

Über die Platinelektrode. VI.

Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff an Platin bei höheren Temperaturen

Von *B. Erschler, G. Deborin* und *A. Frumkin*

I. In einer der vorherigen Mitteilungen¹ haben wir gefunden, dass nach Glühen des Platins in Wasserstoff dessen in der Nähe des umkehrbaren Wasserstoffpotentials mit 50-periodischem Wechselstrom gemessene Kapazität stark absinkt. In der vorliegenden Mitteilung bestimmten wir die auf in H_2 geglühtem Platin adsorbierte Wasserstoffmenge mit der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Methode². Als Elektrolyt wurde mit Schwefelsäure angesäuertes und sauerstofffreies 1 norm. Na_2SO_4 ³ verwendet. Nach dem Glühen in Wasserstoff bei ca. $900^\circ C$ wurde die Elektrode (ein Draht von 1 mm Durchmesser und 23 mm Länge) in ein kleines in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenes Gefäß gebracht, wobei sie mit Luft nicht in Berührung kam; die Elektrode erlangte auf diese Weise ein umkehrbares Wasserstoffpotential. Zur Entfernung der geringen in der Flüssigkeit gelösten H_2 -Menge, wurde die Elektrode einer vorsichtigen anodischen Polarisation unterzogen, wobei ihr Potential das umkehrbare Wasserstoffpotential nur um ca. 0,080 V übertraf. Sobald das Elektrodenpotential nach der Polarisationsunterbrechung

¹ B. Erschler a. M. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS, 6, 195 (1937).

² B. Erschler, Acta Physicochimica URSS, 7, 327 (1937).

³ Zweimal umkristallisiertes Na_2SO_4 wurde bis zu 800° geglüht und dann nochmals einer zweimaligen Umkristallisierung unterzogen. Die hieraus hergestellte normale Lösung wurde in das Gefäß mit der Platinelektrode gebracht, mit Wasserstoff gesättigt und die Elektrode einer Anodenpolarisation mit einem Strom von 50 mA unterzogen. Die Polarisation wurde so lange durchgeführt, bis die Lösung einen Säuregehalt von 0,02 norm. erreichte.

sich nicht mehr in der kathodischen Richtung verschob, wurde die gewöhnliche Polarisationskurve aufgenommen. Eine derartige Kurve ist in Fig. 1. (Kurve *a*) abgebildet. Hierauf wurde die Elektrode durch kathodische Polarisation auf das Potential von 0,080 V zurückgebracht und die Aufnahme der Polarisationskurve (Kurve *b*)

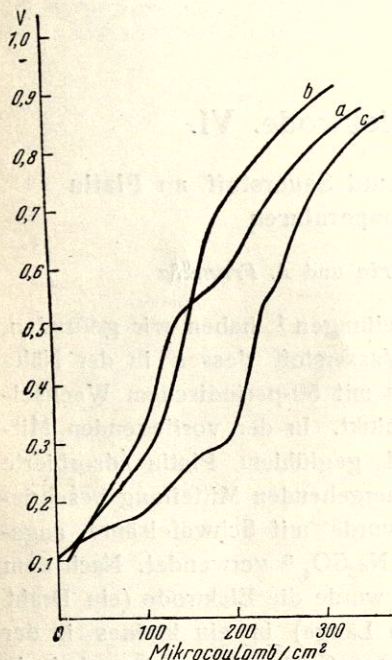


Fig. 1.

