

III. Strom-Spannungs-und Spannungs-Zeitkurven an Platin-und Palladiumelektroden in $K_2Cr_2O_7$ L6sungen mit Zusätzen von radioaktiver Schwefelsäure

von Saadet ÜNERİ (*)

(*Institut für Physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Ankara*)

Özet : Aynı mecmuada daha önce neşredilmiş olan çalışmanın I. ve II. kısmında kromatin katodik redüksiyonunun tercihan elektrodun oksitli ara bileşikleri üzerinden yürüdüğü gösterilmişti Elektrot yüzeyini örten bileşikleri daha yakından incelemek üzere, bu çalışmada deneyler radyoaktif sülfürik asid (S-85) ilâve edilerek yapılmıştır. Bu yolla elektrot yüzeyini örten ve aktif sülfat iyonu ihtiva eden film iyice yıkandığı halde, elektrot aktivitesi için her defada aynı tekrak edilebilir değerleri ölçmek mümkün olabilmıştır. Potansiyel-Impuls eğrilerinin gidişinden takriben +260 mv ilâ sıfır mv arasında birinci filmin teşekkül ettiği akla yakın gelmektedir (II. basamak). Negatif potansiyellerde impuls sayısı (yani film kalınlığı) artmaktadır (III. basamak). Son olarak impuls sayısı muhtemelen metalik krom ayrılması ile ilgili olarak, üçüncü defa (IV. basamak) artmaktadır. Film içindeki aktif olmyan sülfat iyonları aktif sülfat iyonları ile mübadele edilebildiğine göre, sülfat iyonlarının film ile elektrot arasında hapsedilmiş olabilecekleri asla düşünülemez, aksine bu sülfat iyonları Cr^{+++} iyonlarına bağılı bulunmalıdırlar.

Filmin H_2SO_4 , $HClO_4$ ve $NaOH$ içinde mübadele kabiliyeti ve kısmi direnci incelenmiş ve filmin 1-n- $NaOH$ içinde daha kolay çözündüğü tespit edilmiştir. Bu da filmin bazlarda bilhassa kolay çözünen hidroksil grupları ihtiva ettiğini kabul eden görüşe [1, 2] uygun düşmektedir.

* * *

Zusammenfassung : In dem I. und II. Teil dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die kathodische Reduktion des Chromats nachweislich bevorzugt über oxydische Verbindungen erfolgt. Um die Zusammensetzung der Oberflächenverbindungen näher zu untersuchen, wurden in diesem Teil die Versuche mit Zusetzung von radioaktiver Schwefelsäure (S.85) durchgeführt. Auf diese Weise war es nach gutem Abspülen der Elektrode möglich, das Vorhandensein von radioaktiven Sulfationen in der Deckschicht der Elektrode reproduzierbar zu messen. Der Verlauf von Spannungs-Impulskurven legt es nahe, dass in dem Gebiet von etwa +260 mv bis etwa Null mv eine erste Deckschicht gebildet wird (II. Ast). Bei negativen Spannungen nehmen die

* Adresse: Doçent Dr. Saadet Üneri, Fen Fakültesi, Fizikokimya Kürsüsü ANKARA

Impulszahlen (entsprechend die Schichtdicke) zu (III. Ast) und schließlich steigt sie wohl im Zusammenhang mit der Abscheidung von metallischen Chrom zum dritten Mal (IV. Ast) an. Weil die inaktiven Sulfationen in den Oberflächenverbindungen gegen radioaktive Sulfationen austauschbar sind, können Sulfationeneinschlüsse wohl kaum angenommen werden, vielmehr dürfte sichergestellt sein, dass diese Sulfationen an das Cr^{+++} gebunden sind, dass also die Oberflächenverbindungen komplex gebundene Sulfationen enthalten.

Es wurden die partielle Resistenz bzw. Austauschbarkeit der Deckschichten in H_2SO_4 , HClO_4 und NaOH untersucht und festgestellt, dass sich die Deckschicht in 1-n-NaOH leichter auflöst. Dies würde im Einklang stehen mit der Annahme, dass die Deckschicht, welche vielleicht Hydroxogruppen [1, 2] enthält, sich in Lauge besonders leicht auflöst.

EINFÜHRUNG

Wie in dem I. und II. Teil dieser Arbeiten gezeigt wurde, lassen sich durch Ermittlung von Spannungs-Zeit bzw. Strom-Spannungskurven an Platin- und Palladiumelektroden in Dichromatlösungen in gewissen Spannungsbereichen Oberflächenbedeckungen und deren Eigenschaften ermitteln.

