

ÜBER DIE ANWENDUNG VON ^{18}O ZUR ERFORSCHUNG DES MECHANISMUS ANODISCHER VORGÄNGE

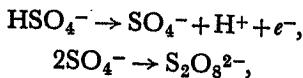
A. N. FRUMKIN
Moskau

KURZBERICHTE

Es seien hier einige Beispiele der Anwendung von schweren Sauerstoff zum Studium anodischer Vorgänge angeführt (nach Versuchen von Fr. R. Kaganovich und M. Gerovich).

Bei der Elektrolyse einer wässrigen K_2SO_4 -Lösung mit einer Pt-Anode erhält man Kaliumpersulfat. Indem man das Lösungsmittel mit ^{18}O markiert und den Gehalt an ^{18}O in dem sich bildenden $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bestimmt, kann man nachweisen, dass der Sauerstoff des Wassers am anodischen Vorgang unbeteiligt ist.

Die Oxydation erfolgt also wahrscheinlich durch Elektronenübergang, z.B. nach dem Schema



wie es auch von Haissinsky vermutet wurde.

Ein Mechanismus unter etwaiger Beteiligung von sich primär bildenden Wasserstoffsuperoxyds ist mit diesen Versuchsergebnissen unvereinbar.

Bei der Entwicklung von Sauerstoff an einer Pt-Anode aus Säurelösungen beobachtet man, wie in der Literatur schon mehrfach beschrieben wurde, nach dem Erreichen einer bestimmten Stromdichte i einen raschen Anstieg des anodischen Potentials ϕ ; bei noch höheren Stromdichten bekommt die Beziehung zwischen ϕ und $\lg i$ wieder die normale Form. Man kann dementsprechend die Polarisationskurve in drei Abschnitte unterteilen, die wir als unterer Ast, Übergangsgebiet und oberer Ast bezeichnen werden.

Es zeigt sich, dass die Form der in Säurelösungen aufgenommenen Polarisationskurven wesentlich von der Natur und Konzentration des Anions abhängt, was die Vermutung nahe legt, dass letzteres sich am Elektrodenprozess beteiligt. Zur Prüfung die Voraussetzung wurden Versuche über die Sauerstoffentwicklung aus konzentrierten HClO_4 -Lösungen angestellt, wobei der Sauerstoff der Überchlorsäure markiert wurde.

Es ergab sich, dass der bei Potentialen des unteren Astes entweichende

Sauerstoff dem Wasser entstammt; bei Potentialen, die in dem Übergangsgebiete liegen und insbesondere dem oberen Aste der Polarisationskurve entsprechen, zeigt die Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung des entweichenden Sauerstoffs eine mit wachsender Spannung steigende Teilnahme des Anions am Elektrodenvorgange. Es ist wesentlich, dass diese Teilnahme bei Potentialen konstatiert werden kann, bei denen scheinbar noch kein Zerfall des ClO_4 Radikals eintritt, da ClO_2 im Anodenraume nicht nachweisbar ist. Wahrscheinlich findet bei genügend hohen anodischen Potentialen ein Austausch von O-Atomen zwischen ClO_4 -Anionen und der Sauerstoffbelegung des Pt-Anode statt.

Der entweichende Sauerstoff, insbesondere wenn der Versuch bei niedriger Temperatur ausgeführt wird, enthält in beträchtlicher Konzentration Ozon, dessen isotopische Zusammensetzung eine zusätzliche Information über den Mechanismus des Elektrodenvorganges ergeben kann.

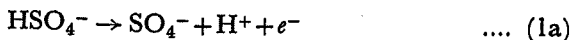
Es soll hier, insbesondere auf Grund von im elektrochemischen Laboratorium der Universität Moskau erhaltenen experimentellen Resultaten, gezeigt werden, dass die Anwendung des schweren Sauerstoffs ^{18}O in gewissen Fällen eine Wahl zwischen verschiedenen Reaktionswegen in wässrigen Lösungen verlaufender anodischer Vorgänge ermöglicht und charakteristische Züge dieser Vorgänge aufzufinden erlaubt, welche der Beobachtung sonst wohl unzugänglich wären.

