

Über die Platinelektrode

II 1. Die Adsorptionseigenschaften der Pt-Elektrode

Von A. Šlygin, A. Frumkin und W. Medwedowsky

Der Zusammenhang zwischen den Adsorptionsvorgängen an dispersem Platin und der Ausbildung der Doppelschicht wurde zuerst von Frumkin und Obrutschewa² festgestellt. Kolthoff und T. Kameda³ untersuchten die Adsorption von Elektrolyten an einer platinieren Pt-Elektrode. In beiden Fällen wurde die Adsorption entweder in Gegenwart von Sauerstoff oder von Wasserstoff gemessen. Šlygin machte zuerst den Versuch, das Potential der Pt-Elektrode während der Adsorptionsmessungen stetig zu verändern, indem er auf eine H₂-gesättigte Elektrode Sauerstoff vorsichtig einwirken liess. Über die Resultate dieser Versuche wurde schon kurz mitgeteilt⁴.

In dieser Arbeit⁵ wurde das Potential der Platinelektrode in einer Reihe von Elektrolytlösungen durch Polarisation oder durch vorsichtige Oxydation variiert, die Adsorption der Elektrolyte bei verschiedenen Potentialen bestimmt und die erhaltenen Daten mit den Resultaten der Kapazitätsmessungen an derselben Elektrode verglichen.

Experimenteller Teil

Die Polarisationsmessungen wurden nach derselben Methode ausgeführt wie in der ersten Arbeit dieser Serie. Die Stromdichte

¹ A. Šlygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **3**, 791 (1935).

² Frumkin u. Obrutschewa, Z. anorg. Chem., **158**, 84 (1926); Frumkin u. Donde, Ber. Dtsch. chem. Ges., **60**, 1816 (1927). Vgl. auch ältere Versuche über die Koagulation von Pt-Solen von Billiter, Z. physik. Chem., **45**, 327 (1903).

³ Kolthoff u. Kameda, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2888 (1929).

⁴ Frumkin, Sow. Phys., **4**, 246 (1933).

⁵ Vorläufige Mitteilung: Frumkin u. Šlygin, C. R. Ac. Sci. URSS, **2**, 176 (1934).

betrug $1,14 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Alle angeführten Potentialdifferenzen φ (Elektrode-Lösung) beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode⁶. Die Bestimmung der adsorbierten Menge wurde folgendermassen ausgeführt. Die Elektrode wurde bis zu einem gegebenen Potential polarisiert, der Polarisationsstrom unterbrochen, durch die Lösung 15 Minuten Stickstoff geleitet um sie gut durchzurühren und mit der Elektrode in Gleichgewicht zu bringen, und das Potential noch einmal ermittelt. Ein Teil der Lösung wurde dann aus der Zelle entnommen und ihre Konzentration bestimmt. Diese konnte aber nicht unmittelbar mit der Konzentration der Ausgangslösung verglichen werden, da bei der Polarisation die Zusammensetzung der Lösung nicht nur wegen der Änderung der adsorbierten Menge, sondern auch wegen der Ionisierung des adsorbierten Wasserstoffs und der Überführung von Ionen durch den polarisierenden Strom variiert. Zur Bestimmung der adsorbierten Menge wurde aus diesen Gründen in die Zelle Wasserstoff eingeleitet bis die Elektrode das reversible Wasserstoffpotential annahm, und dann die Konzentration und das Volumen der Lösung ermittelt. Auf diese Weise konnte die Differenz zwischen der adsorbierten Menge bei dem vor der Einleitung des Wasserstoffs gemessenen Potentiale und bei dem reversiblen H_2 -Potentiale bestimmt werden. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, wobei bis zu verschiedenen Potentialen polarisiert wurde, sodass die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Potential in Form einer Kurve (Adsorptionskurve) dargestellt werden konnte. Die erhaltenen Werte sind aber untereinander nur dann direkt vergleichbar, wenn die Zusammensetzung der Lösung während der Polarisation sich nicht merklich ändert, insbesondere das pH wenigstens annähernd konstant bleibt. Daher sind neutrale Salzlösungen unbrauchbar, und diese kamen nur mit einem Zusatz von Säure oder Alkali zur Verwendung, welcher so berechnet wurde,

⁶ In früheren Arbeiten habe ich mit φ bald die P. D. Metall-Lösung, bald die P. D. Lösung-Metall bezeichnet (letzte Bezeichnung benutze ich auch im ersten Teil dieser Arbeit). Beide Bezeichnungen haben ihre Vorteile und Nachteile. Insbesondere ist es bei der Aufzeichnung von Elektrokapillarkurven und Überspannungsmessungen bequemer, von letzterer Bezeichnungsweise Gebrauch zu machen. Will man aber den Zusammenhang zwischen dem Bau der Doppelschicht und dem Potentialsprünge diskutieren und z. B. die Potentialsprünge im diffusen und nichtdiffusen Teile der Doppelschicht gesondert betrachten, so ist man fast gezwungen, die Potentiale von dem Niveau der Lösung aus zu rechnen. Ich habe mich daher schliesslich entschlossen, alle Messungen auf den Wert der Potentialdifferenz Metall-Lösung (und nicht Lösung-Metall) zu beziehen. A. Frumkin.

dass die Zusammensetzung der Lösung während des Adsorptionsversuches immer entweder in dem sauren oder in dem alkalischen Gebiete blieb.