Um nun Aussagen darüber zu gewinnen, ob derartige Schichten reine Oberflächenoxyde oder komplizierte SO_4^- haltigen Oberflächenverbindungen enthalten, wurden in dieser Arbeit noch weitere Versuche mit radioaktiver Schwefelsäure durchgeführt. Da bei den Verbindungen des dreiwertigen Chroms auch Komplexe entstehen, in denen die Anionen der Schwefelsäure mehr oder weniger fest gebunden sind, war zu hoffen, dass diese Anionen auf der Elektrode durch die Strahlungswirkung nachweisbar sein könnten.

EXPERIMENTELLES

Die Anordnung zur Messung der Radioaktivität bestand aus einer Universal Bleikammer der Firma Frieseke und Hoepfner, Erlangen-Bruck und dem Strahlungsmessgerät Typ FH 49 der gleichen Firma. Da die Messungen ausschließlich mit dem relativ geringe Strahlenintensität besitzenden Isotop S-35 erfolgten, wurde die Bleikammer mit einem empfindlichen Endfensterzählrohr ausgestattet. Es wurde ein Glockenzählrohr der Firma Frieseke und Hoepfner Typ FH 15 mit einem Flächengewicht von $1,10 \text{ mg/cm}^2$ verwendet. Für derartige Messungen ist eine genau reproduzierbare geometrische Anordnung zwischen Elektrode

und dem Zählrohrfenster bei jeder Messung notwendig. Daher wurde eine Tür der Bleikammer durchbohrt und mit einem Metallführungsrohr versehen, auf dessen Ende eine Glasschliffhülse befestigt war. Diese enthielt den entsprechenden Glasschliffkern, in dessen oberem Ende sich die eingeschmolzene Versuchselektrode befand. Sie bestand aus einem Platindraht von 0,3 mm Durchmesser und 35 mm Länge und war parallel zum Zählrohrfenster in 12 mm Abstand von diesem in jeweils gleicher Stellung angeordnet.

Um den Fehlern, die durch eine eventuelle geringe Unsymmetrie der Anordnung veranlasst sein können, zu begegnen, bzw. solche zu erkennen, wurde die Drahtelektrode zur Bestimmung der Impulszahlen jeweils viermal um je 90° gedreht und jedesmal die Zahl der Impulse in je 5 Min. ermittelt. Dabei ergab sich, dass diese Zahlen in den verschiedenen Stellungen meistens nahezu übereinstimmten. Auch wurde der Nulleffekt in den gleichen Zeitintervallen (insgesamt 20 Min.) bestimmt und bei den Ergebnissen berücksichtigt.

1. Ergebnisse potentiostatischer Messungen.

Um zunächst, die Adsorption der radioaktiven SO_4^- Ionen an Platinoberflächen zu prüfen, wurde eine durch Vorbehandlung oxydfrei gemachte Elektrode (siehe I. Arbeit in dieser Zeitschrift und [1, 2]) in eine insgesamt 0,001-n- H_2SO_4 (Aktivität $1,09 \times 10^{-3}$ mc/ml) eingetaucht und untersucht. In den Spannungsbereichen, in welchen nach einer anderen Methode von Balaschowa [3] maximale SO_4^- Ionen Adsorption festgestellt worden war, wurde die Elektrode bei den sich hierbei einstellenden Strömen jeweils 5 Min. belastet und nach der Übertragung in das Zählgerät ohne vorheriges Abspülen die Strahlungsintensität der Elektrode als stark schwankend mit etwa 30 Impulsen pro Minute ermittelt. Nach dem Abspülen der Elektrode vor der Überführung in die Zählkammer war die Impulszahl praktisch Null. Mit der hier verwendeten Methode lässt sich also die Adsorption der SO_4^- Ionen an der reinen Elektrodenoberfläche nicht ohne weiteres reproduzierbar ermitteln. Sobald nun aber, wie in Folgendem gezeigt wird, der radioaktiven H_2SO_4 Bichromat hinzugefügt und dann kathodisch belastet wird, zeigt die Elektrode eine auch nach dem Abspülen noch gut messbare Akti-

vität, die in gewissen Spannungsbereichen reproduzierbare charakteristische Maxima aufweist.

So wurden z.B. in einer $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ Lösung mit 0,001-n- H_2SO_4 zwei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Aktivität $1,09 \times 10^{-3}$ mc/ml (Abb. 1) oder $2,04 \times 10^{-3}$ mc/ml (Abb. 2, 3) betrug.

