

Über die Platinelektrode

I. Kapazität von platinisiertem Platin in verschiedenen Elektrolyten und elektromotorisches Verhalten von adsorbiertem Wasserstoff¹

Von A. Šlygin und A. Frumkin

Die Kapazität der Platinelektroden ist in neuerer Zeit zuerst von Bowden untersucht worden². Im Gebiete zwischen dem Potential der Wasserstoffelektrode und dem der Sauerstoffelektrode fand Bowden eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen dem Potential der Elektrode und der durchgeschickten Elektrizitätsmenge; um das Potential vom Wasserstoffwerte auf den Sauerstoffwert zu bringen, waren $3 \cdot 10^{-3}$ Coul. pro cm^2 scheinbarer Oberfläche notwendig. Im Überspannungsgebiet war die Kapazität viel kleiner. Butler und Armstrong³ beschrieben das Auftreten von Stufen auf der Polarisationskurve von Pt-Elektroden. Sie nahmen an, dass in den Gebieten verlangsamter Potentialänderungen Belegungen adsorbierter Gase (H_2 und O_2) auf der Elektrode entstehen oder von dieser entfernt werden.

Die englischen Autoren arbeiteten mit glatten Pt-Elektroden. In diesem Falle muss man, wenn man den Einfluss der Depolarisation durch Reste gelöster Gase einigermaßen beseitigen will, von kurzen Ladungszeiten (Bruchteile einer [Sekunde] Gebrauch machen. Die Stromdichte des Ladungsstromes muss also verhältnismässig gross sein. Das Ziel dieser Arbeit war, die Beziehungen zwischen der Elektrizitätsmenge Q , welche durch die Elektrode geschickt wurde, und der Potentialdifferenz φ Lösung/Elektrode näher zu untersuchen. Die

¹ Vorläufige Mitteilung, A. Frumkin u. A. Šlygin, C. R. Ac. Sci. URSS, **2**, 176 (1934).

² Bowden, Proc. Roy. Soc., (A) **125**, 446 (1929); Bowden u. Rideal, ibidem, **120**, 59, 80 (1928).

³ Butler u. Armstrong, Proc. Roy. Soc., (A), **137**, 604 (1932); Armstrong, Himsworth u. Butler, ibidem, **143**, 89 (1933).

Versuchsbedingungen sollten dabei so gewählt werden, dass die Elektrode sich dem Zustande einer vollkommen polarisierbaren möglichst nähert, d. h. φ sollte nur eine Funktion von Q sein. Physikalisch bedeutet das einerseits einen höchstmöglichen Ausschluss von Depolarisationserscheinungen; der Faradaysche Strom muss immer verschwindend klein sein im Vergleiche mit dem nicht-Faradayschen. Andererseits muss die Dichte (pro qcm wahrer Oberfläche) des nicht-Faradayschen Ladungsstromes auch sehr klein sein, damit sich in der Oberfläche bei der Ladung ein Gleichgewicht einstellen kann. Der ersten Bedingung kann durch Anwendung einer kurzen Ladungszeit, wie in den Versuchen von Bowden, entsprochen werden; die Dichte des Ladungsstroms wird dabei aber gross.

Beide Bedingungen können dagegen durch die Anwendung von Elektroden mit sehr grossen Oberflächen realisiert werden, wie es in dieser Arbeit gemacht wurde. Die Stromdichte pro qcm wahrer Oberfläche der Elektrode wird in diesem Falle sehr klein. Inwiefern dabei der Zustand der Elektrode sich dem einer vollkommen polarisierbaren nähert, wird aus dem nachfolgenden klar werden. Diese Arbeitsweise ergibt ausserdem die Möglichkeit, neben der Elektrizitätsmenge Q auch die von der Elektrode adsorbierte Ionenmenge zu bestimmen. Die Zusammenstellung der Resultate der Adsorptions- und Polarisationsmessungen soll den Inhalt der nächsten Mitteilung dieser Serie bilden.

Methodik

Die experimentelle Anordnung war sehr einfach (Fig. 1). Die Elektrode, ein Stück loses, zusammengerolltes platinirtes Platinblech mit einer Oberfläche von 44 qcm befand sich in einer Zelle G_1 mit etwa 20 ccm Lösung. Durch A_1A_2 konnte nach Belieben Wasserstoff oder Stickstoff in die Zelle eingeführt werden. Die Zuleitung L führte über ein Zwischengefäss mit norm. KCl zu einer Normalkalomelelektrode. In der zweiten Hälfte der Zelle G_2 befand sich eine symmetrische Elektrode, welche als Hilfselektrode bei der Polarisation diente.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus $\text{KOH} + \text{Ba}(\text{OH})_2$ hergestellt und in der üblichen Weise mit Palladiumasbest und

Plumbit-Lösung gereinigt. Der Stickstoff war Bombenstickstoff, aus dem der Sauerstoff mittels Kupferdrahtnetz entfernt wurde. Die Lösungen wurden aus Kahlbaum'schen Reaktiven „zur Analyse“ durch Verdünnen mit zweifach destilliertem Wasser hergestellt; von einer besonderen Reinigung wurde abgesehen, da Spuren von Giften, welche bei Versuchen mit glatten Metallelektroden verhängnisvoll werden können,

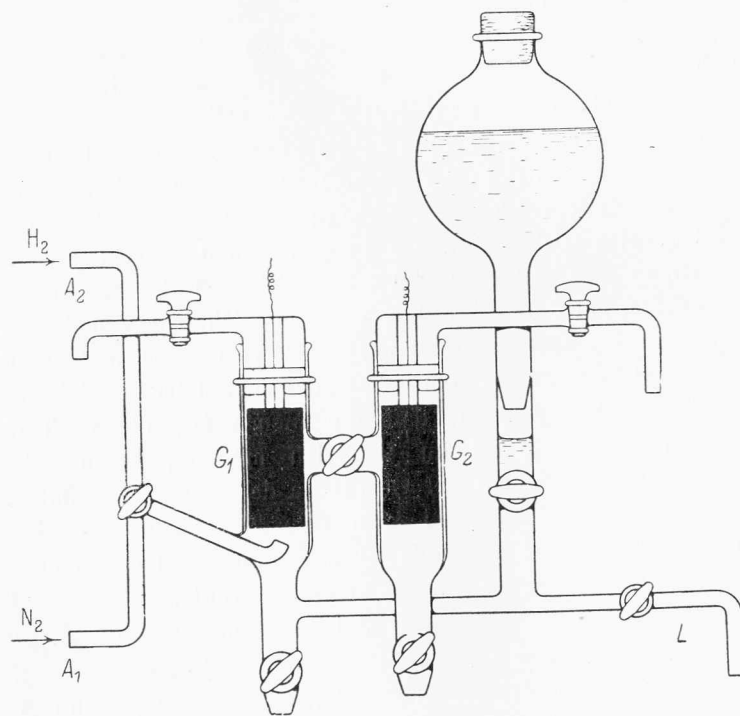


Fig. 1.

hier wegen der extrem grossen Oberfläche der Platinelektrode nicht gefährlich sind.

Die Elektrode wurde aus einer Lösung, die 2% PtCl_4 enthielt, möglichst gleichmässig von beiden Seiten mit einer Stromdichte von meistens $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ platinirt, dann ca. 1 Stunde kathodisch bis zur Wasserstoffentwicklung in H_2SO_4 polarisiert, in doppelt destilliertem Wasser während 3 Tage ausgewaschen, schliesslich (den

letzten Tag) unter Sättigung mit Wasserstoff, bis die Leitfähigkeit des Wassers durch das Platin nicht mehr beeinflusst wurde. Letztere Operation ist sehr wesentlich, da H_2 -gesättigtes Platin praktisch keine Säuren adsorbiert und auf diese Weise die letzten Säurespuren entfernt werden konnten. Die Menge von Platinmohr auf der Elektrode betrug normalerweise ca. 3 gr. Über den Einfluss der Menge des Platins und der Bedingungen des Platinierens auf das Verhalten der Elektrode ist näheres weiter unten angegeben.

Die φ , Q -Kurven⁴ wurden gewöhnlich wie folgt aufgenommen. Die Versuchselektrode wurde mit Wasserstoff gesättigt, bis ein konstantes Potential erreicht wurde. Wo nichts anderes angegeben, beziehen sich sämtliche φ -Werte auf dieses Anfangspotential, also auf das reversible H_2 -Potential in der entsprechenden Lösung. Der Wasserstoff wurde dann mit Stickstoff verdrängt; das Potential der Elektrode verschiebt sich dabei langsam in der anodischen Richtung. Die Durchleitung des Stickstoffs wurde meistens fortgesetzt bis diese Verschiebung ca. 0,020 erreichte, wozu ungefähr eine Stunde notwendig ist. Die Konzentration des im Elektrolyten gelösten Wasserstoffs muss dabei wenigstens um etwa das fünfzigfache sinken. Eine Übersichtsrechnung zeigt, dass die Menge H_2 , die noch in der Lösung bleibt, klein ist im Vergleich mit der, welche sich im adsorbierten Zustande auf der Oberfläche der Elektrode befindet. Das im Elektrolyten gelöste Gas kann also keinen störenden Depolarisationseinfluss auf die Elektrode ausüben. Nachdem die Hauptmenge des Wasserstoffs aus der Lösung verdrängt wurde, konnte der eigentliche Polarisationsversuch ausgeführt werden. Die Stromstärke war dabei meistens $5 \cdot 10^{-3}$ A (also Stromdichte $1,14 \cdot 10^{-4}$ A/cm²). Bei dieser Stromstärke dauerte der Polarisationsversuch, während dessen die Elektrode ihr Potential vom Wasserstoffwerte bis zu einem nahe am Sauerstoffwerte liegendem Punkte änderte, ca. 2 Stunden.

