

Über Sauerstoff-Depolarisationsströme an Platinelektroden*.

Von
H. Grubitsch.

Aus dem Institut für Anorganisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Helsinki.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen¹⁻⁸ wurde über die Stromlieferung berichtet, die in einem Element: Platin gegen eine unpolarisierbare Elektrode auftritt, wenn man den Reststrom eine gewisse Zeitdauer unterbricht und den Stromkreis sodann neuerlich schließt. Während dieser Unterbrechungsdauer diffundiert Sauerstoff aus dem sauerstoffhaltigen Elektrolyten zur Platinelektrode und wird an dieser adsorbiert. Beim neuerlichen Schließen des Stromkreises fließt dann ein Strom, dessen Menge bis zum Erreichen des ursprünglichen Ruhestromes als Maß für die Sauerstoffbeladung der Platinelektrode angesehen wird¹.

Da der Mechanismus der Stromlieferung noch durchaus nicht klar erscheint, insbesondere die Abhängigkeit vom pH-Wert des Katholyten und vom Potential der unpolarisierbaren Anode nicht bekannt waren, wurden weitere Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen.

Es wird allgemein angenommen⁹, daß der Reststrom, der in einer derartigen Elektrodenkombination fließt, als reiner Sauerstoff-Diffusionsstrom anzusehen ist; daß dieser Reststrom also lediglich nach dem

* Herrn Prof. Dr. G. Jantsch zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ F. Tödt, R. Freier und W. Schwarz, Z. Elektrochem. **53**, 132 (1949).

^{2, 3} F. Tödt, Arch. Metallk. **1**, 249 (1947); **3**, 273 (1949).

^{4, 5} F. Tödt, Werkst.-Korr. **1**, 49—51, 244—247 (1950).

⁶ F. Tödt, Z. Elektrochem. **54**, 485 (1950).

⁷ H. Grubitsch, Werkst.-Korr. **2**, 85—89 (1951).

⁸ H. Grubitsch und F. Tödt, Werkst.-Korr. **2**, 415—16 (1951).

⁹ Z. B.: W. J. Müller, Korr. Metallsch. **16**, 1—10, 365—396 (1940); **18**, 1, 123 (1942).

1. *Fickschen* Gesetz nach $i_D = \frac{\nu F D O (C_0 - C)}{\delta}$ von der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten C_0 und von der Dicke der *Nernstschen* Diffusionszone δ abhängig ist. In der Formel bedeuten: ν die Ladungsänderung des Depolarisators, F die *Faradaysche* Konstante, D die Diffusionskonstante und O die Oberfläche. C , die Konzentration des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche, wird gleich Null angenommen.

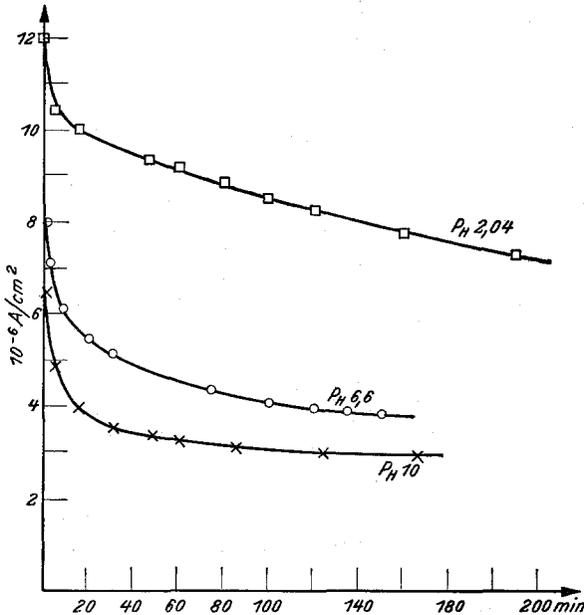


Abb. 1. Reststrom eines Elementes (20° C): Pt | 0,1 n Elektrolyt || ges. CdSO₄ | Cd in Abhängigkeit von der Zeit. Durch den Katholyten wurde ständig ein Luftstrom geleitet.

Nach dieser Gleichung soll der Diffusionsstrom von den Elektrodenpotentialen, dem Widerstand der Zelle und dem pH-Wert des Elektrolyten unabhängig sein. Infolge der unvermeidlichen Konvektionsströmungen besitzt δ in ruhenden Lösungen den Wert 0,05 bis 0,1 cm¹⁰. Auch unter Berücksichtigung der modernen hydrodynamischen Diffusionstheorie erhält man einen, dem 1. *Fickschen* Gesetz analogen Ausdruck, in welchem lediglich die physikalische Bedeutung der Diffusionsschicht geändert, der numerische Wert jedoch von derselben Größenordnung ist¹¹.

¹⁰ S. Glasstone, Introduction to Electrochemistry, S. 451. New York. 1949. — N. D. Tomashow, Chem. Abstr. **38**, 4555 (1944).

¹¹ Z. B.: I. N. Agar, Electrode Processes (1947), Discuss. Faraday Soc. I, S. 26, 32. — B. Levich, ibid., S. 37.