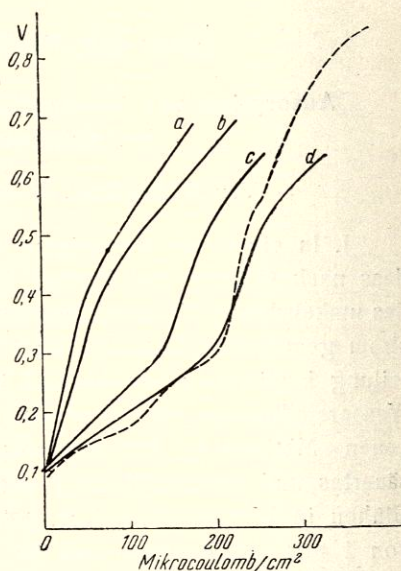


Fig. 2.

a — Glühen in H_2 ; *b* — 8 Min. 100° in Luft; *c* — 8 Min. 200° in Luft; *d* — 8 Min. 400° in Luft.

wiederholt. Dann wurde die Elektrode einer energischen anodischen Polarisation (Ausscheidung von Sauerstoffbläschen) unterworfen und die Kurve *c* aufgenommen. Eine ganz ähnliche Kurve *c* wird erhalten, wenn die Elektrode in Luft geglüht wird. Aus einem Vergleich dieser Kurven kann man folgenden Schluss ziehen: beim Glühen in Wasserstoff entsteht auf der Oberfläche des Platins eine gewisse Menge von sehr fest gebundenem Wasserstoff, welcher erst bei einem Potential von 0,55 V sich zu desorbieren beginnt (die Kurve *a* hat bei diesem Potential einen Haltepunkt). Bei der wiederholten Aufnahme der Kurve (Kurve *b*) ist dieser fest gebundene Wasser-

stoff schon nicht mehr vorhanden. Die Neigung der Kurve *a* der in Wasserstoff geglühten Elektrode (wir bezeichneten sie in der vorhergehenden Mitteilung als „passive“ Elektrode) unterscheidet sich von der für die „aktive“ Elektrode beobachteten (Kurve *c*) im Gebiete der Wasserstoffadsorption um ungefähr das $2^{1/2}$ -fache⁴. Dieser Unterschied ist bedeutend kleiner als der früher von uns gefundene¹. Um diesen Umstand aufzuklären wiederholten wir die Kapazitätsmessung dieser beiden Elektroden mit Wechselstrom. Diese Messungen wurden möglichst sorgfältig ausgeführt was Reinigung der Flüssigkeit und des Wasserstoffs anbelangt, und hierbei erhielten wir keine so grosse Passivierung der Elektrode wie in der vorhergehenden Mitteilung. Die Kapazität im Wasserstoffgebiet war für die in Wasserstoff geglühte Elektrode nur um 30—40% kleiner als die Kapazität der nichtgeglühten Elektrode, wobei die Kapazitätskurven beider Elektroden völlig ähnlich und von gleicher Gestalt wie die früher mit der aktiven Elektrode erhaltenen waren. Offenbar wurde die von uns früher an „passiven“ Elektroden mit 50-periodischem Wechselstrom beobachtete starke Herabsetzung der Kapazität durch eine Verlangsamung der Adsorption und Desorption des Wasserstoffs infolge einer Vergiftung der Elektrode bedingt.

In diesem Zusammenhange ist es interessant, die von uns bei weniger sorgfältiger Arbeitsweise erzielten Resultate anzuführen. Wir führten vorläufige Versuche durch, bei welchen der Elektrolyt (angesäuertes Na_2SO_4) keiner so effektiven Reinigung unterzogen wurde und ausserdem der Wasserstoff nicht mit Hilfe einer Falle mit flüssiger Luft gereinigt wurde. Die bei diesen Bedingungen gefundenen Kurven sind in Fig. 2 dargestellt. Nach Glühen der Elektrode in Wasserstoff erhält man eine Kurve, die einer sehr kleinen Kapazität im Gebiete der Wasserstoffadsorption entspricht. Nach dem Glühen einer solchen Elektrode in Luft nähert sich die

⁴ Es sei bemerkt, dass die unter denselben Bedingungen in 1 norm. HCl aufgenommenen Kurven *a* und *c* im Wasserstoffgebiet Neigungswinkel haben die sich ungefähr wie 2:1 verhalten; jedoch wurde in diesem Fall auf der Kurve *a* fest gebundener Wasserstoff nicht beobachtet. Der Haltepunkt auf der Kurve *a* in Na_2SO_4 (Fig. 1) entspricht keinem Gleichgewicht und wird durch die Langsamkeit der Wasserstoffdesorption bedingt. Insofern die Adsorption und Desorption des Wasserstoffs in Chloridlösungen schneller vor sich geht als in Sulfaten, ist auch das Fehlen dieses Haltepunktes in 1 norm. HCl durch eine grössere Geschwindigkeit des Prozesses der Wasserstoffdesorption in diesem Elektrolyt zu erklären.

