

II. Strom-Spannungskurven an Platin-Palladium-und Goldelektroden in Schwefelsäure, Überchlorsäure und in Schwefelsäure-Bichromat Lösungen.

von Saadet ÜNERİ(*)

(Institut für Physikalische Chemie der Naturwissenschaften
Fakültät der Universität Ankara.

Özet: Bundan önceki çalışmada galvanostatik metoda göre incelenmiş olan katodik redüksiyonla elektrot yüzeyinde meydana gelen bileşiklerin özelliklerini daha iyi aydınlatmak için, bu çalışmada ilaveten 1-n-H₂SO₄ ve 1-n-HClO₄ içinde ve seyreltik K₂Cr₂O₇ çözeltisine muhtelif oranlarda H₂SO₄ ilave edilerek oksitle kaplı ve oksitten arı plâtin, palladyum ve altın elektrotla potansiyostatik olarak akım-potensiyel eğrileri elde edilmiştir.

Oksitle kaplı plâtin, palladyum ve altın elektrotlarla H₂SO₄ içinde olduğu gibi HClO₄ ve K₂Cr₂O₇ çözeltileri içinde de aynı potansiyelde meydana gelen akım maksimumu K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu ile arttığı gibi asit konsantrasyonu ile de artmaktadır. Bu da platin yüzeyi oksidasyonunun kromat konsantrasyonu ile arttığını ve kromat redüksiyonunun tercihan oksitli bir arabirleşigi üzerinde cereyan ettiğini izah eder. Bahsedilen oksidasyon olayı ve kromatin redüksiyonunda hidrojen iyonları sarfedildiğinden akım hidrojen iyonu konsantrasyonu ile artmaktadır.

* * *

Zusammenfassung: Um weitere Aufschlüsse über die Eigenschaften der Oberflächen Verbindungen bei kathodischer Belastung zu erhalten, die in der vorangehenden Arbeit nach galvanostischer Methode untersucht worden waren, wurden in dieser Arbeit zusätzlich noch potentiostatische Strom-Spannungskurven in 1-n-H₂SO₄ sowie in 1-n-HClO₄-und in verdünnten K₂Cr₂O₇ Lösungen von verschiedener Zusammensetzung der H₂SO₄ an oxydierten-und oxydfreien-Platin-Palladium-und Goldelektroden ermittelt.

Die Strommaxima, die an oxydbedeckten Platin-, Palladium-und Goldelektroden in H₂SO₄-sowie in HClO₄-und in K₂Cr₂O₇-Lösungen in der gleiche Spannung auftreten, nehmen mit der K₂Cr₂O₇ Konzentration sowie mit der Säurekonzentration zu. Das wäre so zu erklären, dass die Oxydation der Platinoberfläche mit der Konzentration des Chromates zunimmt und die Reduktion des Chromats bevorzugt über oxydische Zwischenverbindungen erfolgt. Weil in den betreffenden Oxydationsvorgängen und auch in der Reduktion des Chromates Wasserstoffionen verbraucht werden, nehmen die Stromstärken mit der Wasserstoffionkonzentration zu.

(*) Adresse: Doçent Dr. Saadet Üneri, Fen Fakültesi Fizikokimya Enstitüsü.

EXPERIMENTELLES

Das Gefäß für die Ermittlung der Strom-Spannungskurven enthielt sowohl die Versuchselektrode wie auch die Gegenelektrode, die aber durch einen Tonzylinder separiert war und durch Einleiten von reinem Linde-N₂ sauerstofffrei gehalten wurde. Als Versuchselektrode dienten Drähte aus Platin von 0,3 mm Durchmesser und 35 mm Länge; Gold von 0,3 mm Durchmesser und 29 mm Länge; Palladium von 0,2 mm Durchmesser und 28 mm Länge. Durch einen Ansatz war die gesättigte Kalomel-elektrode mittels einer Luggins Kapillare in das geschliffene abgeschlossene Gefäß eingeführt. Für die potentiostischen Messungen diente eine Schaltung wie bei BREITER, KAMMERMAIER U. KNORR [1] beschrieben. Ausser Wiederholte- und Hysteresekurven wurden für jede Versuch frische Lösungen verwendet.

1.) Strom-Spannungskurven.