Bei der 1. Versuchsreihe wurde die oxydierte Platinelektrode in die Lösung eingetaucht und zunächst einmal 5 Min. darin belassen. Nach dem Herausnehmen und Abspülen zeigte die Elektrode praktisch keine Strahlungsaktivität. Sodann wurde die Elektrode erneut vorbehandelt, in die Lösung gebracht und eine Spannung von zunächst 750 mv aufgeprägt, die nun jeweils nach 15 Sekunden um je 50 mv erniedrigt wurde, so dass nach einer Minute kathodischen Stromflusses eine Spannung von

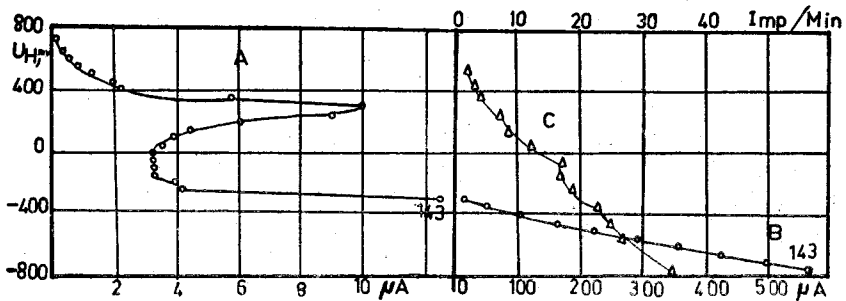


Abb. 1. Kontinuierliche Strom-Spannungskurven an einer oxydierten Platin Elektrode in $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ + 0,001-n- H_2SO_4 bei kleinem Strombereich (143-A) und grösserem Strombereich (143-B) und Impulszahl-Spannungskurve (C).

550 mv erreicht war. Nunmehr wurde die Elektrode herausgenommen, abgespült und die Impulszahl ermittelt. Dann wurde die Elektrode nach gesondeter Aktivierung wiederum von 750 mv Spannung mit gleichen Zeitintervallen insgesamt 1,5 Min. auf + 450 mv gebracht, herausgenommen und die Impulszahl ermittelt. Auf diese Weise wurden auch sämtliche übrigen Messpunkte der Strom-Spannungskurve (Nr. 143 A und B) und der Impulszahl-Spannungskurve (C) der Abb. 1 aufgenommen. Der gleiche Versuch wurde mehrfach wiederholt und ergab durchaus befriedigende Übereinstimmungen.

Dabei erscheint es zunächst bedenklich, dass bei diesem

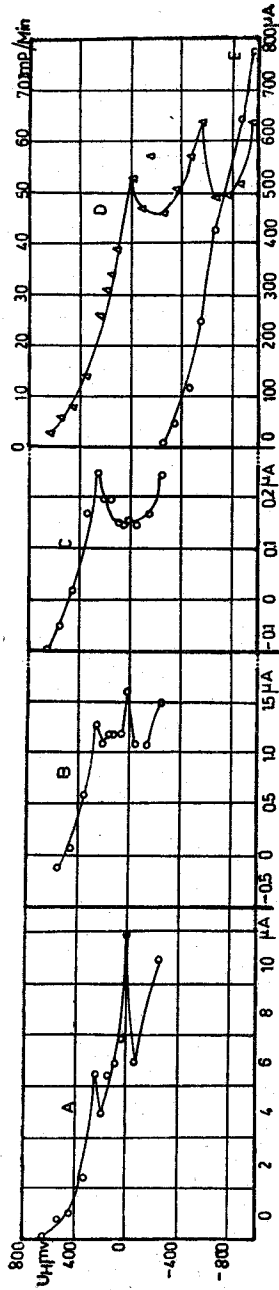
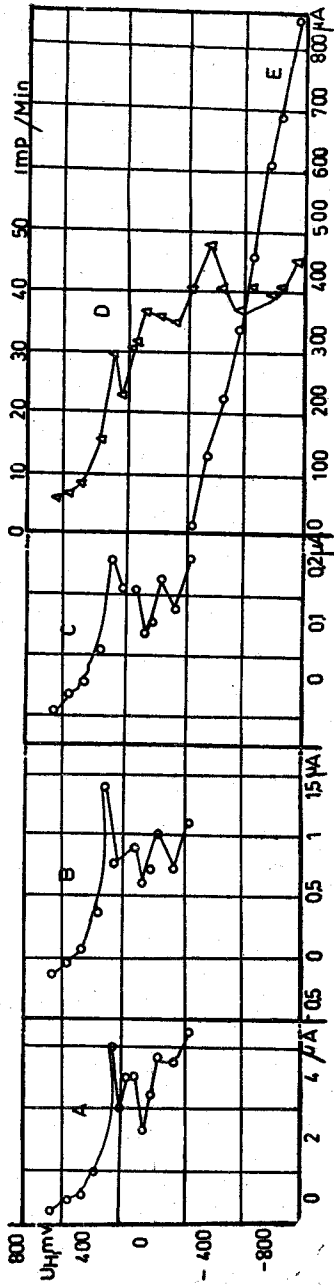


Abb. 2 und 3. Strom-Spannungskurven an einer oxydfreien neuen Platin Elektrode (oben) und (3) Elektrode (unten) in $2,5 \times 10^{-5}$ -M-K₂Cr₂O₇ + 0,001-p-H₂SO₄ bei kleinem Strombereich (A, B, C) und bei grösserem Strombereich (D) und Impulszahl-Spannungskurve (E).