Die Polarisation erfolgte bei geschlossenem Hahne. Das Potential der Elektrode gegen die Normalkalomelektrode wurde jede Minute nach der Kompensationsmethode ermittelt. Sollte eine φ , Q -Kurve bei rückläufiger, d. h. kathodischer Polarisation der Elektrode auf-

⁴ Im folgenden wollen wir auch von der Bezeichnung „Ladungskurven“ Gebrauch machen.

genommen werden, so wurde die Lösung zunächst durch Durchleiten eines Stickstoffstromes während 15 Min. durchgerührt, im übrigen aber dieselbe Arbeitsmethode angewandt.

Experimentelle Resultate

Eine typische φ , Q -Kurve in norm. H_2SO_4 ist in Fig. 2 angegeben (ausgezogene Kurve). Die Abszissen geben die zugeführten

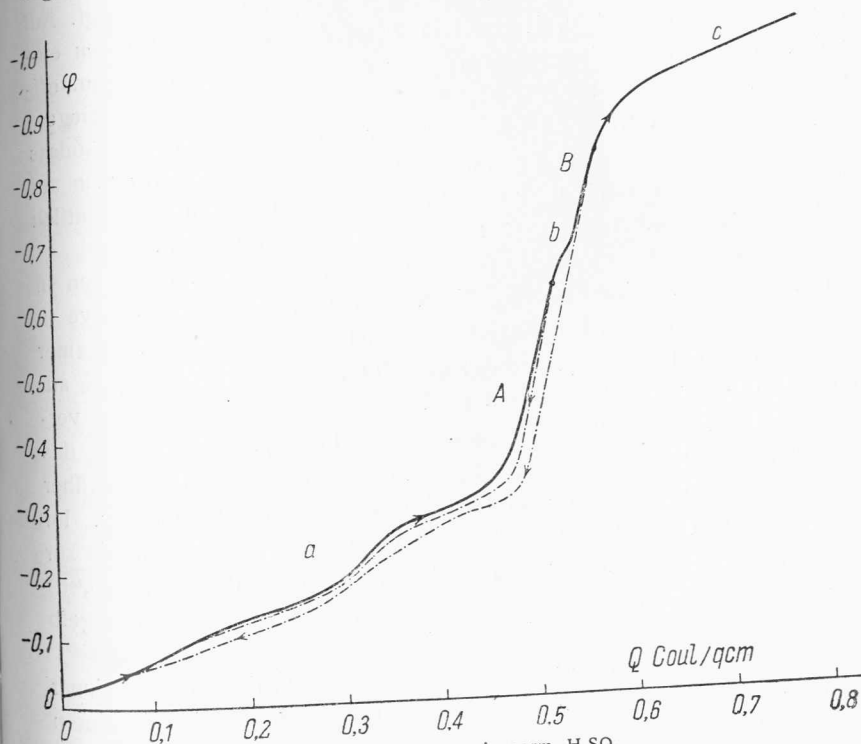


Fig. 2. Ladungskurve in norm. H_2SO_4 .

Elektrizitätsmengen in Coul. pro qcm der geometrischen Oberfläche der Elektrode an. In der zitierten Arbeit von Frumkin und Šlygin ist schon angeführt worden, wie die verschiedenen Teile dieser Kurve gedeutet werden müssen. Diese Deutung stützt sich auf unsere Adsorptionsmessungen, einige wesentliche Punkte sind aber schon früher von Butler und Armstrong³ richtig angegeben worden. Im

Gebiete *a* steigt die Kurve zuerst langsam an, hier wird der auf der Elektrodenoberfläche adsorbierte Wasserstoff verbraucht; dieses Gebiet wollen wir im nachfolgenden „Wasserstoffgebiet“ nennen. In den Gebieten *A* und *B* steigt die Kurve schnell an; die zugeführte Elektrizitätsmenge wird hier im wesentlichen zur Ausbildung der Doppelschicht verbraucht; die Elektrode verhält sich wie ein richtiger Kondensator. Dieses Gebiet wollen wir „Doppelschichtgebiet“ nennen, womit allerdings nicht gesagt werden soll, dass eine Ausbildung der Doppelschicht in den anderen Teilen der Kurve nicht erfolgt. Auf die Deutung der kleinen Haltestelle *b* werden wir weiter unten eingehen. In *c* tritt schliesslich Oxydation der Elektrode ein („Sauerstoffgebiet“). Die Vorgänge, die hier eintreten, bilden z. Zeit den Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von Fr. I. Nesterowa, sodass wir uns in dieser und in der nächsten Mitteilung im wesentlichen auf die anderen Teile der Kurve beschränken werden und nur gelegentlich einige Angaben über das Sauerstoffgebiet machen werden.

Fig. 3 und 8, zweite Kurve von unten stellen φ , Q -Kurven in norm. HCl dar. Diese unterscheiden sich von der H_2SO_4 -Kurve in mehreren Beziehungen. Im Wasserstoffgebiete ist der Anstieg langsamer und die Kurve ist fast geradlinig; es fehlen die zwei Wellen, die auf der H_2SO_4 -Kurve gut sichtbar sind; die Wasserstoffbelegung verschwindet bei kleineren anodischen Polarisierungen, sodass sich das Doppelschichtgebiet auf ein grösseres Intervall ausdehnt. Die früher mit *b* bezeichnete zweite Haltestelle fehlt hier vollkommen. Im Sauerstoffgebiet biegt die Kurve scharf um und wird parallel zur Abszissenachse; es setzt hier aber bald (bei einem φ gleich ca. $-0,95$) eine sichtbare Auflösung des Platins ein, indem die Lösung gelb wird.

Wir haben zahlreiche Versuche über den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Gestalt der φ , Q -Kurve ausgeführt, über deren Resultate jetzt berichtet werden soll.

1. Herstellung der Elektrode⁵. Die Bedingungen des Platinierens der Elektrode haben einen grossen Einfluss auf deren Kapazität. Wir haben den Einfluss der Menge des Platinmohrs auf der Elektrode

⁵ Diese Versuche bildeten den Gegenstand einer Diplomarbeit von Fr. I. Tschernenko, die der chemischen Fakultät der Universität Moskau im Juni 1935 vorgelegt wurde.

und der Stromdichte während des Platinierens näher untersucht. Die Bedingungen des Platinierens in dieser Versuchsserie unterschieden sich etwas von denen in den anderen Versuchen. Die $PtCl_4$ -Lösung wurde nicht aus käuflichem $PtCl_4$, sondern aus eigens hergestelltem bereitet. Platin wurde in HCl mit etwas HNO_3 gelöst, die erhaltene

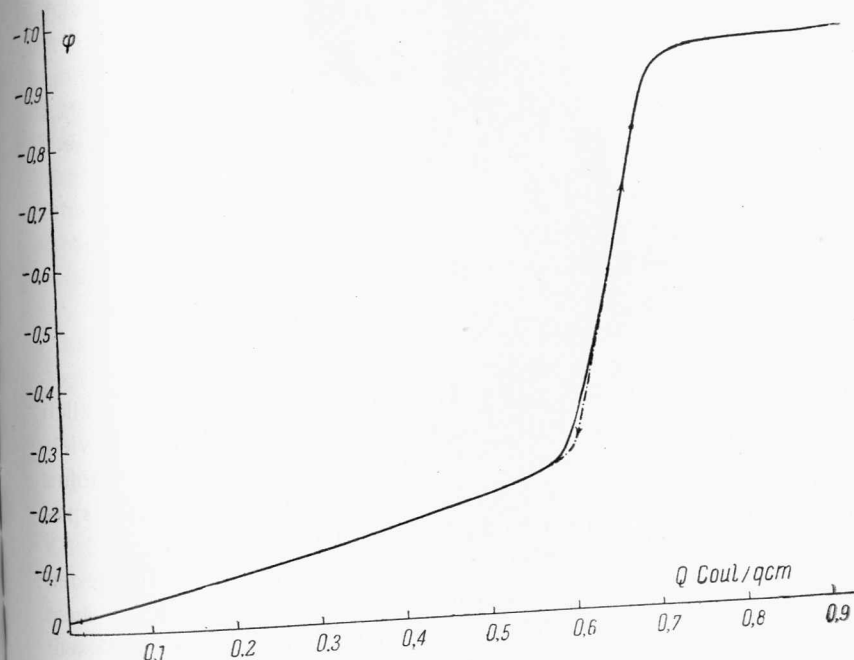


Fig. 3. Ladungskurve in norm. HCl.

Lösung mehrmals zunächst mit HCl und dann mit Wasser abgedampft und auf eine Konzentration von 2% $PtCl_4$ gebracht. Die Oberfläche der Elektrode betrug 34 cm^2 ; im übrigen gelten hier dieselben Angaben, die schon früher gemacht wurden.

