

Moskauer Staatliche Universität und Institut für Elektrochemie der
Akademie der Wissenschaften der UdSSR

*Intern. Symp. Brennstoffelemente, Dresden 1967. B.: Akad.-Verlag
1968. S. 3 14-31.*

Eine neue Methode zur Untersuchung von Adsorptionserscheinungen an
=====

Metallen der Platingruppe
=====

Die Anwendung von Metallen der Platingruppe als Katalysatoren für Elektroden von Brennstoffelementen hat von neuem die Aufmerksamkeit zur Untersuchung der Adsorption von Ionen, Atomen und neutralen Molekeln an der Grenze zwischen diesen Metallen und wäßrigen Lösungen auf sich gezogen. Voraussetzung der Untersuchung der Adsorptionsbedingungen organischer Molekeln ist die Kenntnis des Ausbaues der Grenzschicht unter einfacheren Bedingungen, und zwar in Lösungen anorganischer Elektrolyte. Diesem Problem war eine Reihe von Arbeiten gewidmet, die im Laufe mehrerer Jahre am Lehrstuhl für Elektrochemie der Moskauer Staatlichen Universität, im Institut für Elektrochemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR und im Physikalisch-chemischen Karpow-Institut in Moskau ausgeführt wurden. In der vorliegenden Mitteilung werden wir uns auf die Behandlung von Untersuchungsergebnissen beschränken, bei denen Elektroden mit hochentwickelter Oberfläche vom Typ des platiniierten Platins benutzt wurden, was in einer Reihe von Fällen erlaubt, sich der Verwirklichung von Gleichgewichtsbedingungen mehr zu nähern, als das bei Verwendung von glatten Elektroden der Fall ist. Außerdem wirkt sich das Eindringen von Gasen in das Metallgitter bei der Untersuchung der Adsorption von Wasserstoff und besonders von Sauerstoff auf das Verhalten der Elektroden mit hochentwickelter Oberfläche bedeutend geringer aus. Schließlich gelangen direkte Messungen der Gleichgewichtsgröße der Adsorption von anorganischen Elektrolyten bisher nur mit Elektroden genügend entwickelter Oberfläche. Die Ergebnisse der in früheren Jahren durchgeführten Untersuchungen wurden wiederholt dargelegt. Wir führen hier nur ganz kurz an, was für das weitere Verständnis unbedingt notwendig ist. Die von uns benutzten Werte sind nach drei Untersuchungsmethoden gewonnen:

a) Messen der Ladekurven, d. h. die Bestimmung der Potentialverschiebung, die auftritt, wenn der Elektrode eine bestimmte Elektrizitätsmenge ΔQ übertragen wird im Potentialgebiet, wo die ganze durchgehende Elektrizitätsmenge zur Veränderung des Zustandes der Elektrodenoberfläche be-

nutzt wird und Reaktionen im Elektrolytvolumen nicht berücksichtigt zu werden brauchen /1,2/. Die Größe Q , wie auch andere hier zu betrachtende Größen werden wir, wenn nicht anders vermerkt, auf 1 cm^2 der wirklichen Elektrodenoberfläche beziehen, deren Bestimmung für die Metalle der Pt-Gruppe einige Male in der Literatur diskutiert wurde /3,4/. Die Methode ist auf beliebige Elektrolytlösungen im φ_r - Intervall von 0,03 bis 0,9 anwendbar.

φ_r bezeichnet das Potential, das relativ zu einer in der gleichen Lösung sich im Gleichgewicht mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck befindenden Elektrode gemessen wird.

b) Messen der Aciditätsveränderung der Lösung bei Kontakt mit der Elektrode und Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts, d. h. die Bestimmung des Adsorptionswertes der Wasserstoffionen Γ_{H^+} in Abhängigkeit von φ_r .

/5/. Zur eindeutigen Bestimmung dieser Größe ist es notwendig, die Lage der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrode zu fixieren, was wir erreichen, indem wir die Größe $\Gamma_{H_2O} = 0$ setzen. Diese Methode ist auf Lösungen mit $[H^+] \ll 5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ anwendbar.

c) Messen der Adsorption von Anionen Γ_{A^-} und Kationen Γ_{C^+} unter Verwendung von markierten Atomen bei konstantem pH und veränderlichem φ_r /6/. Aus der Elektroneutralitätsbedingung der Lösung folgt

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_{A^-} - \Gamma_{C^+} \quad (1)$$

wo alle Größen in elektrischen Einheiten angegeben sind.

Zum Verständnis des folgenden ist es notwendig, noch die Größe Γ_H zu betrachten, welche die Wasserstoffmenge charakterisiert, die bei Vergrößerung der Oberfläche um eine Einheit in das System eingeführt werden muß, wenn wir das chemische Potential von Wasserstoff konstant halten wollen /7,8/. Dieser Wasserstoff wird sowohl zur Bildung einer atomaren Schicht von adsorbiertem Wasserstoff benötigt, dessen Menge auf 1 cm^2 wir mit A_H bezeichnen, als auch bei der Ionisierung, die die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht begleitet, verbraucht. Deshalb erhalten wir

$$\Gamma_H = A_H - \Gamma_{H^+} \quad (2)$$

wo die Größen Γ_H und A_H ebenfalls in elektrischen Einheiten ausgedrückt sind. Wenn die Konzentration der Wasserstoffionen klein ist im Vergleich zur Konzentration der anderen Kationen, d. h. $[H^+] \ll [C^+]$, so kann man annehmen, daß die Ionen H^+ aus der Ionenbesetzung der Doppelschicht durch die Kationen C^+ verdrängt werden und daß alle adsorbierten H^+ Ionen ihre Ladungen an die Elektrodenoberfläche abgeben. In diesem Falle ist die Größe Γ_{H^+} gleich der Ladung der Metallbedeckung der Doppelschicht ε und

$$\Gamma_H = A_H - \varepsilon \quad (3)$$

Wenn sich die Zusammensetzung der Lösung verändert, in der sich die isolierte Elektrode befindet, so verändern sich die Größen A_H und Γ_H^+ (oder ε). Ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs kann ionisiert werden: dabei nimmt A_H ab und entsprechend wächst Γ_H^+ . Umgekehrte Veränderungen gehen bei der Entladung der H^+ - Ionen vor sich. Wenn man jedoch die Konzentration des molekularen Wasserstoffs und Sauerstoffs und auch der anderen elektrochemisch aktiven Stoffe im Lösungsvolumen vernachlässigen kann im Vergleich zu den Mengen, die an der Oberfläche adsorbiert sind, so kompensieren sich die Veränderungen von A_H und Γ_H^+ gegenseitig und die Größe Γ_H bleibt konstant. Wenn wir der Elektrode eine bestimmte Elektrizitätsmenge ΔQ von außen übertragen, so nimmt Γ_H um die gleiche Größe ab