Messverfahren die weniger positiven Spannungsbereiche erst nach etwas längerer Zeit erreicht wurden, als die positiveren. Die Elektrode war also verschieden lang kathodisch belastet (0,5 bis 7,5 Minuten).

Es wurden daher weiterhin einige Impulszahl-Spannungskurven aufgenommen, bei denen die oxydfreie Elektrode durch Überführung in die gleiche Lösung, die nun etwa den doppelten Aktivitätsgehalt hatte, eingetaucht. Die betreffenden Spannungen wurden sofort aufgeprägt und es wurde 5 Minuten bei

Tabelle 1

Die Beziehung zwischen Stromstärke und dem Zeitintervall der Spannungsaufprägung

U_H in mv	I_x , in μA			$I_x \cdot 15$	$I_x \cdot t_x$		I_{15}/I_{300}	I_{60}/I_{300}
	I_{15}	I_{60}	I_{300}		$I_x \cdot 60$	$I_x \cdot 300$		
450	0,15	0,06	0,01	2,25	3	6	15	6
350	0,85	0,35	0,05	12,3	21	15	17	7
250	5	1,4	0,2	75	84	60	25	7
200	3	0,75	0,15	45	45	45	20	5
150	4	1,7	0,15	60	102	45	27	11
100	6	0,9	0,15	60	54	45	40	6
50	2,2	0,6	0,08	33	36	18	27	7,5
0	3,4	0,7	0,1	51	42	30	34	7
- 50	4,7	1	0,2	82	60	60	28	5
-150	4,5	0,7	0,12	67	60	36	38	6
-250	5,5	1,1	0,2	82	66	60	28	5,5
-350	120	100	83	1800	6000	24900	1,5	1,2
-450	215	185	165	3225	11100	49500	1,36	1,12
-550	330	290	264	4950	17400	79200	1,24	1,1
-650	450	405	365	6750	24300	109500	1,23	1,1
-750	600	550	505	9000	33000	151500	1,18	1,09
-850	680	635	610	10200	38100	181500	1,12	1,04
-950	840	805	790	12600	48300	237000	1,08	1,02

dem dadurch erzeugten Stromfluss kathodisch polarisiert. Vor jedem einzelnen Versuch wurde die Elektrode also erneut vorbehandelt. Bei diesen Versuchen (Abb. 2), die mit einem neuen Platindraht aufgenommen worden waren und einer weiteren vollkommen gleichen Versuchsreihe mit einer gealterten

(etwas mehr aufgerauhten) Platinelektrode (Abb. 3) wurden Impuls-Spannungskurven erhalten, die ganz auffallend gleichartig verliefen und mit Abb. 1 weitgehend übereinstimmten. Die verschiedenen Arten des Messverfahrens hatten demnach wenig Einfluss auf den Verlauf der Impuls-Spannungskurven. In den Abb. 2 und 3 sind ausserdem noch die zugehörigen Strom-Spannungskurven aufgetragen worden, die aber, wie schon erwähnt, nicht bei kontinuierlicher Messung erhalten worden sind. Vielmehr wurde hier jeder Messpunkt nach gesondeter Vorbehandlung potentiostatisch eingestellt und ermittelt. Zu beachten ist dabei, dass die Stromwerte keineswegs stationär sind, vielmehr mit der Zeit zurückgehen. Um dies genau darzulegen, sind die Kurven A, B und C in den Abb. 2 und 3 beigelegt, bei denen die Messwerte jeweils nach 15 Sekunden (A), nach 60 Sekunden (B) und nach 300 Sekunden (C) bestimmt sind. Dabei wurde der Masstab der Abszisse der Strom-Spannungskurven derartig gewählt, dass einem $1 \mu\text{A}$ (A), $0,25 \mu\text{A}$ (B) und $0,05 \mu\text{A}$ (C) entsprechen. Die auf diese Weise aufgetragenen Strom-Spannungskurven stimmen in den Abbildungen nahezu überein. Je länger also die Spannung auf einem bestimmten Wert gehalten wird, desto kleiner ist der zu beobachtende Strom. Das Produkt aus Stromstärke und Zeitintervall der Spannungs Aufprägung erscheint also in erster Näherung konstant. Es gilt dies annähernd zwischen $+250$ und -250 mv. Um diese Regel zu prüfen, bzw. zu bestätigen, wurden in Tabelle 1 einige Zahlenwerte aus Abb. 2 (A, B, C) aufgeführt. In Spalte 1 und 2 sind die Spannungen (U_H), und die Stromwerte (I) sowie in Spalte 3 Produkt $I_x \cdot t_x$ ($t_x = \text{Intervallzeit}$) und in den Spalten 4 und 5 schliesslich die Verhältnisse I_{15}/I_{300} bzw. I_{60}/I_{300} aufgeführt, welche bei Gültigkeit der Regel konstant gleich $300/15=20$ bzw. $300/60=5$ sein sollten. Bei Hinzunahme weiterer Punkte bei noch negativeren Spannungen verliert die Regel vollständig ihre Gültigkeit. Es besagt dies, dass es sich in beiden Spannungsbereichen um ganz verschiedene Vorgänge handelt. In dem positiven Spannungsbereich dient offenbar der Strom der Deckschichtbildung, bei der negativeren Spannung ist es dagegen die Wasserstoffionenentladung, die zunächst hauptsächlich den Stromfluss bedingt.