Tabelle 1 gibt den Zusammenhang zwischen der Menge des Platinmohrs auf der Elektrode und der Kapazität der Elektrode. Diese wurde durch die Elektrizitätsmenge Q definiert, welche im Wasserstoffgebiet verbraucht wurde, welche also der Elektrode in norm. H_2SO_4 zugeführt werden musste, um φ vom Anfangswerte

($-0,02$) bis auf den Wert $-0,33$ zu bringen. Die Stromdichte beim Platinieren war $2,9 \cdot 10^{-3}$ A/cm² gleich.

Tabelle 1

Platinmenge in gr	Elektrizitätsmenge Q im Wasserstoff- gebiet in Coul. (ge- samte Elektroden- oberfläche)	Q/Pt
0,030	0,63	21
0,226	4,5	19,9
0,723	9,8	13,5
1,135	15,1	13,3
2,5	19,6	7,8

Wie ersichtlich, nimmt die Kapazität der Elektrode merklich langsamer als die Menge des Platins zu. Die Dispersität oder vielleicht die Zugänglichkeit der inneren Oberfläche des Platinmohrs nehmen also ab während des Platinierens. Ein Grenzwert der Kapazität wird aber auch bei hohen Platinmengen nicht erreicht.

Einen sehr charakteristischen Einfluss übt auf die Grösse der Elektrodenoberfläche die Stromdichte während des Platinierens aus, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Die Platinmohrmenge war in diesen Versuchen 0,71 gr gleich.

Tabelle 2

Stromdichte beim Platinieren in A/cm ²	Elektrizitätsmenge Q im Wasserstoffgebiet	Q/Pt
$5,8 \cdot 10^{-4}$	16,4	23,1
$2,9 \cdot 10^{-3}$	9,45	13,3
$1,4 \cdot 10^{-2}$	5,55	7,8

Bei Vergrösserung der Stromdichte nimmt die Oberfläche des Platinmohrs schnell ab. Diese Niederschläge hatten ein sehr verschiedenes Aussehen. Der bei der kleinsten Stromdichte erhaltene Niederschlag, welcher also den höchsten Dispersitätsgrad besitzt, ist hellgrau; man sieht fast gar nicht, dass die Elektrode platinieren ist. Bei mittleren Stromdichten erhält man einen dunkelgrauen Niederschlag und schliesslich bei der höchsten Stromdichte einen schwarzen, losen, schlecht haftenden Niederschlag, welcher das typische Aussehen von Platinmohr hat. Es ist sehr merkwürdig, dass in diesem Falle die dichter, das Licht reflektierenden Niederschläge einen viel grösseren Dispersitätsgrad besitzen als die schwarzen, weniger dichten. Die Verhältnisse scheinen ähnlich zu liegen wie im Falle von aktivierter Kohle, welche bei einem hohen Aktivitätsgrade noch relativ glänzend erscheinen kann, während Russ, trotz der dunklen Farbe eine nur verhältnismässig kleine spezifische Oberfläche besitzt.

Wir haben einige orientierende Versuche über den Einfluss eines Zusatzes von Bleiacetat auf den Pt-Niederschlag ausgeführt. Die in Gegenwart von Pb erhaltenen Niederschläge sind, wie immer beobachtet wird, tief sammetschwarz gefärbt, haben aber im Gegensatz zu den bei hohen Stromdichten erhaltenen Niederschlägen, eine grössere Kapazität als die normalen dunkelgrauen Niederschläge. Da nach Hevesy und Somiya⁶ in Gegenwart von Pb die Grösse der Kristallite des Platins anwächst, so kann diese Vergrösserung der Kapazität wohl nur durch eine bessere Zugänglichkeit der Oberfläche in den in Gegenwart von Pb erhaltenen Niederschlägen erklärt werden. Einen charakteristischen Einfluss der Platinmenge und der Stromdichte beim Platinieren auf die Gestalt der φ , Q -Kurven konnten wir nicht konstatieren; diese hatten in wesentlichen immer dieselbe Form.

Die Kapazität einer platinieren Elektrode nimmt mit der Zeit etwas ab, dieser Vorgang ist aber recht langsam. Meistens beobachtet man nach 2—3 Monaten, während derer vielleicht fünfzig φ , Q -Kurven aufgenommen worden sind, eine Verminderung der Oberfläche um ca. 30%. Die galvanischen Niederschläge von dispersem Platin sind also viel stabiler als das auf chemischen Wege bereitete Platinmohr.

Zwischen Elektroden, die zu verschiedenen Zeiten unter möglichst gleichen Bedingungen hergestellt wurden, bestehen doch Unterschiede

⁶ Hevesy u. Somiya, Z. physik. Chem., (A) 41 (1934).

in der Kapazität. Die auf derselben Abbildung zum Vergleich angeführten Kurven beziehen sich, wo nicht anderes angegeben, daher immer auf dieselbe Elektrode und wurden möglichst nacheinander aufgenommen, damit sich die Elektrode nicht merklich ändern konnte.

2. Unterbrechung der Polarisation. Ein sehr wesentlicher Punkt ist das Verhalten der Elektrode nach der Unterbrechung des polarisie-

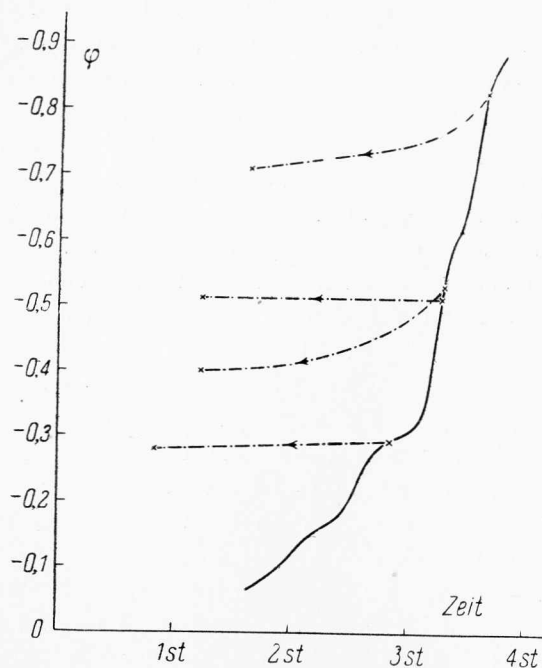


Fig. 4. Unterbrechung der Polarisation in norm. H_2SO_4 .

renden Stromes. Stellt sich in jeden Augenblick in der Oberfläche ein Gleichgewicht ein, so muss zunächst nach der Unterbrechung keine schnelle Änderung des Potentials eintreten; die Abwesenheit einer andauernden Änderung zeugt ausserdem davon, dass die Depolarisation der Elektrode durch gelöste Gase usw. zu vernachlässigen ist. Die Erscheinungen bei der Unterbrechung der Polarisation in norm. H_2SO_4 sind sehr eingehend von Frl. Nesterowa untersucht worden. Über Einzelheiten soll in einer späteren Arbeit berichtet werden; die Hauptresultate sind in Fig. 4 angegeben. Unterbricht

man die Polarisation im Wasserstoffgebiet (1. punktierte Linie von unten), so bleibt das Potential während 2 Stunden, also eines Zeitintervalls, der mit der Dauer des Versuches vergleichbar ist, fast unverändert (Verschiebung 0,014, während weiterer 38 St. noch 0,001). Im Doppelschichtgebiet (2. punktierte Linie) ist der Gang des Potentials stärker ausgeprägt, und zwar beobachtet man eine Rückbewegung nach der Wasserstoffseite. Die Verschiebung, die zuerst schneller und dann langsamer vor sich geht (0,13 während 2 St. und 0,034 während weiterer 14 St.), ist zweifellos durch eine Depolarisation durch im Platin sich befindenden Wasserstoff bedingt. Dies kann dadurch bewiesen werden, dass man die Elektrode vor der Unterbrechung zuerst „trainiert“, indem man sie zuerst auf ein anodisches Potential bis zum Ende des Doppelschichtgebietes auf längere Zeit (20 St.) bringt, dann kathodisch polarisiert und erst dann den Strom unterbricht (3. punktierte Linie von unten). In diesem Falle bleibt das Potential, trotz des geringen Wertes der Kapazität der Elektrode im Doppelschichtgebiete nach der Unterbrechung konstant. Den Mechanismus des Depolarisationsvorganges muss man sich wohl so vorstellen: kleinere Mengen Wasserstoff befinden sich in schwerer zugänglichen Teilen der inneren Oberfläche der Elektrode oder in tieferen Schichten der Platinkristallite. Dieser Wasserstoff, für den das Gleichgewicht während der Polarisationszeit sich nicht einstellen kann, gelangt allmählich zur Oberfläche und ergibt den beobachteten Depolarisationseffekt. Das Wesentliche für die Ausnutzung der platinieren Elektroden zum Studium der Oberflächenverhältnisse ist aber, dass dieser Effekt klein ist im Vergleiche mit der Verschiebung des Potentials während der Versuchsdauer unter dem Einflusse des polarisierenden Stromes, dass man also die Abweichung vom Gleichgewichte in erster Näherung vernachlässigen kann. Im Sauerstoffgebiet erfolgt nach der Unterbrechung des polarisierenden Stromes trotz der hohen Kapazität, welche die Elektrode in diesem Teile der Kurve hat, ein merklicher Abfall des Potentials nach der Wasserstoffseite (4. punktierte Kurve von unten); wie auch aus anderen Resultaten folgt und wohl *a priori* zu erwarten war, ist hier der Zustand der Oberfläche von einem Gleichgewichte weit entfernt.

