

Über Spannungs-Zeitkurven an Platin-und Palladium Elektroden in Schwefelsäure und in Chromat-lösungen mit Schwefelsäure, Kaliumsulfat und überchlorsäure zusätzen

von Saadet ÜNERİ(*)

(Institut Für Physikalische Chemie der Naturwissenschaftlich Fakultät der Universität Ankara)

Özet : Akım-potansiyel eğrileri yardımıyla her zaman stasyonere hale erişilip erişilemediğini tespit etmek zordur. Buna daha iyi tespit üzere galvanostatik metotla kromik asidin katodik redüksiyonu için potansiyel-zaman eğrileri elde edildi.

Kromatin katodik redüksiyonunda katod üzerinde teşekkül eden tabaka üzerine hidrojen iyonu konsantrasyonunun tesirini incelemek için, CrO_3 -çözeltisi yerine nötral $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tuzu ve buna muhtelif oranlarda H_2SO_4 ilâve edilerek kullanıldı.

Katodik redüksiyon oksitten arı ve oksit kaplı plâtin elektrotla yalnız H_2SO_4 ve yalnız $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ içinde ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ içine H_2SO_4 veya K_2SO_4 veya HClO_4 ilâve edilerek yapıldı ve elde edilen devamlı potansiyel-zaman ve kesikli potansiyel-zaman eğrileri karşılaştırılarak kromat redüksiyonunun elektrot metalinin oksidi üzerinden yürüdüğü ve eğrilerin gidişinin elektrodun ön muamelesine tabi olduğu tespit edildi.

* *

Zusammenfassung : Es ist immer schwer, mit Strompotentialkurven festzustellen, ob ein stationärer Zustand erreicht worden ist oder nicht. Um diesen sicher festzustellen, wurden Potential-Zeitkurven für die kathodische Reduktion von Chromat lösungen mit der galvanostatischen Methode aufgenommen.

Um den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die an der Kathode sich bildenden Deckschichten bei der kathodischen Reduktion von Chromat lösungen zu untersuchen, wurde statt CrO_3 -Lösungen neutrales $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Salz und dasselbe mit verschiedenen Zusätzen von H_2SO_4 verwendet.

Die kathodische Reduktion wurde an der oxydbedeckten und an oxydfreien Plätinelektroden in zusatzfreier H_2SO_4 , sowie in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Lösung, ferner in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Lösung unter Zusatz von H_2SO_4 , K_2SO_4 und HClO_4

(*) Adresse: Doç. Dr. Saadet Üneri Fen Fakültesi Fizikokimya Enstitüsü--ANKARA.

ermittelt und die aufgenommenen kontinuierlichen - und intermittierten-Spannungs-Zeitkurven identifiziert. Es wurde so festgestellt, dass die Chromatreduktion über eine Oxyd des Elektroden Metalls abläuft und der Kurvenverlauf von der Vorbehandlung der Elektrode stark abhängt.

* * *

Einführung.— Bei der Untersuchung von Deckschichten auf Elektroden ist man im Allgemeinen auf Methoden angewiesen, bei denen sehr rasche Strom-oder Spannungsänderungen beobachtet werden. So müssen z. b. bei den potentiostatischen Aufnahme von Ladekurven, die sich ergebenden Ströme wegen ihrer kurzen Dauer stets oszillographisch aufgenommen werden.

In der vorliegenden Arbeit befinden sich die Elektroden unter kathodischer Belastung in einem oxydierend wirkenden Medium. Hierbei treten im Allgemeinen relativ langsame Änderungen ein, da die durch Reduktion entfernten Oxydschichten durch chemische Wirkung des Oxydationsmittels zumteil wieder nachgebildet werden. Kennzeichnend für die hier verwendete Methode ist u. a. auch die Beobachtung von stationären Endwerten, denen Strom bzw. Spannung zustreben, sowie auch die Geschwindigkeit, mit der diese Einstellung erfolgt.

EXPERIMENTELLES

Für die Aufnahme der Potential-Zeitkurven wurde ein dreiteiliges mit Schliffen abschliessbares Glassgefäss verwendet. Besonders gereinigte Elektrolyt Lösungen wurden meist mit einem Magnetrührer von Andereata, Insbruck durchmischt. Als Versuchselektrode dienten in Schliffglas eingeschmolzene Drähte aus chemisch reinem Platin und Palladium von 0.3 bzw. 0.2 mm Durchmesser und 1-4 cm Länge. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht von 0.5 mm Durchmesser und 1 cm Länge verwendet. Die Ermittlung der Spannung erfolgte bei galvanostatischer Aufnahme der Spannungs-Zeitkurven mittels eines Messverstärkers von Knick, Berlin. Die Stromdichte wurde jeweils durch Nachregulieren konstant gehalten.

Vorbehandlung der Elektrode: Die anodische Aktivierung erfolgte jeweils in gesondertem Gefäss mit 200 mA/cm² während ei-

ner Zeitdauer von 30 Minuten. Die dadurch erzeugte Oxydschicht wurde mitunter an Palladium und Gold mittels kräftiger anodischer Stromstösse abgesprengt (An Platinelektrode braucht man nicht abzusprenge). Im Text werden solche vorbehandelte Elektroden «oxydierte Elektroden» genannt werden. Diese Oxydschichten wurden auch an Platinelektrode durch Reduktion nach KOLTHOFF [1] d. h. durch Herstellung einer leitenden Verbindung mit einer gesättigten Kalomel Elektrode entfernt. In dieser Weise vorbehandelte Elektroden werden im Text «oxydfreie Elektroden» genant werden.

1). Spannungs-Zeit-Kurven mit oxydierten Elektroden.

KRAEMER [2] hatte in 2-n-H₂SO₄ und 1/2-M-K₂Cr₂O₇ Lösungen bei Belastung mit verschiedenen kathodischen Stromdichten Spannungs-Zeit-Kurven am Platinelektroden aufgenommen. Dabei stellte er fest, dass nach dem Einschalten des Stroms die Bezugs Spannungs Zeitkurven (U_H-t Kurve) zunächst steil abfällt und ein Minimum erreicht, dann bei Anwendung kleinerer Stromdichte bei etwa 350 mv einen Wendepunkt aufweist und bei ca + 650 mv einen Endwert erreicht. Bei Anwendung grösserer Stromdichten stellt sich bereits bei + 350 mv ein Endwert ein. MILKOWSKI [3] hatte bei seinen Messungen nur Endwerte von ca + 600 mv erreicht. Um diese Ergebnisse näher zu prüfen, wurden zunnächst in 1-n-H₂SO₄ und 1/4-M-K₂Cr₂O₇ Spannungs-Zeitkurven ermittelt.

Es ist unmöglich, das gesamte äusserst umfangreiche Versuchs Material wiederzugeben, doch vermögen einige charakteristische Bilder die gesamten Versuchsergebnisse zu vermitteln.

Abb. 1 zeigt ähnlich wie bei Krämer und Milkowski Spannungs-Zeitkurven, die bei verschiedenen Stromdichten aufgenommen wurden. Je grösser die Stromdichte ist, desto tiefer liegt das Minimum und desto kürzer ist auch die Zeit in der das Minimum durchlaufen wird. Obwohl die Zeitdauer des Wiederanstiegs zunächst sehr verschieden erscheint und offenbar wesentlich durch gewisse katalytisch wirksame Verunreinigungen des Elektrolyten mitbestimmt ist (siehe später), zeigen sämtliche Kurven mehr oder weniger deutlich erkennbare Wendepunkte und streben oftmals erst nach längerer Zeit einem stationären Endwert von ca. 600 mv zu. Z. b. wurden die