Um weitere Aufschlüsse über die Eigenschaften Oberflächenverbindungen bei kathodischer Belastung zu erhalten, wurden Strom-Spannungskurven in 1-n-H₂SO₄ sowie in 1-n-H₂SO₄ mit K₂Cr₂O₇ Lösungen von $7,5 \times 10^{-6}$ bis $2,5 \times 10^{-5}$ -M bestimmt. Auf der Ordinate sind die potentiostatisch vorgegebenen Spannungen nach oben im mv (U_H-Werte), auf der Abszisse die kathodischen Stromstärken (- I) in μ A nach rechts aufgetragen. Die Lösungen wurden durch Einleiten von reinem N₂ und mittels eines magnetischen Rührers durchmischt. Die einzelnen Werte wurden jeweils nach 15 Sek. mit um 50 mv abnehmenden positiven Spannungen aufgenommen.

Die Versuchsergebnisse von Abb. 1 wurden mit üblichen anodisch oxydierten Elektroden, diejenigen der Abb. 2 an oxydfreien Elektroden erhalten (Siehe I. Teil sowie Lit [2, 3]). Wie aus Abb. 1 ersichtlich, beginnt ein nennenswerter Stromfluss erst ab ca. + 700 mv. In diesem Bereich nimmt der Strom bei der Messung in zusatzfreier H₂SO₄ nach Durchschreiten eines Strommaximums rasch wieder ab (Kurve 72). Vergleiche dazu auch die entsprechenden Ergebnisse von OBRUTSCHEWA [4], GINER [5], WILL [6] und NAGEL [7]. Bei den Messungen in 1-n-H₂SO₄ mit zunehmender K₂Cr₂O₇ Konzentration nimmt der Strom annähernd linear mit der K₂Cr₂O₇

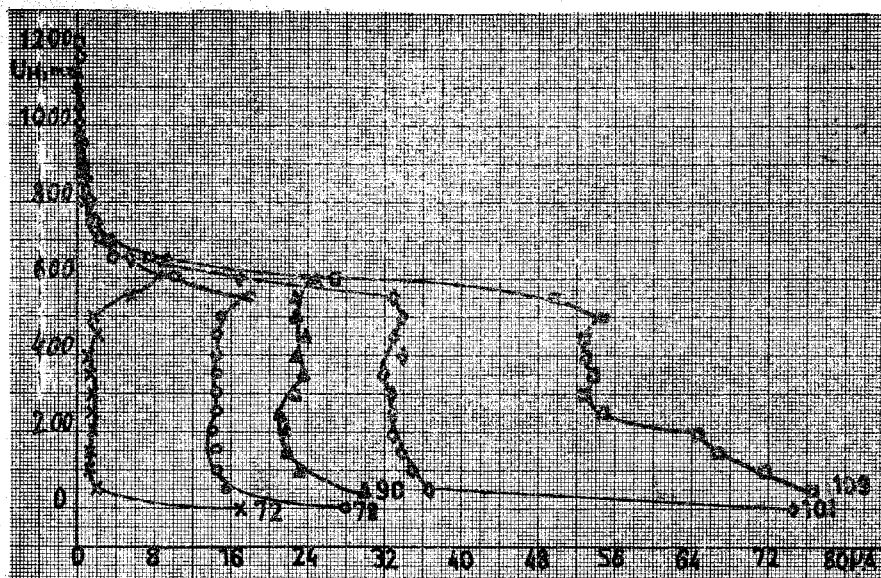


Abb. 1. Strom-Spannungskurven an oxydierten Platinelektroden in 1-n-H₂SO₄ (72) und in 1-n-H₂SO₄ mit Zusätzen von K₂Cr₂O₇ bei $7,5 \times 10^{-6}$ -M (78); 1×10^{-5} -M (90); 2×10^{-5} -M (101); 4×10^{-5} -M (109).

