

ÜBER DIE PLATINELEKTRODE

Von A. FRUMKIN, Mitglied der Akademie, und A. ŠLYGIN

Bowden⁽¹⁾, der die Kapazität der Platinelektrode zuerst gemessen hat, fand im Intervall zwischen dem Wasserstoff- und dem Sauerstoffpotential anomal hohe Werte. Er nahm deshalb an, dass das Potential dieser Elektrode nicht durch die Ionendoppelschicht, sondern durch atomare Belegungen von adsorbiertem Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt wird. Dieser Schluss wurde vom thermodynamischen Standpunkte seitens Erdey-Gruz und Volmer⁽²⁾ und Frumkin⁽³⁾ einer Kritik unterworfen. Andererseits hatten schon ältere Arbeiten über die Adsorption von Elektrolyten durch

Platinmohr und platinirtes Platin⁽⁴⁾ gezeigt, dass die Entstehung einer Potentialdifferenz an der Trennungsfläche Platin-Lösung in normaler Weise durch die Ausbildung einer Doppelschicht begleitet wird. Der Zusammenhang zwischen dem Potential und den Adsorptionseigenschaften der Platinelektrode wurde zum ersten Mal von Slygin untersucht. Diese Versuche, deren wesentlichste Resultate an anderer Stelle schon veröffentlicht wurden⁽⁵⁾, zeigten, dass der Potentialsprung an der Trennungsfläche Platin-Lösung sich aus zwei Komponenten zusammensetzt, von denen die eine von der Ionendoppelschicht, die andere, wie es Bowden annahm, von den adsorbierten, chemisch gebundenen Gasen herrührt. Zu einem ähnlichen Schlusse kamen etwas später Armstrong, Himsworth und Butler⁽⁶⁾, welche die Polarisation von Platin- und Goldelektroden untersucht haben.

Das Ziel dieser Arbeit war an derselben Platinelektrode einerseits die zur Aufladung der Elektrode bis zu einem bestimmten Potential notwendige Elektrizitätsmenge, andererseits die Menge der Ionen, welche die äussere Belegung der Doppelschicht bei verschiedenen Potentialen bilden, zu messen. Als Elektrode kam ein Stück Platinblech mit einer 26 cm² gleichen Oberfläche zur Verwendung; sie wurde in einer H₂PtCl₆ Lösung während ca. 1 St. platinirt ($i = 10^{-4}$ A/cm²), dann kathodisch in H₂SO₄ polarisiert und längere Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre in strömendem Wasser gewaschen. Die Adsorptionsmessungen wurden in 0.01 norm. H₂SO₄ ausgeführt. Die Elektrode, welche sich in einer 12 cm³ Lösung enthaltenden Zelle befand, wurde zuvor mit Wasserstoff gesättigt, dabei wird die Säure, wie frühere Versuche gezeigt haben, nicht adsorbiert. Der Wasserstoff wurde dann durch Stickstoff, welcher durch Kupfer von Sauerstoff gereinigt war, verdrängt. Die weitere Veränderung des Potentials der Platinelektrode wurde zum Unterschiede von den früheren Versuchen von Slygin nicht durch Einwirkung von Sauerstoff, sondern durch Polarisation bewirkt. Wenn die Elektrode bis zum gewünschten Potential polarisiert war, wurde die Lösung mittels eines Stickstoffstromes durchgerührt, das Potential der Elektrode gemessen, ein Teil der Lösung abgetrennt und deren Konzentration ermittelt. Liess man jetzt Wasserstoff in die Lösung ein, so wurde die Elektrode in ihren Ausgangszustand zurückversetzt. Die adsorbierte Säure wurde dabei in Freiheit gesetzt und ihre Menge konnte durch Titration bestimmt werden.