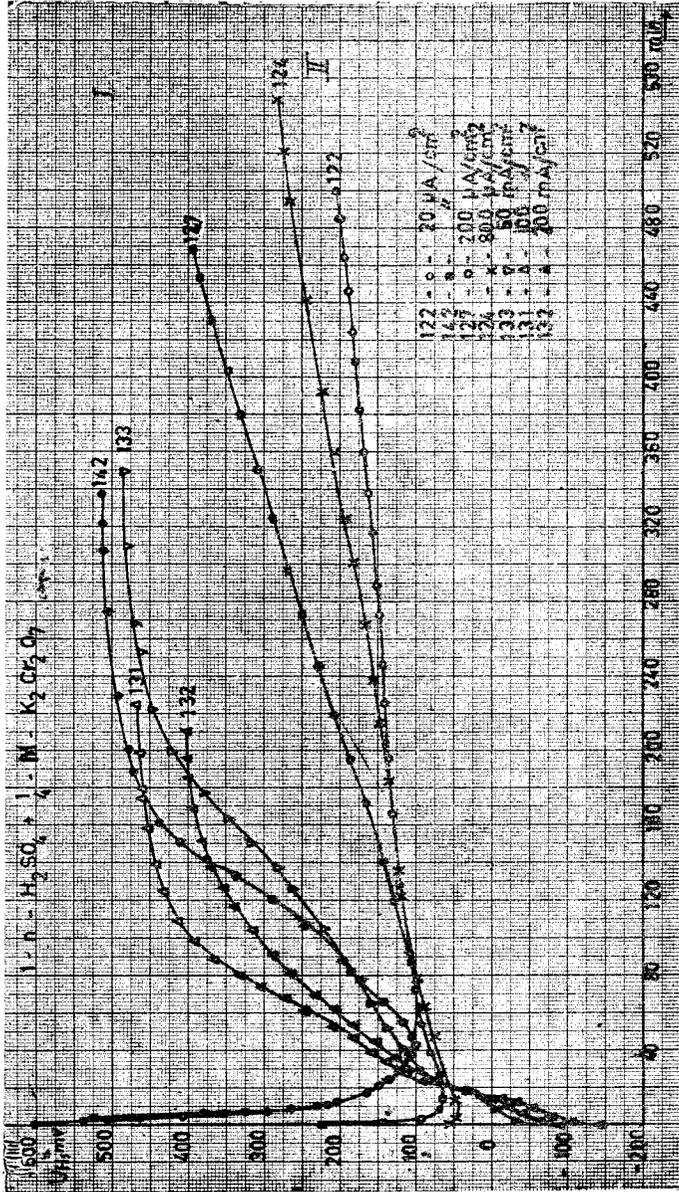


Abb. 1. Galvanostatische Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in $1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ bei $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Versuch 122, 142), $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (127), $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (124), $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (198), $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (181), und $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (132). Mit Rührung. $\text{pH} = 0,3$

Kurven (122 und 142) mit gleicher Stromdichte von $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufgenommen. Das bei diesen Versuchen benützte $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ war von Merck p. a bezogen worden, stammte jedoch nicht von der gleiche Lieferung. Bei den von Riedel de Häen bezogenen Präparaten waren derartige Unterschiede noch deutlicher bemerkbar. Der Kurvenverlauf ändert sich mit Aelterung der Lösung [4]. Durch mehrfaches Umkristallisieren der als rein gelieferten Präparate, wie auch durch Zusatz kleiner Mengen von $\text{Fe}^{++} - \text{Fe}^{+++}$ Salzen konnten wesentliche Unterschiede der Zeitdauer des Wiederanstiges beobachtet werden. Um zu endgültigen Aussagen über die katalytische Wirkung von Beimengungen zu gelangen, müssen noch weitere Versuche angestellt werden.

In Abb. 2. sind analoge Versuchsreihen an einer voraktivierten Palladiumelektrode in $1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ dargestellt. Die Spannungs-Zeitkurven verlaufen im Allgemeinen ähnlich wie an Platin in den entsprechenden Lösungen. Nur liegen die bevorzugten Spannungsbereiche bei wesentlich anderen Werten.

Um den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die betreffenden Deckschichten an der Platinelektrode zu untersuchen, wurden in der Abb. 3 Chromat-Lösungen in verschiedener Zusammensetzung verwendet. Es wurden Messungen bei konstanter

Stromdichte von $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mit Lösungen verschiedener pH Werte ohne Rührung ausgeführt. Bei den Kurven der Abb. 3 beobachtet man regelmässig einen sehr kleinen Wendepunkt im Spannungsabfall bei etwa $600-400 \text{mv}$ und dann keine Minima, sondern zunächst einen Übergang in eine horizontal verlaufende Kurve. Bei den in säuren Lösungen aufgenommenen Spannungs-Zeitkurven erfolgt dann später, wie auch oftmals in der Abb. 1, ein schwacher Anstieg, während bei Versuchen mit kleinen

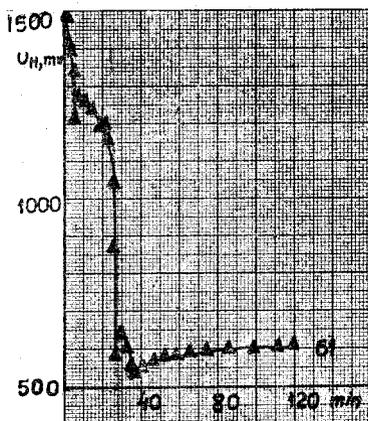


Abb. 2. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Palladium Elektrode in $1\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (61) ohne Rührung.

Wasserstoffionenkonzentrationen die Kurven weiterhin annähernd horizontal bleiben. Die Spannungslage der horizontalen Teile in 0,01-n-; 0,001-n- H_2SO_4 + $1/4$ -M- $K_2Cr_2O_7$ entspricht annähernd der pH Abhängigkeit einer H_2 -Elektrode. Bei den sehr kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen beobachtet man während der Versuche auch keinerlei Verfärbung der Lösungen.

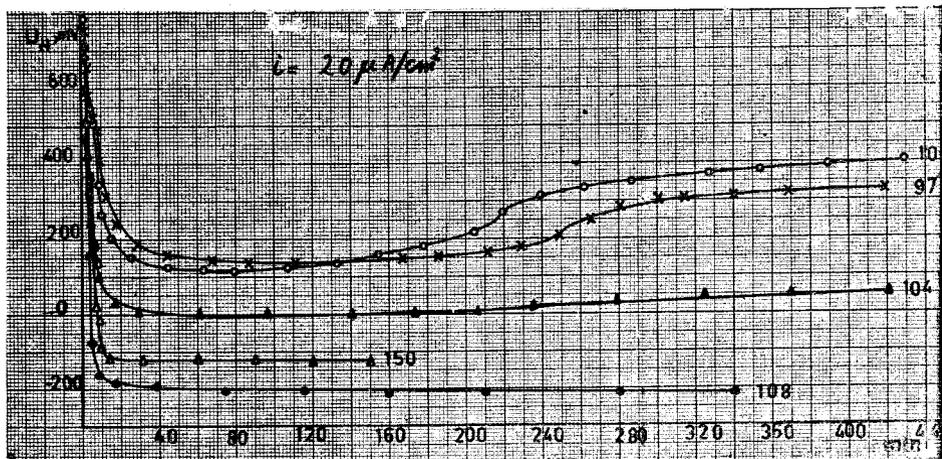


Abb. 8. pH Abhängigkeit der Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden $20 \mu A/cm^2$ in $1/4$ -M $K_2Cr_2O_7$ Lösung mit Zusätzen von 0,001-n-(108), 0,01-n-(150), 0,1-n-(104), 1-n-(105), 2-n- H_2SO_4 (97) ohne Rührung.

Weiterhin wurden Spannungs-Zeitkurven aufgenommen, bei denen die Stromdichte als Parameter kontinuierlich erhöht wurde. Auf diese Weise wurden mit Oxydschicht versehenen Platin-Elektroden in 1-n- K_2SO_4 + $1/4$ -M- $K_2Cr_2O_7$ Lösungen die in Abb. 4 dargestellten Ergebnisse erzielt.

Nach einem Spannungsabfall bei einer kathodischen Belastung von zunächst $6 \mu A/cm^2$ sank die Spannung über einen kleinen Wendepunkt bei ca. 400 mv bis etwa Null mv rasch ab, um dann mit zunehmender Stromdichte von ca. Null bis ca. -700 mv weiter abzunehmen. Nach der Stromunterbrechung stieg die negative Spannung sofort auf ca. -230 mv, um dann im Verlauf von 18 Stunden weiter ganz wenig bis ca. -200 mv und schliesslich in weiteren 4 Stunden auf einen stationären Endwert von +760 mv anzusteigen, der dann mehrere Tage erhalten blieb. Die obersten Kurven in Abb. 4 Sowie auch in

Abb. 6, 8, 9, 10, 11, 14 wurden an den oxydbedeckten Elektroden in der betreffenden Lösung ohne Stromfluss erhalten. Sie sinken allmählich ab, und bleiben auf dem gleiche stationären Endwert (Ruhe-Spannung) konstant, wenn ihre pH Lage