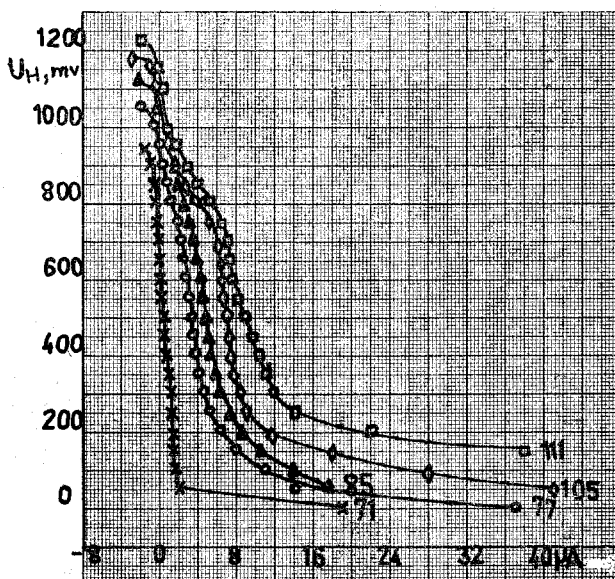


Abb. 2. Strom-Spannungskurven an oxydfreien Platinelektroden in 1-n-H₂SO₄ (71) und in 1-n-H₂SO₄ mit Zusätzen von K₂Cr₂O₇ bei $7,5 \times 10^{-6}$ -M (77); 1×10^{-5} -M (85); 2×10^{-5} -M (105); 4×10^{-5} -M (111).

Konzentration zu. Nach vorübergehendem Zurückgehen des Stroms, beobachtet man dann oft bei ca + 300 mv nochmals ein kleines Strommaximum. Endlich steigt der Strom dann bei einer Spannung von nahe an Null mv noch einmal sehr beträchtlich an.

Bei den Versuchen der Abb. 2, die mit oxydfreien Platinelektroden mit den gleichen Lösungen durchgeführt wurden,

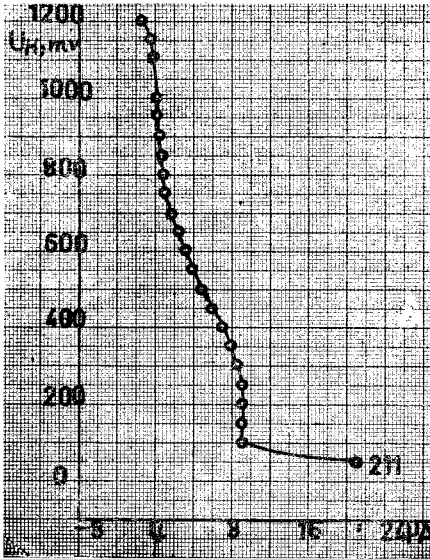


Abb. 3. Strom-Spannungskurven an oxydfreien Platinelektroden in 1-n-HClO₄.

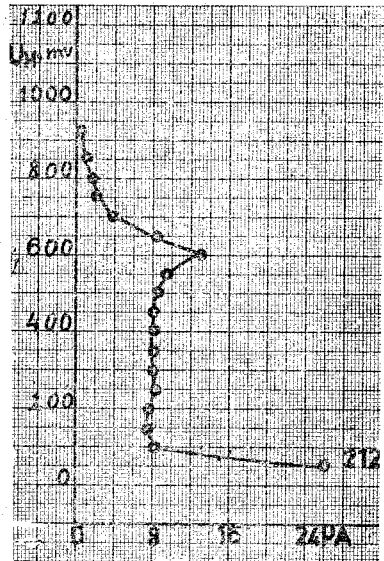


Abb. 4. Strom-Spannungskurven an oxydierten Platinelektrode in 1-n-HClO₄.

beginnt ein geringer Stromfluss bei deutlich höherer Spannung und wächst mit abnehmender positiver Spannung wiederum linear mit der Konzentration der zugesetzten K₂Cr₂O₇ Lösung an. Während bei der ersten Versuchsreihe dieses Abschnittes in Anwesenheit eines Oxydbelages deutlich als Äste zu bezeichnende Gebiete (I., II., III. Ast) zu unterscheiden sind, lassen sich derartige Äste bei der zweiten Versuchsreihe (bei der die Oxydschicht vorher reduziert worden war) nicht oder nur andeutungsweise erkennen. Insbesondere der I. Ast an Platin bei ca. + 600 mv lässt sich demnach eindeutig auf eine oberflächliche Oxydbelegung zurückführen, da das kleine Maximum in zusatzfreier lufthaltiger Schwefelsäure genau

bei der gleichen Spannung auftritt. Der angedeutete II. Ast dürfte demnach durch eine oxydische Verbindung eine niedrigere Oxydationsstufe des Platins, der III. Ast wahrscheinlich durch eine Wasserstoffbelegung der Oberfläche verursacht sein.