Zur Berechnung der absoluten Werte der adsorbierten Mengen war es noch notwendig, die Adsorption aus der Ausgangslösung an der wasserstoffgesättigten Elektrode zu bestimmen (die Zusammensetzung der Lösung, welche die Elektrode am Ende jedes Versuchs

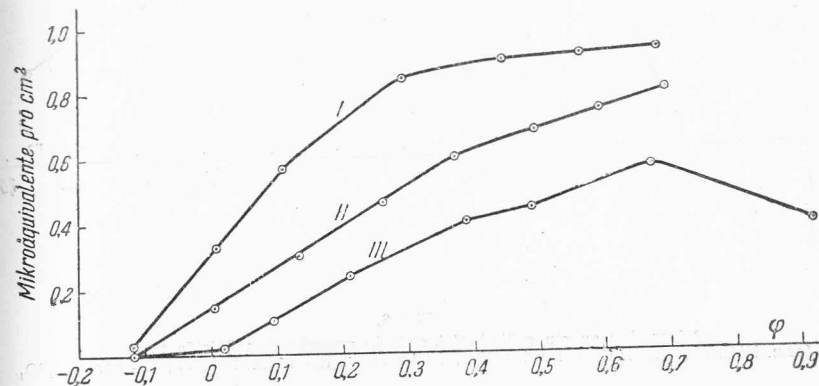


Fig. 1.
Adsorption von Säuren an einer Platinelektrode
I—0,05 norm. HBr; II—0,05 norm. HCl; III—0,01 norm. H_2SO_4 .

umgab, war von der Anfangslösung etwas verschieden; den Einfluss dieses Unterschiedes auf die adsorbierten Mengen kann man aber unter den oben angeführten Bedingungen vernachlässigen). Zu diesem Zwecke wurde die in der ersten Arbeit beschriebene ausgewaschene Elektrode bei 50° getrocknet, in die Lösung eingeführt und die Veränderung der Zusammensetzung durch Titration direkt bestimmt.

Wir haben in allen Fällen nur die Veränderung des Gehaltes an H' -oder OH' -Ionen in der Lösung bestimmt (Titration mit Phenolrot in der Siedehitze); die Adsorptionseffekte waren zu klein, als dass man eine Adsorption von Neutralsalz verfolgen könnte.

Für die Herstellung der Elektroden gilt das in der ersten Abhandlung angegebene. Die Resultate der Adsorptionsversuche sind auf Figg. 1, 2 und 3 zusammengestellt. Die adsorbierten Mengen sind in Mikroäquivalenten pro cm^2 der geometrischen Oberfläche der Elektrode ausgedrückt. Im Falle der Salzlösungen bedeuten positive

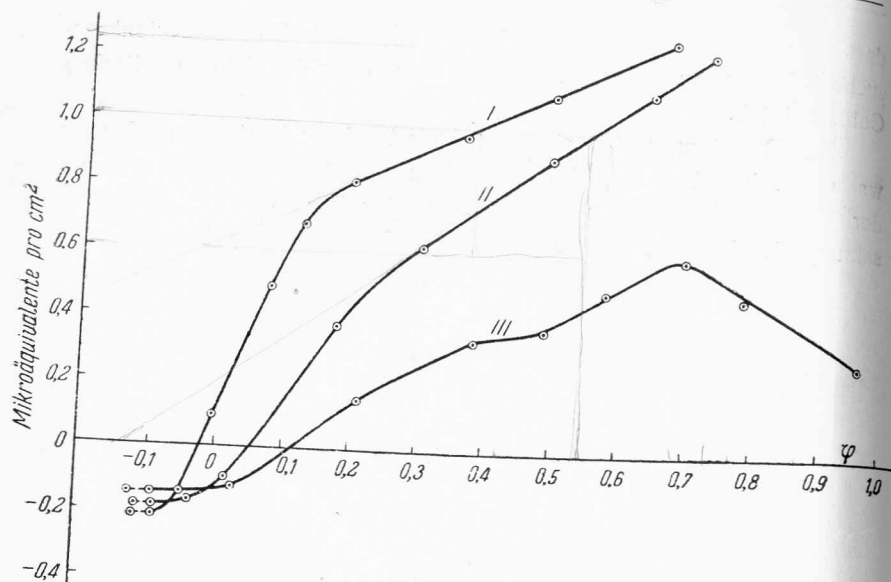


Fig. 2.

Adsorption an einer Platinelektrode in angesäuerten Salzlösungen.
I—norm. NaBr+0,01 HBr; II—norm. NaCl+0,01 norm. HCl; III—norm. Na₂SO₄+0,01 norm. H₂SO₄.

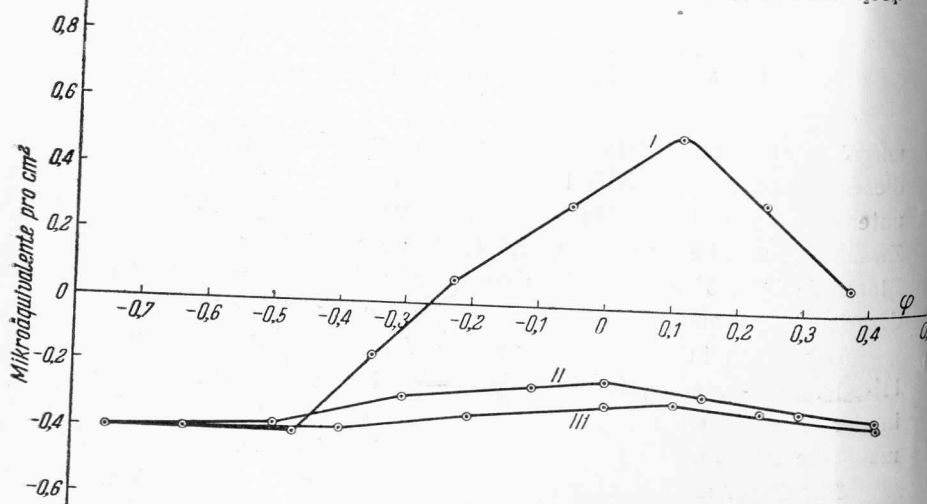


Fig. 3.

Adsorption an einer Platinelektrode in alkalischen Lösungen.
I—norm. NaBr+0,05 norm. NaOH; II—norm. NaCl+0,05 norm. NaOH; III—0,02 norm. KOH.

Adsorptionswerte die Adsorption von Säure, negative — die Adsorption von Alkali. Im punktierten Anfangsteile der Kurven erfolgte die Veränderung des Potentials nicht durch Polarisation, sondern durch Stickstoffdurchleitung. Die in einer Figur aufgezeichneten Kurven beziehen sich auf dieselbe Elektrode.