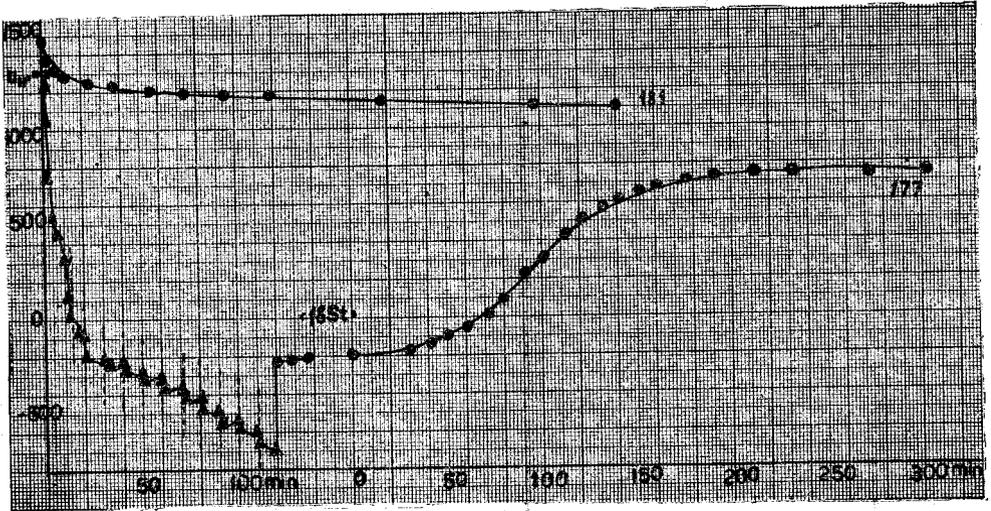


Abb. 4. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in 1/4-M-K₂Cr₂O₇ + 1-n-K₂SO₄ mit kontinuierlich₂ von 0.006; 0.01; 0.02; 0.03; 0.8; 2; 4; 8; 16; 24; 32 und 40 mA/cm² zunehmenden Stromdichten₂ (177) Nach 120 Min. erfolgte Stromunterbrechung. Ebenso wurde Kurve 181 ohne Strombelastung beobachtet. Mit Rührung.

berücksichtigt wird. Der Stationäre Endwert von Kurve 177 liegt etwa 300 mv unter jenem der Kurve 181. Ein ganz ähnlicher Kurvenverlauf ergab sich auch bei einem Versuch ohne den Zusatz von K₂SO₄ [15]. Wie aus dieser Übereinstimmung hervorgeht, spielt also hier eine Fremdanionenwirkung (SO₄⁻) noch keine Rolle. Für die Deutung dieser Figur erscheint das Ergebnis eines weiteren Parallelversuches (Abb. 5) wesentlich, der mit einer lufthaltigen 1-n-H₂SO₄ als Elektrolyt durchgeführt wurde.

Nach dem Abfall der Spannung bei einer Anfangstromdichte von ebenfalls 6 μA/cm², (Abb. 5) ergab sich hier zunächst bei der Spannung von ca + 600 mv ein kleines Spannungsplateau, welches bei weiterer Stromzunahme bis 0.08 mA/cm² angenähert erhalten blieb. Erst bei weiterer Steigerung der Stromdichte

nahm dann die Spannung weiter ab. Dieses Spannungsplateau kann in H_2SO_4 wohl nur durch eine bei der Aktivierung entstandene Oxydbelegung verursacht sein. Es stimmt unter Berücksichtigung des pH Unterschiedes der beiden Lösungen wohl mit der Lage jenes stets beobachteten Wendepunktes der Spannungsabfallkurve angenähert überein. Hiraus ergibt sich ein Anhaltspunkt dafür, dass in diesem Spannungsbereich eine

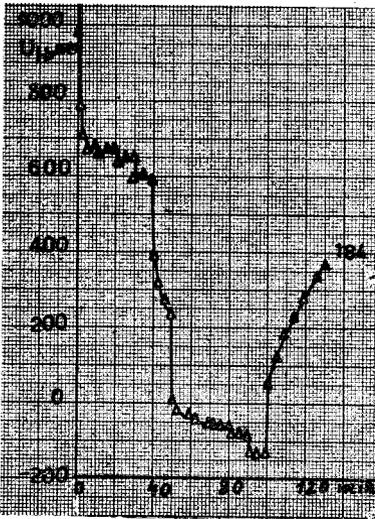


Abb. 5. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in 1-n- H_2SO_4 bei schrittweise von 0,006; 0,01; 0,02; 0,08; 0,8; 4; 8; 16; 32 und 80 mA/cm^2 zunehmender Stromdichte. Nach 100 Min. Stromunterbrechung. Mit Rührung.

Oxydbelegung reduziert wird, und der erwähnte Wendepunkte hierdurch verursacht ist. Der weitere Abfall der Spannung ist durch eine zunehmende Wasserstoffbelegung der Elektrode verursacht. Die nach dem Ausschalten des Stromes beobachteten Spannungsschwankungen und der weitere langsame Anstieg sind wohl darauf zurückzuführen, dass der Wasserstoff in der Elektrode mit dem durch die Rührung herangebrachten Luftsauerstoff reagiert hatte. Dadurch war die ursprüngliche Sauerstoffbedeckung wieder hergestellt worden. Der Wiederanstieg bis zu der Ruhe Spannung war bei dem vorliegenden Versuch nicht bis zum stationären Endwert hin verfolgt worden, wohl aber in

einem anschließend durchgeführten Versuch bei intermittierter Belastung, der etwas später in Abb. 7 dargestellt ist.

Bei dem Versuch Abb. 4 mit $K_2Cr_2O_7$ und K_2SO_4 ergab sich wie erwähnt unter der Wirkung des Stroms eine zunehmende Belegung der Elektrode mit Wasserstoff, die nach den Ausschalten des Stromes zunächst weitgehend erhalten blieb und erst nach längerer Zeit aufgehoben wurde. Demnach hat sich in der Lösung mit kleiner Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert ca. 4) während des Stromflusses eine Deckschicht gebildet,

die zunächst das Abreagieren des gelösten Wasserstoffes mit Dichromat vollständig verhindert und erst nach länger Zeit eine Umwandlung erfährt. Für Wasserstoff ist diese Deckschicht gut durchlässig, sodass sich die Elektrode zunächst wie eine Wasserstoffelektrode verhält. Der folgende Anstieg auf ein Niveau von ca. + 750 mv, welcher oftmals beobachtet wird, zeigt, dass die Deckschicht eine weitgehende Umwandlung erfährt aber nach wie vor noch besteht.

Auch in Lösungen mit 0.01-n H_2SO_4 und 0.04-n- $HClO_4$ und $1/4$ -M- $K_2Cr_2O_7$ also relativ niedriger H^+ Konzentration ergeben sich ähnliche Kurvenzüge, bei denen der Wiederanstieg auf ein höheres Spannungsniveau umsomehr verzögert ist, je länger die vorhergegangene kathodische Belastung mit kleinen Stromdichten angedauert hatte [15]. Die gleichen Versuche mit schrittweise zunehmenden Stromdichten, wurden auch in 1-n- H_2SO_4 + $1/4$ -M- $K_2Cr_2O_7$ durchgeführt (Siehe Abb. 6). In diesem Fall sinkt

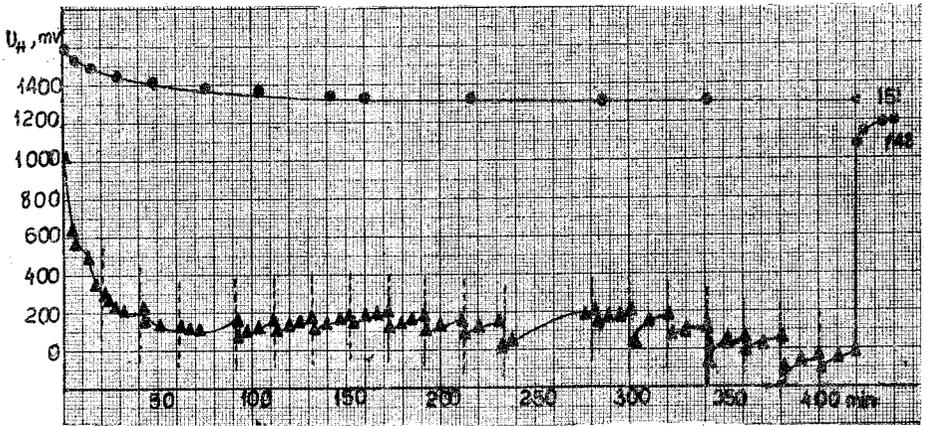


Abb. 6. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in $1/4$ M- $K_2Cr_2O_7$ + 1-n- H_2SO_4 ohne Stromfluss (151) und mit schrittweise zunehmender Stromdichte von 0.01; 0.02; 0.05; 0.08; 0.2; 0.4; 0.8; 1.2; 8; 8; 16; 44 60; 100; 200; 320; 400; 600 und 700 mA/cm². Nach 420 Min. Ausschalten des Stromes, mit Rührung

die Spannung bei Belastung von 0.01 mA/cm² nach Durchschreiten des kleinen Wendepunktes bei + 550 mv nur auf ein Niveau von ca. + 100 mv ab und bleibt bei dieser Spannung trotz Zunahme der Stromdichte bis 100 mA/cm² erhalten und erreicht bei 700 mA/cm² erst etwa den Nullwert der Wasser-

stoffskala. Nach dem Ausschalten des Stromes steigt die Spannung sehr rasch auf den stationären Endwert von ca. +1250 mv an. Bei der relativ hohen Wasserstoffionenkonzentration ist die gebildete Deckschicht offenbar nicht mehr beständig, sodass die Reduktion der Chromtationen fortlaufend stattfinden und die Elektrode depolarisieren kann.