Sehr ähnliche Ergebnisse wurden auch an einer Platinelektrode in 1-n-HClO₄ Lösung ohne (Abb. 3) und mit Oxydbelegung (Abb. 4) erzielt. Wie diese Übereinstimmung mit HClO₄ (Kurven 212) und H₂SO₄ (Kurvs 72) Lösungen zeigt, ist der Stromfluss bei ca + 600 mv wie auch der geringere bei + 300 mv durch die Reduktion der betreffenden Platinoxidbelegungen verursacht. Die Länge des hier mit I bezeichneten Astes ist sehr stark von der Intensität der Rührung abhängig. Es hat den Anschein, wie wenn ein in geringer Menge entstehendes Reduktionsprodukt der Überchlorsäure eine Reoxydation der Elektrodenoberfläche hervorruft. Weitere Versuche müssten hier noch angestellt werden. Bei in Abb. 5 dargestellten Versuchen an Gold- und Palladiumelektroden mit Oxydschicht, ergaben sich ebenfalls typisch die bekannten Äste entsprechender Maxima, die bekanntlich in wesentlich anderen Spannungsbereichen liegen und, wie zu erwarten, beträchtlich grösseren Strömen entsprechen, da diese Metalle zur Bildung auch mehrmolekularer Schichten befähigt sind. An Palladiumelektroden erhält man in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von H. KOPLIN [8], der nach der LORENTZISCHEN [9] Methode der Polarisationsentladung in 2-n-H₂SO₄ gemessen hat, zwei kennzeichnende Stufen. Die gleichen Stufen sind in der früheren Arbeit Abb. 2 ersichtlich. Auch die in Abb. 5 dargestellten Maxima an einer Goldelektrode stimmen gut überein mit den von EKWAL- [10] und KNORR —und Mitarbeitern [11] beschriebenen Ästen. Da bei dem unteren Ast an Gold bei ca + 500 mv wesentlich kleinere Ströme fliessen, als bei den oberen Ästen im Bereich von 1000 mv, wurde dieser untere Ast in Abb. 6 rechts nochmals vergrössert dargestellt. Die Zunahme der mit der Bichromatkonzentration wäre dann so zu erklären, dass die Geschwindigkeit der Oxydation der Platinoberfläche mit der Konzentration den Bichromates zunimmt und die Reduktion des Bichromates, die zu Cr⁺⁺⁺ Verbindungen führt, hier nachweislich bevorzugt über oxydische Zwischenverbindungen erfolgt. Durch systematische Variierung der Spannungsänderungsgesch-

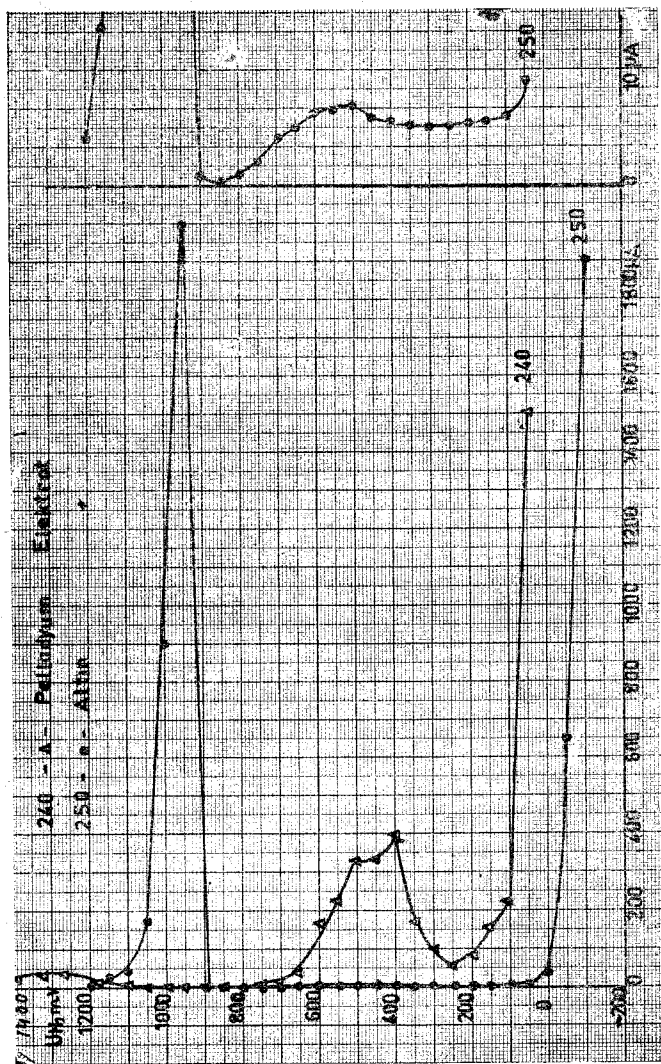


Abb. 5-6. 5) Strom-Spannungskurven in 1-n-HClO₄ an oxydierten Palladium- (240) und an Gold Elektroden (250). 6) (an recht) Strom-Spannungskurven an einer Goldelektrode in 1-n-HClO₄ in kleinem Strombereich.