Diskussion der erhaltenen Resultate

Die Gestalt der Schwefelsäurekurve (Fig. 1, III) ist schon in den früheren Arbeiten diskutiert worden⁷. Bei wachsender anodischer Polarisation nimmt die Adsorption der Säure zuerst zu infolge der Ausbildung einer Doppelschicht, wie sie durch Fig. 4b versinnlicht

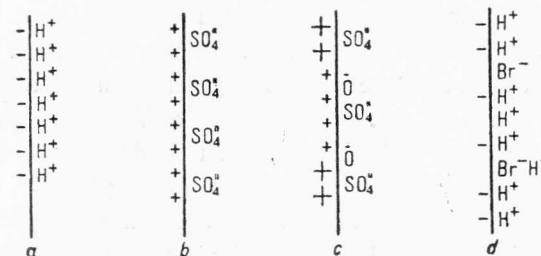


Fig. 4.

Schematische Darstellung der Struktur der Doppelschicht unter verschiedenen Bedingungen.

wird, während beim reversiblen H₂-Potential die Doppelschicht etwa durch Fig. 4a dargestellt werden könnte. Bei höheren anodischen Polarisationen tritt Oxydation der Elektrodenoberfläche auf; die Bindung zwischen Pt-Oberfläche und Sauerstoff hat einen dipolartigen Charakter (Sauerstoff negativ) und ein Teil des Potentialsprunges wird jetzt durch die Sauerstoffdipole besorgt, die Adsorption der Schwefelsäure nimmt ab (4c). In einer früheren Versuchsserie, die mit einer etwas anderen Methodik ausgeführt wurde⁴, haben wir gezeigt, dass bei noch stärkeren anodischen Polarisationen (Gebiet der Sauerstoffüberspannung) die Adsorption der Schwefelsäure wieder zunimmt. Die Adsorptionskurve der Schwefelsäure hat anscheinlich noch eine Haltestelle zwischen $\varphi = 0,4$ und $\varphi = 0,5$, also in dem

⁷ Vgl. noch Bach u. Balaschowa, Acta Physicochimica URSS, 3, 79 (1935).

Intervall, wo auch die Ladungskurve eine Haltestelle zeigt (siehe 1. Teil). Dieser Umstand müsste aber noch genauer untersucht werden. Beim Übergange von H_2SO_4 zu HCl (Fig. 1, II) und HBr (Fig. 1, I) steigt die Adsorption in der angegebenen Reihenfolge, was sicherlich mit einer spezifischen Adsorbierbarkeit des Cl' - und Br' -Ions zusammenhängt; in HBr wird eine kleine Adsorption sogar beim reversiblen H_2 -Potential beobachtet. Die Doppelschicht könnte hier etwa durch Fig. 4d dargestellt werden. Die HCl - und HBr -Kurven können aus experimentellen Gründen nicht so weit in das anodische Gebiet fortgesetzt werden, wie die H_2SO_4 -Kurve. Auf einige andere Eigentümlichkeiten dieser Kurven werden wir noch weiter unten eingehen.

Die angesäuerten Salzlösungen (Fig. 2) verhalten sich den Säuren recht ähnlich, aber die Anwesenheit eines Metallkations erlaubt uns, die Ausbildung der Doppelschicht auch bei negativer Ladung der Oberfläche zu verfolgen; um eine Vorstellung von der Struktur der Doppelschicht zu bekommen, muss man in 4a und 4d die H^+ -Ionen durch Na^+ -Ionen ersetzen. Ein genauerer Vergleich zwischen den Säurekurven und den Salzkurven zeigt uns, dass selbst im Falle von H_2SO_4 der Adsorptionseffekt in der Säurelösung bei $+0,1$ durch eine spezifische Adsorbierbarkeit des Anions bedingt wird, denn aus der Kurve III der Fig. 2 folgt, dass die Ladung der Oberfläche bei diesem Potential noch negativ ist. Auch die Kurven der angesäuerten Salzlösungen zeigen deutlich den Einfluss der spezifischen Adsorption des Anions. Dieser äussert sich im Ansteigen der Säureadsorption in der Reihenfolge $\text{SO}_4'' < \text{Cl}' < \text{Br}'$ sowie in der Verschiebung der Lage des Nullpunktes der Ladung. Der Nullpunkt liegt bei $\varphi = 0,11$ in Na_2SO_4 , bei $0,05$ in NaCl und bei $-0,02$ in NaBr . Unverständlich bleibt der allerdings schwach ausgesprochene Gang der Alkaliadsorption in Abhängigkeit von der Natur des Anions beim reversiblen Wasserstoffpotential.

Die Abhängigkeit der Ladung der Oberfläche von dem Potential, wie sie durch diese Kurven offenbart wird, erscheint zunächst recht merkwürdig. Dabei wollen wir von den Komplikationen die auf den Na_2SO_4 - und H_2SO_4 -Kurven auftreten und mit der Oxydation der Elektrode zusammenhängen, und die schon früher diskutiert worden sind, absehen. Fangen wir mit dem anodischen Ende der NaCl -Kurve an, so nimmt die adsorbierte Menge bei Verminderung von φ zunächst nahezu linear ab. Dieses dauert bis φ -Werte erreicht werden,

wo die Elektrode sich mit adsorbierten Wasserstoff zu bedecken anfängt. Von diesem Punkte an wird der Abfall der adsorbierten Säuremenge viel rascher, im Gebiete der Alkaliadsorption ändert sich der Gang der Kurve aber wieder, und in der Nähe des reversiblen Wasserstoffpotentials in der untersuchten Lösung ist die adsorbierte Alkalimenge vom Potential fast unabhängig. Beide Anomalien fallen in das Gebiet, wo die Ausbildung der Wasserstoffbelegung erfolgt und hängen zweifellos mit der Tatsache zusammen, dass die adsorbierten Wasserstoffatome einen merklichen Einfluss auf die Potentialdifferenz Metall/Lösung ausüben. Im 1. Teile wurde schon angegeben, dass der Vergleich der Bindungsfestigkeiten des Wasserstoffs in alkalischen und sauren Lösungen zu demselben Schlusse führt, und zwar muss man annehmen, dass die Einführung eines H-Atoms die P. D. Metall/Lösung vergrössert, der Einführung einer positiven Ladung der Oberfläche und eines Anions also qualitativ äquivalent ist. Dieses erklärt unmittelbar, warum die Menge der Anionen in der Doppelschicht bei fallendem φ rascher abnimmt, wenn gleichzeitig die Menge der H-Atome wächst, gibt also Rechenschaft vom Gange der Kurven bei mittleren Potentialen. Um die Änderung des Ganges bei Annäherung an das reversible Wasserstoffpotential zu erklären, müsste man annehmen, dass der durch die adsorbierten H-Atome bedingte Anteil der P. D. bei wachsender Zahl der H-Atome durch ein Maximum geht und dann abnimmt. Eine andere mögliche Erklärung, die wohl richtiger ist, liegt in der Annahme, dass die Adsorption der H-Atome die Kapazität der Doppelschicht verringert. Ist diese Annahme richtig, so nimmt bei fallendem φ die Zahl der Kationen in der äusseren Belegung langsamer oder gar nicht zu, weil eben dieselbe Zahl der Ladungen wegen der Verkleinerung der Kapazität eine grössere Potentialdifferenz bedingen kann. Solange der Nullpunkt der Ladung noch nicht erreicht ist (Gebiet der Anionenadsorption), wird dagegen die Kapazitätsverminderung, wie leicht einzusehen, in derselben Richtung auf den Gang der Adsorptionskurve wie der anfangs festgestellte Dipoleffekt der H-Atome wirken.