2). Intermittierte kathodische Ladekurven.

Um über die stationären Zustände bei den betreffenden Systemen noch weitere Aufschlüsse zu erhalten, wurden weitere Versuche durchgeführt, bei denen die Spannungen der stromdurchflossenen und ruhenden Elektroden ermittelt wurden. Diese

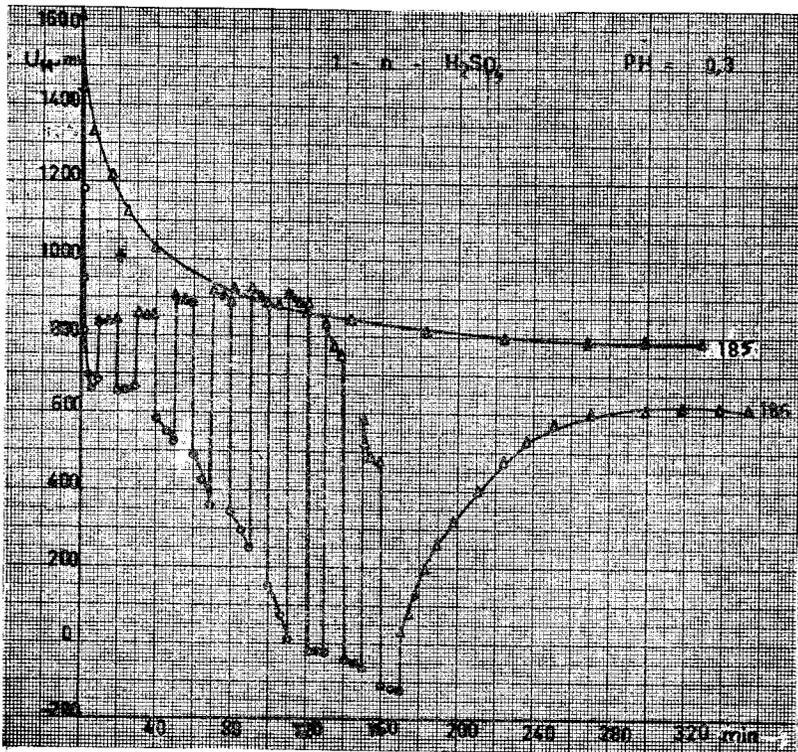


Abb. 7. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in 1-n-H₂SO₄; ohne Stromfluss (185) und nach intermittierter Strombelastung. Spannungen mit (o) Stromfluss von 0,06; 0,02; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 4; 16; 80 mA/cm² und mit (Δ) ruhenden (186). Nach 170 Min. erfolgte Stromunterbrechung. Mit Rührung.

Methode war schon früher von ERICH MÜLLER [5] und später von HITZLER [6] bei der Wasserstoffbeladung eines Palladiumdrahtes und weiterhin auch wiederholt von LANGE [7] und Mitarbeitern verwendet worden. Es wurden dabei die Spannungszeitkurven in 1-n H_2SO_4 (Abb. 5) insofern ergänzt, als nunmehr wie in Abb. 7 gezeigt, jeweils nach Ermittlung der Spannung an den Stromdurchflossenen Elektroden der Strom ausgeschaltet und der Spannungsverlauf ohne Stromfluss gemessen wurde

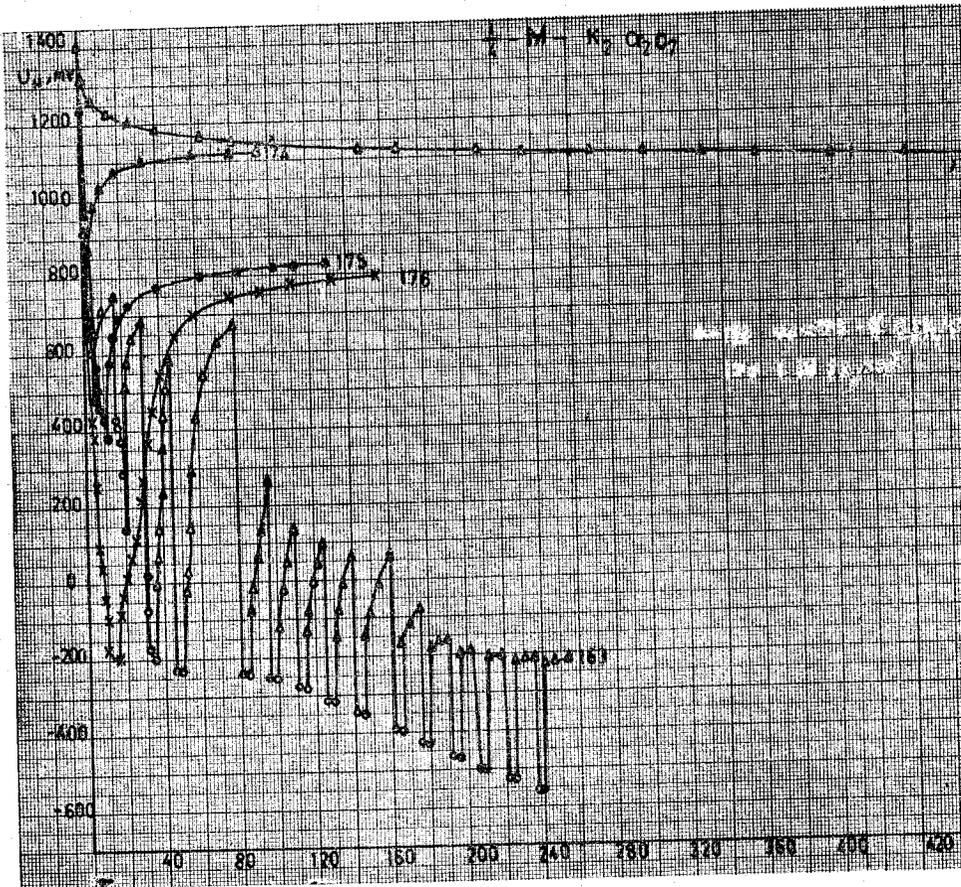


Abb. 8. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in 1/4-M- $K_2Cr_2O_7$: ohne Stromfluss (173) und nach intermittierender Strombelastung: die Spannungen mit (o) Stromfluss von 0.06; 0.01; 0.02; 0.05; 0.08; 0.2; 0.8; 2; 4; 8; 16; 24; 32; 40; 48 mA/cm^2 und mit (Δ) ruhenden (163) und nach Stromunterberechnung bei +650 mv (174) bzw. +400 mv mit 6 $\mu A/cm^2$ (175) und bei -200 mv mit 20 $\mu A/cm^2$ (176), pH = 3.7. Mit Rührung.

(Kurve 186). Die obere Kurve 185 wurde nach vorangegangener Aktivierung ohne Anwendung eines Stromes erhalten, wobei sich allmählich ein stationärer Zustand bei ca. + 800 mv einstellte. Die jeweils angewendeten Strömdichten sind unter abb. angegeben. Nach Belastung der Elektrode mit 80 mA/cm^2 wurde der Strom endgültig unterbrochen, die Spannung steigt nun unter der Wirkung des Luftsauerstoffes allmählich wieder an und dürfte nach längerer Zeit wieder den stationären Endwert von ca. + 800 mv erreichen. Dieser stationäre Endwert ist durch eine auch von anderer Seite Abb. 6, 7, 8, 9, 10 beobachteten Sauerstoffbelegung der Platinelektrode verursacht. Die ähnlichen Ergebnisse wurden auch in 0.01-n- H_2SO_4 Lösung ermittelt [15].

Eine entsprechende Versuchsreihe wurde auch in einer $1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Lösung durchgeführt, (Siehe Abb. 8). Nach Einschalten eines kathodischen Stroms von $6 \mu\text{A/cm}^2$ und Stromunterbrechung bei + 650 mv (d. h. einer Spannung, die noch oberhalb der üblichen Stufe liegt) steigt die Spannung nach der Stromunterbrechung relativ rasch wieder auf den stationären Endwert von ca. 1100 mv an (Nr. 174).

Dies bedeutet, dass die ursprüngliche Oxydschicht auf der Elektrodenoberfläche im Wesentlichen erhalten geblieben bzw. wieder hergestellt worden ist. Wurde nun mit der gleichen Stromdichte eine Spannung etwas unterhalb der Stufe also bei ca. + 400 mv erreicht und dann ausgeschaltet, (Nr. 175), so näherte sich die Spannung nach der Stromunterbrechung einem etwa 300 mv niedrigeren Endwert. Die gleichen Endwerte wurden bei zunehmenden Stromdichten z. B. $20 \mu\text{A/cm}^2$ (Nr. 176) erhalten. Bei Wiederholung der gleichen Versuchsreihe mit der gleichen Dichromatlösung, der aber noch 1-n- K_2SO_4 -Lösung zugegeben war, ergaben sich fast gleiche Resultate [15]. Die erhöhte Fremdanionenkonzentration (SO_4^-) hatte also bei diesen Versuchen mit kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen keine besondere Wirkung.

