; dies bewirkt eine endgültige Desorption der Säure (Bereich *D*).

Wie aus Fig. 4 und 5 ersichtlich ist, verläuft die Änderung der Adsorption beim Übergange von H_2 - zur O_2 -Beladung an Platinsolen genau in derselben Weise wie an platiniierten Platinelektroden, sodass sich jedes Teilchen des Sols wirklich wie eine kleine Gaselektrode verhält. Das negative H_2 -Pt-Sol entspricht dem kathodischen Gebiete, das negative O_2 -Pt-Sol dem anodischen. Es muss also noch festgestellt werden, ob es ein positives Sol gibt, welches dem Teil *B* der Kurve entspricht.

Wenn es auf O_2 -Pt-Solen, welche in reinem Wasser bereitet sind, doch immer adsorbierte Elektrolyte gibt, ist die Adsorption an H_2 -Pt-Solen sicherlich äusserst gering und entspricht nur etwaigen nicht vollkommen reduzierten Bezirken der Oberfläche.

Es folgt daraus aber keineswegs, dass die Oberfläche der Teilchen des H_2 -Pt-Sols im idealen Falle nur aus reinem metallischen negativ geladenem Platin mit einer aus H^+ -Ionen gebildeten, diffusen äusseren Belegung der Doppelschicht besteht. In der Tat haben wir gesehen, dass die Oberfläche von platiniiertem Platin bei Wasserstoffsättigung mit einer Wasserstoff- oder Hydridschicht bedeckt ist; dasselbe muss auch für ein Pt-Sol gelten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Gashaut für die Stabilität des Sols eine wesentliche Rolle spielt¹⁴, ebenso wie eine Sauerstoff- oder Oxydschicht für die Stabilität von O_2 -Pt-Solen. Es ist auch möglich, dass ein Platin-Sol, welches durch eine solche Gashaut nicht geschützt wird, keine genügende Stabilität besitzt, da die Stabilisierung durch die Ladung der äusseren Belegung der Doppelschicht vielleicht nicht ausreicht, um das Sol existenzfähig zu machen.

¹⁴ A. Frumkin, Trans. Farad. Soc., **31**, 69 (1935).

Die Untersuchung der Umladung der Sole bei Änderung der Gasatmosphäre und deren Verhalten in Gegenwart von Elektrolyten wird fortgesetzt.

Zusammenfassung

1. Platin-Sole, deren Leitfähigkeit diejenige des Wassers, in welchem sie bereitet wurden, nicht übertrifft, wurden durch Zerstäubung von Platin im Lichtbogen in einer O_2 -Atmosphäre in* sehr reinem Wasser ($\alpha = 0,2 - 0,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) hergestellt.

2. In einer H_2 -Atmosphäre wurden durch Zerstäubung in sehr reinem Wasser stabile Platinsole erhalten, deren Leitfähigkeit bei Verwendung eines Wechselstrom- bzw. Gleichstrombogens $0,7 - 0,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, bzw. $1 - 1,2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

3. Die Leitfähigkeit der nach Pennycuick bereiteten Luft-Pt-Sole ist 10—15 mal grösser als die des Ausgangswassers. Diese Steigerung scheint nach unseren Versuchen von der Bildung von Fremd-Elektrolyten und nicht von $H_2Pt(OH)_6$ herzurühren.

4. Die Bestimmung der Adsorption von H_2SO_4 an H_2 - und O_2 -Pt-Solen hat gezeigt, dass diese Sole sich wie platierte Platin-elektroden verhalten, indem sie sich beim Übergang von der H_2 -Sättigung zur O_2 -Sättigung reversibel umladen.

5. Aus orientierenden kataphoretischen Messungen folgt, dass in reinem Wasser erhaltene H_2 -Pt-Sole eine negative elektrokinetische Ladung besitzen; ihre kataphoretische Geschwindigkeit beträgt $3-4 \mu/\text{sec. pro Volt/cm}$.

Herrn Professor A. Frumkin, auf dessen Vorschlag diese Untersuchung vorgenommen wurde, sprechen wir für seine wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Abteilung für Oberflächenerscheinungen,
Moskau.

Eingegangen am
10. Juni 1935.