$$\Delta Q = - \Delta \Gamma_H \quad (4)$$

In /9/ ist eine strengere Ableitung der Gleichung (4) gegeben. Die Größe $-\Gamma_H$ bestimmt also den ganzen Vorrat an Elektrizität auf der Elektrodenoberfläche; gemäß Gleichung (3) ist er gleich $\varepsilon - A_H$. Vor A_H steht ein Minus-Vorzeichen, weil bei der Ionisierung des adsorbierten atomaren Wasserstoffs an der Oberfläche negative Ladungen entstehen. Die Veränderungen des Elektrodenzustandes, bei welchen die Größe Γ_H konstant bleibt, werden wir als isoelektrische /8, 10/ bezeichnen. Wir führten die Beziehungen (2) - (4) an und nahmen an, daß sich auf der Elektrodenoberfläche adsorbierter Wasserstoff befindet. Es ist nicht schwer, analoge Beziehungen auch für eine Elektrode abzuleiten, auf der sich adsorbierter Sauerstoff befindet /11/.

Wir betrachten jetzt kurz die Ergebnisse von Messungen, die vor Durchführung der vorliegenden Arbeit erhalten wurden. Ein Beispiel der Ladekurve, die die Abhängigkeit von φ_r von Q ausdrückt, ist in Fig. 1 gegeben /2/. Auf dieser Kurve, die in 1 N H_2SO_4 erhalten wurde, sind drei Gebiete zu erkennen, die man jetzt gewöhnlich als Wasserstoff-, Doppelschicht- und Sauerstoffgebiete bezeichnet. Die Bezeichnungen weisen auf die Elektrodenprozesse hin, und zwar - die Entfernung des adsorbierten Wasserstoffs, die Ladung der Doppelschicht und den Einbau von Sauerstoff - die in erster Linie die Neigung der Ladekurve im gegebenen Potentialintervall bestimmen. In Fig. 2 sind die Ladekurve in 1 N $KCl + 0,01$ N HCl , die Kurve der Abhängigkeit von φ_r von $\Gamma_H^+ = \varepsilon$ und die φ_r, A_H - Kurve angeführt, die aus den ersten zwei mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3) gefunden wurde /12/. Auf der letzten Kurve gibt es einen praktisch vertikalen Abschnitt, d. h. es existiert ein Potentialintervall, in dem A_H Null wird. Man muß jedoch bemerken, daß ein solches Doppelschichtgebiet in reiner Form für Pt und Rh nur in Lösungen beobachtet wird, die die spezifisch adsorbierten Ionen Cl^- und Br^- enthalten. In Lösungen sauerstoffenthaltender Anionen (SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, ClO_4^-) und besonders in Lösungen von Basen, wird im Doppelschichtbetrieb nur eine starke Erniedrigung, aber kein vollstän-

diges Verschwinden der Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff beobachtet, d. h. das Wasserstoffgebiet geht tatsächlich kontinuierlich in das Sauerstoffgebiet über /8/. Noch klarer ist diese Erscheinung im Falle von Ru ausgeprägt. Wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, geht an der Ru-Elektrode auch in Gegenwart von Cl^- - Ionen keine deutliche Trennung der Wasserstoff- und Sauerstoffgebiete vor sich /13/.

Messungen nach den Methoden 2 und 3 geben Information über den Aufbau der elektrischen Doppelschicht an diesen Phasengrenzen. Als Beispiel führe ich hier die Ergebnisse der Messungen von BALASCHOWA und KASARINOW /6/ an, die sich auf verdünnte angesäuerte Sulfatlösungen und Alkalilösungen beziehen. In angesäuerten Sulfatlösungen existiert ein Potentialintervall, in dem die Abhängigkeit der Werte der Adsorption des Kations, der Adsorption des Anions und der Ladung der Elektrode von φ_r einen normalen Charakter haben: Die Adsorption des Anions und die Ladung ε wachsen mit steigendem φ_r , die Adsorption des Kations fällt. Der Schnitt der Kurven Γ_{C^+} , φ_r und Γ_{A^-} , φ_r bestimmt die Lage des Potentials der Nullladung, welcher in dieser Lösung bei $\varphi = 0,19$ liegt, wo φ das Potential bedeutet, das auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogen ist. Bei Anwesenheit großer Mengen von adsorbiertem Wasserstoff und Sauerstoff wird jedoch der normale Gang dieser Kurven - wie aus der Fig. 4 ersichtlich ist - verändert. Im Sauerstoffgebiet fällt die Größe Γ_{A^-} bei wachsendem φ_r , während im Wasserstoffgebiet an Stelle des zu erwartenden Anwachsens von Γ_{C^+} bei Abnahme von φ_r auf der Γ_{C^+} , φ_r - Kurve ein horizontaler Abschnitt beobachtet wird. In diesem Gebiet der Γ_{C^+} , φ_r - Kurve gelingt es in einer Reihe von Fällen, ein schwach ausgeprägtes Maximum zu beobachten und einen Abschnitt, in dem bei Potentialverschiebung in das negative Gebiet sogar eine gewisse Verringerung der Adsorption von Kationen beobachtet wird /9/. Diese Abweichungen von der normalen Abhängigkeit können nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß die adsorbierten Wasserstoff- und Sauerstoffatome bei der Ausbildung des Potentialsprunges beteiligt sind, indem sie Dipole mit der Elektrodenoberfläche bilden. Dabei weist der beobachtete Gang der Γ_{C^+} , φ_r - Kurve darauf hin, daß die Adsorption von Sauerstoff die Potentialdifferenz Metall-Lösung erhöht. Die Adsorption von Wasserstoff erhöht sie bei nicht zu großen Bedeckungen auch, aber verringert sie bei stärkerer Bedeckung /1,2,8/. In alkalischen Lösungen ist die Teilnahme von adsorbierten Atomen bei der Ausbildung der Potentialdifferenz noch wesentlich stärker ausgeprägt. Insbesondere in reinen Alkalilösungen, die keinen Fremdelektrolyten enthalten, hängt die Größe Γ_{C^+} fast nicht von φ_r ab, anders ausgedrückt, die Veränderung der Potentialdifferenz bei der anodischen Polarisation wird durch Austausch von H_{ads} durch O_{ads} bestimmt (Fig. 5).