Bei den Versuchen in Abb. 9 kam eine Dichromatlösung von gleicher Konzentration diesmal aber mit einem Zusatz von 0.01-n- H_2SO_4 zur Anwendung. In den beiden Kurven Nr. 155 und Nr. 158 wurde mit $6 \mu\text{A/cm}^2$ bis + 450 mv bzw. bis -50 mv kathodisch vorpolarisiert. Beide Spannungswerte liegen unterhalb des kleinen Wendepunkts. Nach dem Ausschalten des Stromes steigt die Spannung relativ rasch auf den stationären Endwert

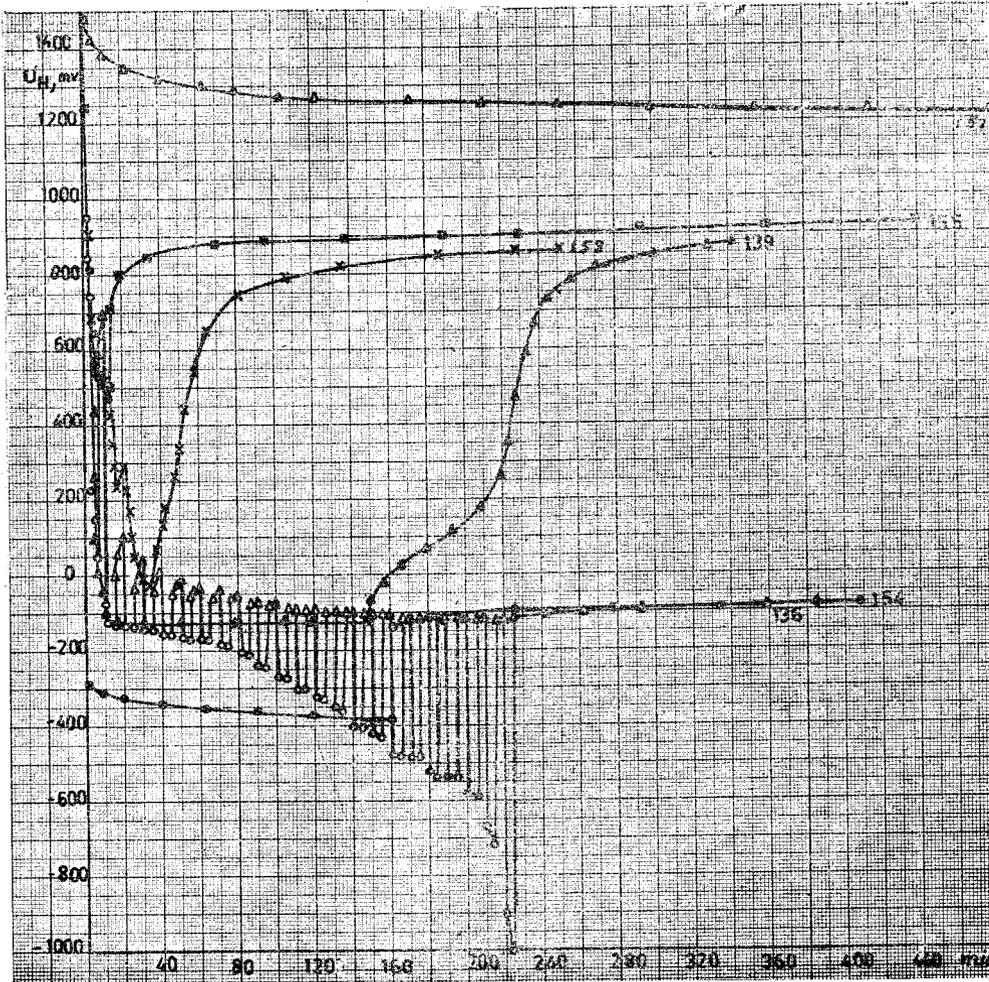


Abb. 9. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in $1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $0.01\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ ohne Strom (157) und nach Stromunterbrechung bei $+450\text{ mv}$ und -50 mv mit $6\ \mu\text{A/cm}^2$ (155, 158), sowie bei -120 mv mit $20\ \mu\text{A/cm}^2$ (139) und -380 mv mit $24\ \text{mA/cm}^2$ (154), schliesslich eine fortlaufend intermittierte Spannungs-Zeitkurve; die Spannungen mit (o) Stromdichte von $0.02; 0.05; 0.08; 0.2; 0.4; 0.8; 1.2; 4; 8; 12; 16; 20; 24; 28; 32; 36; 40; 42; 44; 50$ und $70\ \text{mA/cm}^2$ und mit (Δ) ruhenden (136), $\text{pH} = 2.1$. Mit Rührung.

an, der mit ca. 900 mv wieder etwa 300 mv tiefer liegt, als der ohne Stromfluss ermittelte stationäre Endwert. In der zweiten Kurve Nr. 158 zeigt sich bei ca. 150 mv ein ganz schwacher Wendepunkt, der bei der dritten Kurve Nr. 139 neben einem zweiten, höher gelegenen (ca. 350 mv) deutlich auftritt. Bei diesen Versuchen war der Strom erst bei -120 mv unterbrochen worden, auch war die Polarisationszeit erheblich länger (150 Min.). Schliesslich wurde noch eine intermittierte Spannungszeitkurve (wie Kurve 163 in Abb. 8) aufgenommen (Nr 136), bei der die zwischendurch jeweils unterbrochenen Ströme von 0.02 mA/cm^2 bis 70 mA/cm^2 gesteigert wurden. Ein relativ stabiler Endwert ergab sich für die wasserstoffbedeckte Elektrode bei -170 mv. Der gleiche Wert wurde auch erhalten, wenn längere Zeit mit 24 mA/cm^2 vorpolarisiert worden war (Nr. 154).

In Folge nicht ausreichender Wasserstoffionenkonzentration hatte sich auch bei diesen Versuch eine stabile Deckschicht ausgebildet, die wohl mit derjenigen früherer Versuche mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Lösungen identisch war. Die in $0.04\text{-M-HClO}_4 + 1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Lösungen durchgeführten Versuchsreihen stimmen weitgehend mit jenen der Abb. 9. Überein [15]. Daurus geht hervor, dass in dem gegebenen pH-Bereich eine typische Fremdanionenwirkung, die HClO_4 bekanntlich nicht ausübt, noch nicht massgebend ist. Bei den bisher in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen, reichten die Wasserstoffionenkonzentrationen offenbar noch nicht aus, um die bei der Reduktion der Chromationen auftretende Deckschicht aufzulösen oder zu beseitigen. Man erkennt dies, wie schon erwähnt, daran, dass nach längerer kathodischer Polarisation die H_2 -Polarisation der Elektrode mehr oder weniger längere Zeit erhalten bleibt, also die Reaktion zwischen dem Wasserstoff in der Elektrode und der oxydierenden Lösung weitgehend unterbunden ist. Nach der Stromunterbrechung steigt die Spannung je nach der Vorpolarisationsdauer allmählich auf einen stationären Endwert an, der um 300 mv niedriger liegt als die Anfangs ruhespannung. Es bleibt in diesen Lösungen auf der Elektrode eine Deckschicht erhalten, die einer Verbindung niedriger Oxydationsstufe des Platins und Chromhydroxydkomplexe entspricht.