Interessante Resultate ergeben sich bei dem Vergleiche der Adsorptionskurven mit den Ladungskurven. Für den Fall von H_2SO_4 ist dieser Vergleich schon früher angestellt worden⁸. Figg. 5, 6 und 7

⁸ Frumkin u. Slygin, C. R. Ac. Sci. URSS, 2, 176 (1934).

geben die entsprechenden Resultate für $\text{NaCl} + \text{HCl}$, $\text{NaBr} + \text{HBr}$ und HCl an. Die mit I bezeichnete Kurve gibt die Änderung der adsorbierten Menge mit dem Potential an, ausgehend von der adsorbierten Menge, welche dem Wasserstoffende der Kurve entspricht. Die adsorbierten Mengen sind auf Coul/cm^2 umgerechnet. Kurve II gibt die Abhängigkeit der Ladung der Elektrode vom Potential; die Lage

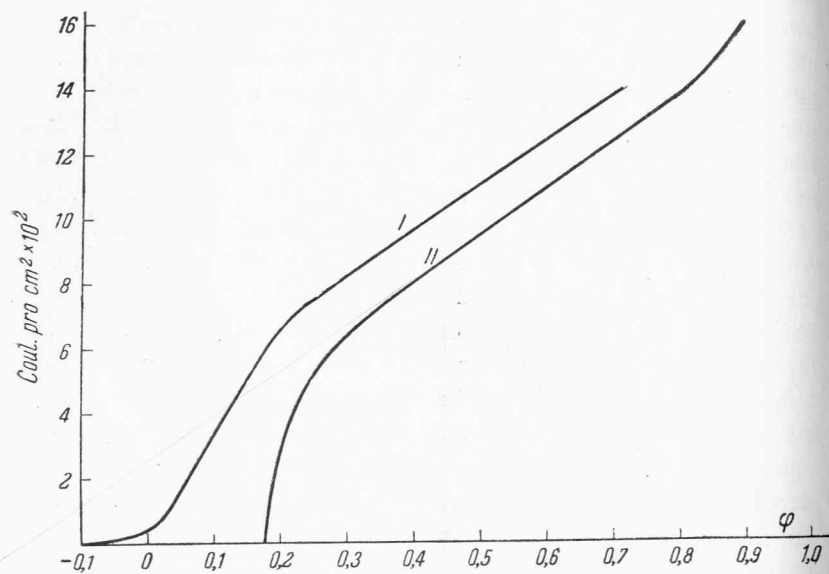


Fig. 5.

Adsorptionskurve (I) und Ladungskurve (II) in norm. NaCl + 0,01 norm. HCl.

dieser Kurve bezüglich der Abszissenachse ist willkürlich und wurde so gewählt, dass der Vergleich zwischen den Kurven I und II bequem ausgeführt werden konnte. Beide Kurven wurden für jede Lösung mit derselben Elektrode aufgenommen. Aus den Figg. 5—7 ist ersichtlich, dass im Doppelschichtgebiet⁹ die Ladungskurve II der Adsorptionskurve I praktisch parallel läuft, d. h. die gesamte der Elektrode bei der Aufladung zugeführte Elektrizitätsmenge wird zur Bildung der Doppelschicht ausgenützt. In Salzlösungen ist der Parallelismus sehr gut ausgesprochen, in HCl tritt eine nicht leicht zu erklärende Abweichung auf, die noch stärker im Falle einer

⁹ A. Šlygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 3, 796 (1935).

HBr-Lösung ausgesprochen ist (hier nicht angeführt). Es muss allerdings betont werden, dass der Parallelismus z. T. wahrscheinlich

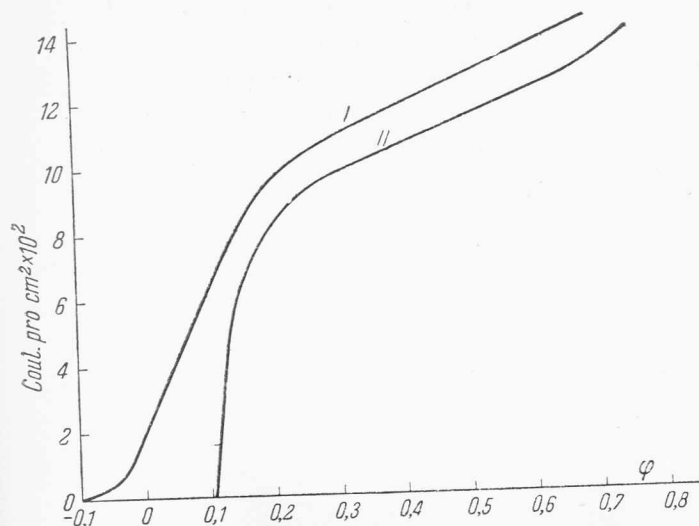


Fig. 6.

Adsorptionskurve (I) und Ladungskurve (II) in norm. NaBr + 0,01 norm. HBr.