Die Adsorptionsmessungen wurden der Bestimmung des Potentials der Nullladung (P.N.L.) zugrunde gelegt, bei dem die Bedingungen $\Gamma_{\text{H}^+} = 0$ oder $\Gamma_{\text{C}^+} = \Gamma_{\text{A}^-}$ erfüllt werden. Anders ausgedrückt wird angenommen, daß die Wasserstoffionen nach der Adsorption ihre Ladung an das Metall abgeben und die anderen adsor-

bierten Ionen bei Aufrechterhaltung ihrer Ladung im Bereich der Ionendoppelschicht verbleiben. Diese Annahme kann wahrscheinlich als befriedigende erste Näherung für Ionen dienen, die keine merkliche spezifische Adsorption an Platin aufweisen, wie die Alkalimetallionen oder SO_4^{2-} , aber offensichtlich drückt sie nicht die realen Beziehungen für stark adsorbierbare Ionen, wie J^- oder Tl^+ , aus.

Die Werte von P.N.L., die auf diesem Wege und auch nach verschiedenen anderen Methoden für Platin in Lösungen verschiedener Elektrolyte erhalten wurden, sind in Tab. 1 angeführt: I - aus der Aciditätsveränderung der Lösung, II - mit der Methode markierter Atome, III - aus der Ablenkung eines platiniierten Drähtchens im elektrischen Felde /14/, IV - mit der Methode der gekreuzten Fäden /15/ bestimmte Werte.

Tabelle 1:

Potential der Nullladung von Platin in verschiedenen Elektrolytlösungen

L ö s u n g	$\varphi_c = 0,7$ (N W E)	
$2 \cdot 10^{-5}$ N H_2SO_4	0.16	III
N Na_2SO_4 + 10^{-2} N H_2SO_4	0.11	I
10^{-3} N Na_2SO_4 + 10^{-3} N H_2SO_4	0.18	II
10^{-2} N Cs_2SO_4 + 10^{-2} N H_2SO_4	0.19	II
$1,8 \cdot 10^{-2}$ N Cs_2SO_4 + $2 \cdot 10^{-3}$ N H_2SO_4	0.19	II
$2 \cdot 10^{-5}$ N HCl	0.19	III
N NaCl + 10^{-2} N HCl	0.06	I
10^{-3} N NaCl + 10^{-3} N HCl	0.10	II
10^{-3} N NaBr + 10^{-3} N H_2SO_4	0.04	II
N Na Br + 10^{-2} N HBr	-0.02	I
10^{-2} N CdSO_4 + 10^{-2} N H_2SO_4	0.65	II
N NaBr + $5 \cdot 10^{-2}$ N NaOH	-0.26	I
10^{-2} N CsI + 10^{-2} N CsOH	-0.58	II
10^{-2} N KCl	0.20	IV
10^{-3} N KCl	0.20	IV

Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte stimmen miteinander gut überein. Bei Fehlen einer merklichen spezifischen Adsorption liegt das P.N.L. von Pt in angesäuerten Lösungen bei 0,17 - 0,19 (auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogen), d. h. im Gebiet der Wasserstoffadsorption.

Die spezifische Adsorption von Anionen und Kationen verschiebt das P.N.L. entsprechend zu mehr negativen oder mehr positiven Werten. Im Institut für Elektrochemie wurden auch Versuche unternommen, das P.N.L. von Platin aus dem Minimum der Kapazität zu bestimmen, das bei Messungen in verdünnten Lösungen mit Wechselstrom genügend hoher Frequenz beobachtet wird /15,16/. Die Anwendung dieser Methode ist auf der Annahme gegründet, daß dieses Minimum, wie im Falle der Quecksilberelektrode, der maximalen Dicke der diffusen Doppelschicht entspricht. Diese Methode wurde darauf von CHEIFETZ und KRASIKOW /17/ angewandt, in letzter Zeit unter etwas anderen Versuchsbedingungen von GILEADI, RUBIN und BOCKRIS /18/. Auch im Institut für Elektrochemie werden ähnliche Messungen fortgesetzt. Ich werde hier auf die erhaltenen Ergebnisse nicht näher eingehen, wie das an anderer Stelle gemacht wurde /8/, weil zur Zeit nicht nur die Deutung der Versuchsdaten, die von verschiedenen Autoren erhalten wurden, sondern die Ergebnisse selbst untereinander starke Abweichungen zeigen, zu deren Erklärung weitere Untersuchungen notwendig sind. Außerdem schließen die Durchführungsbedingungen dieser Versuche die Möglichkeit aus, Gleichgewichtszustände der elektrischen Doppelschicht zu verwirklichen, welchen die vorliegende Arbeit gewidmet ist. Die Tatsache, daß voneinander abweichende Ergebnisse vorlagen, war aber einer der Gründe, die uns angeregt haben, nach einer neuen Methode zu suchen, welche es gestatten würde, die Richtigkeit der durch Adsorptionsmessungen erhaltenen Ergebnisse auf unabhängigem Wege zu überprüfen. Ich komme jetzt zur Darlegung dieser Methode. Sie ist auf der Annahme gegründet, daß man Elektroden aus Metallen der Platingruppe in einem bestimmten Potentialintervall im Hinblick auf die Ionisierungsreaktion des adsorbier-ten Wasserstoffs als reversible Elektroden betrachten kann, auf die die GIBBSsche Thermodynamik von Oberflächenerscheinungen anwendbar ist. Wir werden uns hier auf den Fall der Wasserstoffelektrode in angesäuerter Lösung des Neutralsalzes CA beschränken, wobei wir voraussetzen, daß $[H^+] \ll [C^+]$ ist /8,9,11/. Unter diesen Bedingungen können wir das chemische Potential der Wasserstoffionen μ_{H^+} verändern und gleichzeitig die chemischen Potentiale μ_s der Ionen C^+ und A^- , die man als gleich rechnen kann, konstant halten. Wir bezeichnen die Oberflächendichte der freien Energie mit δ und das chemische Potential von Wasserstoff mit μ_H . Aus der Bedingung der Reversibilität der Elektrode folgt, daß

$$(d\varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s} = - (d\mu_H)_{\mu_{H^+}, \mu_s} \quad (5)$$

ferner

$$d\varphi = d\mu_{H^+} + d\varphi_r \quad (6)$$

wo das gemessene Potential in bezug auf eine konstante Vergleichselektrode mit φ bezeichnet wird. Die Größen μ_H , μ_{H^+} und μ_s sind hier in elektrischen Einheiten angegeben. Weil der Zustand des Systems durch die Größen μ_H , μ_{H^+} und μ_s bestimmt wird, so ist

$$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} - (\Gamma_{C^+} + \Gamma_{A^-}) d\mu_S \quad (7)$$

Aus (7), (5) und (4) erhalten wir unter Berücksichtigung der Eigenschaften des vollständigen Differentials

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{Q, \mu_S} = \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_S} : \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_S} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_S} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_S} \quad (8)$$

Eine der Gleichung (8) analoge Beziehung kann man für eine alaklisierte CA-Lösung ableiten.