In den nun folgenden Versuchen (Abb. 10 und 11) wurde eine Elektrolytlösung verwendet, ($1\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

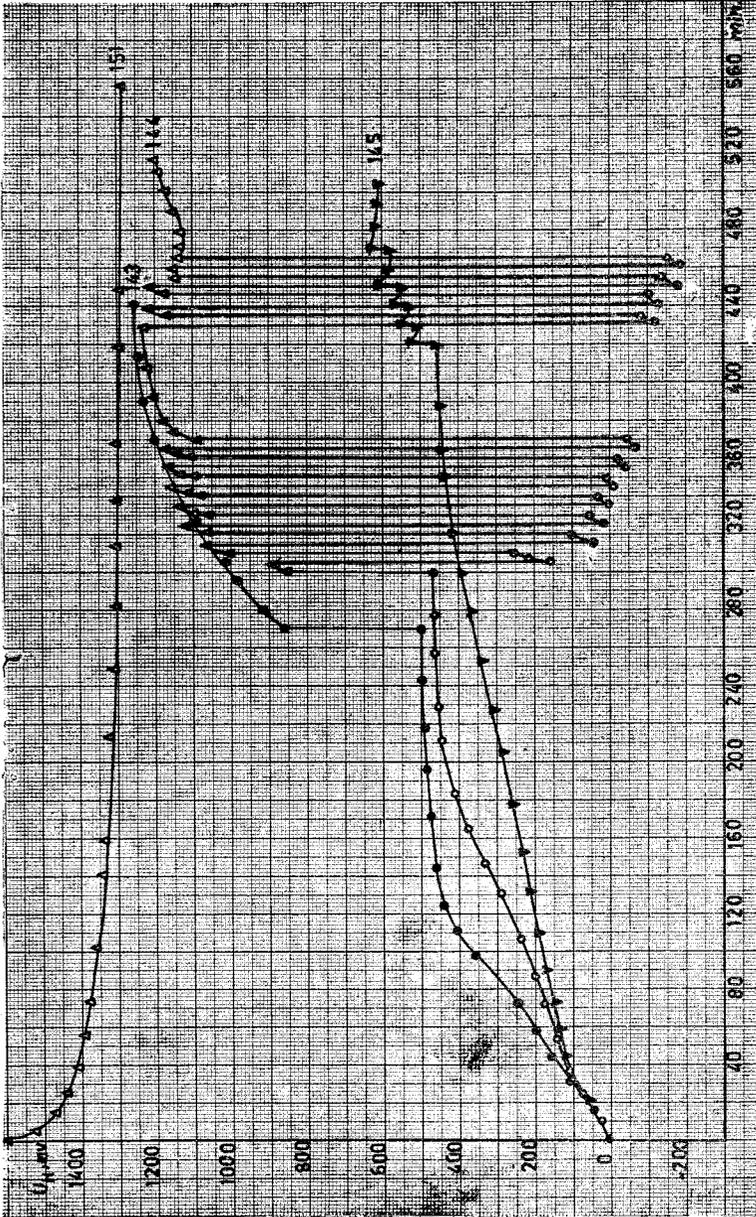


Abb. 10. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in $1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ ohne Strom (151) und nach kathodischer Belastung mit 6 mA/cm^2 und nach folgender Stromunterbrechung (143), nach folgender intermittierter Belastung die Spannungen mit (o) Stromfluss von 6; 6; 8; 16; 24; 100; 200; 320; 400; 600 und 680 mA/cm^2 und mit (Δ) ruhenden (144) und nachfolgender abnehmender Stromdichte von $2:1; 0.4; 0.08; 0.02\text{ mA/cm}^2$ (145), $\text{pH} = 0.3$ mit Rührung.

die nunmehr befähigt war, die Deckschichten nach Stromunterbrechungen aufzulösen oder zu beseitigen. Bei den in Abb. (10) dargestellten Versuchsreihen wurde nun sofort die relativ beträchtliche Stromdichte von 6 mA/cm^2 eingeschaltet und zunächst die zeitliche Spannungsänderung bestimmt. Dabei steigt die Spannung rasch mit der Zeit von ca. 0 bis 450 und 500 mv an. Bei dem ersten Versuch (Nr. 143) wurde der Spannungsanstieg unter Stromfluss 270 Min. und nach Stromflussunterbrechung 440 Min. weiter verfolgt, wobei die ursprüng-

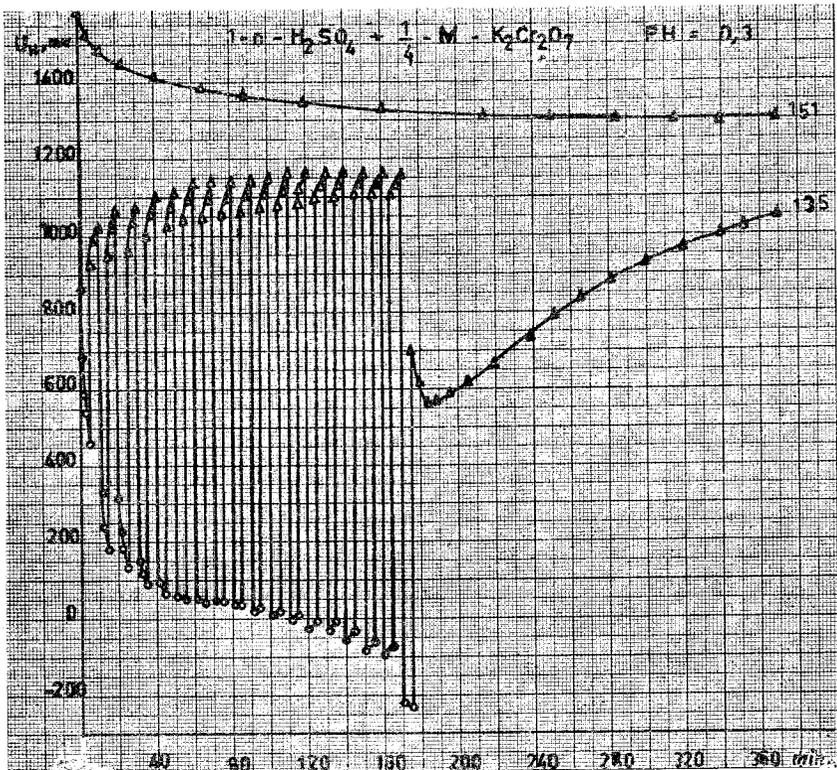


Abb. 11. Spannungs-Zeitkurven an oxydierten Platinelektroden in $1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{-H}_2\text{SO}_4$ Ohne Stromfluss (151) und nach wiederholter intermittierter Belastung: die Spannungen mit (o) Stromfluss von 0.02; 0.05; 0.08; 0.2; 0.4; 0.8; 1; 1.2; 2; 4; 8; 16; 44; 52; 100; 160; 200 und 200 mA/cm² und mit (Δ) ruhendem (135) und anschließenden Ausschalten des Stroms, zwischen der 176. und 180. Minute Unterbrechung der Magnetrührung, $\text{pH} = 0.8$.

liche Anfangs Spannung bereits wieder nahezu erreicht war. Bei dem zweiten Versuch (Nr. 144) wurde nach 300 Min. der Strom kurze Zeit unterbrochen und jeweils intermittierte steigende Stromdichten von 6 bis 200 mA/cm² angewendet. Von 430 Min. ab wurden wiederum intermittierte Stromdichten von 320 bis 680 mA/cm² aufgegeben. In der ersten Periode nähert sich die Ruhespannung wiederum weitgehend dem Anfangsruhwert. Bei der zweiten, bei der die höhere Stromdichte zur Anwendung kam war ein vorübergehendes Absinken und wieder Ansteigen der Ruhespannung in Folge der sich ausbildenden H₂-Belegung auf der Elektrode zu beobachten (Vergl. in Abb. 11 Kurve 135). Bei dem 3. Versuch (Nr. 145) wurde nun in der 420 Minute die Stromdichte erniedrigt und die dadurch bedingte geringe Spannungserhöhung bestimmt. Je kleiner die Stromdichte ist, desto höher liegt die Spannung, also überwiegt die Oxydationswirkung des Bichromat als kathodische Reduktion. Man ersieht aus den Ergebnissen dieses Versuches der Abb. 10, dass die sich bei kathodischen Stromfluss ausbildende Deckschicht bei der gegebenen Wasserstoffionenkonzentration nicht resistent ist. Die zweite, mit etwas anderem, aus Abb. 11 ersichtlichen Versuchsbedingungen durchgeführte Versuchsreihe führte im wesentlichen zu dem gleichen Resultat. Auch hier ergibt sich nach Stromunterbrechung rasch der durch die obere Kurve gekennzeichnete Anfangszustand der Elektrode. Eine sich bei der intermittierten Strombelastung ausbildende Deckschicht hat in diesen Lösungen keine Beständigkeit. Wird die bei den Versuchen von Abb. 8 mit Deckschicht überzogene Elektrode nachträglich in die stärker saure Elektrolytlösung (der in Abb. 10 u. 11) dargestellten Versuche eingetaucht, so steigt die Spannung im stromlosen Zustand allmählich auf den in den Abb. 10 u. 11 bestimmten Anfangsruhwert an.

3). Spannungs-Zeitkurven mit anfangs oxydierten oder mit oxydfreien Elektroden.