Kurve der Form nach allmählich der normalen Kurve (d. h. der Kurve *c*), jedoch beginnt die Oxydation der Elektrode bedeutend früher.

Wir untersuchten noch insbesondere die Frage über die Menge Gift, die zur Vergiftung einer glatten Elektrode ausreicht, und die

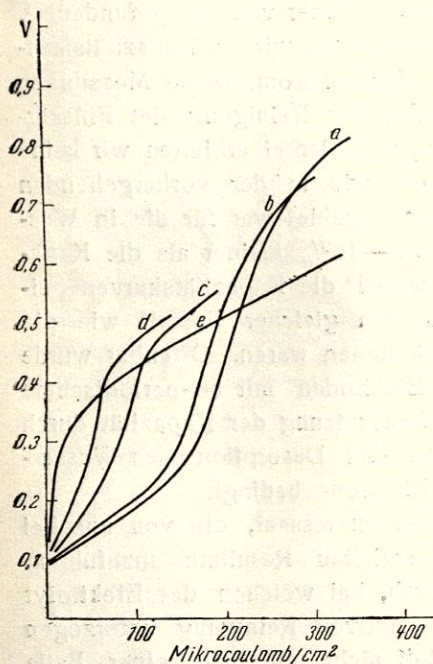


Fig. 3.

a — die Kurve der nicht vergifteten Elektrode; *b* — $4 \cdot 10^{-9}$ g As; *c* — $2 \cdot 10^{-8}$ g As; *d* — $4 \cdot 10^{-8}$ g As; *e* — $2 \cdot 10^{-6}$ g As.

Vergiftung einer glatten Elektrode mit verschiedenen Mengen von Gift.

Gestalt der Kurven, welche mit der vergifteten Elektrode erhalten werden. Es erwies sich, dass die glatte Platinelektrode ausserordentlich empfindlich gegenüber Spuren von Gift ist. Als Gift wurde Natriumarsenat gewählt. In das kleine Gefäß wurde der gewöhnliche Elektrolyt (1 norm. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,02$ norm. H_2SO_4) mit verschiedenem Giftgehalt eingeführt. Die Elektrode wurde auf 0,080 V polarisiert, und nachdem sie 30–40 Min. bei diesem Potentiale gehalten wurde, wurde die Polarisationskurve aufgenommen. Eine Serie solcher Kurven ist in Fig. 3 abgebildet. Hier bedeutet *a* die Kurve der nicht vergifteten Elektrode, *b* — die Kurve in einer Lösung, die $0,85 \cdot 10^{-6}$ g As/cm³ enthält. Da das Flüssigkeitsvolumen, das mit der Elektrode in unserem Gefäß in Berührung steht, 5 mm³ nicht über-

steigt, beträgt die As-Menge, welche auf der Elektrode adsorbiert werden kann nur $4 \cdot 10^{-9}$ g, d. h. ungefähr 1/30 einer monoatomaren Schicht, und trotzdem ist auf der Kurve schon eine früher eintretende Oxydation und eine geringe Abnahme der Kapazität im Wasserstoffgebiet zu bemerken. Im Falle der Kurve *c* entspricht die im Gefäß enthaltene As-Menge 1/6 einer monoatomaren Schicht. Die Kurvengestalt hat sich schroff verändert. Das Gebiet der Wasserstoffadsorption fließt mit dem Gebiete der Doppelschicht in eine

Gerade zusammen, und der Kurvenknick, der auf die Oxydation der Elektrode hinweist, beginnt bedeutend früher. Nach diesem Versuche wurde in das Gefäß frische Flüssigkeit mit der gleichen As-Konzentration eingeführt; hierbei wurde die Elektrodenvergiftung noch stärker (Kurve *d*). Die Kurve *e* wurde mit einer As-Menge, welche 20 Monoschichten im Gefäß entspricht, erhalten.