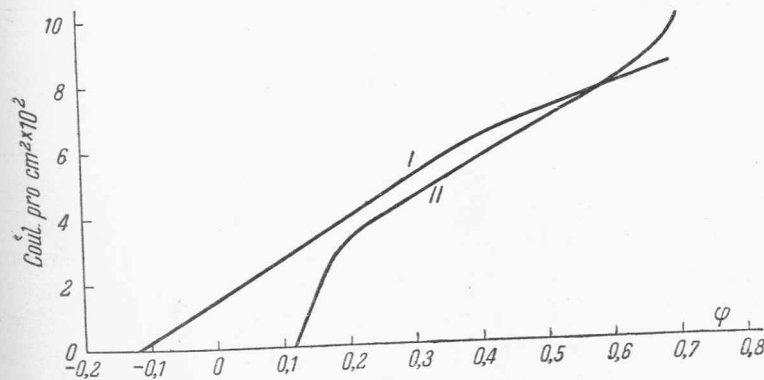


Fig. 7.

Adsorptionskurve (I) und Ladungskurve (II) in 0,05 norm. HCl.

durch eine Kompensation zweier entgegengesetzter Fehler bedingt ist. Die adsorbierte Säuremenge muss etwa grösser als die Zahl der freien Ladungen auf der Oberfläche sein, da neben der rein elektro-

statischen sicher noch eine spezifische Adsorption des Anions besteht, andererseits ist auch die bei der Ladung verbrauchte Elektrizitätsmenge im Vergleiche mit der Zahl der freien Ladungen wahrscheinlich etwas zu gross, da auch im Doppelschichtgebiet kleine Reste vom adsorbierten Wasserstoff vorhanden sein können.

Die mit alkalischen Lösungen ausgeführten Adsorptionsmessungen (Fig. 3) ergaben im Falle von 0,02 norm. KOH (III) und NaCl + 0,05 norm. NaOH (II) eine nur geringe Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Potential.

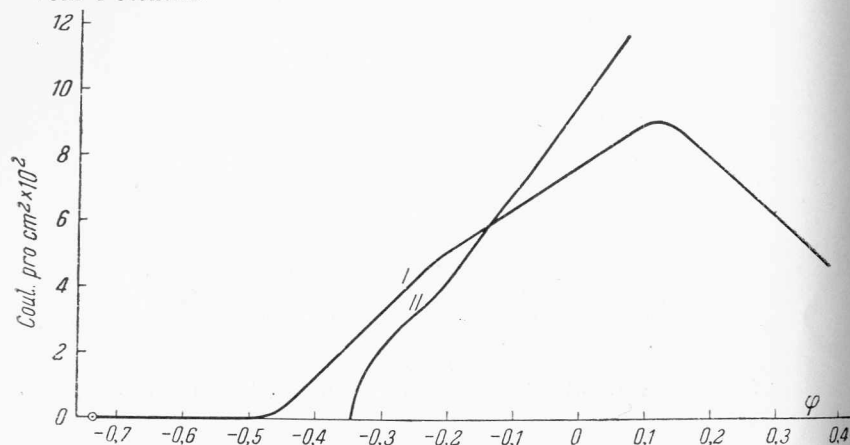


Fig. 8.

Adsorptionskurve (I) und Ladungskurve (II) in norm. NaBr + 0,05 norm. NaOH.

Die Adsorptionskurven erreichen nicht einmal die Abszissenachse, es kommt also überhaupt nicht zur Säureadsorption. Bei wachsendem φ ändert sich die Alkaliadsorption zuerst gar nicht, nimmt dann ab, um schliesslich wieder anzuwachsen. Im Falle der NaBr-Lösung (Fig. 3, 1) ist der Unterschied zwischen angesäuerter und alkalischer Lösung geringer, liegt aber in derselben Richtung. Die Säureadsorption geht durch ein stark ausgeprägtes Maximum. In diesem Falle läuft auch die Polarisationskurve der Ladungskurve in einem gewissen, wenn auch kleinem Polarisationsintervalle parallel (Fig. 8), was bei den anderen alkalischen Lösungen nicht beobachtet wird.

Die Erklärung der Anomalien der Adsorptionskurven in alkalischen Lösungen ist in den Bedingungen der Adsorption der Gase in diesen Lösungen zu suchen. Auch in angesäuerten Lösungen ist die Ände-

rung der adsorbierten Alkalimenge nur gering, solange wir uns im Gebiete hoher Wasserstoffbelegungen (vgl. 1. Teil, S. 796) befinden. Nun dehnt sich in alkalischen Lösungen das Wasserstoffgebiet dermassen aus, dass es sich unmittelbar an das Sauerstoffgebiet anschliesst, und eine Trennung durch ein gut ausgeprägtes Doppelschichtgebiet erfolgt nicht. Da andererseits die Oxydation der Elektrode in alkalischen

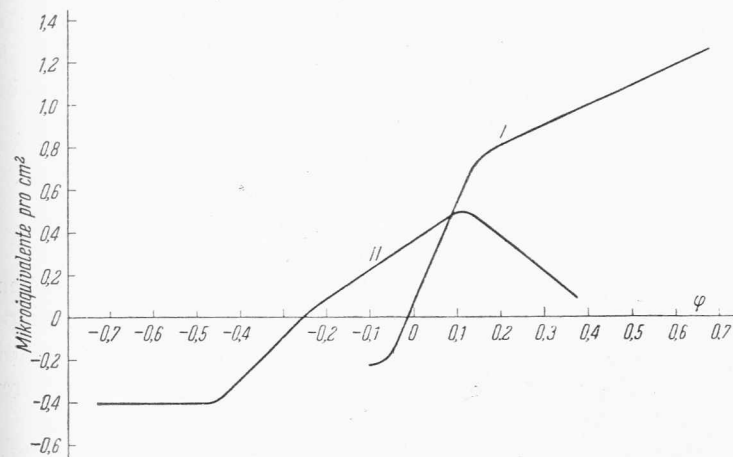


Fig. 9.

Adsorptionskurven in angesäuerter (I) und alkalischer (II) NaBr-Lösung.