windigkeit können Rückschlüsse auf die jeweilige Geschwindigkeit der Reoxydationsvorgänge gezogen werden. Bei den Versuchen Abb. 7 (mit Oxydbelegung) und 8 (mit oxydfreien Platinelektroden) wurden bei konstanter $K_2Cr_2O_7$ Konzentration von $2,5 \times 10^{-5}$ -M/L, zusätzlich Schwefelsäurelösungen von 0,001 bis 1-n verwendet. Die Zunahme der aus diesen Abb. ersichtlichen Ströme mit der Wasserstoffionenkonzentration erscheint

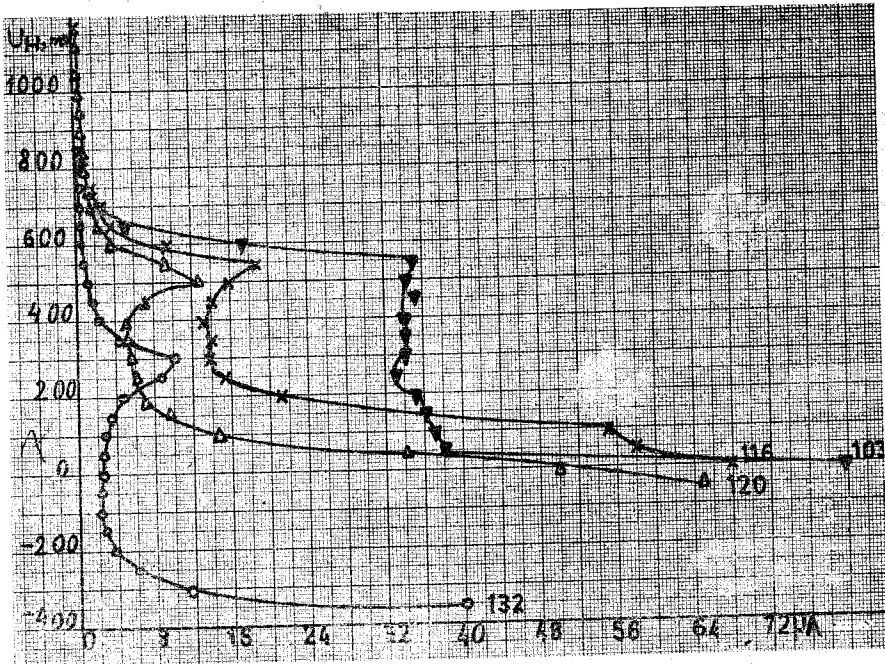


Abb. 7. Strom-Spannungskurven an oxydierten Platinelektroden in $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ mit Zusätzen von H_2SO_4 bei 0,001-n (132); 0,01-n (120); 0,1-n (116); 1-n (103).

verständlich, da bei den betreffenden Oxydationsvorgängen und auch bei der Reduktion des Bichromates Wasserstoffionen verbraucht werden.

Schliesslich zeigt die Abb. 9 die an oxydierten Platin Elektroden in 1-n- $H_2SO_4 + 7,5 \times 10^{-6}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ Lösung, und die Abb. 10 die an oxydfreien Elektroden und die Abb. 11 (Strommasstab vergrössert) in 0,001-n- $H_2SO_4 + 2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ Strom-Spannungskurven und Hysteresen. Die Hysteresen