Ähnliche Kurven für eine platinierete Elektrode wurden schon früher eingehend von A. Šlygin untersucht, dessen Resultate nächstens veröffentlicht werden sollen.

Es sei hier noch bemerkt, dass die Elektrode, mit der unsere Messungen ausgeführt wurden, vorher stark mit As vergiftet war; als erste wurde nämlich die Kurve *e* aufgenommen. Trotz vielfachem Kochen der Elektrode nach dieser Messung in reiner Alkalilösung und in Königswasser, gelang es uns nicht, mit derselben eine vollkommen normale Kurve zu erhalten. Die beste mit dieser Elektrode erhaltene Kurve — die Kurve *a* in Fig. 3 — zeigt bei einem Vergleich mit der Kurve *c* der Fig. 1, dass die Elektrode bei ihrer Aufnahme noch etwas vergiftet war.

Nachdem sich die grosse Empfindlichkeit der Elektrode Giftspuren gegenüber herausgestellt hatte, erachteten wir es für notwendig, die Messungen der Polarisationskurven in den verschiedenen Elektrolyten, welche schon in der vorhergehenden Mitteilung angegeben worden sind, bei möglichst reinen Bedingungen zu wiederholen. Die Resultate dieser Messungen sind in Fig. 4 angeführt. Sie fallen mit denen der früheren Messungen im allgemeinen zusammen. Ein merklicher Unterschied wurde nur in HCl-Lösung beobachtet, wo eine neue, bisher unbeobachtete Verzögerung bei 0,7 V auftrat. Diese Verzögerung wiederholt sich bei dem gleichen Potential auch im Fall der Aufnahme der Kurve in umgekehrter Richtung (d. h. bei kathodischer Polarisation der Elektrode). Der physikalische Sinn dieser Verzögerung ist vorläufig noch nicht geklärt.

II. Wir verwendeten die in der vorhergehenden Mitteilung² beschriebene Methode zur genauen Bestimmung der auf der glatten Platinoberfläche adsorbierten Sauerstoffmengen und der Potentiale, bei welchen die Ablösung dieses Sauerstoffs erfolgt. Polarisationskurven wurden erstmalig von Evans und Miley⁵ zur Bestimmung

⁵ Evans a. Miley, Nature, **139**, 283 (1937).

der durch Kupfer und Eisen gebundenen Sauerstoffmengen benutzt, es handelte sich aber um verhältnismässig dicke Oxydhäute.

In unseren Versuchen wurde eine Elektrode von $0,74 \text{ cm}^2$ Oberfläche in Luft bei verschiedenen Temperaturen in einer langen

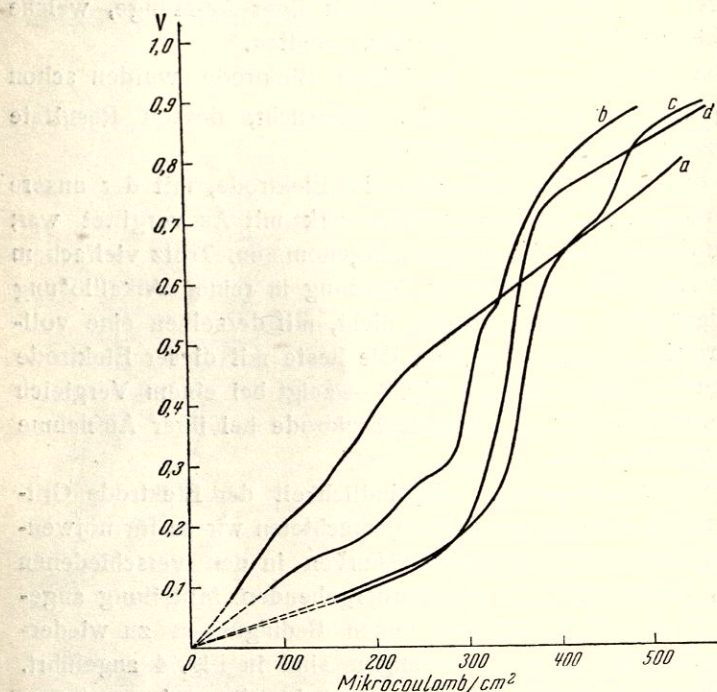


Fig. 4.