I. Abhängigkeit vom pH-Wert.

Es wurde zunächst die Abhängigkeit des Ruhestromes in einem Element: Pt | 0,1 n Elektrolyt, luftgesättigt, 20° C || ges. NaCl | Bi, in Abhängigkeit vom pH-Wert des Elektrolyten gemessen. Die unpolarisierbare Anode — ges. NaCl/Bi — wurde gewählt, weil das Potential dieser Elektrode ($\epsilon_{H_0} = -0,005$ V) sehr nahe dem Potential der Normalwasserstoffelektrode liegt. Vor jedem Versuch wurde die Platinelektrode mit konz. Salpetersäure und destilliertem Wasser gereinigt und anschließend elektrisch geglüht. Es wurde mit besonderer Sorgfalt darauf geachtet, daß eine Vergiftung der Elektrode möglichst ausgeschlossen

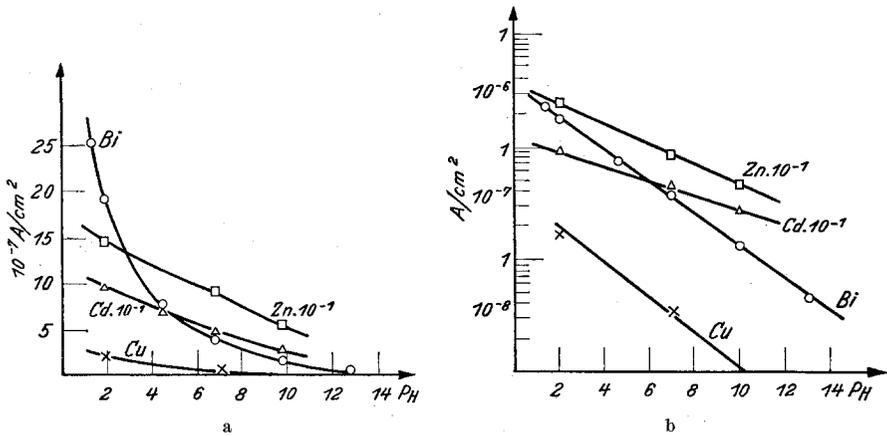


Abb. 2. Ruheströme nach 1 Std. Stromfluß, in Abh. vom pH-Wert für verschiedene Anoden von Elementen des Typs: Pt | 0,1 n luftgesätt. Elektrolyt || unpolarisiert. Anode. a) Stromdichten selbst, wobei Zn- und Cd-Kurven mit 10 zu multiplizieren; b) Logarithmen der Stromdichten (20° C). Luftgerührte Katholyte.

war. Während der Versuche wurde dauernd ein gereinigter Luftstrom durch die Lösung geleitet, um eine Verarmung des Sauerstoffgehaltes in der Nähe der Elektrode auszuschließen. Trotzdem nahm die Stromstärke im Verlaufe von einigen Stunden dauernd ab, um allmählich konstant zu werden. Abb. 1 zeigt einige derartige Stromdichte-Zeitkurven, wobei ges. $CdSO_4/Cd$ als unpolarisierbare Anode verwendet wurde. Der innere Widerstand der Zellen mit Bi bzw. Cd-Anoden betrug etwa 150 Ohm. Diese Abnahme der Stromstärke wird auf eine Verringerung der Aktivität der blanken Platinelektrode zurückgeführt¹²⁻¹⁴. Als Elektrolyte wurden 0,1 n HCl, pH = 1,5; Veibel-Puffer pH = 2,04; Michaelis-Puffer pH = 4,65; 0,1 n NaCl pH = 6,6; 0,1 n

¹² H. Reischauer, Z. physik. Chem., Abt. B 26, 399—412 (1934).

¹³ P. M. Bryant und G. E. Coates, Electr. Proc., S. 115 (1947).

¹⁴ G. Armstrong und J. A. V. Butler, Electr. Proc., S. 124; J. chem. Soc. London 1934, 743.

($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) $\text{pH} = 10,0$; $0,1 \text{ n NaOH}$ verwendet. Obwohl die Löslichkeit des Sauerstoffes sowie der Diffusionskoeffizient in diesen Lösungen praktisch unverändert bleibt, ist das Diffusionsgesetz nicht anwendbar. In weiteren Versuchsreihen wurde der Ruhestrom gegen die unter III genannten Anoden bestimmt. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit des Ruhestromwertes von dem pH .

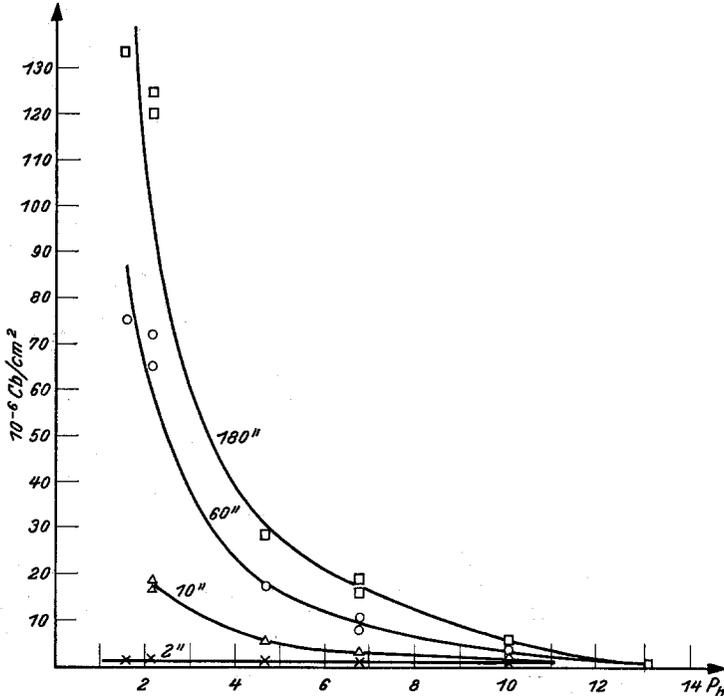


Abb. 3. *Coulomb*-Werte für verschiedene Unterbrechungsdauern, in Abh. vom pH -Wert (20° C), Element: $\text{Pt} | \text{luftges. Elektrolyt} || \text{ges. NaCl} | \text{Bi}$. Widerstand der Zelle: 150Ω , der Meßanordnung: 50Ω . Ruhender Katholyt.