3. Reversibilität der φ , Q -Kurven. Ein anderes Kriterium für das Bestehen eines Gleichgewichtes bei der Polarisation bildet die Reversibilität der φ , Q -Kurven. In der zitierten Arbeit von Šlygin und

Frumkin wurde schon angegeben, dass die Schwefelsäurekurve praktisch reversibel ist, solange die Polarisation nicht zu weit nach der anodischen Seite getrieben ist, nämlich bis zum Anfange des Gebietes *b*. Überschreitet man diese Grenze, so beobachtet man eine Hysteresisschleife, wie sie in Fig. 2 aufgezeichnet ist. Über den Charakter der Kurven der rückläufigen Polarisation, die erhalten werden, wenn auf dem Hinwege das Sauerstoffgebiet erreicht worden ist, soll in der Arbeit von Fr. Nesterowa ausführlich berichtet werden. In norm. HCl ist die Reversibilität noch besser als in norm. H_2SO_4 . Wendet man das Zeichen des polarisierenden Stromes am Ende des Doppelschichtgebietes um, so beobachtet man nur eine ganz kleine, Hysteresisschleife (Fig. 3).

4. Stromdichte. Im Idealfalle eines vollkommenen Gleichgewichts sollte die φ, Q -Kurve von der Stromdichte unabhängig sein. Wir haben den Einfluss der Stromdichte im Falle von norm. HCl sehr eingehend untersucht. Es wurden insgesamt 7 Kurven für die Stromdichten $1,1 \cdot 10^{-3}$; $4,5 \cdot 10^{-4}$; $2,25 \cdot 10^{-4}$; $1,1 \cdot 10^{-4}$; $4,5 \cdot 10^{-5}$; $2,25 \cdot 10^{-5}$; $4,5 \cdot 10^{-6}$ aufgenommen, von denen die den unterstrichenen Stromdichten entsprechenden in Fig. 5 aufgetragen sind. Die Extremgrenzen der Stromdichte für die aufgezeichneten Kurven verhielten sich also wie 100 : 1, und die Dauer eines Polarisationsversuches variierte dementsprechend zwischen 25 Min. und 50 St. Wie aus Fig. 5 ersichtlich, ändert sich dabei die Kapazität der Elektrode etwa im Verhältnis 1 : 1,35. Bei der Beurteilung dieses Resultats ist zunächst zu beachten, dass die bei höheren Stromdichten aufgenommenen Kurven eine Fehlerquelle aufweisen. Eine Stromdichte von $4,5 \cdot 10^{-4}$ entspricht einer gesamten Stromstärke von $2 \cdot 10^{-2}$ A, und da der Widerstand der die Elektrode umgebenden Flüssigkeit, von der Öffnung des Zuleitungsrohres bis zu den Rändern der Elektrode gerechnet, von der Grössenordnung von 1—2 Ω ist, so können zwischen verschiedenen Stellen der Elektrode merkliche Potentialunterschiede auftreten, die Polarisation der Elektrode wird ungleichmässig. Dieses ist auch daraus ersichtlich, dass die Gasentwicklung bei stärkerer anodischer oder kathodischer Polarisation an dem Verbindungsrohr zugewandten Stellen der Elektrode früher einsetzt als man aus dem gemessenen Potential der Elektrode erwarten konnte. Letztere Erscheinung tritt allerdings nur bei Versuchen mit verdün-

teren Lösungen deutlich hervor. Die Ungleichmässigkeit der Polarisation erschwert die genauere Beurteilung der bei höheren Stromdichten erhaltenen Resultate. Bei der $1,1 \cdot 10^{-4}$ gleichen Stromdichte, bei der die Polarisationsversuche normalerweise ausgeführt wurden, ist diese Ungleichmässigkeit jedenfalls schon verschwindend klein. Trotzdem ändert sich noch die Kapazität bei weiterer Verminderung der Strom-

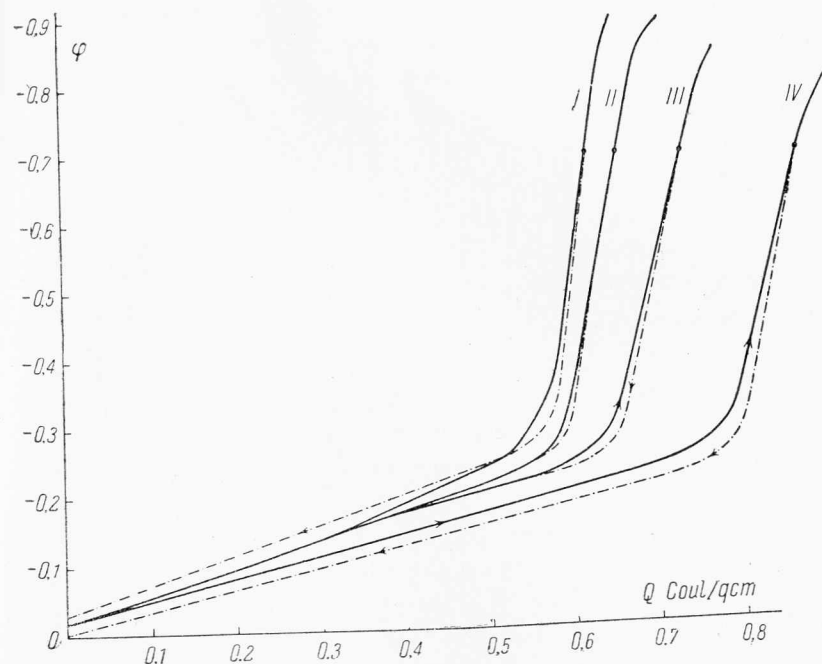


Fig. 5. Einfluss der Stromdichte auf die Ladungskurven in norm. HCl.
I $4,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²; II $1,1 \cdot 10^{-4}$ A/cm²; III $2,25 \cdot 10^{-5}$ A/cm²; IV $4,5 \cdot 10^{-6}$ A/cm².

dichte um das zwanzigfache etwa im Verhältnisse 1 : 1,3. Dieses ist wohl so zu deuten, dass bei den schneller ausgeführten Versuchen ein Teil des Wasserstoffs, welcher in weniger zugänglichen Teilen der Oberfläche, z. B. in tieferen Schichten der Platinkristallite enthalten ist, noch nicht ins Spiel tritt. Für den grösseren Teil des Wasserstoffs stellt sich dagegen bei diesen Bedingungen praktisch schon ein Gleichgewicht ein. Bei ganz langsamer Polarisation muss man dagegen auch die weniger zugänglichen Reste des Wasserstoffs in

Betracht ziehen, eine Reversibilität wird aber hier nicht erreicht, da, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, die Breite der Hysteresisschleife bei ganz kleinen Stromdichten viel grösser ist als bei den mittleren. In der überwiegenden Mehrheit der Versuche machten wir von der mittleren Stromdichte $1,1 \cdot 10^{-4}$ A/cm² Gebrauch, bei der den Bedingungen der Reversibilität am besten Folge geleistet wird. Versuche über den Einfluss der Stromdichte wurden ausser mit HCl noch mit norm. H₂SO₄ und norm. KOH ausgeführt und ergaben ganz ähnliche Resultate, sodass wir hier von ihrer Wiedergabe absehen können. Die beste Reversibilität beobachtete man immer bei einer mittleren Stromstärke von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ A.

5. Vorbehandlung der Elektrode mit Wasserstoff. Im Falle von norm. H₂SO₄ ergab sich, dass die Bedingungen der Sättigung der Elektrode mit Wasserstoff einen gewissen Einfluss auf die Gestalt der φ , Q -Kurve hatten. Normalerweise wurde die Elektrode, wie angegeben, mit gasförmigem Wasserstoff während ca. 1 St. gesättigt. In einigen Versuchen wurde die Elektrode statt dessen kathodisch bis zur lebhaften Gasentwicklung polarisiert. Dabei trat in der Regel eine Verminderung des normalen Wasserstoffgebietes a und eine Verlängerung der Haltestelle b auf. Dieses zeigt, dass die Haltestelle b durch die Desorption eines besonders fest gebundenen Teiles des Wasserstoffs bedingt ist, und nicht, wie es in der ersten Arbeit für möglich gehalten wurde, den ersten Anfang einer Oxydation der Elektrode anzeigt. Leider gelang es uns nicht, die Bedingungen einer quantitativen Reproduzierbarkeit des Einflusses der kathodischen Polarisation zu finden, sodass wir hier von einer näheren Wiedergabe dieser Versuche absehen werden.

6. Konzentration und Zusammensetzung des Elektrolyten. Die hier angewandte Methode kann nicht auf sehr verdünnte Elektrolyte angewandt werden, da in diesem Falle bei der Polarisation in der Lösung ein beträchtlicher Potentialabfall auftreten würde. Zuverlässige Kurven haben wir unter Anwendung etwas niedrigerer Stromdichten noch in 0,05 norm. Lösungen erhalten. Die bei einer $4,5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² gleichen Stromdichte aufgenommenen Kurven in norm. und 0,05 norm. H₂SO₄ sind in Fig. 6. zusammengestellt. Der Nullpunkt des Potentials bedeutet hier das Potential der Wasserstoffelektrode in norm. H₂SO₄. Korrekturen auf das Flüssigkeitspotential zwischen norm. H₂SO₄ und

der Lösung im Zwischengefäss wurden nicht angebracht. In der verdünnten Lösung beobachtet man eine etwas festere Bindung des Wasserstoffs (steilerer Anstieg im Wasserstoffgebiet), einen früheren Eintritt der Oxydation der Elektrode und wohl einen etwas kleineren Wert der Kapazität der Elektrode im Doppelschichtgebiet.