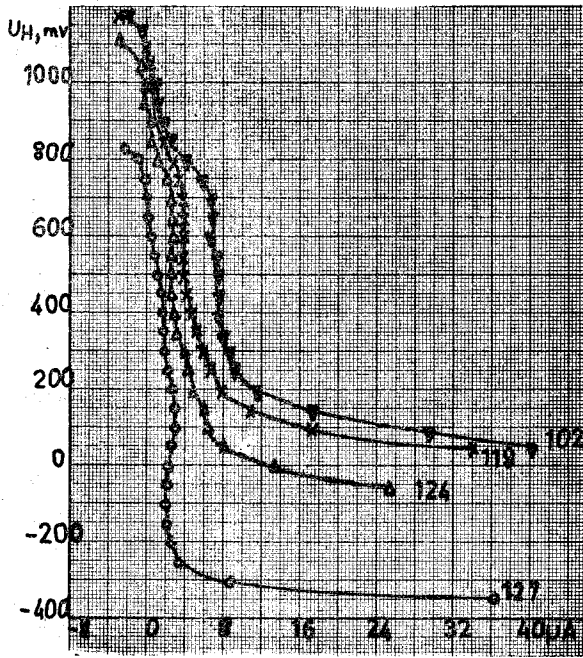


Abb. 8. Strom-Spannungskurven an ox dyfreien Platinelektroden in $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ mit Zusätzen von H_2SO_4 bei 0,001 (127); 0,01-(124); 0,1-(119); 1-n-(102).

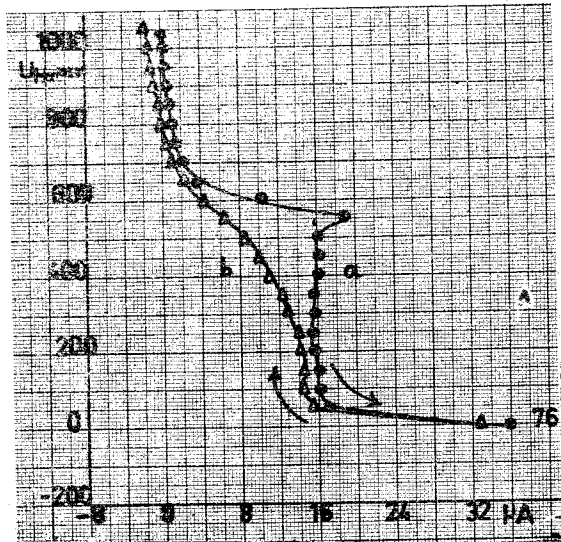


Abb. 9. Strom-Spannungskurven an oxidierten Platinelektroden (a) und ihre Hysterese (b) in 1-n- H_2SO_4 + $7,5 \times 10^{-6}$ -M- $K_2Cr_2O_7$.

verlaufen in Abb. 9 und 10 ziemlich in der gleichen Weise. In Abb. 11 fliesst bei den Hystereseen praktisch kein Strom, während dies bei der anderen Kurven nicht der Fall ist. Der Stromfluss ist sogar in dem unteren Teil der Hysterese (Abb. 10 b) grösser als in der normal Verlaufenden Kurve (a). Die Kurve a der Abb. 12, zeigt wieder (wie Abb. 9 Kurve a) die normale Strom-Spannungskurve an der oxydierten Platinelektroden in der Lösung von $1\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 7,5 \times 10^{-6}\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Nun wurde in der Spannung Null mv der Strom für kurze Momente unterbrochen und, ohne ihn vorher zu aktivieren, wurde wieder die Strom-Spannungskurve (b) aufgenommen. In der Abb. 13 sind die an oxydfreien Platinelektroden normalen-(a) und die wiederholten Strom-Spannungskurven (b) wiedergegeben. Zuletzt kamen in der Abb. 14 die an oxydfreien Platinelektroden in der Lösung von $0,001\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 2,5 \times 10^{-5}\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ normalen (a) und die wiederholten Stromspannungskurven (b) zur Darstellung (Strommasstab vergrössert). In der Abb. 13 sind die entsprechenden Ströme bei der wiederholten Kurve (b) grösser als in der normalen Strom-Spannungskurve. Bei der kleinen Wasserstoffionenkonzentration also in der Abb. 14 sind im Gegensatz zu Abb. 13 die entsprechenden Ströme bei der wiederholten Strom-Spannungskurve kleiner als die normalen. Daraus geht hervor, dass sich bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurve in Bichromat-Lösungen mit kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen eine Deckschicht auf der Elektrode bildet und diese Deckschicht die weitere Reduktion verhindert. Die grösseren Ströme (Abb. 10 und 13) mögen durch den in der Elektrode gelösten Wasserstoff verursacht sein, der vermutlich die Bichromatreduktion erleichtert. Man kann also auf Grund der Kurvenform in kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen die Chromideckschichten bestimmen [3]. Hier wirft sich die Frage auf, ob auf der Edelmetallelektrode bei blossem Eintauchen in Chromsäure eine Deckschicht gebildet wird. Um diese Deckschicht zu untersuchen, wurde die oxydfrei Platinelektrode für kurze Zeit in die Lösung von $1\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 1/4\text{ M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eingetaucht, mit doppeldestilliertes Wasser abgespült und in der Lösung von $0,001\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 2,5 \times 10^{-5}\text{-M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ die Strom-Spannungskurve aufgenommen. Die Kurvenform war die gleiche wie bei der Kurve 132 in Abb. 7. Nur die wiederholte Kurve war wie die der Abb. 14 (b). Durch Eintauchen in