Die in die Gleichung (8) eingehende Größe $\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_S}$ ist die Neigung der Ladekurve, die aus dem Versuch leicht zu bestimmen ist. Die Größe $\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\Gamma_H, \mu_S}$ gibt die Potentialverschiebung bei Aciditätsveränderung der Lösung unter isoelektrischen Bedingungen an. Als Beispiel führen wir an, wie diese Größe im Falle der platinieren Pt-Elektrode in 1 N KCl + 0,01 N HCl bestimmt wurde /12/. Die Elektroden hatten eine Oberfläche von 0,7 - 10 m². Alle verwendeten Lösungen wurden von gelöstem Wasserstoff und Sauerstoff mit spektralreinem Helium gereinigt. Bei der Messung des Potentials φ_r diente die Normal-Wasserstoffelektrode in 1 N KCl + 0,01 N HCl als Vergleichselektrode, von der die Elektrode mit großer Oberfläche durch eine elektrolytische Brücke (verschlossen mit Hilfe von zwei gut eingeschliffenen Hähnen) getrennt war. Die zu untersuchende Elektrode wurde mit einer 1,005 N KCl + 0,005 N HCl Lösung, verdünnter in bezug auf HCl als die oben genannte, ins Gleichgewicht gebracht. Darauf wurde diese Lösung durch eine ebenfalls sorgfältig entgaste Lösung mit entsprechend erhöhter HCl-Konzentration und zwar 0,99 N KCl + 0,02 N HCl ersetzt und die Potentialveränderung bestimmt. Die Zusammensetzungen der Lösungen wurden so ausgewählt, daß die Cl⁻ - Konzentration streng konstant blieb. Kennt man die Größen $\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_Q$ und $\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q} \right)_{\mu_{H^+}}$, so kann man $\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}}$ oder $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}}$ ausrechnen, d. h. die differentielle Kapazität der elektrischen Doppelschicht der Wasserstoffelektrode. Integrieren wir die im Versuch erhaltene $\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}}$, φ_r - Kurve und benutzen wir den im Versuch für irgendein ausgewähltes μ_{H^+} erhaltenen Γ_{H^+} - Wert, so können wir die ganze Γ_{H^+} , φ_r - Kurve ausrechnen und sie mit der Versuchskurve vergleichen. Es ist leicht zu zeigen, daß für reine Säurelösungen HA an Stelle der Gleichung (8) die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\pm}} \right)_Q = -2 \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{\pm}} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q} \right)_{\mu_{\pm}} \quad (9)$$

erhalten wird /9,11/, wo $\mu_{\pm}$ der mittlere Aktivitätskoeffizient der Säureionen ist. Weiter läßt sich zeigen, daß die Beziehungen (8) und (9) auch auf den Sauerstoffabschnitt der Ladekurve anwendbar sind, wenn nur die Voraussetzung der Reversibilität des Ionisierungsprozesses der adsorbierten Atome erfüllt wird /11/.

In den folgenden Abbildungen ist an Stelle der Ableitung von φ_r nach μ_{H^+} die entsprechende Ableitung von φ angeführt, die anschaulicher die Abhängigkeit der Potentialveränderung bei Aciditätsveränderung von den Ausgangsbedingungen wiedergibt.

Gemäß (6) und (8) ist

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}} \right)_Q = 1 + \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_Q = 1 - \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right) \mu_{H^+} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q} \right) \mu_{H^+} \quad (10)$$

In Fig. 6 ist die Abhängigkeit von $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}} \right)_Q$ von φ für die platiniierte Pt - Elektrode in einer Lösung von 1 N KCl + 0,01 N HCl angegeben. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß bei kleinen φ_r die Größe $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}} \right)_Q$ nahe 1 ist, d. h. die Abhängigkeit von der Acidität ist etwa die gleiche wie auch für die Elektrode im Gleichgewicht mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck. Das mußte man auch gemäß (10) erwarten, weil bei kleinen φ_r die Größe $\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right) \mu_{H^+}$, wie oben gezeigt wurde, nahe Null ist. Bei Vergrößerung von φ_r nimmt die Größe $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}} \right)_Q$ ab und wird im Doppelschichtgebiet gleich Null, d. h. die Elektrode hört auf, unter isoelektrischen Bedingungen als Wasserstoffelektrode zu funktionieren. Qualitativ läßt sich das durch Verschwinden des Wasserstoffs von der Elektrodenoberfläche erklären. Quantitativ folgt das aus Gleichung (10), weil bei $A_H = 0$

$$dQ = - d \Gamma_H = d \Gamma_{H^+} - dA_H = d \Gamma_{H^+}$$

ist und folglich das zweite Glied in der ^(rechten Seite der) Gleichung (10) gleich 1 wird.

In Fig. 7 ist die Abhängigkeit von Γ_{H^+} von φ_r gegeben, die durch Integrieren der aus Gleichung (8) berechneten $\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right) \mu_{H^+}$ - Kurve gefunden wurde. Die Integrationskonstante wurde aus der Größe Γ_{H^+} bestimmt, die aus dem Versuch bei $\varphi_r = 0$ gefunden wurde. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, geht die bei kleinen φ_r zu beobachtende Adsorption von Kationen bei wachsendem φ_r in die Adsorption von Anionen über. Das P.N.L. liegt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen direkter Messungen bei $\varphi_r = 0,16$, das entspricht $\varphi = 0,04$.