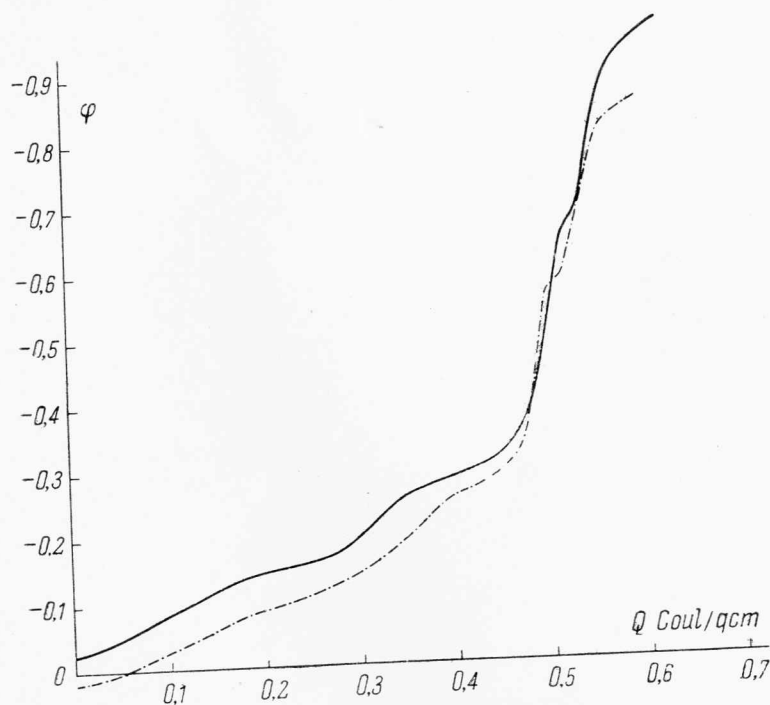


Fig. 6. Einfluss der Konzentration auf die Ladungskurven in H₂SO₄. — norm. H₂SO₄; - - - 0,05 norm. H₂SO₄.

Viel grösser sind die Unterschiede, die zwischen verschiedenen Elektrolyten beobachtet werden. Auf die Unterschiede zwischen den φ , Q -Kurven in norm. H₂SO₄ und norm. HCl wurde schon hingewiesen. Es schien uns möglich, dass diese nicht unmittelbar durch die Zusammensetzung des Elektrolyten bedingt sein könnten, sondern dass vielleicht die Platinelektrode in norm. H₂SO₄ vergiftet wird. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir Versuche ausgeführt, in denen der Anfangsteil der φ , Q -Kurven in einer Säure aufgenommen wurde

die Fortsetzung der Kurve in einer anderen. Die Resultate sind in Fig. 7 angegeben. Die ausgezogenen Teile der Kurven geben den Verlauf in norm. HCl, die punktierten in norm. H_2SO_4 wieder. Wie ersichtlich, ist hier von einer Vergiftung durch etwaige Beimengungen von H_2SO_4 nichts zu sehen: sobald die Elektrode aus H_2SO_4 in HCl

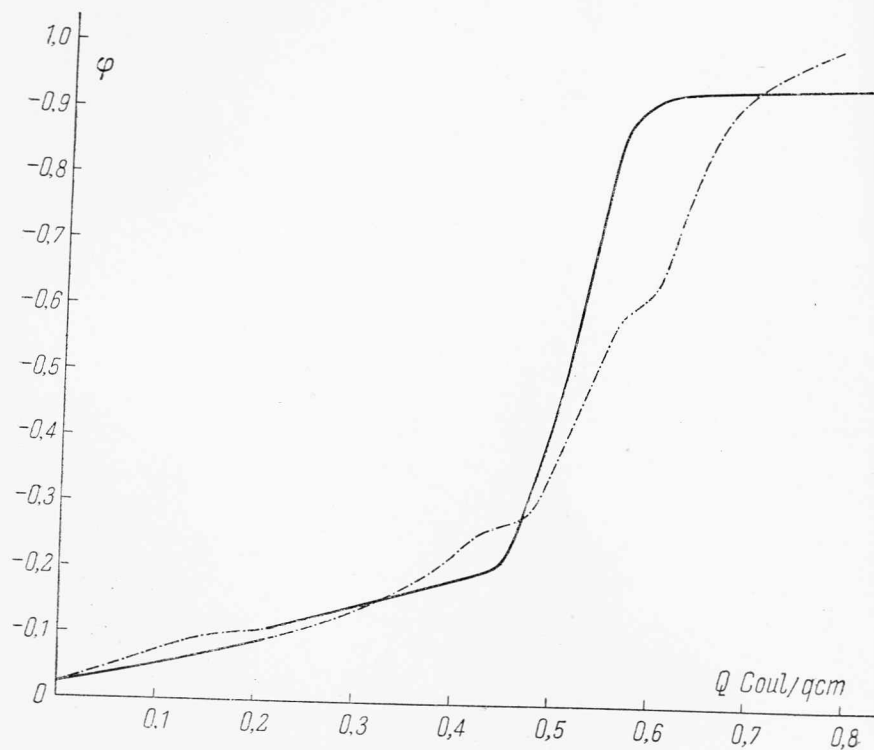


Fig. 7. Kombinierte Ladungskurven in norm. H_2SO_4 und norm. HCl
— norm. HCl; — · — norm. H_2SO_4 .

gebracht wird, bekommt man den für HCl charakteristischen Verlauf und umgekehrt, für das nachfolgende Verhalten in H_2SO_4 ist es belanglos, ob die Sättigung mit Wasserstoff und der Anfang der Polarisation in H_2SO_4 ausgeführt worden sind oder in HCl.

Norm. HBr. Die HBr-Kurve (Fig. 8) ist der HCl-Kurve im Großen und Ganzen recht ähnlich, nur geht hier die Desorption des Wasserstoffs noch leichter vor sich, das Wasserstoffgebiet erstreckt sich nur bis zu $\varphi = -0,2$.

Norm. KOH. Die in norm. KOH aufgenommene Kurve (Fig. 8 und 9) zeugt dagegen von einer festeren Bindung von Wasserstoff als die, welche in sauren Lösungen beobachtet wird. Ein typisches Wasserstoffgebiet erstreckt sich bis $\varphi = -0,4$, aber auch bei stärkerer

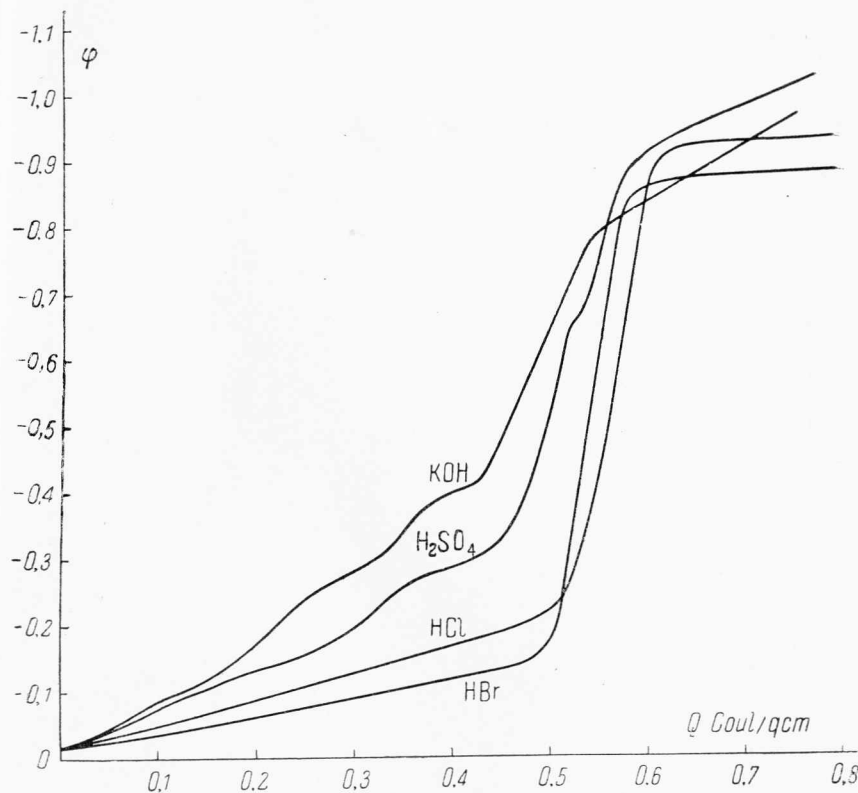


Fig. 8. Ladungskurven in verschiedenen Elektrolyten.

anodischer Polarisation beobachtet man nicht die rasche Potentialänderung, welche für das Doppelschichtgebiet in sauren Lösungen charakteristisch ist, sondern einen viel langsameren Anstieg der φ, Q -Kurve. Dieses zeugt davon, dass die Desorption des Wasserstoffs auch hier noch nicht beendet ist. Andererseits setzt die Oxydation in alkalischen Lösungen früher ein als in sauren, sodass in alkalischer Lösung das Sauerstoffgebiet sich an das Wasserstoffgebiet anschliesst,

ohne eine scharf ausgeprägte Trennung, wie sie in Säuren beobachtet wird.