Vor den Polarisationsmessungen wurde die Elektrode auch mit Wasserstoff gesättigt und dieser dann mit Stickstoff verdrängt. Die Elektrode wurde dann anodisch polarisiert; als Kathode diente dabei eine zweite ähnliche Platinelektrode, welche sich aber ausserhalb der Zelle befand und von dieser mittels eines geschlossenen benetzten Glashahnes getrennt war. Nachdem eine bestimmte Elektrizitätsmenge durch das System geflossen war, bestimmte man das Potential der Elektrode nach der Kompensationsmethode. Als Elektrolyt kam in diesen Versuchen norm. und 0.01 norm. H₂SO₄ zur Verwendung; die Resultate, welche in beiden Fällen erhalten wurden, unterscheiden sich wenig von einander, aber die Potentiale in norm. H₂SO₄ waren stabiler und in dieser Arbeit werden wir nur von den letzteren Gebrauch machen. Die hier beschriebene Methode der Kapazitätsmessung ist von derjenigen, welche in den früheren Arbeiten mit glatten Elektroden zur Verwendung kam, verschieden. Da unsere Elektrode eine sehr grosse wahre Oberfläche und Kapazität hatte, konnte der Polarisationsvorgang auf 1—2 St. ausgedehnt werden, ohne dass man die Einwirkung der Reste von gelöstem Wasserstoff oder Sauerstoff auf die Elektrode befürchten musste. Dementsprechend wurde auch die Möglichkeit einer

Annäherung an die Gleichgewichtsbedingungen in der Oberflächenschicht grösser. Die intermediären Potentiale, welche die Elektrode während des Polarisationsvorgangs annimmt, sind genügend stabil, solange die anodische Polarisation 1.1—1.2 nicht überschreitet. Eine typische Polarisationskurve für norm. H_2SO_4 ist auf Abb. 1 abgezeichnet (ausgezogene Kurve). Die Abszissen geben die Elektrizitätsmenge Q in Coul. pro cm^2 der geometrischen Oberfläche, die Ordinaten das auf eine Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential ϕ der Elektrode an. Die Stromdichte war $1.2 \cdot 10^{-4}$ A/ cm^2 gleich. Diese Kurve ist durch ein Gebiet schneller Änderung des Potentials bei mittleren Polarisierungen A und durch drei Gebiete verlangsamter Änderung a , b , und c gekennzeichnet. Zwischen b und c (Gebiet B) steigt die Kurve auch ziemlich schnell an. Das Auftreten von Stufen auf der Polarisationskurve von Platinelektroden ist schon von Butler und Armstrong⁽⁷⁾ beschrieben worden; Butler und Armstrong nehmen an, dass in den Gebieten verlangsamter Potentialänderung Belegungen von adsorbiertem Wasserstoff oder Sauerstoff auf der Elektrode entstehen oder von dieser entfernt werden. Die Lage und die Form dieser Stufen konnte bei der von uns gewählten Arbeitsmethode genauer ermittelt werden, als bei Verwendung von glatten Elektroden.

Die Resultate der Polarisations- und Adsorptionsmessungen sind auf Abb. 2 zusammengestellt. Die Abszissen geben hier das Potential der Elektrode an, die Ordinaten der Kurve I die adsorbierten Mengen H_2SO_4 ausgedrückt in Coul. pro cm^2 , die Ordinaten der Kurve II die Grösse Q an ($i = 0.45 \cdot 10^{-4}$). Da die Polarisationskurve in norm., die Adsorptionskurve in 0.01 norm. Säure aufgenommen wurden, so wurde, um beide in eine vergleichbare Lage bezüglich der Abscheidungspotentiale von H_2 und O_2 zu bringen, die Polarisationskurve um 0.10 nach der kathodischen Seite verschoben. Der Vergleich beider Kurven ergibt folgendes. Zu Beginn des Intervalls a ist die Adsorption der Schwefelsäure sehr klein; wie in früheren Arbeiten auseinandergesetzt wurde, besteht hier die Doppelschicht aus negativen Ladungen auf der Metalloberfläche und H^+ Kationen in der Lösung. Am Ende der Stufe a setzt eine merkliche H_2SO_4 -Adsorption ein, d. h., das Platin lädt sich hier positiv und zieht Anionen aus der Lösung an. Im Gebiete A gehen beide Kurven einige Zeit parallel zueinander, die gesamte Elektrizitätsmenge wird hier zur Ausbildung der Doppelschicht verbraucht. Das Auftreten der Verlangsamung b ändert den Gang der Adsorptionskurve, der sich hier abspielende Vorgang beeinflusst augenscheinlich den Potentialsprung Metall—Lösung und folglich auch die Ionenmenge, die sich bei gegebenem Potential in der Doppelschicht befindet. Endlich, sobald die Verlangsamung c einsetzt, fängt die Adsorptionskurve trotz steigender anodischer Polarisation an zu fallen, wie dieses schon früher von Slygin in den Sauerstoffversuchen gefunden wurde⁽⁸⁾. In der zitierten Arbeit wurde es schon gezeigt, dass diese Erscheinung gedeutet werden kann, wenn man die Änderung des Potentialsprunges Metall—Lösung in Betracht zieht, welche durch die bei diesen Polarisierungen gewiss stattfindende Ausbildung einer Schicht adsorbierter O-Atome hervorgerufen wird. Aus der Neigung der Kurve im Gebiete A kann man die wahre Oberfläche der platinieren Elektrode berechnen, wenn man annimmt, dass die Kapazität der Doppelschicht dieselbe ist, wie die einer Hg-Elektrode in einer H_2SO_4 -Lösung auf dem aufsteigenden Ast^o der Elektrokapillarkurve, d. h. etwa 30 Mikrofara pro cm^2 . Von dieser Grösse ausgehend finden wir, dass das Verhältnis der wahren Oberfläche zur geometrischen für unsere Elektrode etwa $2.3 \cdot 10^3$ gleich sein muss.