In Fig. 8 ist die Abhängigkeit von Γ_{H^+} von φ_r für eine mit Rh - Schwarz bedeckte Elektrode gegeben. Die mit der hier beschriebenen Methode gefundenen Γ_{H^+} - Werte (ausgezogene Kurven) sind mit den Werten verglichen, die aus Adsorptionsversuchen bestimmt wurden (Punkte) /19/. Mit dem Zeichen $\boxplus$ ist der Wert von Γ_{H^+} bezeichnet, der zur Bestimmung der Integrationskonstante benutzt wurde. Kurve 1 bezieht sich auf 1 N KCl + 0,01 N HCl, Kurve 2 auf 1 N Na₂SO₄ + 0,01 N H₂SO₄ und Kurve 3 auf 1 N KCl + 0,01 N KOH. Die Γ_{H^+} , φ_r - Abhängigkeit in einer Chloridlösung ist ähnlich der, die an Pt beobachtet wird, jedoch beginnt die Adsorption der Anionen bei reversiblen Wasserstoffpotential. Das ist damit verbunden,

daß das P.N.L. von Rhodium bedeutend negativer ist als das P.N.L. von Platin. In der Sulfatlösung ist das Adsorptionsgebiet der Kationen im Unterschied zur Chloridlösung der Beobachtung zugänglich. Das P.N.L. liegt bei $\varphi_r = 0,11$, was $\varphi = -0,01$ entspricht, im Vergleich mit $\varphi = 0,11$ für Pt. Die Adsorption des Anions SO_4^{2-} geht - wie auch im Falle von Pt /2,5/ - durch ein Maximum und fällt im Sauerstoffgebiet mit wachsendem φ_r ab. In alkalisierter KCl - Lösung (Kurve 3) ist die Rh - Oberfläche, wie auch bei Pt, bei allen φ_r - Werten negativ geladen.

Wie aus der Fig. 8 ersichtlich ist, wird für die Rh - Elektrode in angesäuerten Lösungen eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Γ_{H^+} , φ_r - Kurven beobachtet, die für die Sulfatlösung auch in einem großen Teil des Sauerstoffgebiets gewahrt bleibt. Der letzte Umstand war für uns etwas unerwartet. In alkalisierter Lösung wird die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch bis $\varphi_r = 0,4$ gewahrt; bei positiveren φ_r wird eine gewisse, wenn auch geringe, Abweichung beobachtet.

In Fig. 9 sind die berechneten und experimentell gefundenen Kurven für die Rutheniumschwarzelektrode in 1 N KCl + 0,01 N HCl gegenübergestellt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch ist auch in diesem Fall recht gut. Die Γ_{H^+} , φ_r - Kurve der Ru - Elektrode unterscheidet sich wesentlich von den Γ_{H^+} , φ_r - Kurven der Pt- und Rh-Elektroden. Bei Ru wird eine merkliche Anionenadsorption bei $\varphi_r = 0$ beobachtet, mit anderen Worten, das P.N.L. von Ru liegt im Gebiet negativer φ_r , d. h. der Wasserstoffüberspannung. Im Unterschied zu Pt und Rh wird an Ru im Sauerstoffgebiet ein ausgesprochener Rückgang der Adsorption von Cl^- - Anionen beobachtet, ähnlich dem Abfall, der bei Pt und Rh in Sulfatlösungen beobachtet wird. Bei $\varphi_r = 0,62$ geht die Adsorption des Anions in eine vorherrschende Adsorption des Kations über; diesen Wert von φ_r kann man deshalb als das P.N.L. des oxydierten Rutheniums betrachten. Diese Besonderheiten im Verhalten von Ru sind mit seiner im Vergleich zu Pt und Rh viel leichteren Oxydierbarkeit verbunden, über die wir schon zu Beginn des Berichtes sprachen.

Als letztes Beispiel werden wir das Verhalten von Pt in HCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentration, die kein Neutralsalz enthalten, betrachten. In diesem Fall ist, wie das aus den Gleichungen (5) und (9) folgt,

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{\pm}} \right)_Q = 1 - 2 \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{\pm}} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q} \right)_{\mu_{\pm}} \quad (11)$$

In Fig. 10 sind die $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{\pm}} \right)_Q$, φ - Kurven für 0,01 N HCl (Kurve 2) und 0,1 N HCl (Kurve 3) angegeben und zum Vergleich die analoge Kurve für 1 N KCl + 0,01 N HCl (Kurve 1), die wir schon weiter oben diskutierten. Zwischen den in reiner Säure erhaltenen Kurven und der Kurve, die in Gegenwart eines KCl - Überschusses erhalten wurde, gibt es einen wesentli-

chen Unterschied im Adsorptionsgebiet des Anions, der damit verbunden ist, daß die Konzentrationsveränderung der H^+ - Ionen im ersten Fall mit der Konzentrationsveränderung des Cl^- - Anions verbunden ist; in Gegenwart des Salzüberschusses bleibt die Cl^- - Konzentration dagegen praktisch konstant. Deshalb verändert sich im letzten Fall $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}}\right)_Q$ bei wachsendem φ , in den Grenzen 1 - 0, während sich die Größe $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{+}}\right)_Q$ in reiner HCl, wie das unmittelbar aus der Gleichung (11) folgt, von 1 bis - 1 verändert. Anders ausgedrückt geht mit fortschreitender Entfernung des adsorbierten Wasserstoffs die Wasserstofffunktion der Elektrode in die Chlorfunktion über. Es sei noch bemerkt, daß der Wert des Koeffizienten $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{+}}\right)_Q = - 1$, der bei Abwesenheit von adsorbiertem Wasserstoff erhalten wurde, mit dem entsprechenden Wert verglichen werden kann, der aus kapillarelektischen Messungen für Quecksilber erhalten wurde. Wie bekannt, nähert sich dieser Wert für Quecksilber - 2 /21-23/.

Dieser Effekt, bekannt unter dem Namen "ESIN-MARKOW-Effekt" wird durch die diskrete Struktur der Doppelschicht erklärt. Vom Standpunkte der klassischen Theorie der Doppelschicht aus, in welcher das Potential in einer Fläche, welche parallel zur Oberfläche der Phasengrenze ist, als konstant betrachtet wird, ist er unerklärlich. Gemäß der klassischen Theorie der Doppelschicht müßte sich der Absolutwert dieses Koeffizienten 1 nähern, wie das auch für die Adsorption von Cl^- - Ionen an Pt beobachtet wird. Offensichtlich verteilen sich die Elektronen wegen der Chemisorption der Anionen und der Bildung einer kovalenten Bindung mit der Pt - Oberfläche gleichmäßig über die Metalloberfläche und der Einfluß des diskreten Baues der Doppelschicht verschwindet.