1. MECHANISMUS DER PERSULFATBILDUNG

Bekanntlich entsteht bei der Elektrolyse wässriger K_2SO_4 -Lösungen an einer Pt-Anode Kalumpersulfat. Die Markierung des Lösungsmittels mit O^{18} und die Bestimmung des Gehaltes an ^{18}O in dem sich bildenden $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ erlaubt die Frage von der Beteiligung des Sauerstoffs des Wassers an dem anodischen Vorgange zu entscheiden.¹

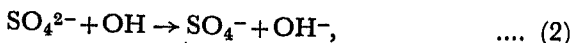
Die Versuche wurden mit einer 5% Lösung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ im markierten Wasser ausgeführt, welche schwach alkalisiert oder etwas angesäuert wurde. Der Gehalt an ^{18}O im Sauerstoff des Wassers betrug 0,6–1,2%; Kathodenraum und Anodenraum waren durch ein keramisches Diaphragma getrennt. Die Oberfläche der Anode, welche langsam rotierte, war 1 qcm gleich. Die Elektrolyse wurde mit einer 2 A gleichen Stromstärke während ca 3–4 Stunden durchgeführt. Mittels energischer Kühlung wurde die Temperatur in den Grenzen 15–18°C gehalten. Das auskristallisierende $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wurde auf einer Glasnutsche mit einer gesättigten Lösung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ im nichtmarkierten Wasser ausgewaschen, um es vom anhaftenden Lösungsmittel zu befreien, zunächst über H_2SO_4 und dann im Hochvakuum bei 80–100° getrocknet und auf 200–250° erhitzt, wobei eine weitgehende (auf 80–90%) Zersetzung eintrat. Der entweichende Sauerstoff wurde massenspektroskopisch untersucht. Es ergab sich, dass der ^{18}O Gehalt in allen Fällen normal blieb, dass also der Sauerstoff des Wassers am Oxydationsvorgänge unbeteiligt ist. Dieses schliesst einen Mechanismus unter intermediärer Bildung von H_2O_2 , wie der von Glasstone und Hickling² postulierte, aus. Die Oxydation erfolgt also wahrscheinlich durch Elek-

tronenübergang, wie es auch von Haissinsky³ angenommen wurde, z.B. nach dem Schema



Diese Annahme steht mit der Tatsache im Einklange, dass auch der in umgekehrter Richtung verlaufende Vorgang der Reduktion von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ an einer Pt-Kathode durch Elektronenübergang erfolgt.^{4*}

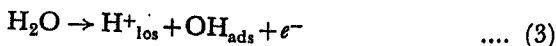
Die in dieser Arbeit angeführten Resultate wären allerdings auch mit der Annahme vereinbar, dass an der Anode sich primär freies Hydroxyl bildet, welches sodann im Innern der Lösung mit Sulfationen unter Elektronenübergang reagiert:



oder dass die Oxydation von HSO_4^- durch Abgabe von H-Atomen an die Pt-Anode erfolgt; wir glauben aber, dass der unter (1a) angegebene Mechanismus der wahrscheinlichere ist.

2. MECHANISMUS DER SAUERSTOFFENTWICKLUNG AUS LÖSUNGEN AN PLATIN BEI HOHEN ÜBERSPANNUNGEN

Bei der Entwicklung von Sauerstoff an einer Pt-Anode aus Säurelösungen beobachtet man, wie in der Literatur schon mehrfach beschrieben wurde⁶, nach dem Erreichen einer bestimmten Stromdichte i einen raschen Anstieg der anodischen Überspannung η ; bei noch höheren Stromdichten bekommt die Beziehung zwischen η und $\log i$ wieder die normale Form, welche in einem gewissen Intervall der $\log i$ Werte erhalten bleibt. Dieser Gang der Polarisationskurven ist gut auf der, einer Arbeit von Kaganovich, Gerovich und Enikeev⁷ entnommenen *Abb. 1* zu sehen. Auf der Ordinatenachse sind die auf eine reversible O_2 -Elektrode in der betreffenden Lösung bezogenen Potentiale, d.h. die Überspannungen, aufgetragen. Diese wurden durch Umrechnung unter Berücksichtigung der Aktivität des Wassers aus den experimentellen Werte, welche sich auf eine reversible H_2 -Elektrode in der untersuchten Lösung bezogen, erhalten. Wie ersichtlich, kann man die Polarisationskurven in drei Abschnitte unterteilen, die wir als unterer Ast, Übergangsgebiet und oberer Ast bezeichnen werden.[†] Wie es aus *Abb. 1* ersichtlich ist erfolgt der Übergang vom unteren zum oberen Aste bei Vergrößerung der Stärke des polarisierenden Stromes in einem gewissen Konzentrationsbereiche fast sprunghaft. Die Abhängigkeit der Lage des unteren Astes von der Säurekonzentration weist darauf hin, dass das Primärstadium der Sauerstoffentwicklung, welches etwa nach Schema (3) verlaufen muss