Die Stromwerte der Abb. 2 wurden nach einer Versuchsdauer von 1 Std. gemessen. Abb. 2 b zeigt, daß der Logarithmus der Stromdichte, unabhängig von dem Anodenpotential, stets eine lineare Funktion des pH -Wertes ist. Auf diese Feststellung soll in der Diskussion der Versuchsergebnisse zurückgekommen werden.

In gleicher Weise ist die Strommenge nach dem Abschalten des Ruhestromes nicht nur eine Funktion der Abschaltedauer und der Sauerstoffkonzentration, sondern auch des Elektrodenzustandes sowie des pH der Lösung. Der Stromkreis wurde bei diesen Versuchen zunächst unter ständigem Luftdurchleiten durch den Elektrolyten $\frac{1}{2}$ Std. geschlossen;

dann wurde der Luftstrom abgeschaltet und in der ruhenden Lösung eine Reihe von Stromunterbrechungen vorgenommen. Der Stromstärke-Zeitverlauf beim neuerlichen Einschalten des Stromkreises wurde oszillographisch aufgenommen, die erhaltenen Oszillogramme wurden planimetriert. Die Reproduzierbarkeit der Werte war innerhalb einer Versuchsserie (2, 2, 10, 10, 60, 60, 180, 180, 300, 300 Sek.) sehr gut. Die Abweichungen betragen in der Regel weniger als 10% und lagen

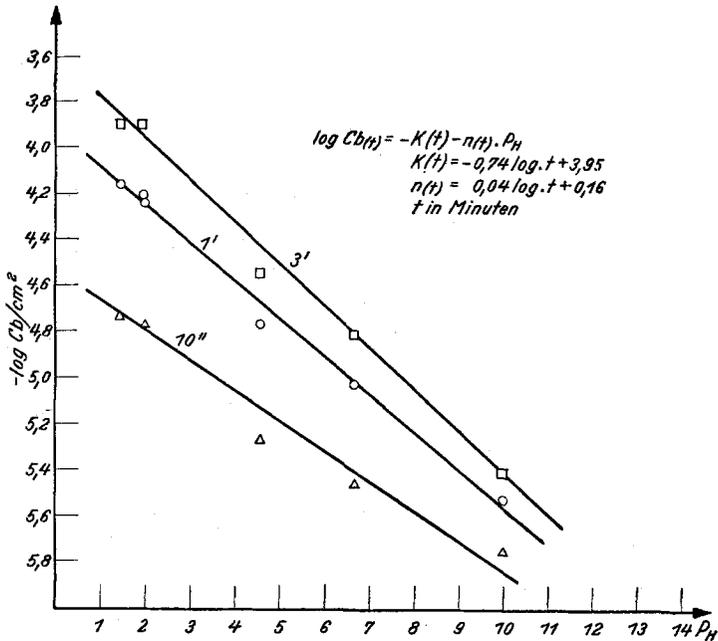


Abb. 4. Logarithmen der Cb-Werte Abb. 3.

innerhalb der Fehlergrenzen des Planimeters. Bei einem verschiedenen langen vorherigen Stromschluß, bei einer verschiedenen Vorbehandlung der Elektrode, bei Verwendung verschiedener Elektroden traten Abweichungen bis zum 3- bis 4fachen auf; innerhalb der Versuchsserien blieben die Fehler wieder in engen Grenzen. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Coulomb-Werte bei verschiedenen Unterbrechungsdauern als Funktion des pH-Wertes. Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, sind die Logarithmen der Coulomb-Werte dem pH-Wert in der Lösung direkt proportional und lassen sich durch folgende empirische Gleichungen darstellen: $\log Cb_{10} = -4,53 - 0,13 \text{ pH}$; $\log Cb_{60} = -3,92 - 0,16 \text{ pH}$; $\log Cb_{180} = -3,6 - 0,18 \text{ pH}$. Die Werte mit dem Michaelis-Puffer fallen durchwegs etwas heraus. Es ist anzunehmen, daß hierfür eine Inhibitorwirkung der Essigsäure verantwortlich zu machen ist. Versuche

mit einem Universalpuffer nach *Teorell* und *Stenhagen*¹⁵, welcher aus einem Gemisch von Borsäure, Citronensäure, Phosphorsäure, NaOH und HCl besteht, gaben um mehr als eine Größenordnung kleinere Werte.

Bei vielen Versuchen war der Reststrom nach dem Versuch etwas höher als vor der Stromunterbrechung und kehrte erst nach 10 bis 20 Min. auf den ursprünglichen Wert zurück. In den Oszillogrammen waren diese geringen Unterschiede oft nicht feststellbar.