Die aus der in Fig. 10 angeführten $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{+}}\right)_Q$ - Kurve berechnete $\Gamma_{H^+} - \varphi$ - Abhängigkeit - wie auch in den anderen Fällen - fällt mit der experimentell gefundenen zusammen.

Die weitgehende Übereinstimmung in den Schlußfolgerungen, die auf Grund von Messungen der Potentialveränderung unter isoelektrischen Bedingungen und aus den Ladekurven einerseits, und Messungen der Adsorption von Ionen andererseits, erhalten wurden, läßt, wie mir scheint, keinen Zweifel an der Zuverlässigkeit der von uns zur Untersuchung des Aufbaus der Phasengrenze zwischen Metallen der Platingruppe und wäßrigen Elektrolytlösungen angewandten Methoden. Die Ergebnisse, die mit diesen Methoden erhalten wurden, zeigen den großen Einfluß der adsorbierten Wasserstoff- und Sauerstoffatome auf die Ausbildung von Potentialdifferenzen an dieser Grenze, der in vielen Fällen den Einfluß adsorbierter Ionen überwiegt. Die Schlußfolgerungen, die sich bei Berücksichtigung der Rolle der adsorbierten Atome für die Adsorptionsgesetzmäßigkeiten von organischen Stoffen ergeben, waren an anderer Stelle angegeben /8,24/. Hier wollte ich nur erwähnen, daß die Adsorption von organischen Stoffen ihrerseits nicht nur in Konkurrenz mit der Adsorption von Atomen tritt, was schon mehrfach in der Literatur be-

handelt wurde, sondern auch zu tiefgreifenden Veränderungen des Aufbaus der elektrischen Doppelschicht führt. Das letztere ist z. B. aus der Fig. 11 ersichtlich, in der der Einfluß von Naphtalin auf die Adsorption der Ionen aus angesäuerter Na_2SO_4 - Lösung gezeigt ist /25/. Diese unlängst von KASARINOW beobachtete Erscheinung muß offensichtlich auch bei der Untersuchung des Verhaltens adsorbierter Molekeln organischer Stoffe berücksichtigt werden.

Zusammenfassung

Die auf Grund von Aufnahmen von Ladekurven sowie direkter Adsorptionsmessungen entwickelte Theorie führte zum Schlusse, daß in der Ausbildung der Potentialdifferenz an der Pt/Elektrolyt-Grenzfläche, sowie in der Bestimmung der Bedingungen, von denen die Adsorption organischer Moleküle abhängt, nicht nur die Ionen der Doppelschicht, sondern auch die adsorbierten Wasserstoff- und Sauerstoffatome eine maßgebende Rolle spielen. Es bestanden aber Widersprüche zwischen diesen Schlüssen und den Resultaten der Wechselstrommessungen in verdünnten Lösungen. Um diese Fragen aufzuklären, wurde eine neue Methode der Untersuchung der Adsorption von Ionen und des Baues der Doppelschicht an Elektroden aus Metallen der Platingruppe entwickelt. Diese beruht auf thermodynamischen Beziehungen zwischen der Abhängigkeit der Ionenadsorption vom Potential einerseits und der Abhängigkeit des Potentials der Elektrode vom pH und der Konzentration der Lösung, die bei konstanter Gesamtladung der Elektrode besteht, andererseits. Versuche, die unter Anwendung dieser Methode mit Pt-, Rh- und Ru-Elektroden ausgeführt worden sind, haben die Resultate der direkten Adsorptionsmessungen und die auf Grund dieser Messungen bestimmte Lage des Nullpunktes der Ladung vollkommen bestätigt.

Literatur

- /1/ A. SCHLYGIN, A. FRUMKIN: Acta physicochim. URSS, 3 (1934), 791
- /2/ A. FRUMKIN: "Advances in Electrochemistry and Electrochem. Eng.", P. Delahay ed., Vol. 3, Interscience, N.Y. 1963, p. 287
- /3/ Г. ХОМЧЕНКО, А. ПЛЕТЮШКИНА, Г. ВОВЧЕНКО: "Каталитические реакции в жидкой фазе", Акад. наук Каз.ССР, Алма-Ата 1963
- /4/ М. ТАРАСЕВИЧ, К. РАДЮШКИНА, Р. БУРШТЕЙН: Электрохимия, 3 (1967), 455
- /5/ A. SCHLYGIN, A. FRUMKIN, V. MEDVEDOVSKY: Acta physicochim. URSS, 3 (1934), 791
- /6/ Н. БАЛАШОВА, В. КАЗАРИНОВ: Усп. хим., 34 (1965), 1721
- /7/ A. FRUMKIN, A. SCHLYGIN: Acta physicochim. URSS, 5 (1936), 819
- /8/ A. FRUMKIN, N. BALASHOVA, V. KAZARINOV: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), 1011
- /9/ A. FRUMKIN, O. PETRY, R. MARVET: J. Electroanalyt. Chem., 12 (1966), 504
- /10/ Е. ПОНОМАРЕНКО, А. ФРУМКИН, Р. БУРШТЕЙН: Изв. Акад. наук СССР, Сер. хим., (1963), 1549
- /11/ A. FRUMKIN, O. PETRY, A. KOSSAYA, V. ENTINA, V. TOPOLEV: J. Electroanalyt. Chem., in press.
- /12/ О. ПЕТРИЙ, Р. МАРВЕТ, А. ФРУМКИН: Электрохимия, 3 (1967), 116
- /13/ О. ПЕТРИЙ, В. ЭНТИНА: Электрохимия, в печати.
- /14/ Н. БАЛАШОВА, А. ФРУМКИН: Докл. Акад. наук СССР, 20 (1938), 449
- /15/ Т. БИРИНЦЕВА, Б. КАБАНОВ: Докл. Акад. наук СССР, 132 (1960), 868; Журн. физ. хим., 37 (1963), 2600
- /16/ R. BURSHEIN, A. PSHENICHNIKOV, M. SHEVCHENKO: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), 1022
- /17/ В. ХЕЙФЕЦ, Б. КРАСИКОВ: Журн. физ. хим., 31 (1952), 1992
- /18/ E. GILEADI, B. RUBIN, J. O'M. BOCKRIS: J. Phys. Chem., 69 (1965), 3335; E. GILEADI: J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 1020
- /19/ О. ПЕТРИЙ, А. КОССАЯ-ЦЫБУЛЕВСКАЯ, Ю. ТЮРИН: Электрохимия, 3, №5 (1967); О. ПЕТРИЙ, А. КОССАЯ: Электрохимия, в печати.
- /20/ О. ПЕТРИЙ, В. ТОПОЛЕВ: Электрохимия, в печати.
- /21/ А. ФРУМКИН: Журн. физ. хим., 30 (1956), 2066
- /22/ R. PARSONS: Proc. Sec. Congr. Surf. Activity, "Electrical Phenomena", Butterworths, London, 1957, p. 38.
- /23/ В. Левич, В. КИРЬЯНОВ, В. КРЫЛОВ: Докл. Акад. наук СССР, 135 (1960), 1425
- /24/ А. ФРУМКИН: Докл. Акад. наук СССР, 154 (1964), 1432
- /25/ В. КАЗАРИНОВ, Г. МАНСУРОВ: Электрохимия, 2 (1966), 1338