a—1 norm. Na_2SO_4 + 0,02 norm. NaOH ; *b*—1 norm. Na_2SO_4 + 0,02 norm. H_2SO_4 ; *c*—1 norm. HCl ; *d*—1 norm. KBr + 0,02 norm. HCl .

Quarzröhre oxydiert und dann in das Gefäss mit sauerstofffreier Flüssigkeit⁶ gebracht. Dann wurde die Elektrode kathodisch mit einem Strom von $3,8 \cdot 10^{-7} \text{ A}$ polarisiert. Die hierbei erhaltenen Kurven sind in Fig. 5 abgebildet. Die Kurve *a* entspricht einer auf $900 \pm 30^\circ \text{C}$ 10 Sek. lang erhitzten Elektrode. Die zur Potential-

⁶ Das gesamte Flüssigkeitsvolumen, das mit der Elektrode in unserem Gefäss in Berührung stand, enthält bei Sättigung mit Luftsauerstoff eine Sauerstoffmenge, die 150 Mikrocoulomb äquivalent ist; um aber auch diese kleine Korrektur nicht anbringen zu müssen, füllten wir das Gefäss mit einem Flüssigkeitstropfen, der vorher mit Stickstoff von Sauerstoff befreit wurde.

änderung von 0,98 V auf 0,11 V durch die Elektrode verbrauchte Elektrizitätsmenge beträgt hier 405 Mikrocoulomb. Wenn hierauf die Polarisation abgebrochen wird, beginnt das Elektrodenpotential sich nach anodischen Werten hin zu verschieben—offensichtlich deswegen,

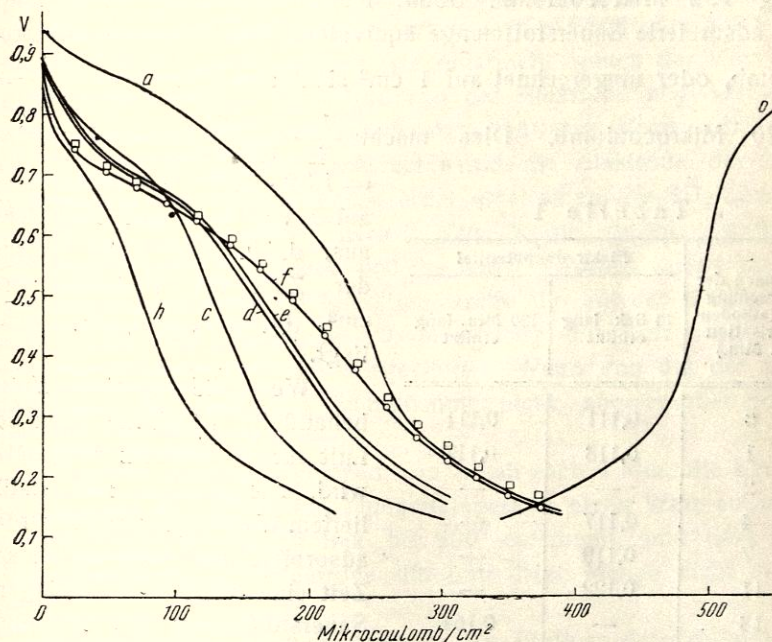


Fig. 5.

weil bei einer solchen Polarisationsgeschwindigkeit (die gesamte Polarisationsdauer betrug 20 Min.) nicht der ganze Sauerstoff sich rechtzeitig von der Oberfläche ablösen konnte. Jedoch war die Verschiebung des Potentials für die 10 Sek. lang erhitzte Elektrode nicht gross. Die Geschwindigkeit dieser Verschiebung kann man durch die Zahlen der Tabelle 1 illustrieren.