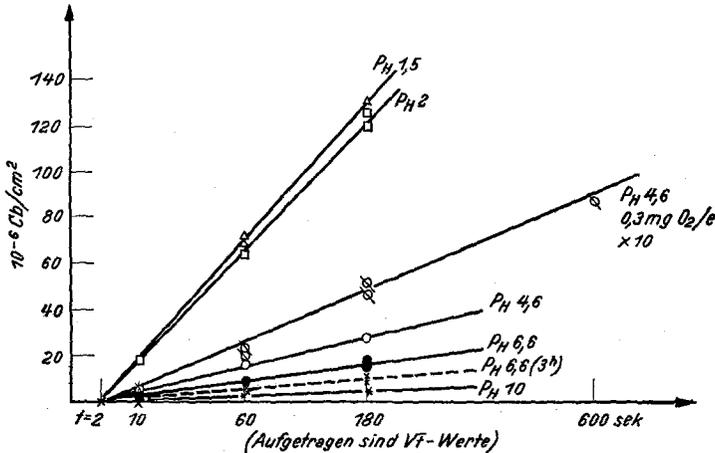


Abb. 5. Coulomb-Werte bei verschiedenem pH als Funktion von \sqrt{t} ($t =$ Unterbrechungsdauer), 30 bis 60 Min. nach Stromschluß. Elemente wie Abb. 3. Strichlierte (---) Kurve: 3 Stdn. nach Stromschluß (geringere Aktivität der Elektrode).

II. Abhängigkeit von der Abschaltdauer.

Wie bereits früher festgestellt wurde^{7, 8}, sind die *Coulomb*-Werte unter sonst gleichen Bedingungen der Quadratwurzel aus der Abschalt-dauer proportional. Abb. 5 zeigt, daß diese Beziehung im pH-Bereich von 1 bis 10 gilt. In 0,1 n NaOH waren die Effekte so gering, daß die erhaltenen Kurven nicht mehr planimetriert werden konnten.

III. Abhängigkeit vom Anodenpotential.

In weiteren Versuchsreihen wurde untersucht, wie sich Reststrom bzw. Strommenge nach einer Stromunterbrechung verhalten, wenn man die Platinkathode mit *verschiedenen* unpolarisierbaren Anoden kombiniert. Folgende Anoden wurden verwendet: ges. CuSO_4/Cu , $\varepsilon_{H_0} = +0,361$ V; ges. NaCl/Bi , $\varepsilon_{H_0} = -0,005$ V; ges. CdSO_4/Cd , $\varepsilon_{H_0} = -0,411$ V; ges. $\text{ZnSO}_4/\text{Zn}(\text{Hg})$, $\varepsilon_{H_0} = -0,767$ V. Diese Halbelektroden wurden mittels eines Stromschlüssels (ges. KCl) mit der Kathodenzelle verbunden.

¹⁵ *T. Teorell* und *E. Stenhagen*, *Biochem. Z.* **299**, 416 (1938).

Der innere Widerstand der Anordnung betrug 6000 Ohm. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit des Reststromes in luftgerührten Elektrolyten (20° C) von dem Anodenpotential nach 1 Std. — Abb. 7 gibt einige Versuchsergebnisse bei verschiedenen langen Stromunterbrechungen wieder. Dabei fällt besonders auf, daß die Strommengen aus Lösungen, die während der Dauer der Stromunterbrechung mittels eines Luftstromes gerührt wurden, bei längeren Abschalt Dauern weit hinter den Parallelwerten in ruhenden Lösungen zurückbleiben. In den gerührten Lösungen gilt die $t^{1/2}$ -Beziehung nicht. Diese Erscheinung weist darauf hin, daß mindestens ein Teil des adsorbierten Sauerstoffes so schwach an der Platinoberfläche gebunden ist, daß bereits eine mäßige Flüssigkeitsbewegung genügt, um beträchtliche Mengen davon zu entfernen. Denselben Effekt fanden *Butler* und *Armstrong*¹⁶ bei der anodischen Beladung von Platin mit Sauerstoff. Diese Autoren stellten fest, daß auf dem Platin nach einer anodischen Behandlung und einem darauffolgenden Waschen der Elektrode eine 1-atomare Sauerstoffschicht

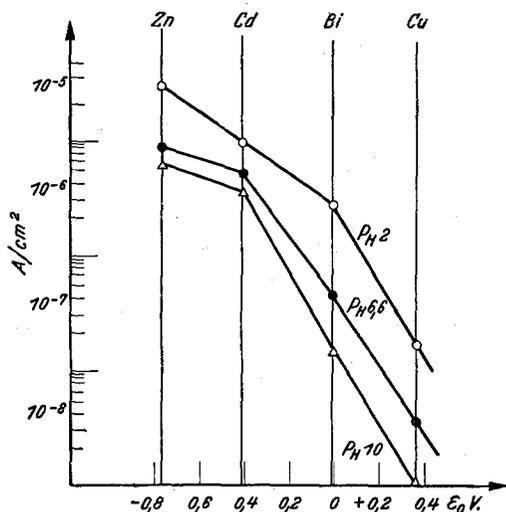


Abb. 6. Ruhestrome (logar.) nach 1 Std. Stromfluß für verschiedene pH-Werte, in Abh. vom Anodenpotential. 20° C. Luftges. Elektrolyt, 0,1 n.

(10^{-3} Cb/qcm) zurückbleibt, während maximal eine Beladung bis zu $94 \cdot 10^{-3}$ Cb/qcm (bei einer anodischen Beladung mit $3,7$ Cb/qcm) in ganz lose gebundener Form beobachtet werden konnte. Eine 1-atomare Sauerstoffbedeckung entspricht $1,3 \cdot 10^{15}$ Atomen auf der (100)-Ebene des Platins, entsprechend $3,2 \cdot 10^{-4}$ Cb pro 1 qcm absoluter Oberfläche oder etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Cb pro 1 qcm geometrisch ausgemessener Oberfläche.