Die Reversibilität ist in alkalischen Lösungen weniger gut als in sauren. Sogar in dem Falle, wenn das Zeichen des polarisierenden Stromes bei verhältnismässig geringer anodischer Polarisation (ca. $-0,45$)

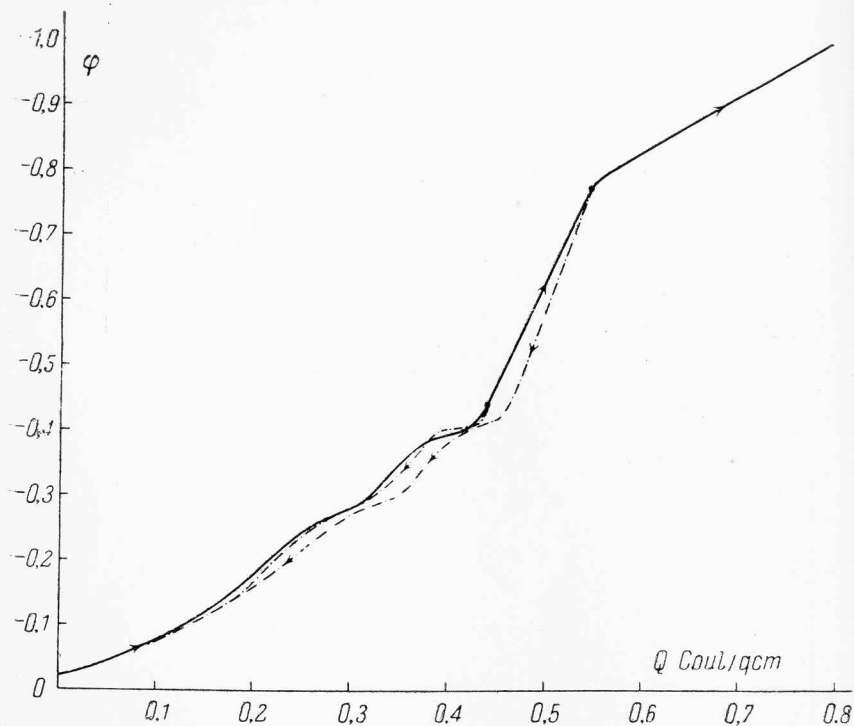


Fig. 9. Ladungskurve in norm. KOH.

umgekehrt wurde, beobachtet man eine, wenn auch schwach ausgeprägte Hysteresisschleife. In sauren Lösungen würde man unter diesen Umständen stets vollkommene Reversibilität erhalten. Eine noch viel besser ausgeprägte Schleife erhält man, wenn der Strom vor dem Einsetzen der Oxydation umgekehrt wird (Fig. 9).

Norm. NaCl + 0,01 norm. HCl, norm. Na₂SO₄ + 0,01 norm. H₂SO₄, norm. NaBr + 0,01 norm. HBr. Die angesäuerten Salze geben Ladungskurven, die denen der entsprechenden Säuren recht ähnlich

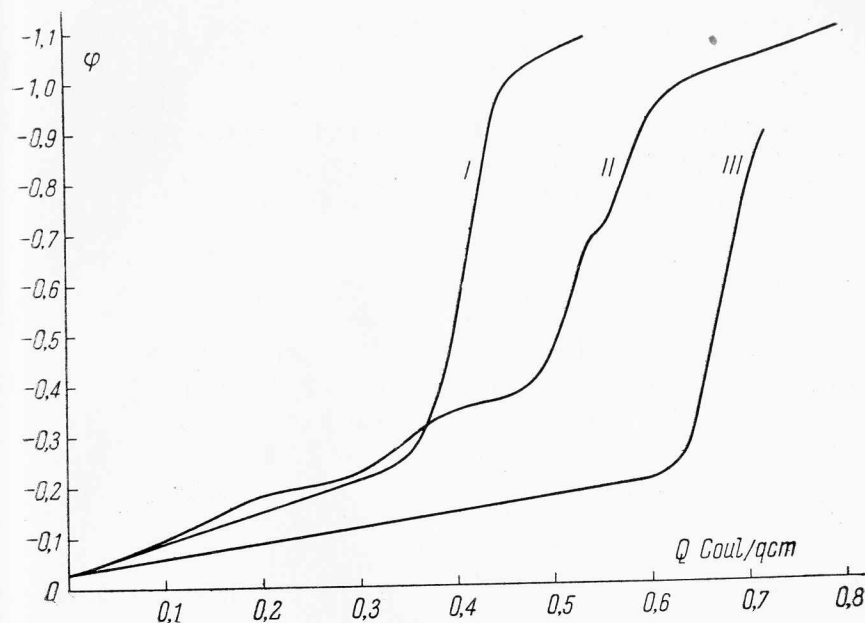


Fig. 10. Ladungskurven in angesäuerten Salzlösungen
I norm. NaCl + 0,01 norm. HCl; II norm. Na₂SO₄ + 0,01 norm. H₂SO₄; III norm. NaBr + 0,01 norm. HBr.

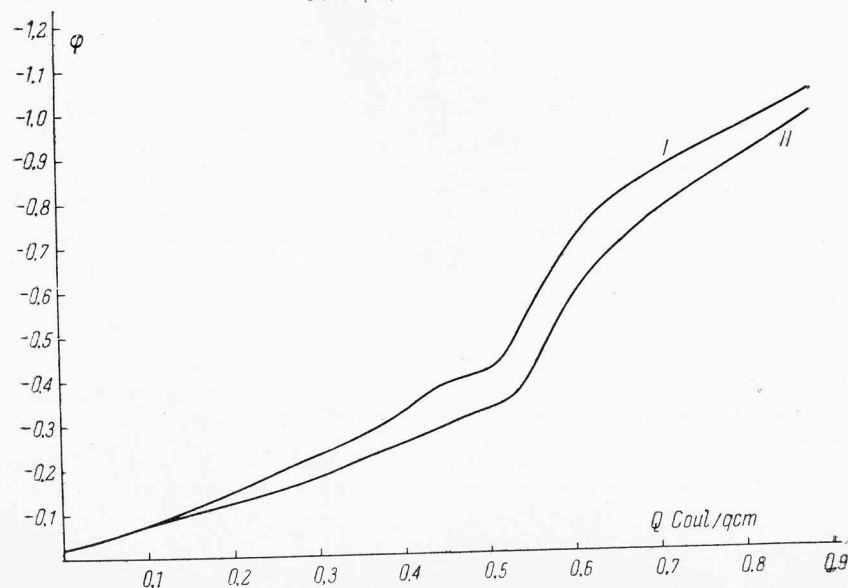


Fig. 11. Ladungskurven in alkalisierten Salzlösungen
I norm. NaCl + 0,05 norm. NaOH; II norm. NaBr + 0,05 norm. NaOH.

(Fig. 10) sind. Die Kurven der Fig. 10 sind mit verschiedenen Elektroden erhalten worden und untereinander nur qualitativ vergleichbar.

Norm. NaCl + 0,05 norm. KOH, norm. NaBr + 0,05 norm. KOH. In alkalisierten Salzlösungen erhält man φ, Q -Kurven, welche der Ladungskurve von norm. KOH im Grossen und Ganzen ähnlich sind (Fig. 11).

Diskussion der Resultate

Wenn wir von den Oxydationserscheinungen absehen wollen, ist der Zustand der Elektrode durch zwei Grössen definiert: die adsorbierte Wasserstoffmenge A (in gr. Äq) und die Ladungsdichte der Doppelschicht der Elektrode E auf ein cm^2 scheinbarer Elektrodenoberfläche bezogen. Ausserdem befinden sich an der Elektrodenoberfläche noch Ionen, welche von den Ladungen der Elektrode angezogen oder vielleicht auch spezifisch adsorbiert werden. Bezeichnen wir mit A_0 und E_0 die A - und E -Werte, welche $Q = 0$ entsprechen, so ist offensichtlich

$$Q = (A_0 - A)F + (E - E_0). \quad (1)$$

Die Polarisationsmessungen an sich gestatten also keine getrennte Bestimmung der Grössen A und E .

Dagegen kann man aus Adsorptionsmessungen, wenigstens insofern man von der spezifischen Adsorption absieht, die Grösse E ermitteln,

⁷ Bezeichnet man mit Γ_H die Oberflächendichte des Wasserstoffs im Sinne der Gibbs'schen Thermodynamik, d. h. die Menge Wasserstoff, die aus dem Gasraume verschwindet, wenn die Trennungsfläche Platin/Lösung auf ein cm^2 vergrössert wird, so gilt die Beziehung

$$\Gamma_H = A - \frac{E}{F}, \quad (2)$$

denn die Ladungen der Oberfläche entstehen auf Kosten der Ionisation des Wasserstoffs, und es muss, wenn die Doppelschicht ausgebildet wird, eine der Ladung der Oberfläche äquivalente Menge Wasserstoff aus dem Gasraume verschwinden. Voraussetzung ist dabei, dass das Platin sich wie eine Wasserstoffelektrode verhält und nicht etwa eigene Ionen in die Lösung schickt. Aus (1) und (2) folgt, dass Q unmittelbar die Änderung der Grösse Γ_H angibt:

$$Q = [(\Gamma_H)_0 - \Gamma_H]F. \quad (3)$$

wie im nachfolgenden gezeigt werden soll. Für die Abschätzung der Änderung von A aus Polarisationsmessungen ist dieses aber nicht sehr wesentlich, denn, wie der Vergleich des Ganges der φ, Q -Kurve im Doppelschichtgebiet und im Wasserstoffgebiet zeigt, muss die Grösse $(E - E_0)$ im Wasserstoffgebiete klein sein im Vergleiche mit $(A_0 - A)$. Nimmt man näherungsweise an, dass die Kapazität der Doppelschicht bei allen Polarisierungen konstant bleibt, so würde die Berücksichtigung des Gliedes $(E - E_0)$ in Gl. (1) im Falle der HCl-Kurve zwischen $\varphi = 0$ und $\varphi = -0,2$ eine Korrektur von nur ca. 5 % ausmachen. Man kann also mit einer guten Näherung annehmen, dass die φ, Q -Kurve im Wasserstoffgebiet unmittelbar die Änderung von A mit φ angibt. Betrachtet man ausserdem die Elektrode als sich im Gleichgewicht befindend (inwieweit dieses berechtigt ist, wurde oben auseinandergesetzt), so ist jeder Polarisation ein bestimmter Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffs nach der Nernst'schen Formel zuzuordnen.

