

PHYSIKALISCHE CHEMIE

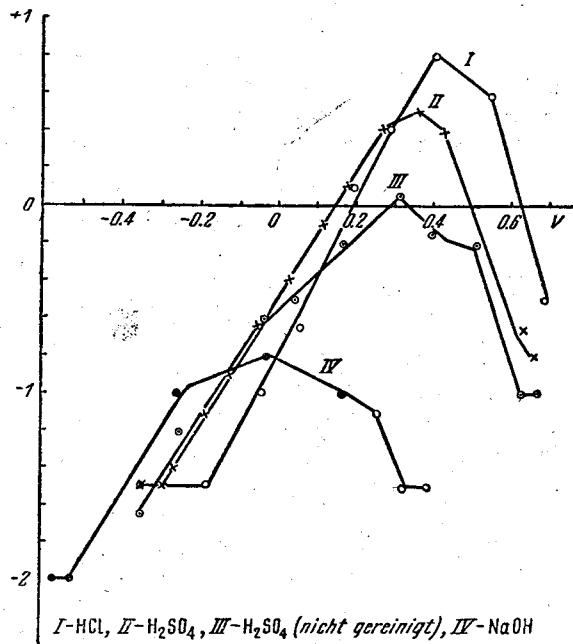
ELEKTROKINETISCHES VERHALTEN VON PLATIN BEI
VERSCHIEDENEN POTENTIALEN

Von N. BALASCHOWA und A. FRUMKIN, Mitglied der Akademie

Billitzer (¹) hat als erster versucht, das Zeichen der Ladung von Metallen aus ihrem elektrokinetischen Verhalten zu bestimmen. Seine Beobachtungen beziehen sich auf die Ablenkung von Metalldrähten im elektrischen Felde in Elektrolytlösungen sowie auf die Elektrophorese von kolloiden Teilchen. Er kam dabei zu dem Schlusse, dass für alle Metalle bei 0.47 V, gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessen, ein universeller Nullpunkt der Ladung existiert. Das Potential wurde durch Zusatz von verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmitteln variiert. Die meisten von Billitzer beschriebenen Versuche erwiesen sich aber als irreproduzierbar, ein Teil der mit Silber ausgeführten Messungen ausgenommen (²), hauptsächlich wohl deswegen, weil Billitzer die Schwierigkeit der Herstellung von reinen Metalloberflächen gar nicht beobachtete. Nachdem Freundlich und Smoluchowski zeigen konnten, dass das elektrokinetische und das totale Potential zwei voneinander unabhängige Größen darstellen, begnügten sich spätere Forscher, insbesondere Coehn und Schafmeister (³), mit der Feststellung des Ausbleibens eines ausgesprochenen Zusammenhangs zwischen diesen Größen. Sie nahmen an, dass die Edelmetalle sich wie typische negative Kolloide verhalten. Ein Versuch das ζ -Potential von Platin nach der Methode der Strömungspotentiale zu ermitteln ergab keine befriedigende Resultate (⁴).

In einer Reihe von Arbeiten aus unserem Laboratorium versuchten wir zu zeigen, dass trotz der Nichtidentität des elektrokinetischen und des totalen Potentials, zwischen diesen beiden Größen ein weitgehender Parallelismus bestehen muss, wenn die Doppelschicht einen genügend einfachen Bau besitzt (Abwesenheit von kapillaraktiven und mehrwertigen Ionen, Abwesenheit von chemischen Veränderungen der Oberfläche). Unter diesen Bedingungen fällt der aus Adsorptionsmessungen bestimmte Nullpunkt der Ladung mit dem elektrokinetischen Nullpunkten zusammen. Diese Schlüsse wurden durch Versuche mit Kohlesuspensionen (⁵) und später auch durch Versuche mit Platinsolen (⁶) bestätigt. Mit diesen Objekten konnten aber direkte Messungen des totalen Potentials nicht ausgeführt werden. Wir entschlossen uns daher die Methode der Ablenkung von feinen Drähten auszunützen, die schon Billitzer und Coehn und Schafmeister gebraucht haben. Auch A. Dumanski und O. Dumanski (⁷) benutzten diese Methode für Messungen mit nichtmetallischen Oberflächen. In unseren Versuchen wurden besondere Massregeln getroffen um die Metalloberfläche rein zu erhalten. Nach der üblichen Reinigung wurde das Drähtchen aus einer reinen $PtCl_4$ Lösung mit einem sammenschwarzen Überzug von Platinschwarz bedeckt, so dass der Durch-