Die Frage, in welcher Form der Sauerstoff an der Platinoberfläche gebunden ist, ist durch obige Feststellungen zugunsten der Adsorption zu beantworten. Zu demselben Schluß kommt *v. Eichborn*¹⁷ auf Grund von Untersuchungen über die Benetzbarkeit von Platin- (und anderen Edelmetall-) Oberflächen mit Wasser. Die reinen Metallflächen werden

¹⁶ J. A. V. Butler und G. Armstrong, Proc. Roy. Soc. London, Sect. A 137, 604 (1932).

¹⁷ J. L. v. Eichborn, Werkst.-Korr. 2, 212—221 (1951).

an der Luft hydrophober. Daraus schließt *v. Eichborn*, daß der Sauerstoff adsorptiv und nicht oxydisch gebunden ist.

Platinirtes Platin soll nach *Ershler*¹⁸ bei anodischer Polarisation nur eine 1-atomare Lage von Sauerstoff aufnehmen; dagegen sollen an glattem Platin bei höheren Stromdichten (0,1 A) in 1 n H₂SO₄ nach *Obruchova* und *Nesterova*¹⁹ dicke Oxydfilme mit Phaseneigenschaften

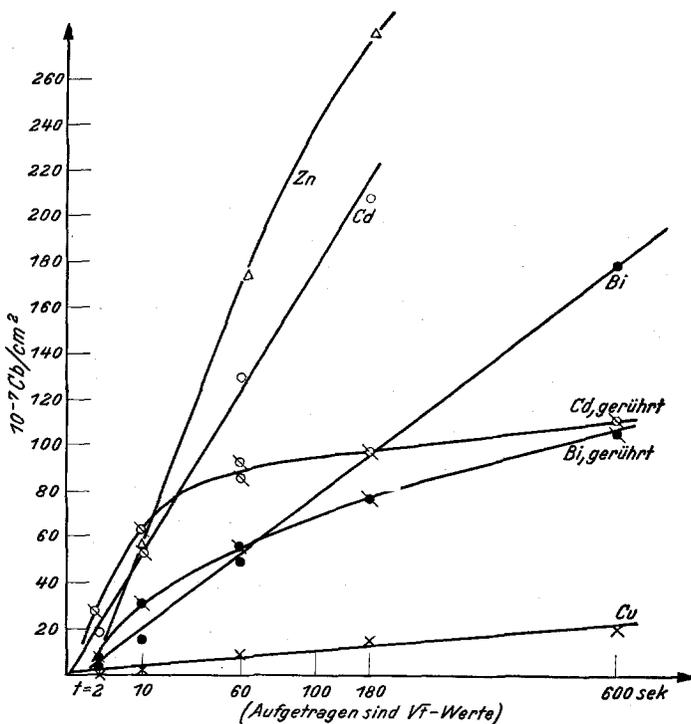


Abb. 7. Coulomb-Werte von Elementen Typ Abb. 2 für verschiedene unpolaris. Anoden als Funktion von \sqrt{t} (t = Unterbrechungszeit). Bei den mit „gerührt“ bezeichneten Kurven wurde während der Stromunterbrechung mittels eines Luftstromes gerührt.

erhalten werden. Unter den Bedingungen der spontanen Sauerstoffadsorption aus Lösungen erfolgt jedenfalls keine Oxydbildung mit Phaseneigenschaften.

Von besonderer Wichtigkeit ist folgende Beobachtung: Trägt man die Coulomb-Werte für je eine Abschaltzeit als Funktion des Anodenpotentials auf, Abb. 8, so erhält man gerade Linien.

Schließlich wurde untersucht, ob eine Abhängigkeit der gelieferten Strommenge von dem Anodenpotential vor der Abschaltung besteht.

¹⁸ *B. Ershler*, *Electrode Processes*, S. 269—277 (1947).

¹⁹ *Obruchova* und *Nesterova*, nach *Ershler*, *Anm. 18*, S. 271.

Die Ergebnisse sind in Abb. 9 wiedergegeben. Obwohl die Werte bei diesen Versuchen sehr stark streuen, stellen sie doch die „natürliche Bevölkerung“ einer statistischen Verteilung dar und fallen nahezu innerhalb der 99%-Wahrscheinlichkeitsgrenzen. Die Mittelwerte liegen recht gut auf einer Geraden, deren Lage nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde. Die abweichenden numerischen Werte sind durch Verwendung einer anderen Elektrode bedingt. Aus Abb. 9 geht hervor, daß das Potential der Platinkathode vor der Stromunterbrechung in erster Näherung ohne Einfluß auf die nachfolgende Stromlieferung ist.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Für die kathodische Entladung von Wasserstoff bei Sauerstoffdepolarisation haben Gatty und Spooner²⁰ 28 Reaktionsmöglichkeiten angegeben. Die Bruttoreaktion ist $2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e = H_2O$ bzw. $2 H_2O + O_2 + 4 e = 4 OH^-$; über den Verlauf der Elementarreaktionen ist wenig bekannt, doch scheint die Auffassung immer mehr Raum zu gewinnen, daß Wasserstoff-