Es wurde auch eine Reihe von Versuchen über die Reversibilität dieser Vorgänge ausgeführt; die Resultate einiger davon sind in den punktierten Kurven der Abb. 1 wiedergegeben. Der Strom wurde bei einer bestimmten Polarisation unterbrochen, während 15 Min. durch die Zelle Stickstoff geleitet, das Potential gemessen und von diesem Werte ausgehend der Versuch in umgekehrter Richtung, d. h. bei kathodischer Polarisation durchgeführt. Wie aus Abb. 1. ersichtlich ist, bleibt die Reversibilität mit einer genügenden Genauigkeit bis zum Anfang der Stufe *b* erhalten. Dieses bedeutet, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen die Kurve in den Gebieten *a* und *A* Gleichgewichtszuständen entspricht, nicht aber in den Gebieten *b* und *c*. Die Lage der Stufen *a* und *c* entlang der Abszissenachse deutet klar darauf hin, dass erstere bei anodischer Polarisation von der Entfernung des adsorbierten Wasserstoffs, letztere von der Oxydation der Elektrode herrührt. Die Stufe *b* könnte von sehr fest gebundenem Wasserstoff, aber auch von fest gebundenem Sauerstoff herrühren; diese Frage kann erst durch weitere Versuche geklärt werden. Zieht man im Gebiete *a* von der gesamten verbrauchten Elektrizitätsmenge *Q* den Teil, der zur Aufladung der Doppelschicht verbraucht wird, ab, so bekommen wir aus der Polarisationskurve unmittelbar die Abnahme der adsorbierten Wasserstoffmenge bei steigender anodischer Polarisation, mit anderen Worten, die Adsorptionsisotherme von Wasserstoff als Funktion des log des Wasserstoffdruckes. Da, wie schon ausgeführt, wir es in diesem Gebiete annähernd mit Gleichgewichtszuständen zu tun haben, so können diese Daten für thermodynamische Berechnungen ausgenützt werden. Solche wurden an Hand einer von ihm entwickelten Theorie auf unsere Bitte von M. Temkin durchgeführt. Es ergaben sich dabei für die Adsorptionswärme von H₂ auf Platin Werte, welche bei fortschreitender Sättigung von 23 600 bis auf 10 100 Kal. fallen. Der Mittelwert 16 800 stimmt gut mit der Zahl 15 600 überein, welche Maxted und Hassid⁽⁹⁾ aus kalorimetrischen Messungen fanden.

Karpov-Institut für physikalische Chemie und
elektrochemisches Laboratorium der Universität Moskau.

Eingegangen
d. 26. II. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

- ¹ Bowden. Proc. Roy. Soc. (A), **125**, 446 (1929). ² Erdey-Gruz u. Volmer Z. physik. Chem. (A), **150**, 203 (1930). ³ Frumkin. Sow. Phys., **4**, 261 (1933). ⁴ Frumkin u. Dondé. Ber. d. Deutsch. chem. Ges., **60**, 1816 (1927). — Kolthoff and T. Kamada. Journ. Amer. Chem. Soc., **51**, 2888 (1929). — Bruns u. Frumkin. Z. physik. Chem. (A), **147**, 125 (1930). ⁵ Sow. Phys., **4**, 246 (1933). ⁶ Armstrong, Himsworth, and Butler. Proc. Roy. Soc. (A), **143**, 89 (1933). ⁷ Butler and Armstrong. Proc. Roy. Soc. (A), **137**, 604 (1932). ⁸ Sow. Phys., **4**, 258 (1933). ⁹ Maxted and Hassid. Journ. Chem. Soc., 3313 (1931).