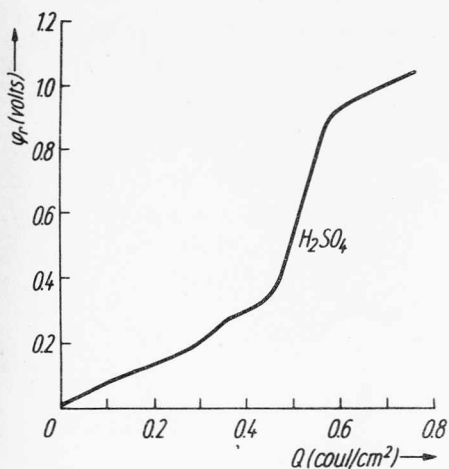


Fig. 1: Ladekurve von Pt in 1 N H₂SO₄

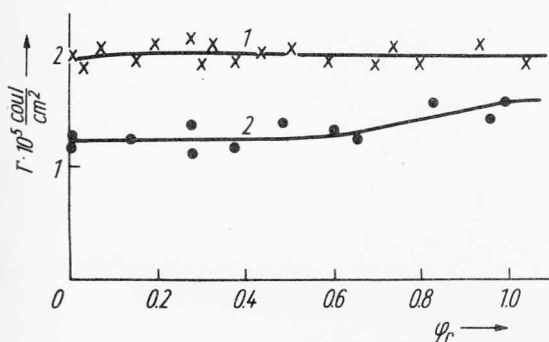


Fig. 3: Abhängigkeit von Γ_{Cs^+} (1) und Γ_{Na^+} (2) in 10^{-2} N CsOH und 10^{-2} N NaOH von φ_r für platinisiertes Pt

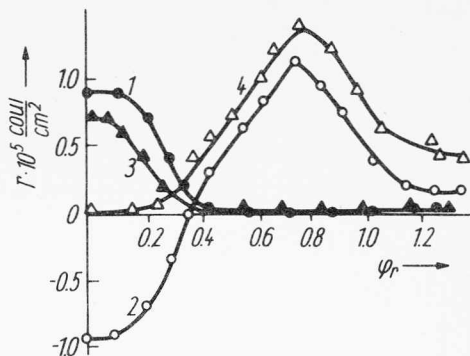


Fig. 2: Abhängigkeit von Γ_{Cs^+} (1) und Γ_{H^+} (2) in 0,018 N Cs₂SO₄ + 0,02 N H₂SO₄ und Γ_{Cs^+} (3) und $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ (4) in 0,01 N Cs₂SO₄ + 0,01 N H₂SO₄ von φ_r für platinisiertes Pt

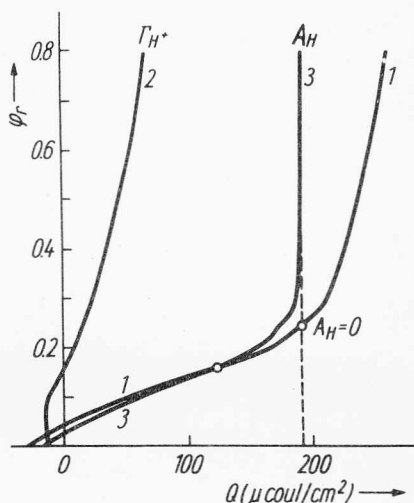


Fig. 4: Ladekurve (1), $\varphi_r - \Gamma_{\text{H}^+}$ - Abhängigkeit (2) und $\varphi_r - A_{\text{H}^-}$ - Abhängigkeit (3) für platinisiertes Pt in einer Lösung von 1 N KCl + 0,01 N HCl

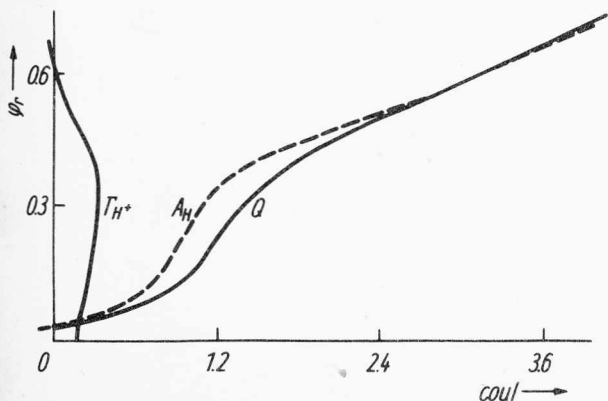


Fig. 5: Ladekurve (Q), $\varphi_r - \Gamma_{\text{H}^+}$ - Abhängigkeit und $\varphi_r - A_{\text{H}^-}$ - Abhängigkeit für eine ruthenierte Elektrode in 1 N KCl + 0,01 N HCl

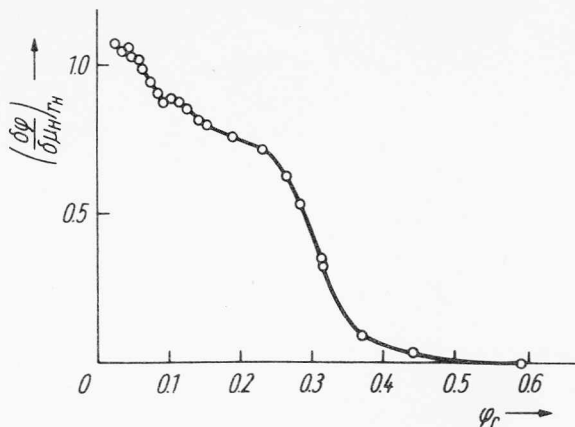


Fig. 6: $\left(\frac{d\varphi}{d\ln\Gamma_{H^+}}\right)_Q - \varphi_r$ - Abhängigkeit für platinisiertes Pt in 1 N KCl + 0,01 N HCl