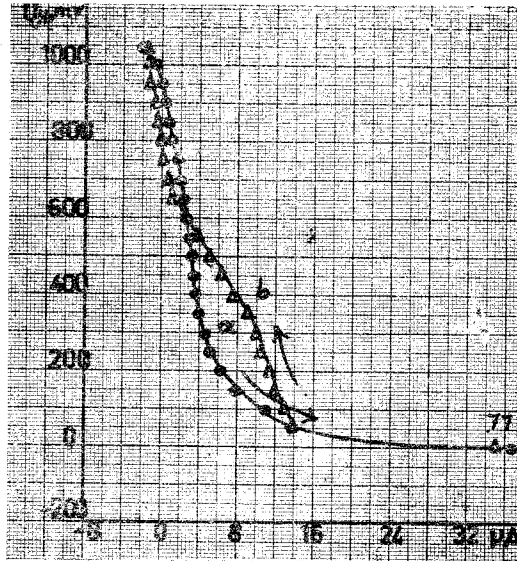


Abb. 10. Strom-Spannungskurven an oxydfreien Platinelektroden (a) und ihre Hysterese (b) in $1\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 7,5 \times 10^{-6}\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

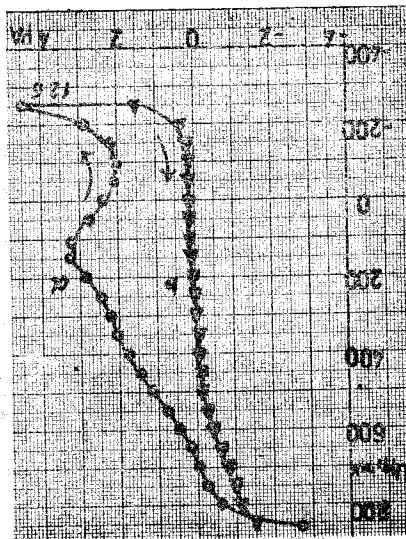


Abb. 11. Strom-Spannungskurven an oxydfreien Platinelektroden (a) und ihre Hysterese (b) in $0,001\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 2,5 \times 10^{-5}\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

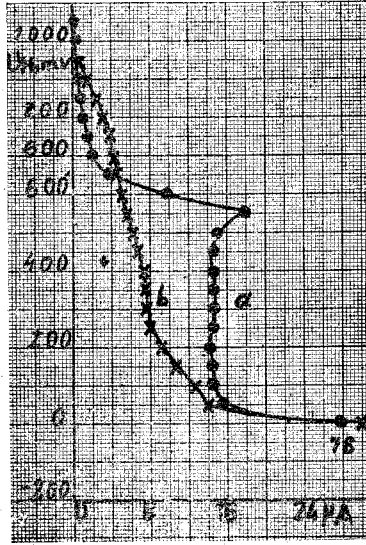


Abb. 12. Strom-Spannungskurven in $1\text{-n}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 7,5 \times 10^{-6}\text{-M}\cdot\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ an oxydierten Platinelektroden (a) und Wiederholtekurve (b) ohne Aktivierung.

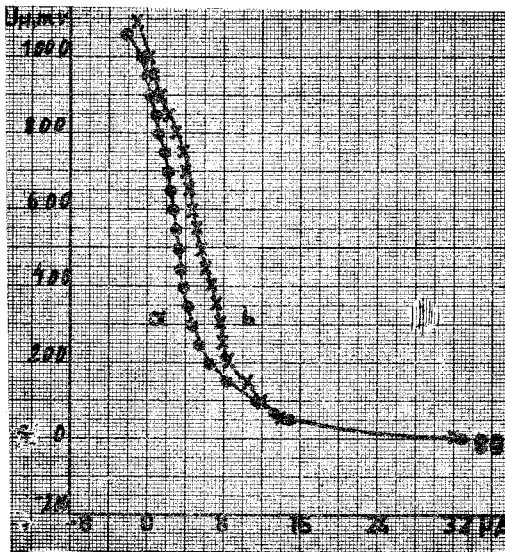


Abb. 13. Strom-Spannungskurven in $1\text{-n}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 7,5 \times 10^{-6}\text{-M}\cdot\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ an oxydfreien Platinelektroden (a) und Wiederholtekurve ohne Aktivierung.