Sowohl der Verlauf der in Abb. 2 und 3 dargestellten Strom-Spannungskurven, wie auch insbesondere der Verlauf der Spannungs-Impulskurven legt es nahe, dass in den Gebiet von

etwa +250 mv. bis etwa Null mv eine erste Deckschicht gebildet wird, die negative Ladungen erfordert und sicherlich die Entstehung von Cr^{+++} zur Folge hat. Da nun Cr^{+++} auch mit SO_4^- Ionen Komplexe bildet, die an die Platinoberfläche gebunden sind, ist es verständlich, dass nunmehr die Zahl der Impulse ansteigt, dann aber offenbar nach Vollendung der ersten Schicht etwa bei der Spannung Null konstant bleibt (Abb. 2) oder sogar zurückgeht (Abb. 3). Bei negativen Spannungen, bemerkenswerterweise etwas verschieden bei beiden Versuchsreihen, setzt dann erneut Cr^{+++} Bildung auf der Elektroden Oberfläche ein. Es können nun neuerdings SO_4^- Ionen eingelagert werden, wie die Zunahme der Impulse anzeigt. Nach Vollendung dieses An bzw. Umlagerungs Vorganges in der Oberfläche sinkt dann die Impulszahl wieder etwas ab, um schliesslich wohl im Zusammenhang mit der Abscheidung metallischen Chroms zum dritten Mal anzusteigen. Nachdem es sich bei dem erwähnten Schichten wohl um eine nicht mehr als monomolekulare Bedeckung handelt, wie eine Abschätzung der umgesetzten Elektrizitätsmengen ergab, können SO_4^- Ioneinschlüsse wohl kaum angenommen werden. Vielmehr dürfte sichergestellt sein, dass es sich um diese SO_4^- Ionen Komplexe handelt, die an das Cr^{+++} gebunden sind und auch zum Teil bis zu der letzten Endes erfolgenden Chromabscheidung in der Oberfläche verbleiben.

Dass es sich um gebundene SO_4^- Ionen handelt, ergibt sich auch aus der Beobachtung, dass inaktive SO_4^- Ionen in den Oberflächen Verbindungen gegen aktive SO_4^- Ionen austauschbar sind. Bei den in Abb. 4 dargestellten Versuchen wurden an einer oxydfreien Platinelektrode in $2,5 \times 10^{-5}$ M. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ einige Strom-Spannungskurven aufgenommen, bei denen insgesamt 0,01-n- H_2SO_4 ohne oder mit aktiven H_2SO_4 Zusätzen verwendet wurden. Die Strom-Spannungskurven, sind sowohl in aktiver wie auch in inaktiver Säure gut reproduzierbar erhalten worden. Kurve 407 a dieser Abb. wurde so erhalten, dass die Spannung von +850 mv beginnend in je 15 Sekunden um je 50 mv abnehmend bis -300 mv aufgegeben wurde. Es war dann die Impulszahl 44/Min.. In gleicher Weise wurde jetzt mit derselben Elektrode (ohne neue Vorbehandlung) die Aufnahme der Strom-Spannungskurve 407 wiederholt. Die entsprechende Impulszahl betrug nunmehr 48/Min., war also ungefähr

die gleiche Weiterhin wurde nun die gleiche Strom-Spannungskurve, diesmal aber in inaktiver Lösung aufgenommen, d.h. j_n üblicher Weise befilmt. Sodann wurde wieder in aktiver Lösung wie zuvor die wiederholte Strom-Spannungskurve aufgenommen. Nach Beendigung dieser Versuche betrug die Impulszahl nur

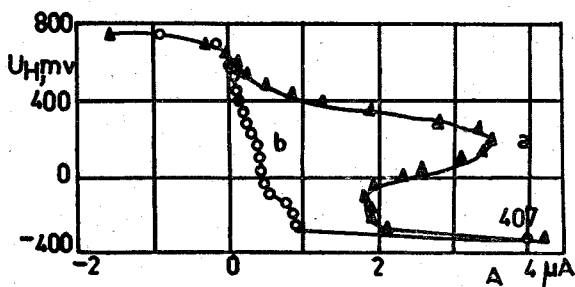


Abb. 4. Kontinuierliche Strom-Spannungskurven an einer oxydfreien Platin-Elektrode in $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7 + 0,01$ -n- H_2SO_4 (107 — a) und ihre wiederholte Strom-Spannungskurve (b).