messer von 20 auf ca. 50 μ anstieg. Die untersuchten Lösungen (HCl , H_2SO_4 und NaOH , Anfangskonzentration $2 \cdot 10^{-5} N$), wurden durch langdauernde kathodische Polarisation an einer grossen platinierter Elektrode gereinigt. Auch die Platin-Elektroden, die zum Anlegen des Feldes dienten, erlitten eine Reinigung durch anodische Polarisation. Auf Grund von anderen Arbeiten unseres Laboratoriums erwarteten wir, dass es nicht möglich sein wird eine Vergiftung einer glatten nicht platinierter Oberfläche in Gegenwart eines grossen Flüssigkeitsvolumens vorzubeugen. Versuche mit nicht platinierter Drähtchen bestätigten diesen Schluss. Dagegen erwiesen sich die mit plati-



nierten Drähtchen erhaltenen Resultate als vollkommen reproduzierbar. Um den Einfluss von Giften unmittelbar zu untersuchen, wurden noch unter Beibehaltung der üblichen Bedingungen Versuche mit gewöhnlicher Schwefelsäure «zur Analyse» ausgeführt, die aber keiner speziellen Reinigung unterworfen wurde. Die Elektroden (Durchmesser 4.3 cm), die zum Auflegen des Feldes dienten, waren möglichst parallel zu einander in einem Abstande von 4 cm aufgestellt. Das Drähtchen, ca. 20 cm lang, befand sich genau in der Mitte; der Versuch zeigte, dass selbst eine kleine Asymmetrie die erhaltenen Resultate fälschte. Am Ende des Drähtchens ausserhalb des Feldes der Elektroden befand sich ein Glaskügelchen (Durchmesser ca. 1.5 mm). Auf die Elektroden wurde ein Potential von 160 V aufgelegt; unter diesen Bedingungen war die Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Punkten in der Nähe der Metallocberfläche klein (Größenordnung 0.1 V), was für die Anwendbarkeit der Methode sehr wesentlich ist. Die Ablenkungen wurden mittels eines horizontalen Mikroskops mit Okularmikrometer bestimmt. Die Ablesung erfolgte möglichst schnell und die Spannung wurde öfters kommutiert um den Einfluss der Elektrolyseprodukte auszuschalten. Um die elektroosmotische Bewegung der Flüssigkeit möglichst herabzusetzen, wurden die Elektroden von den Gefäßwänden genügend weit entfernt, so dass die elektrische Feldstärke in der Nähe der Glasswand gleich Null war.

Die experimentelle Anordnung erlaubte das Potential des Drähtchens zu messen und die Lösung mit verschiedenen Gasen zu sättigen. Um einen

besseren Ausgleich des Potentials längs des Drahtes zu sichern, setzten wir in einigen Versuchen der Lösung eine gewisse Menge eines reinen Platin-sols zu.

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt. Die Lösung wurde mit Wasserstoff gesättigt und als Ausgangspunkt das Wasserstoffpotential des Drähtchens und seine Ablenkung bei diesem Potential notiert. Dann wurde Stickstoff mit einem kleinen Sauerstoffgehalt durch die Lösung geleitet, so dass das Potential sich allmählich von dem Wasserstoffwerte zu dem Sauerstoffwerte bewegte, und die Ablenkungen des Drahtes bei verschiedenen Potentialen wurden gemessen. Typische auf diese Weise erhaltene Kurven sind auf der Figur dargestellt. Die Abszissen geben das Potential φ des Drähtchens gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessen, die Ordinaten, die Ablenkungen des Drähtchens—in Teilungen des Okularmikrometers an.

Kurve I gibt den Gang des ζ -Potentials in einer HCl-Lösung wieder. Wie ersichtlich ändert sich zunächst die Ablenkung bei einer Verschiebung des Potentials nach der Sauerstoffseite nicht. Dann wird das ζ -Potential weniger negativ und geht bei einem φ gleich 0.15—0.18 durch einen Nullwert. Bei positiveren φ -Werten ist das ζ -Potential positiv, erreicht ein Maximum bei ca. 0.4 V, fängt dann an zu fallen und wird schliesslich wieder negativ. In Schwefelsäure (Kurve II) beobachtet man einen ähnlichen Gang, nur sind die positiven ζ -Werte bedeutend kleiner. In nicht gereinigter Schwefelsäure (Kurve III) erfolgt keine Umladung. In alkalischer Lösung (Kurve IV) beobachtet man bei mittleren φ -Werten nur eine Verkleinerung der negativen Ablenkung. Der Absolutwert der negativen Ablenkung im Anfangsteile der Kurven liegt in alkalischer Lösung höher, als in saurer.