Lösungen früher einsetzt als in sauren, und diese mit einer Vergrößerung der Alkaliadsorption infolge des sauren Charakters der Oberflächenoxyde verbunden ist⁴, so ist es verständlich, dass die Alkaliadsorption bei wachsender anodischer Polarisation nur durch ein schwach ausgeprägtes Minimum geht, um dann wieder anzuwachsen¹⁰. Die Sonderstellung der NaBr-Lösungen erklärt sich dadurch, dass die spezifische Adsorption des Br-Ions die Wasserstoffadsorption herabsetzt und eine gewisse Trennung des Wasserstoffgebietes und des Sauerstoffgebietes hervorruft. Im Falle der NaBr-Lösungen ist ein Vergleich

¹⁰ Es sei hier noch erwähnt, dass in einigen Fällen am H₂-Ende der Adsorptionskurve in 0,02 norm. KOH zunächst ein kleines Anwachsen der adsorbierten Alkalimenge bei anodischer Polarisation beobachtet wurde, welche dann durch ein flaches Maximum ging. Es gelang aber nicht, diese Versuche zu reproduzieren.

der Lage der Nullpunkte der elektrischen Ladung in angesäuerter und alkalischer Lösung möglich (Fig. 9). Wie ersichtlich, liegt dieser in alkalischer Lösung um 0,25 V negativer als in angesäuerter. Zieht man die Lage dieser Punkte in Bezug auf das reversible Wasserstoffpotential in den entsprechenden Lösungen in Betracht, so ist leicht einzusehen, dass im Nullpunkte der Ladung die Dichte der Wasserstoffbelegung in der sauren Lösung grösser als in der alkalischen ist. Wenn man bedenkt, dass die Einführung eines H-Atoms in die Oberflächenschicht eine Verschiebung des Potentials nach den vorangehenden Ausführungen in der Richtung höherer φ -Werte hervorruft, so wird die Verschiebung der Lage des Nullpunktes beim Übergange von saurer zur alkalischen Lösung verständlich.

Versuche mit gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoff

Diese Versuche sind früher als die am Anfange beschriebenen, ausgeführt worden und beanspruchen keine grosse Genauigkeit. Da wir aber nicht wissen, wann es uns möglich sein wird, diese Messungen zu wiederholen, sollen hier die Resultate als orientierende angeführt werden.

Oxydation der Elektrode mit gasförmigem Sauerstoff. Die wasserstoffgesättigte Elektrode wurde mit Hilfe eines langsamen Sauerstoffstromes (2 Bläschen pro Sekunde) vorsichtig oxydiert. Die Sauerstoffbläschen gingen dabei durch die Flüssigkeit, ohne die Elektrode zu berühren. Der Übergang vom Wasserstoffpotential zum Sauerstoffpotential der Elektrode erfolgte unter diesen Bedingungen innerhalb ca. einer Stunde.

Zur Aufnahme einer Adsorptionskurve wurde zunächst der Adsorptionseffekt beim Wasserstoffpotential bestimmt, die Elektrode dann durch Einwirkung von Sauerstoff auf ein bestimmtes positives Potential gebracht und die Konzentrationsänderung analytisch ermittelt. Um den nächsten Punkt aufzunehmen, wurde die Zelle mit frischer Lösung gefüllt, mit Wasserstoff wieder gesättigt usw. Die Herstellung und Vorbehandlung der Elektrode unterschied sich nicht wesentlich von dem, was früher angegeben wurde, die Elektrode war aber schwächer platinisiert und hatte dementsprechend eine kleinere Oberfläche. Fig. 10 gibt die mit angesäuerten Salzlösungen und

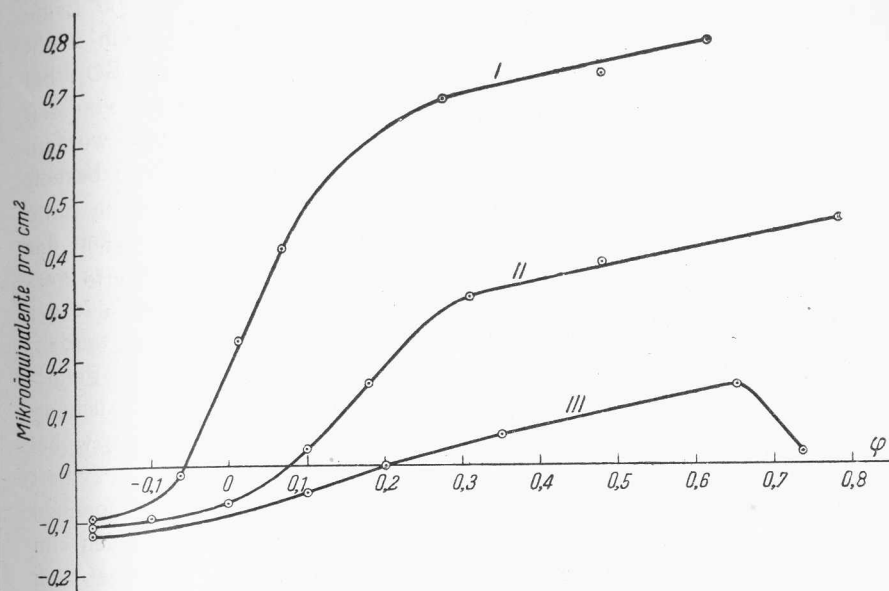


Fig. 10.

Adsorption an einer mit Sauerstoff oxydierten Platinelektrode in angesäuerten Salzlösungen. I—norm. NaBr + 0,002 norm. HBr; II—norm. NaCl + 0,002 norm. HCl; III—norm. Na_2SO_4 + 0,002 norm. H_2SO_4 .

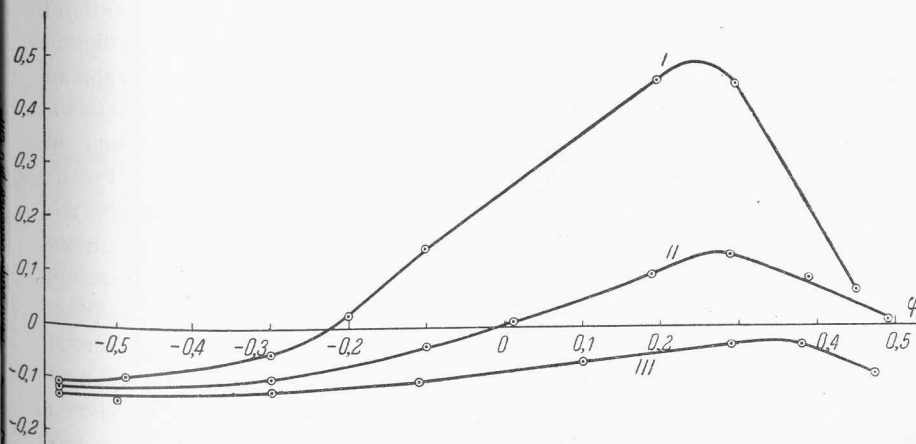


Fig. 11.