Um ein völlig stabiles Potential zu erhalten, mussten noch 100 Mikrocoulomb durch die Elektrode geschickt werden.

Die Elektrizitätsmenge von $405 + 100$ Mikrocoulomb wird offenbar nicht nur zur Desorption des Sauerstoffs aufgewandt, sondern auch zum Aufsetzen des Wasserstoffs und zur Ladung der Doppelschicht. Um diesen Anteil getrennt zu messen, polarisierten

wir die Elektrode anodisch bis auf das Potential von 0,7 V, bei welchem die Oxydation des Platins gerade beginnt². Die erhaltene Kurve ist gleichfalls in Fig. 5 abgebildet (Kurve *b*). Die Elektrizitätsmenge, die hierbei durch die Elektrode geschickt werden musste, betrug 192 Mikrocoulomb. Somit ist die innerhalb 10 Sek. bei 900° adsorbierte Sauerstoffmenge äquivalent $505 - 192 = 313$ Mikrocoulomb, oder umgerechnet auf 1 cm² sichtbarer Oberfläche $\frac{313}{0,74} = 420$ Mikrocoulomb. Dies macht $\frac{1}{2} \cdot \frac{420}{96500 \cdot 10^6} \cdot 6,06 \cdot 10^{23} = 1,32 \cdot 10^{15}$ Sauerstoffatome

Tabelle 1

Zeit nach der Abbrechung der Kathodenpolarisation (in Min.)	Elektrodenpotential	
	10 Sek. lang erhitzt	120 Min. lang erhitzt
0	0,111	0,111
1	0,113	0,117
2	—	—
4	0,117	—
7	0,119	—
11	0,122	—
13	—	0,164
14	0,123	—
19	0,125	—
23	—	0,210

auf 1 cm² sichtbarer Oberfläche aus, d. h. eine Zahl, welche der Zahl der Pt-Atome pro cm² ($1,31 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) nahe liegt.

Wenn die auf diese Weise behandelte Elektrode dann der Luft für 5 Minuten ausgesetzt wird, nachdem sie mit destilliertem Wasser gewaschen wurde, adsorbiert sie während dieser Zeit eine bedeutend geringere Sauerstoffmenge als es einer Monoschicht entsprechen würde (siehe Kurve *c*). Bei längerer Berührung mit Luft (20 Min. — Kurve *d*, und 20 Std. — Kurve *e*) wächst die adsorbierte Sauerstoffmenge, bleibt jedoch immer kleiner als es einer monoatomaren Schicht entsprechen würde.

Es hat sich aber gezeigt, dass bei der Aufnahme solcher Kurven in Alkali⁷, eine Elektrode, die nach der elektrolytischen Reduktion in Luft gehalten wird, sich schon nach 2—3 Min. mit einer monoatomaren O₂-Schicht bedeckt. Da das der Luft ausgesetzte

⁷ Die Alkalilösung wurde durch kathodische Polarisation des Platins in einer reinen normalen Na₂SO₄-Lösung, wie sie oben beschrieben wurde, bereitet. In Bezug auf das Alkali war sie 0,02 norm.

Platin mit der Flüssigkeit, in der die Polarisation ausgeführt wurde, befeuchtet ist, hat offenbar das pH dieser Flüssigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit: In Alkali geht nämlich die Oxydation rascher vor sich als in Säure oder reinem Wasser. Zur Prüfung dieser Annahme wurden folgende Messungen ausgeführt. Nach 10 Sek. langem Erhitzen der Elektrode auf 900° wurde eine Kurve aufgenommen (sie entspricht genau der Kurve *a* in Fig. 5). Dann wurde die Säure von der Elektrode abgewaschen, diese 5 Min. lang der Luft ausgesetzt und eine Kurve, die der Kurve *c* entspricht, erhalten. Hierauf wurde die Elektrode der Luft ausgesetzt und mit einem Tropfen einer alkalischen Na_2SO_4 -Lösung (s. Anmerkung ⁷) befeuchtet; nach 5 Min. wurde sie mit zweifach destilliertem Wasser gewaschen und die Kurve *f* (durch kleine Kreise dargestellt) aufgenommen. Schliesslich wurde die mit der alkalischen Lösung befeuchtete Elektrode 20 Min. lang der Luft ausgesetzt (Kurve durch kleine Quadrate dargestellt). Wenn von der der Luft ausgesetzten Elektrode die Säurelösung nicht abgewaschen wird, erhält man die Kurve *h*.