Die erhaltenen Resultate stehen in vollkommener Übereinstimmung mit den Messungen der Kataphorese von Platinolen (6), sowie mit den Adsorptionsmessungen, die mit Platinelektroden bei höheren Konzentrationen ausgeführt wurden (8). Da bei den von uns verwendeten niedrigen Konzentrationen die spezifische Adsorption des Anions wohl vernachlässigt werden kann, können die von uns in Säuren erhaltenen Kurven am besten mit der Abhängigkeit der Adsorption vom Potential, die in einer angesäuerten norm. Na_2SO_4 -Lösung beobachtet wird, d. h. in einer Lösung, die keine kapillaraktiven Anionen in hoher Konzentration enthält, verglichen werden. In dieser Lösung liegt der Nullpunkt der Ladung, d. h. der Übergang von negativer Ladung (Kationenadsorption) zur positiven (Anionenadsorption) bei ca. $\varphi=0.15$, in vollkommener Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Bei weiterer Verschiebung nach der Anodenseite wächst zunächst die Anionenadsorption, fängt dann aber an in Folge der Ausbildung einer Oxydschicht zu fallen, so dass schliesslich die Elektrode wieder in ein Gebiet der bevorzugten Kationenadsorption übergeht. Qualitativ besteht auch in diesen Teile der Kurve vollständige Übereinstimmung mit den elektrokinetischen Resultaten. Ein quantitativer Vergleich wäre nur dann möglich, wenn die elektrokinetischen Versuche bei demselben pH ausgeführt würden, da die Lage des Oxydationsgebietes auf der Potentialachse sehr stark von dem pH der Lösung abhängt. Den flachen Anfangsteilen, die auf den in dieser Arbeit aufgenommenen Kurven sichtbar sind, entsprechen analoge horizontale Strecken, die im Wasserstoffgebiete auf Adsorptionskurven gefunden wurden. Ihre theoretische Bedeutung wurde schon früher diskutiert (8). Die in alkalischen Lösungen erhaltene Kurve IV zeigt, wiederum in vollkommener Übereinstimmung mit Adsorptionsdaten, dass in diesen Lösungen die Kationenadsorption an einer Wasserstoffelektrode in die Kationenadsorption an einer oxydierten Oberfläche stetig übergeht, ohne dass sich dazwischen ein Gebiet der Anionenadsorption, also positiver Ladung der Elektrode, einschaltet. Sehr interessant ist die mit nichtgereinigter Schwei-

felsäure erhaltene Kurve, welche zeigt, dass bei der Vergiftung der Oberfläche negative Gruppen (vielleicht As), welche von der Oberfläche fixiert werden, eine ähnliche Veränderung der Struktur der Oberfläche hervorufen, wie die Ausbildung einer Oxydschicht.

Die beschriebenen Versuche, obwohl sie einen nur orientierenden Charakter haben, zeigen, dass die sehr einfache Methode der Drahtablenkung unter Beibehaltung bestimmter Bedingungen mit Erfolg zur Untersuchung des Zustandes von Metallocberflächen verwendet werden kann. Wir hoffen die Genauigkeit dieser Methode später wesentlich zu vergrössern. Elektrokinetische Methoden können nur dann auf Metalle angewandt werden, wenn die Grenzfläche Metall—Lösung genügend polarisierbar ist, die Stromlinien also parallel zur Metallocberfläche verlaufen. Man kann a priori behaupten, dass diese Bedingung in unserem Falle realisiert ist, wenn die H₂-Konzentration in der Lösung genügend herabgesetzt wird. Die von uns erhaltenen Kurven zeigen aber, dass sie auch in der Nähe des Wasserstoffpotentials realisiert wird, da sonst in diesem Gebiete ein starkes Abfallen des absoluten Wertes der Ablenkung auftreten würde.

Karpow Institut für
physikalische Chemie.
Moskau.

Eingegangen
d. 20.VII.1938.

ZITIERTE LITERATUR

- ¹ Billitzer, Drudes Ann., **11**, 902 (1903); Trans. Am. Elektrochem. Soc., **57** (1930). ² Palmaer, ZS. physik. Chem., **59**, 129 (1930); Freundlich u. Mäkel, ZS. Elektrochem., **15**, 161 (1909); Garrison, J. Am. Chem. Soc., **45**, 37 (1923); Proskurnin u. Frumkin, ZS. physik. Chem., (A) **155**, 29 (1931). ³ Coehn u. Schafmeister, ZS. physik. Chem., **125**, 401 (1927). ⁴ Kruy t u. Oosterman, Proc. Acad. Wet. Amsterdam, **40** (1937). ⁵ N. Bach, Koll. ZS., **64**, 153 (1933); Kriwutschko u. N. Bach, ibid. 287. ⁶ N. Bach u. Balaschowa, Acta physicochimica, **3**, 79 (1935); Balaschowa u. N. Bach, ibid., **7**, 899 (1937). ⁷ A. Dumanski u. O. Dumanski, Koll. ZS., **66**, 24 (1934). ⁸ Slygin, Frumkin u. Medwedowsky, Acta physicochimica, **4**, 911 (1936); Frumkin u. Slygin, ibid., **5**, 819 (1936).