irreversibel ist und dass dessen Geschwindigkeit von der Wasseraktivität abhängt. Das rasche Anwachsen der Überspannung in einem engen

* Die hier angeführten Schlüsse wurden vor kurzem in einer gleichfalls unter Anwendung von ^{18}O ausgeführten Untersuchung von Brodsky und Mitarbeitern⁸ bestätigt und erweitert.
† Derartige Polarisationskurven haben Hickling und Hill⁸ auch im Falle der Sauerstoffentwicklung aus alkalischen Lösungen an Au und Pd erhalten.

Intervall der Stromdichten ist wahrscheinlich mit einer Änderung des Oxydationszustandes der Elektrodenoberfläche verbunden. Frumkin und Aladjalova⁹ haben unter Ausnützung der von Temkin¹⁰ abgeleiteten kinetischen Beziehungen am Beispiele der H_2 -Entwicklung an Pd gezeigt, dass die Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit dem Reaktionsprodukte (d.h. in diesem Falle mit adsorbierten H-Atomen) eine Steigerung der durch eine langsame Entladung bedingten Überspannung auf eine Grösse hervorruft, die unter gewissen Annahmen dem Gleichgewichtspotential der adsorbierten Schicht gleichgesetzt werden kann. Die Ursache dieser Vergrößerung der Überspannung liegt in der mit der Bedeckung der Oberfläche verbundenen Abnahme der Adsorptionsenergie des Reaktions-

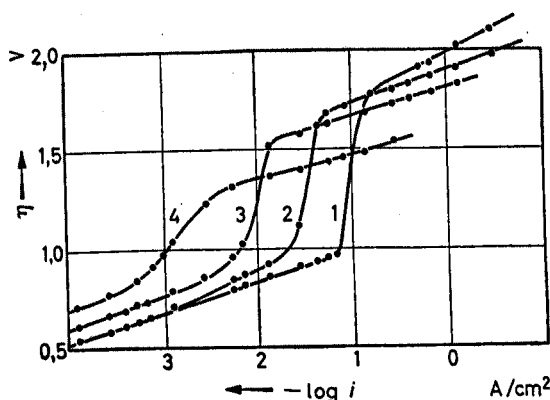


Abb. 1. Polarisationskurven der Sauerstoffentwicklung aus HClO_4 -Lösungen. 1—1,32 N HClO_4 ; 2—2,9 N; 3—5,0 N; 4—9,8 N

produktes in Folge einer Besetzung von aktiven Stellen oder abstossender Kräfte zwischen adsorbierten Teilchen. Diese Vorstellung kann auch auf den Fall der O_2 -Entwicklung angewandt werden, wenn man annimmt, dass in dem Intervall in welchem der rasche Anstieg der Überspannung erfolgt, sich eine neue Form des Oberflächenoxyds ausbildet, wodurch die Adsorptionsenergie der O-Atome oder OH-Radikale an der Metalloberfläche vermindert wird.* Die Kinetik der Veränderung des Zustandes der Oberfläche kann besser verfolgt werden, wenn man die Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential polarographisch, d.h. unter Anlegen einer stetig anwachsenden Spannung auf die Elektrode ermittelt.¹² Dieses wird durch die der zitierten Arbeit entnommene Abb. 2 illustriert.

Eine nähere Untersuchung der Kinetik der O_2 -Entwicklung in HClO_4 und H_2SO_4 -Lösungen zeigte, dass die Form der Polarisationskurven von der Konzentration und der Natur des Anions abhängt und zwar beobachtet man auf dem oberen Aste der η , $\log i$ Kurven eine Erniedrigung der Überspannung bei steigender Säurekonzentration.⁷ Dieses legte die Vermutung nahe, dass das Anion auf irgendwelche Weise sich am Elektrodenprozesse beteiligt oder den Aufbau der Oberflächenschicht beeinflusst. Zur Prüfung dieser

* Auf ähnliche Weise erklärten Rüetschi und Delahay¹¹ den von Hickling und Hill⁸ beobachteten Anstieg der Überspannung durch Abnahme der Bindungsenergie Me-OH in Folge der Bildung von höheren Oxyden.