37. Der mit inaktiven SO_4^- Ionen versehene Film hatte also in diesem Falle inaktive SO_4^- gegen aktive SO_4^- Ionen ausgetauscht.

Bei einem anderen Versuche wurde eine oxydfreie, Platin-Elektrode in reine 1-M- CrO_3 -Lösung bei 160 mv durch kathodische Belastung mit einem Film versehen. Sodann wurde diese befilmte Elektrode in die übliche Lösung ($0,001$ -n- $H_2SO_4 + 2,5 \times 10^{-5}$ M- $K_2Cr_2O_7$) eingetaucht und in zahlreichen Fällen die Aktivität der Elektrode bestimmt. Dabei wurden beträchtliche Impulszahlen erhalten. Z. B. 1) Min. ohne Stromfluss 40 Imp/Min. und nach kontinuierlicher Spannungsänderungen (wie in der Kurve 407 in Abb. 4) 60 Imp/Min. und bei 100 mv in 10 Min. Stromdurchfluss 53 Imp/Min., wodurch bewiesen ist, dass aktives Material (SO_4^- Ionen) durch Austausch oder Einlagerung in die Deckschicht aufgenommen wird.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war die Gesamtschwefelsäurekonzentration $0,001$ -n-. Es konnten dabei Deckschichten beobachtet werden, die eine Reduktion der Chromsäure in gewissen Spannungsbereichen vollständig verhindern. Die H^+ -Konzentrationen in diesen Lösungen war nicht ausreichend, die Deckschichten aufzulösen oder zu beseitigen. Es wurden nun auch Versuche durchgeführt mit einer $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$

Lösung und einer gesamt H_2SO_4 Konzentration 0,01-n-, wobei zunächst die Menge an radioaktiver Schwefelsäure die gleiche war wie in den früheren 0,001-n- H_2SO_4 Lösungen, sodass das Verhältnis der aktiven zu der inaktiven Säure 10 fach erniedrigt war. Infolge dieses verminderten Anteils an aktiver Säure waren bei diesen mehrfach wiederholten Versuchen die Impulszahlen wesentlich vermindert. Wurden nun weitere Versuche mit einer Aktivität $1,02 \times 10^{-3}$ mc/ml durchgeführt, so ergaben sich wieder nahezu die gleichen Impulszahlen (39 Imp./Min.). Hieraus geht hervor, dass auch in der 0,01-n- H_2SO_4 die Deckschicht noch nicht wesentlich vermindert bzw. aufgelöst ist und in erster Näherung das Verhältnis von aktiver zu inaktiver Säure für die Aktivität der Deckschicht massgebend ist.

Die bisher beschriebene Methode durch Hinzugabe noch weiterer Mengen aktiver Säure, das Verhältnis der aktiven zu der inaktiven Säure wenigstens einigermassen auf den ursprünglichen Wert zu bringen, war, bei 0,1 und 1-n- H_2SO_4 Lösungen mangels ausreichendem aktiven Materials nicht mehr durchführbar.

Hingegen konnten nähere Angaben über die partielle Resistenz bzw. Austauschbarkeit der Deckschichten in den verschiedenen Lösungen auf Grund folgender in Tabelle 2 dargestellter Versuche erhalten werden.

Zunächst wurde die üblicherweise vorbehandelte Elektrode in $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit aktiver 0,001-n- H_2SO_4 (Aktivität $2,04 \times 10^{-3}$ mc/ml) bei den in Spalte 1 von Tabelle 2 aufgeführten Spannungen bzw. Spannungsbereichen befilmt und die in Spalte 2 angegebene Zeitdauer (in Minuten) in den in dieser Spalte angegebenen inaktiven Lösungen belassen. Dabei ergaben sich an der befilmten Elektrode vor Beginn des Versuche die in Spalte 3 genannten Impulszahlen /Min. sowie nach dem Versuch die in Spalte 4 aufgeführten Werte. Spalte 5 zeigt schliesslich die Aktivitätsabnahme in %. Besonders bemerkenswert erscheint noch, dass die Aktivität der Elektrodenoberfläche bei den aufgeführten Versuchen in 1-n-NaOH besonders rasch abfällt. Dies würde im Einklang stehen mit der Annahme, dass die Deckschicht, welche vielleicht Hydroxogruppen enthält, sich in Lauge besonders leicht auflöst. Vergleiche Kolthoff [2], Müller [4].

Die kontinuierliche Strom-Spannungskurven wie für Platin-

Tabelle 2

Die partielle Resistenz bzw. Austauschbarkeit der Deckschichten in den verschiedenen Lösungen, die in $2,5 \times 10^{-5}$ -M-K₂Cr₂O₇ + 0,001-n-H₂SO₄ Lösung an oxydfreier Platinelektrode erzeugt worden war.