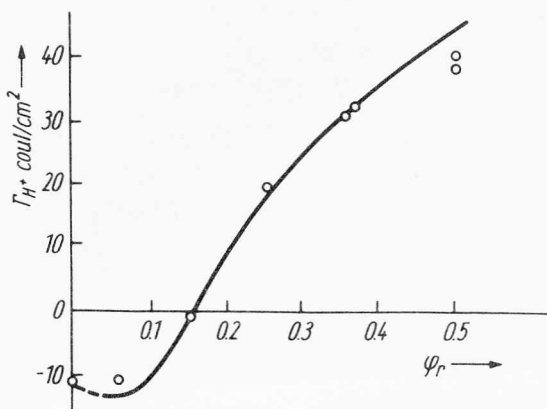


Fig. 7: $\Gamma_{H^+} - \varphi_r$ - Abhängigkeit für platinisiertes Pt in 1 N KCl + 0,01 N HCl; Punkte - experimentelle Daten, ausgezogene Kurve - Berechnung nach Gleichung (10)

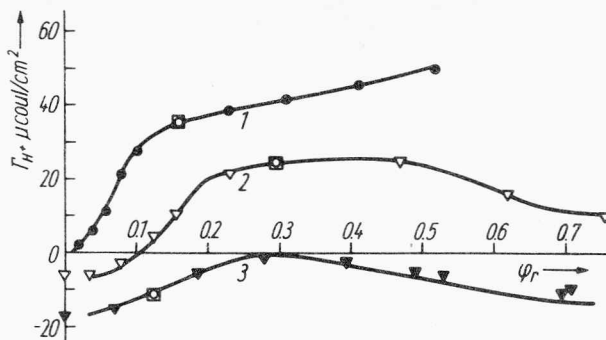


Fig. 8: Gegenüberstellung der nach Gleichung (10) (ausgezogene Kurve) berechneten $\Gamma_{H^+} - \varphi_r$ Abhängigkeiten und der experimentellen Daten (Punkte) an rhodinierten Elektroden für die Lösungen 0,01 N HCl + 1 N KCl (1), 0,01 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4 (2) und 0,01 N KOH + 1 N KCl (3)

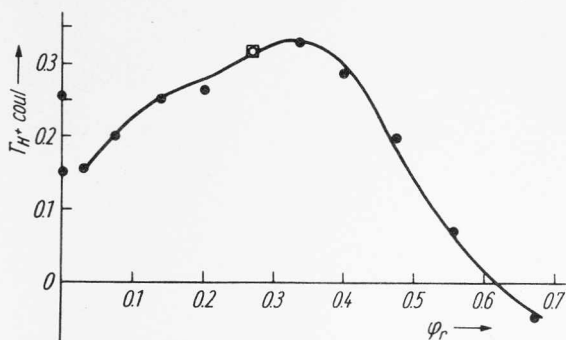


Fig. 9: Gegenüberstellung der nach Gleichung (10) berechneter $\Gamma_{H^+} - \varphi_r$ Abhängigkeit (ausgezogene Kurve) und der experimentellen Daten (Punkte) an einer ruthenierten Elektrode in 0,01 N HCl + 1 N KCl; Γ_{H^+} ist in Coulombs für die ganze Elektrode gegeben

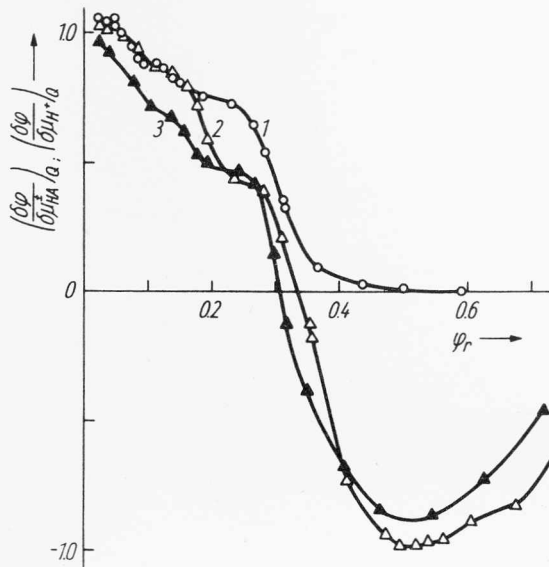


Fig. 10: $\left(\frac{d\varphi}{d\mu_{H^+}}\right)_Q - \varphi_r$ - Abhängigkeit für platinisiertes Pt in 0,01 N HCl + 1 N KCl (1) und $\left(\frac{d\varphi}{d\mu_{H^+}}\right)_Q - \varphi_r$ - Abhängigkeit in 0,01 N HCl (2) und 0,1 N HCl (3)

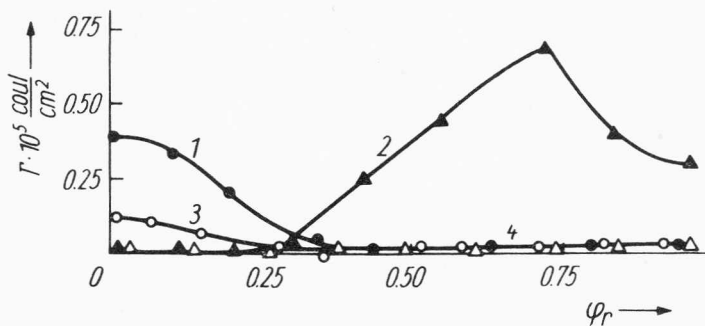


Fig. 11: Abhängigkeit von Γ_{Na^+} und $\Gamma_{SO_4^{2-}}$ von φ_r an platinisiertem Pt 1 - Γ_{Na^+} , 2 - $\Gamma_{SO_4^{2-}}$ in $5 \cdot 10^{-3}$ N Na_2SO_4 + $5 \cdot 10^{-3}$ N H_2SO_4 ; 3 - Γ_{Na^+} , 4 - $\Gamma_{SO_4^{2-}}$ in der gleichen Lösung nach Zusatz von $2 \cdot 10^{-4}$ M $C_{10}H_8$