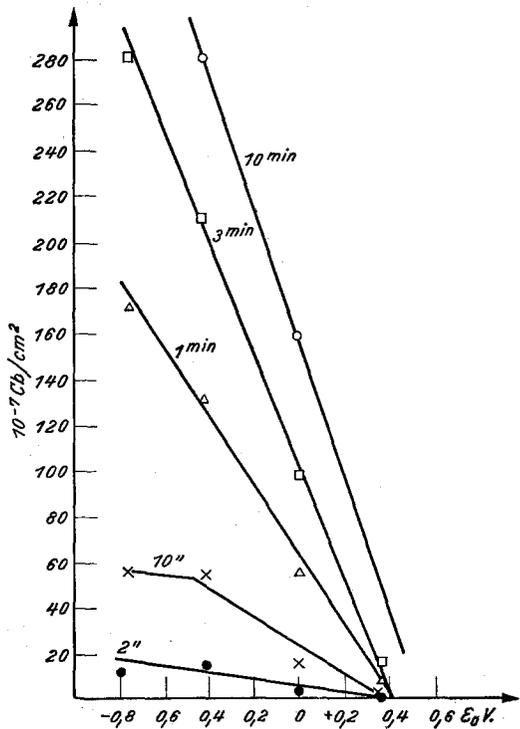
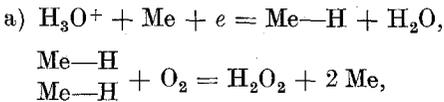


Abb. 8. Coulomb-Werte für verschiedene Unterbrechungszeiten als Fktn. des Anodenpotentials (20° C). Luftiges, 0,1 n NaCl. Widerstand der Zelle 6000 Ω; äußerer W. 50 Ω.

peroxyd als Zwischenprodukt auftritt. Von den Reaktionsmöglichkeiten seien die nachstehend aufgeführten herausgegriffen, wobei Me—H adsorptiv an Metall gebundenen Wasserstoff bedeutet.



²⁰ O. Gatty und E. C. R. Spooner, The Electrode-Potential-Behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions. Oxford. 1938.

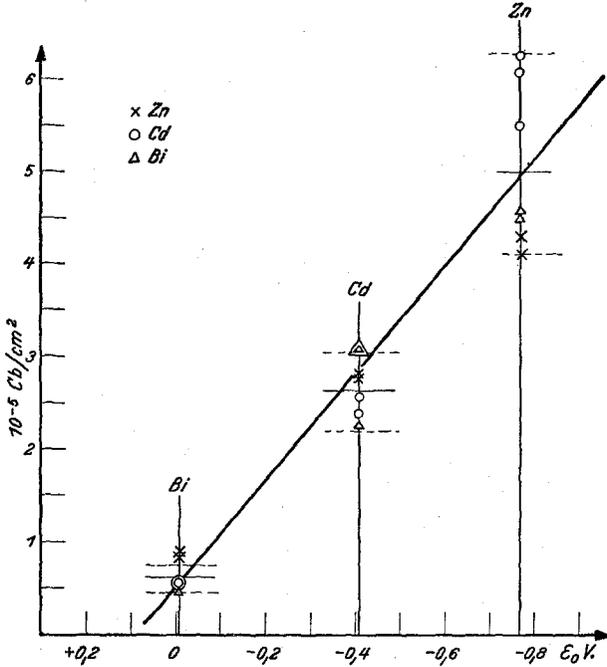
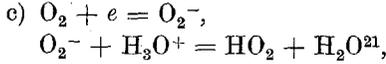
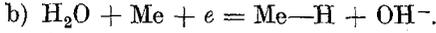
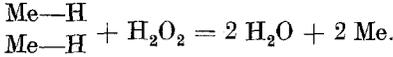
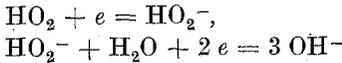
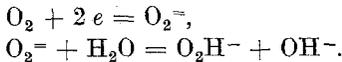


Abb. 9. Coulomb-Werte in Abh. vom Anodenpotential vor Stromunterbrechung (x, o, Δ) bzw. nach 1 Min. Stromunterbrechung gegen die Anoden Bi, Cd, Zn. — Mittelwerte; - - - - 99% Wahrscheinlichkeitsgrenzen. 20° C. Elemente: Pt | luftges. 0,1 n NaCl || unpol. Anode. Widerstände wie bei Abb. 8.



oder



Prinzipiell können, müssen aber nicht, die tieferstehend genannten Vorgänge bei der Depolarisationsreaktion auftreten bzw. geschwindigkeitsbestimmend sein. Dabei sind in dem Schema die sicher *nicht* geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge durch eine *eckige* Klammer gekennzeichnet:

[1.] Diffusionsgeschwindigkeit des Luftsauerstoffes in der Luft zur Flüssigkeitsoberfläche.

²¹ W. G. Berl, Trans. electrochem. Soc. 83, 252—270 (1943).

[2.] Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes im Elektrolyten.

3. Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in der Flüssigkeit zur Kathode. Die Annahme eines Diffusionsreststromes $i_D = \frac{\nu F D O (C_0 - C)}{\delta}$ sieht in dieser Diffusionsgeschwindigkeit den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang der Gesamtreaktion.

[3 a.] Diffusionsgeschwindigkeit des H_3O^+ zur Kathode.