Voraussetzung wurden Versuche über die Sauerstoffentwicklung aus konzentrierten HClO_4 -Lösungen angestellt, wobei der Sauerstoff der Überchlorsäure markiert wurde.¹³ HClO_4 -Lösungen schienen uns für solche Versuche besser geeignet, als H_2SO_4 -Lösungen, weil in ersterem Falle die mit der anodischen Bildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verbundenen Komplikationen nicht berücksichtigt werden brauchen. Die markierte Überchlorsäure wurde durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf markiertes KClO_4 , welches durch anodische Oxydation von in markiertem Wasser gelöstem KCl erhalten wurde, hergestellt. Der Sauerstoff der Überchlorsäure enthielt 0,75% ^{18}O . Aus der wasserfreien Säure wurden Lösungen durch Verdünnen mit nicht markiertem Wasser hergestellt. In Übereinstimmung mit Literaturangaben konnte gezeigt werden, dass kein Sauerstoffaustausch zwischen HClO_4 und Wasser stattfindet.

Die massenspektroskopische Bestimmung des ^{18}O -Gehaltes in dem an einer Pt-Anode entwickelten Sauerstoff erlaubte zu bestimmen, in welchem Masse das Anion am anodischen Vorgange teilnimmt. Es ergab sich, dass der bei

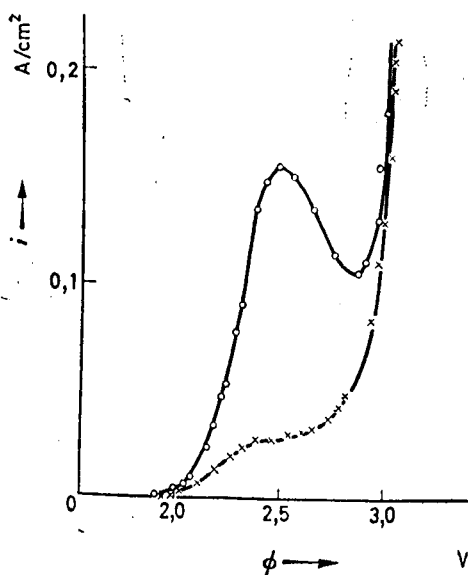
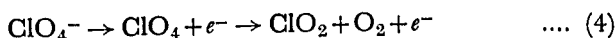


Abb. 2. i, ϕ -Kurven der Sauerstoffentwicklung aus 2,6 N HClO_4 polarographisch aufgenommen (Potential ϕ auf Wasserstoffelektrode in derselben Lösung bezogen). Die obere Kurve ist bei wachsender, die untere bei fallender anodischer Polarisation aufgenommen worden. Geschwindigkeit der Potentialänderung 8 mV/sec

Potentialen des unteren Astes entweichende Sauerstoff dem Wasser entstammt; bei Potentialen die in dem Übergangsgebiete liegen und insbesondere dem oberen Aste der Polarisationskurve entsprechen zeigt die Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung des entweichenden Sauerstoffs eine mit wachsender Überspannung und wachsender Konzentration steigende Teilnahme des Anions. Diese Resultate sind auf Abb. 3 wiedergegeben; die Zahlen auf der Zeichnung geben an welcher Bruchteil des entweichenden Sauerstoffs der Überchlorsäure entstammt.

Man wäre zunächst geneigt die Anreicherung des entweichenden Sauerstoffs dadurch zu erklären, dass bei höheren Potentialen neben der Sauer-

stoffentwicklung aus Wasser die Entladung des ClO_4^- – Anions vor sich geht, der ein Zerfall des sich bildenden ClO_4^- Radikals folgt:



Der Vorgang (4) tritt in der Tat bei höheren Spannungen auf, wobei das entstehende ClO_2 eine Gelbfärbung der Lösung verursacht. Dieses scheint aber nicht der Hauptgrund der Anreicherung des entweichenden Sauerstoffs an ^{18}O zu sein, denn diese wird unter Bedingungen beobachtet bei denen weder ClO_2 , noch ClO_3^- Anionen, die aus ClO_2 durch Hydrolyse entstehen könnten, im Anodenraum nachweisbar sind, z.B. wenn 10 N HClO_4 der Elektrolyse bei einem η gleich 1,3 V (Abb. 3, Kurve c) unterworfen wird.