1 Spannungs-Bereich in mv	2		3 NaOH 1-n	4 Nach Verweilung in Spalte 2 Imp ₁₁ /Min.	5 Aktivitäts Abnahme %
	H ₂ SO ₄ 1-n	HClO ₄ 1-n			
200	8		26	14	46
200	25		27	10	63
-550	23		57	13	77
950-(-950)	20		78	22	72
-250	2160		44	0	100
-550	720		71	0	100
-550		720	40	14	65
200		10	34	14	59
-550		30	65	29	55
1020-(-950)		20	61	33	46
1020-(-950)		5	71	40	44
950-(-950)		1540		7	90
		20	54	30	44
		3080		12	80
950-(-950)			61	26	50
200		20	34	10	71
-950		36	46	11	71
850-(-950)			68	13	81
850-(-450)			52	10	81

elektrode in Abbildung 1 gezeigt, wurden auch an einer Palladiumelektrode mit und ohne Oxydschicht in $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ mit gesamt H_2SO_4 0,001-n- und radioaktiven Zusätzen aufgenommen. Die in Abb. 5 gezeigten Strom-Spannungskurven

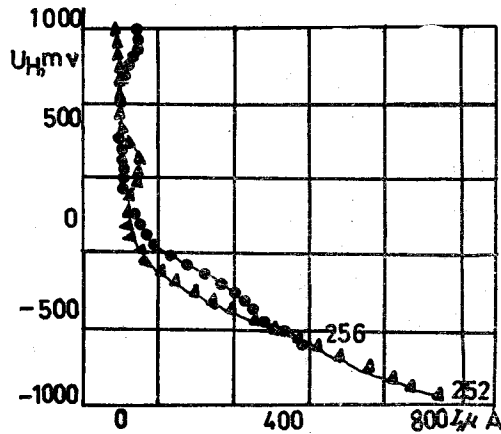


Abb. 5. Kontinuierliche Strom-Spannungskurve in $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ + 0,001-n- H_2SO_4 an einer oxydierten (256) und einer oxydfreien (252) Palladium Elektrode

an oxydierten Palladiumelektroden (Nr. 256) und reduzierten Oxydbedeckungen (Nr. 252), weisen auf Verbindungen zweier verschiedener Oxydationsstufen hin. Die Spannungen stimmen mit Rücksicht auf die verschiedenen pH Werte der Lösungen mit jenen überein, die in der vorangehenden Arbeit (II, Arb. Abb. 5) bei Messungen in 1-n- $HClO_4$ erhalten wurden. Die im Zusammenhang mit dieser kontinuierlichen Strom-Spannungskurven erhaltenen Impulszahlen nahmen um so mehr ab, je kleiner das durchlaufene Spannungsintervall gewählt wurde. Z.B.: Bei dem Spannungsbereiche $[950 - (-950)]$ mv, 264 Imp/Min. und bei den $[950 - (-150)]$ mv, 105 Imp/Min. und bei den $[950 - (-50)]$ mv, 9 Imp/Min. Es ist anzunehmen, dass die Aufnahme der radioaktiven Anionen erst unterhalb von -300 mv beträchtlich wird, und es sich im wesentlichen oberhalb dieser Grenze noch um reine Oxydbeelegungen handelt. Ausserdem wurde eine Palladiumelektrode nach entsprechender Vorbehandlung in 1-n- H_2SO_4 längere Zeit kathodisch polarisiert, so dass sie mit H_2 gesättigt war und diese Elektrode wurde dann in $2,5 \times 10^{-5}$ -M- $K_2Cr_2O_7$ mit insgesamt 0,001-n- H_2SO_4 radioaktiven

Zusätzen übertragen und sie verblieb dann in dieser Lösung über Nacht. Sie zeigte noch immer eine negative Spannung, war also noch mit H_2 beladen und ergab anschliessend eine sehr grosse Impulszahl vom 1125/Min. Das würde dafür sprechen, dass die Deckschicht auf der Elektrode sehr vollständig war und vermutlich auf sehr stark aufgerauhter Oberfläche entstand. So bildet sich wohl am Palladium in Folge der höheren Wasserstoffaufnahme-Fähigkeit dieses Edelmetalls im Gegensatz zum Platin ein Film grösserer Schichtdicke aus.