4. Der Sauerstoff (bez. H_3O^+) kann a) aus flüssiger Phase, b) in adsorbiertem Zustand reagieren. In letzterem Falle kann die Adsorption²²

- α) molekular an einem aktiven Zentrum,
- β) molekular an einem Zentrenpaar,
- γ) atomar

erfolgen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch

- A α , A β , A γ) die Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes, oder
- B γ) die Adsorptionsgeschwindigkeit des H_3O^+ , oder
- C) eine Elementarreaktion, oder
- D) die Oberflächendiffusion eines Reaktionspartners, oder
- E) die Desorption des Reaktionsproduktes, oder
- F) die Abdiffusion des Reaktionsproduktes

bestimmt sein kann.

I. Einfluß des pH-Wertes.

Nimmt man an, daß der Reststrom proportional der Konzentration der Wasserstoffionen sowie der Sauerstoffmoleküle an der Platinoberfläche ist, so erhält man eine Beziehung $i = k [H^+]_{\text{ads}} \cdot f [O_2]$ oder $i = k \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot f [O_2]$, die formal mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Reststromes vom pH-Wert übereinstimmt. In dieser Formulierung wird die Bildung einer Zwischen- oder Adsorptionsverbindung, etwa $Pt-OH^+$ oder $Pt-O_2H^+$, angenommen. Die Folge-reaktion wäre vielleicht $Pt-OH^+ + H^+ + 2e = Pt + H_2O$, oder $Pt-O_2H^+ + 2e = Pt + O_2H^-$ usw.

Für die Entladung der Wasserstoffionen gilt nach *Gurney*²³ unabhängig von der Art der Elementarreaktion: $i = k [H^+]_s \cdot f (\Phi_h - \Phi_g)$, wobei k eine Konstante und $[H^+]_s$ die Wasserstoffionenaktivität an der Flüssigkeitsseite der *Helmholtz*schen Doppelschicht bedeutet, welche mit

der Aktivität $[H^+]_0$ in der Flüssigkeit nach $[H^+]_s = [H^+]_0 \cdot e^{\frac{\Phi_g \cdot F}{RT}}$ zusammenhängt. Das Potential Metall-Lösung Φ setzt sich aus den beiden Anteilen Φ_h der *Helmholtz*schen Doppelschicht und Φ_g der diffusen (*Gouy*-) Doppelschicht zusammen. *Frumkin*²⁴ hat für Quecksilber-

²² *S. Glasstone, K. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes. Mc Graw Hill, N. Y. 1941.*

²³ *R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London, Sect. A 134, 137 (1931).*

elektroden die Beziehung $i = k \cdot [\text{H}^+]_0 \cdot e^{\frac{\Phi + a}{2RT} \cdot F}$ aufgestellt, die der Arrheniusschen Gleichung $i = k \cdot [\text{H}^+]_0 \cdot e^{-\frac{H - \alpha \Phi F}{RT}}$ analog ist. Dabei ist a eine Konstante, α der Anteil der Potentialdifferenz, der an der Flüssigkeitsseite der Energiebarriere²² wirkt. Die übrigen Bezeichnungen sind die üblichen. Berücksichtigt man die Gegenreaktion

$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + e$, so ist $i = k_1 [\text{H}^+]_0 \cdot e^{\frac{\alpha \Phi F}{RT}} - k_2 [\text{H}] \cdot e^{-\frac{\beta \Phi F}{RT}}$; $\alpha + \beta \cong 1$.

Unter den Versuchsbedingungen mit Cu bzw. Bi als Anode ist das Pt-Potential in allen Fällen wesentlich positiver als das Gleichgewichtspotential der reversiblen Wasserstoffelektrode, so daß auch eine Gegenreaktion möglich wäre. Unter der Annahme, daß der atomare Wasserstoff hauptsächlich oder fast ausschließlich durch Sauerstoff bzw. die oben genannten Zwischenverbindungen depolarisiert wird, kann man die Rückreaktion vernachlässigen. Rechnet man bei den kleinen Stromdichten mit konstanten Potentialen ohne wesentliche Veränderung der Überspannung, so erhält man für die Depolarisationsstromdichte einen Ausdruck der allgemeinen Form $i_D = k [\text{H}^+]_0 \cdot e^A \cdot f[\text{O}_2]$, wobei $A = \frac{\alpha \Phi F}{RT} = \text{konst.}$ gesetzt wird. Weiß²⁵ nimmt an, daß nur adsorbierte Wasserstoffionen analog dem Franck-Condon-Prinzip entladen werden können. Obige Überlegungen sind mit der experimentell festgestellten i_0 -pH-Funktion verträglich.

Eine Entladung der Wasserstoffionen aus der Lösung kann bis zu einer Entfernung von 30 Å von der Elektrodenoberfläche erst bei höheren Stromdichten stattfinden²⁶. Eyring, Glasstone und Laidler²⁷ fanden, daß die Konstante B in der Arrheniusschen Gleichung $i = B \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$, pH-unabhängig ist und zogen daraus den Schluß, daß die Wasserstoffionen an dem Entladungsprozeß nicht direkt beteiligt sind, sondern daß Wassermoleküle entladen werden. Butler²⁸ wies dagegen nach, daß unter gewissen Annahmen auch eine direkte Entladung der Wasserstoffionen mit der obigen Formel verträglich ist.

Nach Versuchen von Töd⁶ ist der Reststrom bei pH = 7 (gegen Cd) im Konzentrationsbereich von 0,003 bis 10 mg/l Sauerstoff der Sauerstoffkonzentration direkt proportional. Diese Feststellung könnte man so deuten, daß der Sauerstoff direkt aus der Lösung, nicht in adsorbiertem Zustand reagiert. Einen analogen Vorgang haben Armstrong, Himsworth

²⁴ A. Frumkin, Electrode Processes, S. 59 (1947).