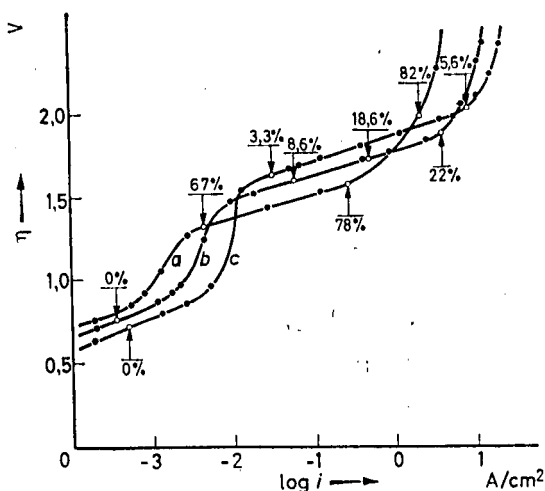


Abb. 3. Polarisationskurven der Sauerstoffentwicklung aus HClO_4 -Lösungen. a – 5,8 N HClO_4 ; b – 7,6 N; c – 10,0 N

Eine weitere Erhöhung der Überspannung bis 1,5 V, welche ein Auftreten von ClO_2 in merklichen Mengen bewirkt, führt wie es aus Abb. 3 ersichtlich ist, zu keiner allzugrossen Steigerung der Anreicherung an ^{18}O . Man muss daher nach einem anderen Mechanismus suchen, welcher den Übergang der O-Atome aus dem Säureanion in den molekularen Sauerstoff ermöglicht. Es erscheint naheliegend anzunehmen, dass bei genügend hohen anodischen Potentialen ein Austausch von O-Atomen zwischen ClO_4^- Anionen und der Sauerstoffbelegung der Pt-Anode stattfindet.

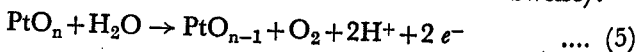
Die Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung des Wassers, welches von dem Elektrolyten im Anodenraum nach der Ausführung der Elektrolyse abdestilliert wurde, zeigt, dass während der Elektrolyse auch bei höheren Spannungen keine Anreicherung des Wassers an ^{18}O stattfindet. Es stellt sich folglich kein Gleichgewicht zwischen Wasser und den auf der Pt-Oberfläche adsorbierten O-Atomen ein, was auf die Irreversibilität der Reaktion (3) hinweist.

Der entweichende Sauerstoff, insbesondere wenn die Elektrolyse bei niedriger Temperatur ausgeführt wird, enthält in beträchtlicher Konzentration Ozon, dessen isotopische Zusammensetzung getrennt bestimmt werden

kann. Dieses ergibt eine zusätzliche Information über den Mechanismus des Elektrodenvorganges. Versuche in dieser Richtung sind im elektrochemischen Laboratorium der Universität Moskau im Gange.*