Adsorption an einer mit Sauerstoff oxydierten Platinelektrode in alkalisierten Salzlösungen. I—norm. NaBr + 0,0006 norm. NaOH, II—norm. NaCl + 0,0006 norm. NaOH, III—norm. Na_2SO_4 + 0,0006 norm. NaOH.

Fig. 11 die mit alkalisierten Lösungen erhaltenen Resultate an. Im Falle der angesäuerten Lösungen sind die Kurven denen im Laufe der Polarisationsmessungen aufgenommenen im allgemeinen recht ähnlich. Der Nullpunkt der Ladung liegt bei 0,20 in Na_2SO_4 , bei 0,07 in NaCl und bei -0,05 in NaBr , also nicht weit von den Werten, die mit elektrisch polarisierten Elektroden erhalten wurden. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Versuchsserien besteht in einem viel stärker ausgeprägtem Einflusse des Anions im Falle der mit Sauerstoff oxydierten Elektrode. Auch die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Potential ist in beiden Fällen etwas verschieden. Diese Unterschiede zeugen davon, dass die Zustände der Elektrodenoberfläche, die bei Sauerstoffoxydation durchlaufen werden, mit denen, welche die Elektrode bei wachsender anodischer Polarisation durchläuft, nicht ganz identisch sind. Die nähere Untersuchung dieser Frage erfordert eine Kombination der beiden Methoden, wobei die Elektrode bis zu einem gewissen Potential mit Sauerstoff oxydiert wird, und dann von diesem Punkte eine Ladungskurve aufgenommen wird. Versuche dieser Art sollen demnächst ausgeführt werden. Im Falle der alkalisierten Lösungen sind die Unterschiede zwischen den Resultaten beider Methoden grösser als im Falle der angesäuerten. Dieses ist vielleicht nicht verwunderlich, insofern in alkalisierten Lösungen auch die bei Polarisation mit Strom realisierten Zustände der Elektrodenoberfläche von einem Gleichgewichte weiter entfernt sind. Auch hier haben wir im Falle der mit Sauerstoff oxydierten Elektrode einen viel stärker ausgeprägten Anioneneinfluss. Während die Na_2SO_4 -Kurve ähnlich wie bei Strompolarisation die Abszissenachse nicht erreicht, genügt schon die Einführung des Cl' -Ions in die Lösung, um das Zeichen der Adsorption in einem gewissen Potentialgebiet zu ändern, während bei der Strompolarisation diese Erscheinung erst in Gegenwart von Br' -Anionen auftrat. Die Klärung dieser Beziehungen erfordert noch eine nähere Untersuchung. Sehr schön ausgeprägt ist in alkalischen Lösungen der Abfall der Säureadsorption bzw. das Anwachsen der Alkaliadsorption, nachdem die Elektrode sich mit einer Oxydschicht zu bedecken anfängt. Die Lage der Nullpunkte der Ladung (-0,01 für NaCl und -0,22 für NaBr) in alkalisierten Lösungen ist gegenüber der in saurer Lösung beobachteten in derselben Richtung verschoben wie es in NaBr bei der Polarisation mit Strom beobachtet wurde.

Ausser den hier beschriebenen wurden noch Messungen mit neutralen Salzlösungen ausgeführt. Die erhaltenen Kurven nehmen eine intermediäre Stellung zwischen denen der Fig. 10 und Fig. 11 ein, sodass wir auf ihre Diskussion nicht weiter eingehen werden.

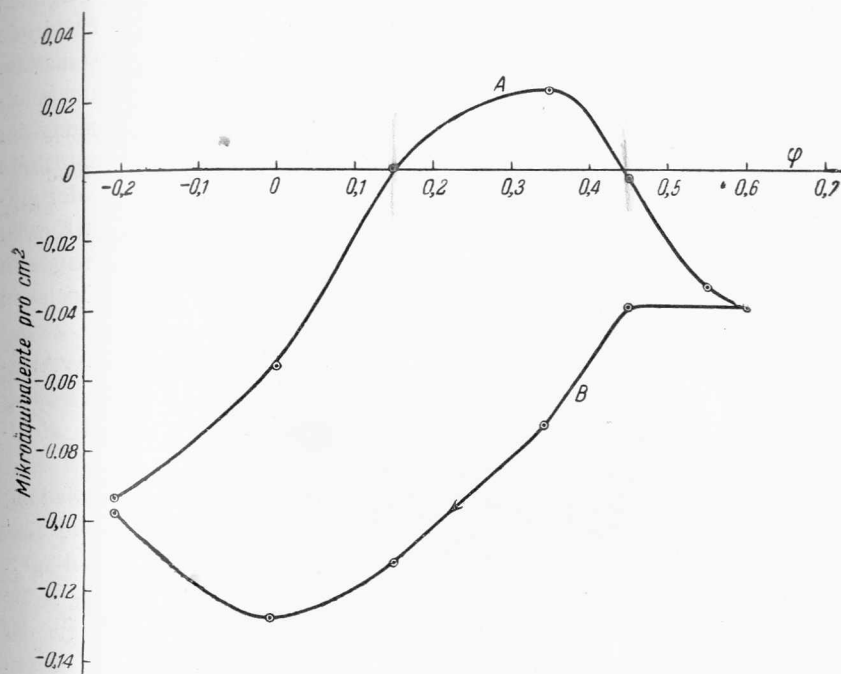


Fig. 12.

Gang der Adsorption aus norm. Na_2SO_4 bei der Oxydation (A) und bei der Reduktion (B) der Platinelektrode.