Unter diesen Umständen ist die φ, Q -Kurve im Wasserstoffgebiet einfach als eine im halblogarithmischen Netze aufgezeichnete Adsorptionsisotherme des Wasserstoffs zu betrachten⁸ [Abszissen $(A_0 - A)F$, Ordinaten $\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$].

Im Falle von HCl und HBr und in roher Näherung auch im Falle von H_2SO_4 , kann man die φ, Q -Kurve im Wasserstoffgebiete als eine Gerade betrachten; es ergibt sich daraus folgende Gleichung für die Adsorptionsisotherme:

$$A = A_0 - \frac{Q}{F} = \text{const} + k \lg_{10} p_{H_2}. \quad (4)$$

In HBr ist k gleich $0,98 \cdot 10^{-6}$, in HCl $0,78 \cdot 10^{-6}$, in H_2SO_4 ca. $0,46 \cdot 10^{-6}$ (Kurven der Fig. 8). Diese lineare Beziehung zwischen adsorbierter Menge und Logarithmus des Druckes ist sehr merkwürdig. Sie zeigt, dass die Verhältnisse in der adsorbierten Schicht von denen, die wir im Falle der Anwendbarkeit der Langmuir'schen Ad-

⁸ Auf die Möglichkeit, aus elektrochemischen Messungen die Beziehung zwischen Oberflächenbesetzung und Adsorptionspotential abzuleiten, hat, worauf uns Dr. Temkin aufmerksam gemacht hat, Polanyi schon vor längerer Zeit hingewiesen [Z. physik. Chem. 88, 628 (1914)].

sorptionsisotherme auf einer homogenen Oberfläche vor uns hätten, sehr stark abweichen⁹.

Dagegen bekommt man aus der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme die Beziehung (4), wenn man annimmt, dass die Adsorption auf einer stark inhomogenen Oberfläche erfolgt. Von Dr. M. Temkin ist folgender Satz abgeleitet worden (freundliche Privatmitteilung): wir bezeichnen mit s den Bruchteil der Oberfläche, auf dem die Adsorptionswärme gleich q oder grösser ist, und nehmen an, es gelte die Beziehung

$$q = q_0 - \alpha s \quad (0 \leq s \leq 1),$$

d. h. die Adsorptionswärme sei linear abgestuft zwischen den Werten q_0 und $q_0 - \alpha$. Dann gilt angenähert, solange

$$0 \ll \theta \ll 1, \quad \theta \sim \frac{RT}{\alpha} \ln \frac{p}{\lambda_0}, \quad (5)$$

wo θ den Besetzungsgrad der Oberfläche bedeutet, und λ_0 eine Konstante ist¹⁰.

⁹ Das Versagen der Langmuir'schen Adsorptionsbeziehung erhellt schon aus der grossen Ausdehnung des Potentialbereiches, in dem die Entgasung der Elektrode erfolgt. Gilt diese Beziehung, so entspricht einer Abnahme der Belegung von 0,9 zu 0,1 des Sättigungswertes eine Veränderung des Potentials nur um 0,11 V, wenn das elektromotorisch aktive Gas in Atomform adsorbiert wird, die φ , Q -Kurven zeigen aber eine viel grössere Ausdehnung des Wasserstoffbereiches längs der Ordinatenachse.

¹⁰ Zwischen λ_0 und q_0 gilt nach M. Temkin die Beziehung

$$\lg \lambda_0 = -\frac{q_0}{4,57T} + 1,75 \lg T + i'$$

(i' chemische Konstante der adsorbierten Substanz. Vgl. Acta physicochimica URSS, 1, 36, 1934). Aus diesen Gleichungen und den beobachteten Polarisationskurven kann man die Adsorptionswärmen des Wasserstoffs an Platin in Gegenwart des Elektrolyten berechnen, es kommt aber in diese Rechnung eine gewisse Unsicherheit dadurch herein, dass man nicht weiss, welcher Zustand der Elektrode einer Sättigung entspricht. Bei der etwas willkürlichen Annahme einer Sättigung im Ausgangspunkte der φ , Q -Kurve fand M. Temkin im Falle einer norm. H_2SO_4 -Lösung das nicht unwahrscheinliche Resultat

$$Q = 23600 - 13500 \theta \quad (\text{in cal.}).$$

Aus dem oben dargelegten folgt selbstverständlich, dass die Adsorptionswärme stark von der Natur des Elektrolyten abhängt.

Eine logarithmische Beziehung zwischen adsorbierter Menge und Druck ist aber auch in dem Falle einer geometrisch homogenen Oberfläche möglich, wenn nämlich zwischen den adsorbierten Atomen starke abstossende Kräfte bestehen. Ein gutes Beispiel geben die Cs-Schichten auf Wolfram; die adsorbierten Cs-Atome verhalten sich wie Dipole, welche sich gegenseitig abstossen, und zwischen Belegungsichte und Verdampfungsgeschwindigkeit besteht in einem weiten Druckintervall eine angenähert logarithmische Beziehung¹¹. Die Verminderung der Adsorptionsarbeit bei steigender Belegungsichte des Wasserstoffs könnte durch eine Deformation des Pt-Gitters bei dem Eindringen der H-Atome in die Oberfläche der Platinkristallite bedingt sein, denn den adsorbierten Wasserstoff muss man sich wohl als im Zustande einer oberflächlichen Lösung befindend betrachten.

Wir haben die Absicht, demnächst Messungen der φ , Q -Kurven mit Platinniederschlägen von abgestufter Korngrösse, wie man sie durch fortschreitendes Sintern einer platinieren Platinelektrode erhalten kann, anzustellen. Diese sollen entscheiden, ob die Abnahme der Adsorptionsenergie bei steigender Belegung durch eine geometrische Inhomogenität der Platinoberfläche, oder durch eine Art Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Atomen bedingt ist. Bis dahin möchten wir die weitere Diskussion dieser Frage verschieben.

Wie besonders aus Fig. 8 ersichtlich ist, ändert sich die Bindungsfestigkeit des Wasserstoffs sehr stark mit der Natur des Elektrolyten, und zwar steigt sie in der Reihenfolge $HBr < HCl < H_2SO_4 < KOH$. Das Ende des Wasserstoffgebietes liegt in HBr bei φ gleich ca. $-0,2$, in HCl bei $-0,25$, in H_2SO_4 bei $-0,35$, in KOH bei $-0,41$. Dazu kommt noch der Umstand, dass in H_2SO_4 und KOH ein Teil des Wasserstoffs erst bei noch stärkerer anodischer Polarisation desorbiert wird¹².

Die Deutung dieser Erscheinung macht einige Schwierigkeiten. Die beobachtete Reihenfolge wäre natürlich, wenn die Gestalt der

¹¹ Vergl. J. Taylor u. I. Langmuir, Phys. Rev., 44, 443 (1933).

¹² Von den Anteilen Wasserstoff, die in besonders schwer zugänglichen Teilen der Oberfläche sich befinden und den Unterschied zwischen den bei verschiedenen Stromstärken angenommenen φ , Q -Kurven bedingen, wollen wir hier absehen.

φ , Q -Kurve durch die Geschwindigkeit des Überganges des adsorbierten Wasserstoffs in H^+ -Ionen bedingt wäre. Aus der von dem einen von uns modifizierten Theorie der Überspannung von Erdey-Gruz und Volmer¹³ folgt nämlich, dass die Geschwindigkeit der Ionisation der adsorbierten Wasserstoffatome bei gleicher Belegungsdichte dem Ausdrücke

$$\exp. \left(\frac{-\alpha_2(\varphi + \zeta)F}{RT} \right) \quad (6)$$

proportional sein muss; α_2 ist eine Konstante und ζ bedeutet, wie üblich, den Potentialabfall zwischen den Mittelpunkten der Ionen in der ersten Schicht an der Elektrodenoberfläche und dem Innern der Lösung. Es ist noch zu beachten, dass in der zitierten Abhandlung von Frumkin die Grösse φ die Potentialdifferenz Elektrode/Lösung bedeutet, das heisst, ein umgekehrtes Vorzeichen im Vergleiche mit dem hier angeführten hat.