Wir sehen, dass in Gegenwart von Alkali nach 4 Min. die Sauerstoffmenge auf dem Platin bei Zimmertemperatur einen Wert erreicht, der einer Erhitzung von 10 Sek. bei 900° entspricht, und dass bei weiterer Berührung der Elektrode mit Luft diese Menge nicht mehr wächst.

Wir untersuchten noch besonders den Einfluss der Erhitzungsdauer auf die adsorbierte O_2 -Menge und auf den Potentialwert, bei welchem die Entfernung des Sauerstoffs von der Oberfläche stattfindet. In Fig. 6 sind die Kurven für die Elektrode abgebildet, die 10 Sek., 5 Min. und 120 Min. lang auf 900° erhitzt wurde. Wir sehen, dass mit zunehmender Erwärmungsdauer das Desorptionspotential des Sauerstoffs kathodischer wird. Dies zeugt von einer zunehmenden Festigkeit der Sauerstoffbindung auf der Oberfläche mit ansteigender Erwärmungsdauer. Andererseits nimmt auch die Sauerstoffmenge auf dem Platin beträchtlich mit der Erwärmungsdauer zu, wie dies aus der Kurve *c* der Fig. 6 ersichtlich ist. Es muss bemerkt werden, dass diese Kurve schon nicht mehr unmittelbar zur Messung der Sauerstoffmenge verwendet werden kann, wie dies bei einer 10 Sek. andauernden Erwärmung oder bei der Oxydation bei Zimmertemperatur der Fall war. Das Potential der 120 Min. lang an der

Luft erhitzten Elektrode verschiebt sich nämlich nach Polarisationsunterbrechung sehr beträchtlich nach der anodischen Seite hin — offenbar infolge der Sauerstoffdiffusion aus den tieferen Schichten des Metalls zur Oberfläche. Die Geschwindigkeit dieser Verschiebung wird durch die Zahlen der letzten Spalte der Tabelle 1 illustriert.

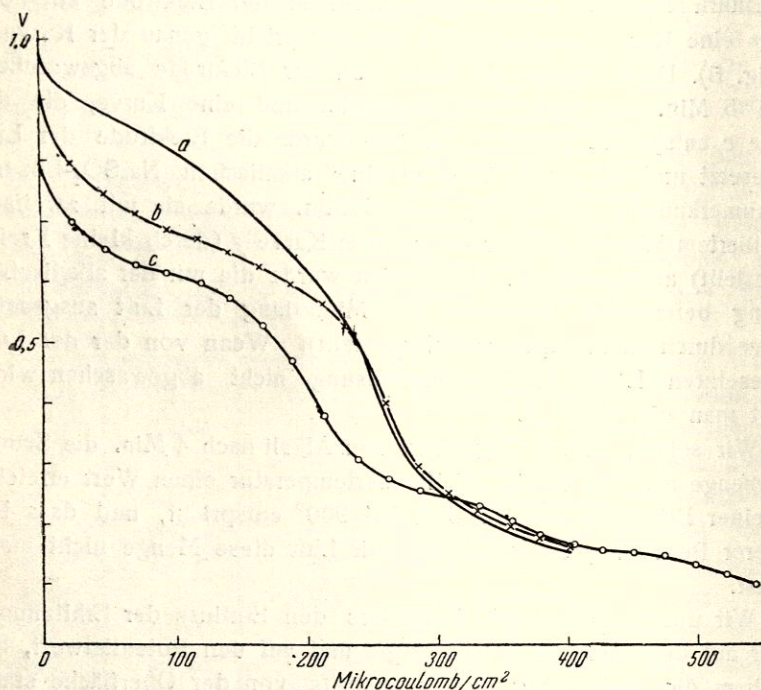


Fig. 6.