In Abb. 12 sind wie auch in Abb. 1 Spannungs-Zeitkurven aufgenommen, bei denen die Kurven (371, 394, 399) wie früher an einer oxydbedeckten Elektrode, die Kurven (419, 370) aber an oxydfreien Elektroden bestimmt wurden. Während die Kurven oxydfreien Elektroden schon bei ca. 650 mv umbiegen und

weiterhin fast horizontal verlaufen, ergeben die Messungen an den oxydierten Elektroden den aus früheren Figuren geläufigen Verlauf mit einem sehr starken Spannungsabfall und einem

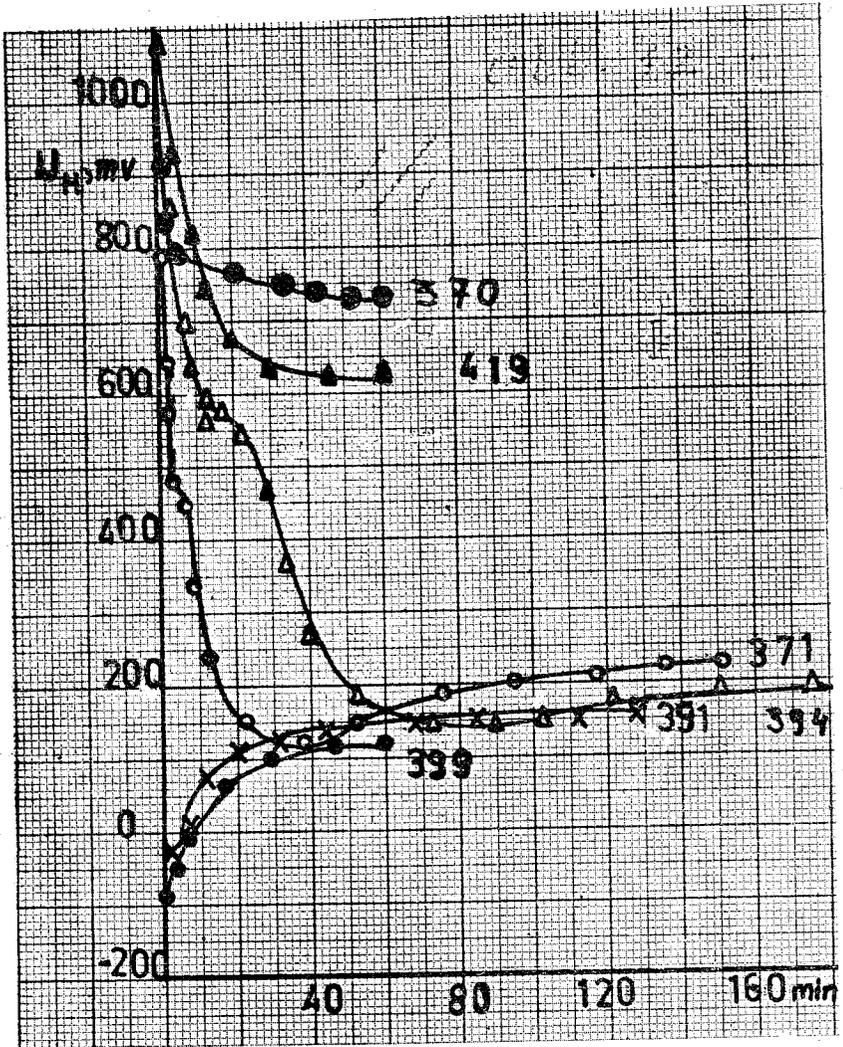


Abb. 12. Spannungs-Zeitkurven an Platinelektroden in $1/4\text{-M}\cdot\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{-N}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ an oxydierten Elektroden bei $4\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (370), $14\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (371); an oxydfreien Elektroden bei $14\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (370 und 419); an oxydierten-oder oxydfreien Elektroden bei $25\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (391), $68\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (399), $\text{pH} = 0.8$, mit Rührung.

mehr oder weniger raschen Wideransteigen der Spannung. Wie daraus hervorgeht, erfolgt der weitgehende Abfall der positiven Spannungs-bzw. auch die Entstehung der Minima von Abb. 1 im Zusammenhang mit der Reduktion der Sauerstoffbedeckung bei oxydbedeckten Elektroden (Passiv), bleibt aber bei kleinerer kathodischer Strombelastung aus, wenn die Elektrode von Oxydfreie (Aktiv) [8] ist.

In Abb. 13 kommt ein Versuch zur Darstellung, bei dem

wiederum stufenweise die vorgegebene Stromdichte gesteigert wurde. Hierbei war aber im Gegensatz zu dem Versuch der Abb. 6 die oxydfreie Elektrode verwendet worden. Während nach Vorgabe der erhöhten Stromdichte die Spannung oberhalb von 600 mv jeweils noch absinkt, bleibt gerade bei 600 mv und einer Stromdichte von $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ die Spannung nach Stromerhöhung nahezu konstant. Die gleiche Erscheinung beobachtet man wieder bei etwa 300 mv. Oberhalb dieses Potentials sinkt die Spannung nach Vorgabe der erhöhten Stromdichte ab, unterhalb steigt sie wieder an.

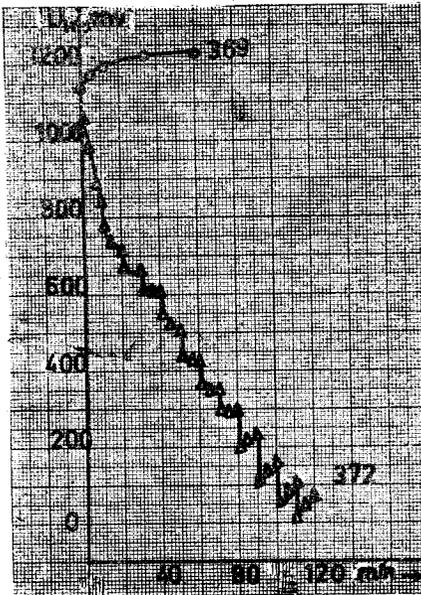


Abb. 18. Spannungs-Zeitkurven an oxydfreien Platinelektroden in 14-M- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ ohne Stromfluss (369) und zunehmender Stromdichte von 0.05 ; 0.08 ; 0.015 ; 0.03 ; 0.06 ; 0.12 ; 0.24 ; 0.48 ; 0.96 ; 1.98 ; 3.84 und 12 mA/cm^2 , $\text{pH} = 0.8$, mit Rührung.

Auch hierbei zeichnen sich beide Spannungswerte von 600 und 300 mv besonders aus, ein Hinweis darauf, dass in diesen Gebieten oxydische Verbindungen verschiedener Oxydationsstufen vorliegen. Vergleiche dazu Hinweiese in den Abb. 1, 5, 6 und 8. Weiterhin wurden auch nochmals Spannungszeitkurven in $0.001\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei konstantem Strom von $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufgenommen und zwar diesmal sowohl an der

voroxidierten wie auch an der oxydfreien Platinelektrode (Abb. 14). Die Kurve (Nr. 321) ist an der oxydierten Elektrode aufgenommen, die Umbiegung der Kurve zwischen 500-400 mv ist sicherlich durch die Reduktion des Oberflächenoxydes veranlasst. Weiterhin entsteht dann eine, bei dem vorliegenden pH nicht lösliche Deckschicht, die das Abreagieren des Wasserstoffs verhindert, sodass die Kurve schliesslich bei einer

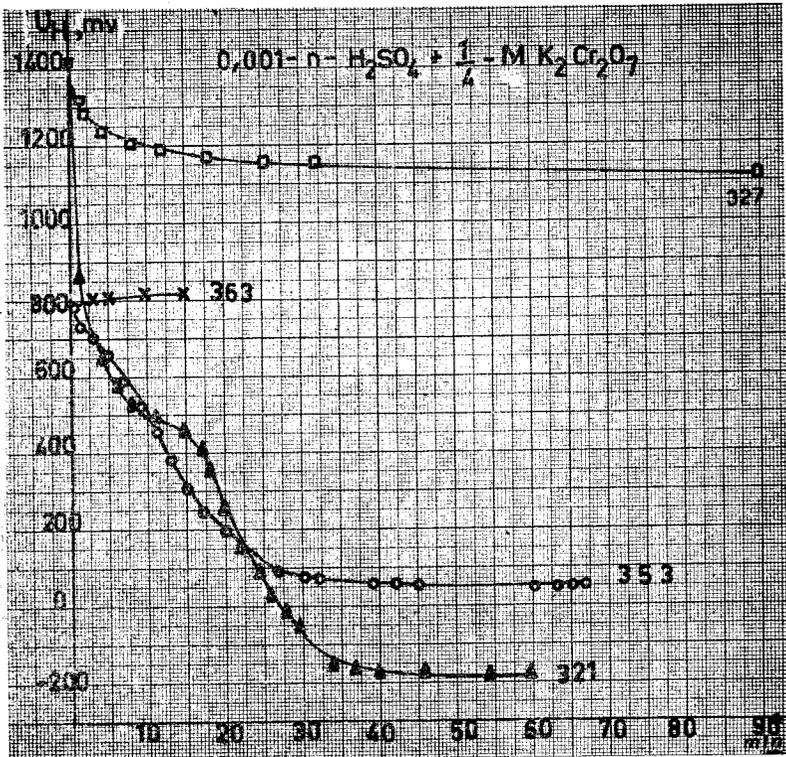


Abb. 14. Spannungs-Zeitkurven in $\frac{1}{4}$ -M-K₂Cr₂O₇ + 0,001-n-H₂SO₄ an oxydierte Platinelektrode ohne Stromfluss (327) und bei $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (321) und oxydfreien Platinelektroden ohne Strom (353) ~~mit Rührung~~, mit Rührung.

