

Über die Platinelektrode

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

Von A. Štygín 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 verlangsamer 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. Štygín, 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, Himsforth u. Butler, ibidem, 143, 89 (1933).

Страницы 792 -809 (экспериментальная часть) опущены

(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,

¹ 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

$$\Gamma_{\text{H}} = A - \frac{E}{F}, \quad (2)$$

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 schiebt. Aus (1) und (2) folgt, dass Q unmittelbar die Änderung der Grösse Γ_{H} angibt

$$Q = [\Gamma_{\text{H}}]_0 - \Gamma_{\text{H}}]F. \quad (3)$$

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 Wasserstoffgebiete zeigt, muss die Grösse $(E - E_0)$ im Wasserstoffgebiete klein sein im Vergleich 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 Wasserstoffgebiete 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 Wasserstoffgebiete einfach als eine im halblogarithmischen Netze aufgezeichnete Adsorptionsisotherme des Wasserstoffs zu betrachten* [Abszissen $(A_0 - A)F$, Ordinaten $\frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}$].

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:

$$A = A_0 - \frac{Q}{F} = \text{const} + k \lg_{10} p_{\text{H}_2}. \quad (4)$$

In HBr ist k gleich $0,98 \cdot 10^{-4}$, in HCl $0,78 \cdot 10^{-4}$, in H_2SO_4 ca. $0,46 \cdot 10^{-4}$ (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-

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

adsorptionsisotherme auf einer homogenen Oberfläche vor uns hätten, sehr stark abweichen¹⁰.

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

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

wo θ den Besetzungsgrad der Oberfläche bedeutet, und λ_0 eine Konstante ist¹¹.

¹⁰ Das Versagen der Langmuir'schen Adsorptionsbeziehung erhebt 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.

¹¹ Zwischen λ_0 und q_0 gilt nach M. Temkin die Beziehung

$$\lg \lambda_0 = -\frac{q_0}{4,577} + 1,75 \lg T + l'$$

l' 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

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

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 Belegungsdichte und Verdampfungsgeschwindigkeit besteht in einem weiten Druckintervall eine angenähert logarithmische Beziehung¹². Die Verminderung der Adsorptionsarbeit bei steigender Belegungsdichte 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 wird¹³.

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

¹² Vergl. J. Taylor u. I. Langmuir, Phys. Rev., 44, 443 (1933).

¹³ Von den Anoden Wasserstoff, die in besonders schwer zugänglichen Teilen der Oberfläche sich befinden und den Unterschied zwischen den bei verschiedenen Stromstärken aufgenommenen φ, Q -Kurven bedingen, wollen wir hier abschen.

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 Volmer¹⁰ folgt nämlich, dass die Geschwindigkeit der Ionisation der adsorbierten Wasserstoffatome bei gleicher Belegungsdichte dem Ausdrucke

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

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

¹⁰ Frumkin, Z. physik. Chem., (A) **164**, 121 (1933); Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., (A) **150**, 209 (1930).

Horvati und Polanyi¹¹ 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 darstellend 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 geäußerten 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 atomarem 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.

¹¹ Horvati 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 $\frac{2}{(3,91 \cdot 10^{-8})^3} = 1,31 \cdot 10^{25}$. 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 $\frac{0,52 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{96500} = 3,25 \cdot 10^{18}$,

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 Bowden⁹ und Butler und Armstrong⁹ 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. $4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

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 vom 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.*