Bichromatlösung bildet sich also auf der Elektrode keine Chromideckschicht, im Gegensatz zu REINKOWSKYS und KNORRS [12] Vermutung, nur entsteht auf der Elektrode eine Oxybedeckung [2] d.h. es passiviert sich die Oberfläche der Elektrode durch dies stark oxydierende Chromat (siehe R. WEINER [13]).

Weiterhin wurde nun auch mit Zusätzen von radioaktiver Schwefelsäure (S-35) gearbeitet und Spannungs-Impulskurven

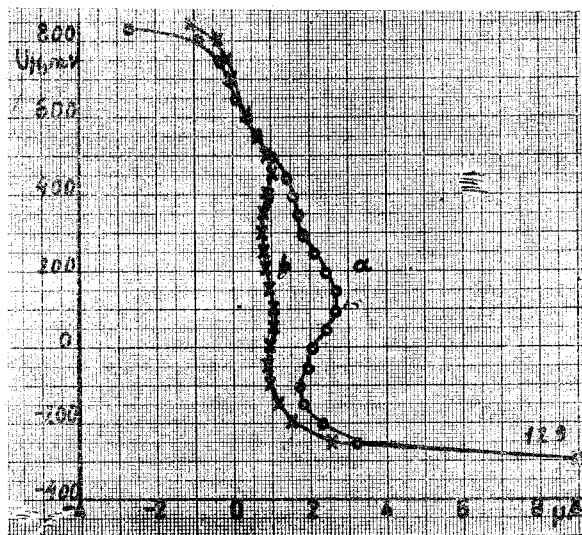


Abb. 14. Strom-Spannungskurven in $0.001\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 7.5 \times 10^{-6}\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ an oxydfreien Platinelektroden (a) und Wiederholtekurve ohne Aktivierung (b).

aufgenommen, aus denen sich die partielle Umwandlung der Oberflächenoxyde in oxydische Sulfatkomplexe ergibt. Im gleichen Sinne könnten auch die Spannungs-Impulskurven ausgewertet werden.

Die experimentellen Teile dieser Arbeit wurden in der Elektrochemischen Abteilung des Physikalisch Chemischen Instituts der Technischen Hochschule München durchgeführt. Herrn Professor Dr. phil. C. A. KNORR† danke ich herzlichst für die wertvollen Diskussionen und die verständnisvolle Förderung meiner Arbeit.

Literatur

- [1] Breiter, Kammermair, Knorr, Zeit. für Elek. Chem. 60, 87 (1956)
- [2] I. M. Kolthoff and Nobuyuki Tanaka, Anal. Chem. Vol. 26, No. 4 April 1954, 682.
- [3] I. M. Kolthoff and Schams El. Din, J. Physic. Chem. 60, 1564 (1956)
- [4] A. D. Obrutschewa, Taur. Phys. Chem. (Russ.) 1448-1457 (1952)
- [5] J. Giner, Zeit. Für Elek. Chem. 63, 386 (1959)
- [6] F. Will, Doktorarbeit TH München 1959
- [7] K. Nagel und H. Dietz, Electrochimica Acta, 4, 1 (1961)
- [8] H. Koplín, Diplomarbeit, Universität Innsbruck; 1944
- [9] R. Lorenz, Zeit. für Elek. Chem. 15, 157, 206, 293, 359 und 661 (1909)
- [10] P. Ekwall, H. Lindström und K. Buxhoeveden Acta Academiae Abensis Mathematica et Physica XI 13 (1939)
- [11] H. Feigel, Doktorarbeit TH München Januar 1959
- [12] D. Reinkowski und C. A. Knorr, Zeit. für Elek. Chem. 58, 709 (1954)
- [13] R. Weiner, Zeit. für Elek. Chem. 42. 377 und 585 (1986)
R. Weiner, Metalloberfläche 14, (1960) Heft 1 und 3.

Eingegangen 26/5/1962