Wenn die Elektrode von neuem kathodisch auf 0,100 V polarisiert und dann der Polarisationsstrom ausgeschaltet wird, verschiebt sich das Potential wiederum nach der anodischen Seite. Um ein stabiles Potential zu erreichen, muss einige Mal kathodisch mit Unterbrechungen polarisiert werden. Der ganze Prozess nimmt einige Stunden in Anspruch. Die gesamte hierbei durchgeschickte Elektrizitätsmenge betrug 955 Mikrocoulomb. Die Korrektur auf den auf der Oberfläche auftretenden Wasserstoff und die Ladung der Doppelschicht betrug in diesem Falle 212 Mikrocoulomb. Somit ist nach Umrechnung auf 1 cm^2 sichtbarer Oberfläche die adsorbierte Sauer-

stoffmenge äquivalent $\frac{955 - 212}{0,74} = 1000$ Mikrocoulomb oder $3,13 \cdot 10^{15}$ Sauerstoffatomen. Diese Menge übertrifft die Zahl der Pt-Atome in einer monoatomaren Schicht um etwa das 2,5-fache. Die Adsorption von Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen auf einer platinieren Platinelektrode ist ausführlich in der oben erwähnten Arbeit von Nesterowa untersucht worden.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die von uns mit glattem Platin beobachteten adsorbierten Sauerstoffmengen kleiner sind als die, welche in der Arbeit von Reischauer nach den gewöhnlichen Methoden gefunden wurden.

Dieser Unterschied rührt wahrscheinlich davon her, dass es bei der kathodischen Polarisation nicht gelingt, den ganzen von dem Platin aufgenommenen Sauerstoff zu entfernen, da ein Teil hiervon, der offenbar bei der hohen Temperatur in tiefere Schichten des Metalls eindringt, an die Oberfläche nicht gelangen kann und daher unbestimmt bleibt.

Zusammenfassung

1. Nach dem Glühen des Platins in Wasserstoff ist die Menge des leicht zu entfernenden Wasserstoffs auf der Platinoberfläche im Vergleich zum in Luft erhitzten und dann kathodisch polarisierten Platin $2\frac{1}{2}$ Mal kleiner und ausserdem tritt eine gewisse Menge sehr fest gebundenen Wasserstoffs auf. Die früher beobachtete bedeutende Veränderung der Adsorptionseigenschaften des Platins bei der Erhitzung in Wasserstoff war offenbar durch eine Vergiftung der Elektrode bedingt.

2. Bei der Vergiftung einer glatten Platinelektrode mit Arsen nimmt im Gebiete der Wasserstoffadsorption die Kapazität stark ab, und die Oxydation der Elektrode setzt bei schwächerer anodischen Polarisation ein. Die Polarisationskurve beginnt ihre Form schon bei einer Adsorption von weniger als $4 \cdot 10^{-9}$ g As pro cm^2 Oberfläche Pt merklich zu verändern.

3. Bei einer 10 Sek. andauernden Erhitzung des Platins auf 900°C wird auf dessen Oberfläche etwa ein Sauerstoffatom pro Atom Pt gebunden.

4. Platin, welches nach kathodischer Reduktion der Luft ausgesetzt war, oxydiert sich in einem alkalischen Medium schneller als in einem neutralen oder sauren. Die hierbei adsorbierte Sauerstoffmenge entspricht auch ungefähr einer monoatomaren Schicht.

5. Bei langdauerndem Erhitzen des Platins auf 900° wird Sauerstoff in Mengen aufgenommen, welche einigen Atomschichten entsprechen; gleichzeitig wächst die Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs auf der Platinoberfläche.

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

Eingegangen am
9. Februar 1938.