gewissen H₂-Überspannung horizontal endet. Bei den weiteren Versuchen (Nr. 353) war die oxydfreie Elektrode verwendet worden, es beginnt daher sofort an der weitgehend reinen Platinoberfläche eine Chromatreduktion mit Cr⁺⁺⁺ und Deckschichtbildung. Diese mit der oxydfreie Elektroden

aufgenommenen Kurven enden bei etwas verschiedenen und meist etwas höherliegenden Spannungen. Die Endwerte streuen stärker als diejenigen mit ursprünglich vorhandener Oxydschicht. Belässt man die oxydfreien Elektroden in der gleichen Lösung ohne Strom, so steigt die Spannung alsbald ein wenig an (Nr. 363), bis aus jenen Wert, der etwa 300 mv niedriger liegt, als der Anfangsruhwert und wohl einer niedrigeren Oxydbelegung des Platins entspricht. (Vergleiche LORENZ [9] und andere [10-14]. Belässt man aber die Oxyd freie Elektrode in Säure Lösung (in Abb. 13 Kurve 369), so zeigt sich gleich eine ziemlich positivere Spannung und es wird der Anfangsruhwert erreicht.

Die Kurvenverläufe sind an oxydfreien Elektroden in $1/4$ M- $K_2Cr_2O_7$ Lösung ähnlich wie die in Abb. 14 wiedergegebenen Kurven [15]. Schliesslich zeigt Abb. 15 die Änderung der Bezugsspannung (U_H) mit dem Logarithmus der Stromdichte ($\log i$). Diese Kurven wurden aus den galvanostatisch aufgenommenen Spannungs-Zeitkurven ermittelt (Abb. 4-6 und 14 u.a.) Die anderen Spannungs-Zeitkurven sind wegen der Aehnlichkeit mit den anderen vorher nicht gegeben worden. Die auf jeder Kurve gezeichneten Spannungspunkte sind die sogenannten Quasigleichgewichts-Spannungen, die der betreffenden konstanten Stromdichte von Spannungs-Zeitkurven entsprechen. (z.b. Kurve 3 in Abb. 15 wurde von der Kurve 148 Abb. 6 ermittelt.)

Man kann die hier wiedergegebenen Kurven in zwei Gruppen einteilen: I. In den Lösungen mit höherer pH Werten (Nr. 5-8) finden bei positiver Spannung praktisch keine Chromat-reduktionen statt, nur bildet sich auf der Elektrode eine Deckschicht von ca. + (600-400 mv) aus, und es springen die Bezugsspannungen je nach ihrer pH Lage auf das negative Potential (Es kann durch dieser Potential ungefähr der pH wert der Lösung berechnet werden) und es entwickelt sich ausschliesslich Wasserstoff, dann springen die Potentiale auf die Spannungen der metallischen Chromabscheidung über.

In der II. Gruppen sieht man an den Lösungen mit niedrigerer pH werten zwei Kurven, die eine bezieht sich (Nr. 3) auf eine Elektrode mit Oxydschicht, die andere (Nr. 4) auf eine oxydfreie Elektrode deren sonstige Versuchsbedingungen aber völlig gleich sind. Die mit Oxydschicht aufgenommene Kurve (am Anfang des Versuchs war die Elektrode passiv) zeigt zuerst

in Minimum, während die mit der oxydfreien Elektrode aufgenommene (die Elektrode war am Anfang aktiv) mit noch positiverer Spannung als die Kurve 3 der Chromat Reduktion abläuft, dann mit grösserer Stromdichte langsam auf die ungefähr gleiche Spannung mit Kurve 3 zustrebt. Also ist der



Abb. 15. Änderung des Spannungs mit der $\log i$ an oxydierten Platinelektroden in 1-n- H_2SO_4 (1); 0.01-n- H_2SO_4 (2); 1-n H_2SO_4 + $1/4$ -M- $K_2Cr_2O_7$ (3); 0.04-n- $HClO_4$ + $1/4$ -M- $K_2Cr_2O_7$ (5); 0.01-n- H_2SO_4 + $1/4$ -M- $K_2Cr_2O_7$ (6); $1/4$ -M- $K_2Cr_2O_7$ (7); 1-n- K_2SO_4 + $1/1$ -M- $K_2Cr_2O_7$ (8); und an oxydfreie Platinelektrode in 1-n- H_2SO_4 + $1/4$ M- $K_2Cr_2O_7$ (4) mit Rührung.

Kurvenverlauf von der Vorbehandlung der Elektrode stark abhängig. Schliesslich kommen noch zwei Kurven in dieser Abb. vor, die in der bichromatfreien 1-n-(Nr. 1) und 0.01-n- H_2SO_4 (Nr. 2) aufgenommen worden sind (beide mit Oxydschicht). Die

erste Stufe dieser Kurven liegen ungefähr im gleichen Spannungsbereich wie die Kurve 4. Daraus geht hervor, dass die Chromatreduktion über ein Oxyd des Elektrodenmetalles verläuft. In diesem Gebiet wurde die Reduktion des Platinoxydes von anderen Autoren auch beobachtet [9-14].

Man kann von den bisher beschriebenen Versuchen sagen, dass in kleineren Wasserstoffionenkonzentrationen die Chromatreduktion nicht möglich ist, weil selbst noch mit geringstem Strom auf der Elektrode eine nicht in der betreffenden Lösung lösliche Deckschicht gebildet wird und weitere Reduktion verhindert. (Die Deckschicht besteht aus einem niedrigeren Oxyd des Platin und eventuell des Chromhydroxyd Komplexes). Weil diese Deckschicht in säurer Lösung nicht beständig ist, kann auf dem partiell angegriffenen Teil der Elektroden die Chromatreduktion verlaufen, unter sogar ziemlich positiverer Spannung, wenn die Elektrode am Anfang aktiv ist. Wird aber der Strom erhöht, so wird die Chromatreduktion zu einer noch niedrigeren Oxydationsstufe des Elektrodenmetalls verlaufen, weil die kathodische Reduktion nicht mehr mit der Oxydation des Chromates an der Elektroden Oberfläche kompensiert werden kann.

Eine nähere Untersuchung der diese Arbeit kennzeichnenden stationären Spannungswerte wird in der nachfolgender Arbeit erfolgen.

Die experimentellen Teile dieser Arbeit wurden in der elektrochemischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Technischen Hochschule München durchgeführt. Ganz besonders bin ich Herren Prof. Dr. Phil. C. A. KNORR† zu Dank verpflichtet, dass er mir in seinem Institut Arbeit möglichkeiten und wertvolle Anregungen gegeben hat.

Litaratur

- [1] I. M. Kolthoff and A. M. Schams El Din, J. Phys. Chem., **60**, 1564 (1956)
- [2] G. Krämer, Diplomarbeit Universität Innsbruck 1944
- [3] C. Milkowski, Diplomarbeit TH München 1950.
- [4] R. Weiner, Metalloberfläche **14** (1960) Heft, **3**.
- [5] E. Müller und Stscherbokow, Zeit. für Elek. Chem. **35**, 222 (1929).
E. Müller und Essin, Zeit. für Elek. Chem. **36**, 2 (1930).
- [6] M. Hitzler und C. A. Kuorr, Zeit. für Elek. Chem und Angew. Physik.
Chem. Band **53** Heft **4**, 288 (1949).
- [7] G. Falk, M. Krieg und E. Lange, Zeit. für Elek. Chem. **55**, 895 (1951)
K. Nagel, R. Ohse und E. Lange, Zeit. für Elek. Chem. **61**, 795 (1957)
- [8] R. Weiner, Metalloberfläche, **14**, (1960) Heft **1**.
- [9] H. Lorenz und Spielmann, Zeit. für Elek. Chem. **15**, 293 (1908).
H. Lorenz, Zeit. für Elek. Chem. **14**, 661 (1908).
- [10] I. M. Kolthoff and N. Tanaka, Anal. Chem. **26**, 682 (1954).
- [11] A. D. Obrutschewa, Jour. Phys. Chem. **26**, 1448 (1952).
- [12] J. Giner, Zeit. für Elek. Chem, **63**, 986 (1959).
- [13] F. Will, Doktorarbeit TH. München August (1959).
- [14] K. Nagel und H. Dietz, Electrochimica Acta, **4**, 1 (1961).
- [15] S. Üneri, Habilitation Arbeit der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Ankara, März, (1960) Ankara.

(Manuskript eingegangen am 15.12.1961)