Aus (6) ergibt sich nun unmittelbar, dass die Kinetik der Ionisierung des adsorbierten Wasserstoffs in verschiedenen Lösungen die hier angeführte Abstufung haben muss. In alkalischer Lösung ist die Pt-Oberfläche negativ geladen (Kationenschicht an der Oberfläche), daher φ positiv und die Ionisierungsgeschwindigkeit klein. Das elektrische Feld der Doppelschicht erschwert den Ionisationsvorgang. Die Unterschiede zwischen den Säuren können nicht durch die verschiedenen φ -Werte erklärt werden, da diese in diesem Falle in erster Näherung gleich sind; wohl aber tritt hier in der richtigen Ordnung ein Unterschied in den ζ -Werten auf. Die spezifische Adsorbierbarkeit der Anionen an Metalloberflächen steigt bekanntlich in der Reihenfolge $SO_4 < Cl < Br$; diese spezifische Adsorbierbarkeit bedingt ein negatives ζ -Potential, und nach (6) muss daher die Ionisierungsgeschwindigkeit in derselben Reihenfolge zunehmen, die spezifisch adsorbierten Anionen erleichtern den Übergang der H-Atome in die H^+ -Ionen. Eine derartige Abhängigkeit der Ionisierungsgeschwindigkeit (Reihenfolge $HCl > H_2SO_4 > KOH$) tritt in den Versuchen von

¹³ Frumkin, Z. physik. Chem., (A) **164**, 121 (1933); Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., (A) **150**, 209 (1930).

Horiuti und Polanyi¹⁴ über den durch Platinmohr katalysierten Austausch zwischen Wasserstoff und Wasserstoffionen auf. In unserem Falle wäre die Abnahme der Reversibilität der φ , Q -Kurven in derselben Reihenfolge auf ähnliche Weise zu deuten; für die Erklärung der verschiedenen Neigungen der φ , Q -Kurven reicht aber diese Theorie nicht aus. Denn sogar im Falle der KOH-Lösung ist die Abweichung von der Reversibilität im Anfangsgebiete der φ , Q -Kurve so klein, dass diese mit grosser Näherung als die Gleichgewichtsbedingungen darstellende betrachtet werden kann. Unter diesen Bedingungen sollte aber die Verschiedenheit in der Ionisationsgeschwindigkeit keine Rolle spielen, denn ihr Einfluss wird nach der zitierten Theorie durch die entsprechende Abstufung der Geschwindigkeiten des entgegengesetzten Vorganges der Entionisierung der H^+ -Ionen gerade aufgehoben. Für die verschiedene Bindungsfestigkeit der H-Atome muss man also nach einer anderen Erklärung suchen und als solche scheint nur die Annahme zu bleiben, dass die Bindung zwischen Pt und adsorbierten H-Atomen einen polaren Charakter hat und zwar einen derartigen, dass das negative Ende des Dipols im H-Atom, das positive auf der Pt-Oberfläche liegt. In diesem Falle müsste die Bindungsfestigkeit des H-Atoms zunehmen, wenn sich in der Doppelschicht Kationen (alkalische Lösung) befinden, und abnehmen, wenn dort Anionen auftreten (kapillaraktive Säuren). Eine nähere Begründung der verschiedenen Angaben über den Bau der Doppelschicht wird in der nächsten Abhandlung gegeben.

Dieser Schluss steht in einem gewissen Widerspruch zu der geläufigen Vorstellung von der positiven Ladung des in Metallen gelösten Wasserstoffs, die sich auf die bekannten Versuche von Coehn stützt. Eine gewisse Bestätigung könnte man dagegen in den Versuchen von Pietsch über das chemische Verhalten der aus Schwermetallen und atomaren Wasserstoff dargestellten instabilen Hydride ersehen, die mit Wasser unter Hydroxidbildung reagieren. Die Reaktion verläuft wie bei Alkalihydriden, welche negativen Wasserstoff enthalten. Das Verhalten des Wasserstoffs in der Oberflächenschicht könnte von dem des im Innern gelösten auch sehr verschieden sein.

¹⁴ Horiuti u. Polanyi, Nature, **132**, 931 (1933).

Aus der Kapazität der Elektrode im Doppelschichtgebiet kann man näherungsweise ihre wahre Oberfläche berechnen. Die HCl-Kurve der Fig. 3 ergibt zwischen $\varphi = -0,3$ und $\varphi = -0,8$ pro cm^2 scheinbarer Oberfläche den Wert $0,136 \text{ Far/cm}^2$. Nimmt man an, dass der Wert der Kapazität der Doppelschicht hier derselbe ist wie für Hg in HCl, so kann man ihn pro cm^2 wahrer Oberfläche schätzungsweise gleich $50 \cdot 10^{-6} \text{ Far/cm}^2$ setzen mit einer Unsicherheit von 100 %.

Für das Verhältnis der wahren Oberfläche der Elektrode zur scheinbaren ergibt sich daraus der Faktor 2700¹⁵. Die Gesamtmenge des im Wasserstoffgebiet desorbierten Wasserstoffs beträgt hier pro cm^2 $\frac{0,52 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{96500 \cdot 2700}$ Atome, die Belegungsdichte ist also $1,2 \cdot 10^{15}$

Atomen pro cm^2 gleich. Die Zahl der Pt-Atome pro cm^2 Oberfläche, unter der Annahme einer kubischen Form der Kristallite, ist gleich

$$\frac{2}{(3,91 \cdot 10^{-8})^2} = 1,31 \cdot 10^{15}. \text{ Es kommt also auf ein Atom Pt ca. ein}$$

Atom H. Die Berechnung ist aber, wie angegeben, wegen der Unkenntnis des genauen Wertes der Kapazität mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet.

Es ist noch interessant, die Menge Wasserstoff mit der Gesamtmenge Platin auf der Elektrode zu vergleichen. Pro qcm scheinbarer Oberfläche ist die Zahl H-Atome $\frac{0,52 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{96500} = 3,25 \cdot 10^{18}$,

$$\text{die der Pt-Atome (3 gr Pt auf der Elektrode)} \frac{3 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{44 \cdot 195} =$$

$= 2,1 \cdot 10^{20}$, also ein H-Atom pro 65 Pt-Atome. In günstigsten Falle, bei Platinniederschlägen, die bei niedrigen Stromdichten und kürzeren Platinierungszeiten hergestellt worden sind, kann dieses Verhältnis, wie aus den Zahlen der Tabelle 1 und 2 ersichtlich ist, bis 1:22 anwachsen.

Die Zusammenstellung der hier erhaltenen Resultate mit denen von Bowden² und Butler und Armstrong³ wollen wir auf eine spätere Abhandlung verlegen, da im Karpow-Institut für physikalische

¹⁵ Die wahre Stromdichte war also in unseren Versuchen in der Regel gleich ca. $4 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

Chemie zur Zeit Versuche über die Kapazität von glatten Platinelektroden im Gange sind, deren Resultate wir abwarten möchten.

Zusammenfassung

Es wurde die Abhängigkeit der Potentialdifferenz Lösung-Metall φ an einer platinieren Platinelektrode von der durchgeschickten Elektrizitätsmenge Q im Intervall zwischen dem Potential der Wasserstoffelektrode und einer anodischen Polarisation von ca. 1 V in H_2SO_4 , HCl, KOH, HBr, Na_2SO_4 , NaCl und NaBr untersucht. Aus den erhaltenen φ, Q -Kurven ist ersichtlich, dass bei der anodischen Polarisation die zugefügte Elektrizitätsmenge zunächst im wesentlichen zur Desorption des adsorbierten Wasserstoffs verbraucht wird (Wasserstoffgebiet), worauf ein Gebiet rascher Potentialänderung (Doppelschichtgebiet) und schliesslich Oxydation der Elektrode folgt.

In H_2SO_4 zeigt die φ, Q -Kurve im Doppelschichtgebiet noch eine kleine Haltestelle, welche von der Desorption von fest gebundenem Wasserstoff herrührt. In alkalischen Lösungen ist die Trennung zwischen den verschiedenen Teilen der Kurve undeutlich, und die Desorption des Wasserstoffs erstreckt sich bis zum Anfange der Oxydation.

Es wurde der Einfluss der Bedingungen des Platinierens (Platinmenge, Stromdichte) auf die Gestalt der φ, Q -Kurven untersucht.

Das Platinieren bei höheren Stromdichten ergibt schwarze Platinniederschläge, die weniger dispers sind als die grauen, bei niedrigeren Stromdichten erhaltenen.

Weiterhin wurde das Verhalten der Elektrode nach der Unterbrechung des polarisierenden Stromes, die Reversibilität der φ, Q -Kurven und der Einfluss der Stromdichte während der Polarisation auf die φ, Q -Kurven ausführlich untersucht.

Es wurde gezeigt, dass aus der φ, Q -Kurve Schlüsse über die Gestalt der Adsorptionsisotherme des Wasserstoffs an Platin in Gegenwart von Elektrolyten gezogen werden können. In HCl- und HBr-Lösungen (in erster roher Näherung auch in H_2SO_4) ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen adsorbierter Gasmenge und Logarithmus des Gasdruckes. Die Bindungsfestigkeit des Wasserstoffs hängt stark von der Natur des Elektrolyten ab und zwar steigt sie in der Rei-

henfolge $\text{HBr} < \text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{KOH}$. Die möglichen Deutungen dieser Beziehungen auf Grund von Vorstellungen über den Bau der adsorbierten Wasserstoffschicht wurden diskutiert.

Elektrochemisches Laboratorium der Universität,
Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Moskau.

*Eingegangen am
17. Oktober 1935.*