3. BETEILIGUNG DES AUF DER PT-OBERFLÄCHE ADSORBIERTEN SAUERSTOFFS AM ELEKTRODENVORGANGE

Schwerer Sauerstoff kann noch in einer anderen Weise beim Studium der anodischen Sauerstoffentwicklung ausgenützt werden, indem man nämlich durch anodische Polarisation von Platin in einer Säurelösung in markiertem Wasser eine an ^{18}O angereicherte Schicht des Oberflächenoxysds herstellt, die markierte Lösung abwäscht, Sauerstoff auf der auf diese Weise vorbehandelten Elektrode aus einer nichtmarkierten Lösung entwickelt und die isotopische Zusammensetzung des entweichenden Sauerstoffs bestimmt. Sinngemäss müssen in diesem Falle Elektroden mit grosser Oberfläche, d.h. aus platinisiertem Platin, zur Verwendung kommen. Aus dieser Weise wurde das Problem in einer im Karpov Institut für physikalische Chemie in Moskau von Rosental und Veselovsky¹⁴ ausgeführten Arbeit angegriffen. Es ergab sich, dass das Endresultat je nach den Bedingungen der Herstellung der adsorbierten Schicht verschieden ausfällt. Wird das Platin in $\text{N H}_2\text{SO}_4$ einige Stunden bei einem Potential ϕ gleich 0,9 (gegen Normalwasserstoffelektrode gemessen) oxydiert und erfolgt die nachfolgende Elektrolyse bei $\phi = 1,8-1,9$, so wird keine Anreicherung des entweichenden Sauerstoffs an ^{18}O beobachtet. Wird die vorläufige Oxydation dagegen bei ϕ gleich ca 1,5 V ausgeführt, so lässt sich durch massenspektroskopische Untersuchung der ersten Portionen des bei der Elektrolyse entweichenden Sauerstoffs die Teilnahme der Sauerstoffatome des Oberflächenoxysds leicht nachweisen. Rosental und Veselovsky nehmen an, dass diese Teilnahme nach einem dem sogenannten Mechanismus der elektrochemischen Desorption der H_2 -Entwicklung analogen Schema vor sich geht, welches wie folgt dargestellt werden kann (die Autoren benutzen eine etwas andere Schreibweise):



Die angeführten Beispiele† genügen um zu zeigen dass der schwere Sauerstoff als ein wertvolles Hilfsmittel bei der Untersuchung von anodischen Vorgängen betrachtet werden kann.

* Anm. bei der Korrektur. Diese Versuche ergaben, dass die isotopische Zusammensetzung des Ozons der des Wassers immer näher liegt, als die Zusammensetzung des Sauerstoffs.

† Aus der vor kurzem erschienenen Übersicht von P. Delahay¹⁵ ersehe ich, dass ^{18}O auch zur Untersuchung des Vorganges der Reduktion von ^{18}O an einer Graphitelektrode in alkalischer Lösung verwendet wurde.¹⁶

LITERATUR

- ¹ FRUMKIN, A., KAGANOVICH, R., GEROVICH, M. und VASILJEV, V. *Ber. Akad. Wiss. USSR*, 102 (1955) 981
- ² GLASSTONE, S. und HICKLING, A. *Chem. Rev.*, 25 (1939) 407
- ³ HAISSINSKY, M. *Disc. Faraday Soc.*, I (1947) 254
- ⁴ NIKOLAJEVA, N. und GROSSMAN, A. *Ber. Akad. Wiss. USSR*, 95 (1954) 1013
- ⁵ BRODSKY, A., FRANCHUK, I. und LUNENOK-BURMAKINA, V. *Ber. Akad. Wiss. USSR*, 115 (1957) 934
- ⁶ ISGARISCHEV, N. und EFIMOV, E. *J. phys. Chem. (russ.)*, 27 (1953) 130, 310; 30 (1956) 1807
- ⁷ KAGANOVICH, R., GEROVICH, M. und ENIKEEV, E. *Ber. Akad. Wiss. USSR*, 108 (1956) 107
- ⁸ HICKLING, A. und HILL, S. *Disc. Faraday Soc.* I (1947) 236
- ⁹ FRUMKIN, A. und ALADJALOVA, N. *Acta phys. chim. URSS*, 19 (1944) I
- ¹⁰ TEMKIN, M. *J. phys. chem. (russ.)*, 15 (1941) 296; 14 (1940) 1153
- ¹¹ RÜETSCHI, P. und DELAHAY, P. *J. chem. Phys.*, 23 (1955) 556
- ¹² KAGANOVICH R. und GEROVICH, M. *J. phys. chem. (russ.)*, 32 (1958) 957
- ¹³ GEROVICH, M., KAGANOVICH, R., VERGELESOV, V. und GOROCHOV, L. *Ber. Akad. Wiss. USSR*, 114 (1957) 1049
- ¹⁴ ROSENTAL, K. und VESELOVSKY, V. *Ber. Akad. Wiss. USSR*, III (1956) 637
- ¹⁵ DELAHAY, P. 'Electrode Processes.' *Ann. Rev. Phys. Chem.* 8 (1957) S. 229
- ¹⁶ DAVIES, M., CLARK, M., YEAGER, E. und HOVORKA, F. Technical Report to ONR N6 (1956)