Die mit norm. Na_2SO_4 , so wie auch die mit H_2SO_4 erhaltenen Resultate sind schon früher publiziert worden ⁴. Die in neutraler Na_2SO_4 -Lösung aufgenommene Adsorptionskurve liegt der in angesäuerter Lösung erhaltenen nahe.

Von Interesse sind die Resultate, die bei Reduktion einer mit Sauerstoff bis zum Sauerstoffpotential oxydierten Elektrode mit Wasserstoff erhalten werden. Im Falle einer H_2SO_4 -Lösung wird

dabei mit ziemlicher Genauigkeit die bei der Oxydation beobachtete Adsorptions-Kurve rückwärts durchlaufen, sodass hier von der Wiedergabe der entsprechenden Figur abgesehen werden kann. Die Adsorptionskurve ist hier also reversibel. Anders verhält sich die Elektrode in Na_2SO_4 -Lösung. Die Resultate eines Adsorptionsversuches in Na_2SO_4 sind in Fig. 12 angegeben (Ordinatenmasstab im Vergleich mit Fig. 10 und 11 stark vergrössert). Bei der Oxydation der Elektrode in norm. Na_2SO_4 -Lösung wurde zunächst die Kurve A erhalten. Durch die Lösung wurde dann ein langsamer Wasserstoffstrom durchgeleitet und die Elektrode vorsichtig reduziert (Kurve B). Die Bestimmung der adsorbierten Menge erfolgte auf dem Hin- und Rückgange durch Entnahme bei verschiedenen Potentialen hintereinander kleiner Mengen der Lösung, die dann analysiert wurden. (Unterschied gegenüber den Kurven der Fig. 10 und 11). Man sollte erwarten, dass bei Einwirkung von Wasserstoff auf die oxydierte Elektrode die Alkaliadsorption abnehmen werde.

In Wirklichkeit wird aber das Gegenteil beobachtet. Die Alkaliadsorption nimmt zunächst stark zu, um kurz vor der Erreichung des reversiblen Wasserstoffpotentials auf den Anfangswert abzusinken.

Die Erscheinung ist wohl so zu erklären, dass die negative Aufladung der Elektrode durch Ionisierung des Wasserstoffs einsetzt, ohne dass die Oxydschicht reduziert wird. Beim Sauerstoffpotential überlagert sich die Adsorption von Alkali durch die Oxydschicht und die Adsorption des Anions durch die positiven Ladungen der Reste der normalen Doppelschicht. Nimmt die Zahl dieser Ladungen durch Ionisierung des Wasserstoffs ab oder gehen sie gar in negative über, so wird die Gesamtadsorption des Alkalis zunehmen. Bei zunehmender Negativierung der Oberfläche wird schliesslich ein Zustand erreicht, bei dem die Oxydschicht reduziert wird, und die Alkaliadsorption fällt jetzt ab.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Abhängigkeit der adsorbierten Säure- und Alkalimenge von dem Potential einer platinieren Platinelektrode in Lösungen von H_2SO_4 , HCl , HBr , $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl} + \text{HCl}$, $\text{NaBr} + \text{HBr}$, $\text{NaCl} + \text{NaOH}$, $\text{NaBr} + \text{NaOH}$ und KOH bestimmt. In Salzlösungen

ändert sich die im Wasserstoff beobachtete Alkaliadsorption bei anodischer Polarisation zunächst praktisch gar nicht, nimmt aber dann ab. Die Länge des Anfangsintervalls, in dem die adsorbierte Menge vom Potential unabhängig ist, ist in alkalisierten Lösungen viel grösser als in angesäuerten. In angesäuerten Lösungen und in $\text{NaBr} + \text{NaOH}$ geht bei weiterer anodischer Polarisation die Alkaliadsorption in Säureadsorption über, die zunächst rasch und dann langsamer anwächst. In $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 und $\text{NaBr} + \text{NaOH}$ beobachtet man nach Erreichung eines bestimmten positiven Potentials bei weiterer anodischer Polarisation eine Abnahme der Säureadsorption und in $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ und KOH analogerweise ein Anwachsen der Alkaliadsorption. Die Säureadsorption wächst in der Reihenfolge $\text{SO}_4'' < \text{Cl}' < \text{Br}'$, die Anionenaktivität äussert sich auch in einer Verschiebung des Nullpunktes der Ladung.

2. Die Gestalt der Adsorptionskurven kann gedeutet werden, wenn man annimmt, dass der Potentialsprung Metall-Lösung nicht nur von den freien Ladungen und Ionen der Doppelschicht herrührt, sondern dass auch die adsorbierten Sauerstoff- und Wasserstoffatome einen bestimmten Beitrag zur Potentialdifferenz liefern, und zwar in der Weise, dass die Einführung von Sauerstoff- sowie von Wasserstoffatomen die Potentialdifferenz Metall-Lösung positiver macht. Ausserdem muss man annehmen, dass die Sättigung der Oberfläche mit Wasserstoffatomen einen starken Abfall der Kapazität der Doppelschicht verursacht.

3. Die Änderung der adsorbierten Menge mit dem Potential wurde mit der Elektrizitätsmenge verglichen, welche notwendig ist, um die Elektrode auf dieses Potential zu bringen. Es ergab sich, dass in Säuren und angesäuerten Salzlösungen die Adsorptionskurve und die Ladungskurve in einem gewissen Intervall (Doppelschichtgebiet) einander parallel laufen; die gesamte der Elektrode zugeführte Ladung wird hier also zur Aufladung der Doppelschicht verbraucht.

4. Es wurde die Änderung der adsorbierten Menge mit dem Potential bei langsamer Oxydation einer wasserstoffgesättigten Elektrode mit molekularem Sauerstoff beobachtet. Die erhaltenen Adsorptionskurven sind im grossen und ganzen denen bei der Polarisation mit Strom aufgenommenen ähnlich, zeigen aber auch einige charakteristische Unterschiede. Insbesondere ist der Anioneneinfluss stärker ausgeprägt.

5. Es wurde in H_2SO_4 und Na_2SO_4 die Änderung der adsorbierten Menge bei der langsamen Reduktion einer oxydierten Elektrode mit molekularem Wasserstoff bestimmt.

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

*Eingegangen am
15. April 1936.*