Spannungs-Zeitkurven

Die Untersuchungen wurde auch in einer Lösung von $1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit Zusätzen von insgesamt $0,001\text{-n-H}_2\text{SO}_4$ (Aktivität $2,04 \times 10^{-3}$ mc/ml) fortgesetzt. Wie in der I. Arbeit, Abb. 14 gezeigt worden ist, wurden sowohl an oxydierter Elektrode als auch an oxydfreier Elektrode Spannungs-Zeitkurven aufgenommen und die dabei ermittelten Ergebnisse in der Tabelle 3 wiedergegeben. In dieser Tabelle ist in Spalte 1 die Versuchsnummer, in Spalte 2 die Versuchszeit, in Spalte 3 die Stromdichte in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, in Spalte 4 sind die Endspannungen und in Spalte 5 ist die Impulszahl/Min. angeführt. Im oberen Teil der Tabelle sind Kurven ohne Strom Belastung, in dem unteren Teilen die unter Stromfluss erzielten Werte angegeben. Bei den in der Tabelle angeführten Spannungen wurde die Elektrode jeweils aus der Lösung herausgenommen und anschliessend die Impulszahl gemessen. Wenn von den Streuungen abgesehen wird, ergibt sich, dass bei sämtlichen Versuchen mit Strombelastung eine erhebliche Strahlungs Intenstität gefunden wird, die Deckschicht also bereits Sulfatokomplex enthält, ohne Strombelastung hingegen enthält die Oberflächen-Bedeckung wesentlich weniger bzw. überhaupt keine aktiven SO_4^- Ionen.

Mit Hilfe der radioaktiven Schwefelsäure kann mehr oder weniger genau ermittelt werden, in welchen Spannungsbereichen die in dieser Arbeit nachgewiesene Tendenz zur Umwandlung der ursprünglich vorhandenen Oberflächenoxyde in Cr^{+++} haltige Komplexverbindungen erfolgt.

Die Messungen mit radiotiver Schwefelsäure in der Lösungen von $1\text{-n-H}_2\text{SO}_4 + 1/4\text{-M-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ergaben in Übereinstimmung

Tabelle 3

Impulszahlen in $1/4\text{-M}\cdot\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0,001\text{-n}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ durch Spannungs-Zeitkurven ohne Strom: an oxydierter Platinelektrode Nr. 346, und an oxydfreier Platin Elektrode Nr. 363 und Strom durchflossen (a) oxydfreier- und (b) an oxydierter Elektrode

Versuchs Nr.	Zeit in Min	Stromdichte im $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	End Spannung	Imp./Min.
346	720	0	1030	3
363	15	0	870	8
a) An oxydfreier Platin Elektrode				
339	15	14	— 30	20
343	15	»	— 80	24
341	»	»	— 85	23
347	»	»	—175	20
351	»	»	—150	21
365	»	»	—180	17
342	2,5	»	360	20
348	4	»	300	18
353	45	4,5	50	15
354	»	»	125	15
b) An oxydierter Platin Elektrode				
340	15	14	—175	23
349	»	»	—200	26
350	»	»	—175	33
358	»	»	—200	25
344	»	»	—300	22
345	5	»	»	24

mit der vorausgehend entwickelten Vorstellung eine Aktivität im gesamten Bereich unterhalb $+800$ mv. Da hier der Bruchteil an aktiver H_2SO_4 relativ gering war, sind die erwähnten Impuls Messungen nicht sehr genaue.

Die experimentellen Teile dieser Arbeit wurden in der Elektrochemischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Technischen Hochschule München durchgeführt. Ich bin dem weiland Herrn Professor Dr. phil. A.C. KNORR für wertvolle Diskussionen und verständnisvolle Förderung dieser Arbeit sehr verpflichtet. Ferner danke ich sehr dem Deutschen

Bundes Ministerium für Innere Angelegenheiten für ein Forschungsstipendium.

Literatur

- [1] I. M. Kolthoff and Nobuyuki Tanaka, Anal. Chem. 26, 635 (1954)
[2] I. M. Kolthoff and A. M. Schams El Din, J. Phys. Chem. 60, 1564 (1956)
[3] N. A. Balaschowa Doklady, Akad. Nauk S.S.S.R. 103, 639 (1955)
" " " " " " " " " " " " " " 105, 341 (1957)
[4] E. Müller, Zeit. Für Elek. Chem. 49, 16 (1943).

(Eingegangen 12/11/1962)

**Communications de la Fakulté des Sciences de
l'Université d'Ankara Série B Tome X**

Table des matières

	<u>Page</u>
CEMİL ŞENVAR: Radiation Chemistry Studies of Aqueous Iodine-Iodide Solutions	1
SAADET ÜNERİ: Über Spannungs-Zeitkurven an Platin- und Palladium Elektroden in Schwefelsäure und in Chromat Lösungen mit Schwefelsäure, Kaliumsulfat und Überchlorsäure zusätzen	7
SAADET ÜNERİ: II. Strom-Spannungskurven an Platin-Palladium- und Goldelektroden in Schwefelsäure, Überchlorsäure und in Schwefelsäure-Bichromat Lösungen	31
SÜREYYA AYBAR: Über die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure	44
SAADET ÜNERİ: III. Stromspannungs- und Spannungs-Zeitkurven an Platin- und Palladium Elektroden in $K_2Cr_2O_7$ Lösungen mit Zusätzen von radioaktiver Schwefelsäure	59