²⁵ J. Weiss, Electrode Processes, S. 68 (1947).

²⁶ P. M. Bryant und G. E. Coates, Electrode Processes, S. 120 (1947).

²⁷ H. Eyring, S. Glasstone und K. J. Laidler, J. chem. Physics 7, 1053 (1939); 9, 91 (1941).

²⁸ J. A. V. Butler, J. chem. Physics 9, 279 (1941).

und *Butler*²⁹ bei der Reduktion von anodisch erzeugtem Goldoxyd mittels Hydrochinon festgestellt; hier ist die Reduktionsgeschwindigkeit der Hydrochinonkonzentration proportional.

Bei den geringen in Frage kommenden Sauerstoffkonzentrationen könnte aber auch eine Adsorption im geradlinigen Anfangsteil der Adsorptionsisotherme möglich sein; dann folgt ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen Sauerstoffkonzentration und Reststrom. Für diese Auffassung spricht die formale Übereinstimmung der Abhängigkeit von Reststrom und pH mit derjenigen von *Coulomb*-Menge (konstante Abschaltedauer) und pH, sowie die Beobachtung von *Tödt*, der eine lineare Abhängigkeit zwischen *Coulomb*-Menge (konstante Abschaltedauer) und Sauerstoffgehalt feststellt. Im Gegensatz zu *Tödt* besteht nach *Haase*³⁰ keine lineare Beziehung zwischen Depolarisationsstrom und Sauerstoffgehalt.

Wie oben erwähnt, war bei vielen Versuchen der Reststrom nach dem Versuch etwas höher als vor der Stromunterbrechung und kehrte erst nach etwa 10 bis 20 Min. auf den ursprünglichen Wert zurück. In den Oszillogrammen waren diese geringen Unterschiede oft nicht feststellbar. Für diese Verschiedenheit des Reststromes vor und nach dem Abschalten sind zwei Erklärungen möglich:

a) Ein Teil des adsorbierten Sauerstoffes ist stärker gebunden und schwieriger zu reduzieren. Aus Potentialmessungen von *Ershler*³¹ geht hervor, daß längere Zeit an Platin adsorbierter Sauerstoff (4 Tage in Stickstoffatmosphäre stehengelassen) bei etwas negativeren Potentialen reduziert wird, als frisch adsorbierter Sauerstoff. Es tritt also mit der Zeit eine Verfestigung der Bindung des adsorbierten Sauerstoffes auf. Es ist aber sehr fraglich, ob dieser Effekt schon bei Zeiten von einigen Minuten eine Rolle spielt.

Daher ist die Annahme b) wahrscheinlicher: Die Elektrode wird durch die kathodische Reduktion aktiviert und erhält dadurch einen etwas höheren Ruhestrom. Auch die Verschiedenheit der *Coulomb*-Werte je nach der Zeitdauer des vor der Stromunterbrechung geflossenen Ruhestromes (vgl. Abb. 5, pH 6,6, $\frac{1}{2}$ -Stdn.- und 3 Stdn.-Kurven) ist durch eine verschiedene Aktivität der Oberfläche erklärlich.

Nach *Ershler* ist die Adsorption von Sauerstoff an Platinelektroden, die vorher anodisch und kathodisch polarisiert wurden, wesentlich erleichtert und findet bei Potentialen statt, bei welchen eine normale Platinoberfläche noch nicht oxydiert wird.

Aus der Diffusionsformel berechnet sich in luftgesättigten, leicht

²⁹ *G. Armstrong, F. R. Himsforth and J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. London, Sect. A 143, 89—103 (1934).*

³⁰ *L. W. Haase, Werkst.-Korr. 1, 129—132 (1950).*

³¹ *B. Ershler, Electrode Proc., S. 269—277 (1947).*

gerührten Flüssigkeiten bei 20° ein Diffusionsstrom von 3,5 bis $7 \cdot 10^{-5}$ A/qcm. Dabei wurde die Dicke der Diffusionszone mit 0,05 bzw. 0,025 cm angenommen. Wie aus Abb. 6 hervorgeht, wird dieser Wert in stark sauren Lösungen und mit Zink als Anode erreicht. In diesem Falle ist das Anodenpotential bei pH = 2 um etwa 0,7 V unedler als das reversible Wasserstoffpotential in dieser Lösung. Trotzdem scheint die gesamte entladene Wasserstoffmenge durch Sauerstoffdepolarisation verbraucht zu werden. Hierfür spricht die Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werte (vgl. Tabelle 3, S. 566). Nach *Straumanis* und *Brakšs*³² beträgt die maximale Sauerstoffdepolarisation an Platin 0,6 mA/qcm.

Was die Abhängigkeit der Strommenge vom pH-Wert anlangt (Abb. 3, 4, 5), so wäre diese ebenfalls durch die Annahme einer Adsorptionsverbindung nach $H_{ads}^+ + O_{2ads} = HO_{2ads}^+$ bzw. HO_{ads}^+ erklärlich. Unter Zugrundelegung der *Ostwald-Freundlich*schen Adsorptionsisotherme wäre die Reaktionsgeschwindigkeit dann proportional $K \cdot [H^+]_{ads} \cdot f [O_2]_0 = K' \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot f [O_2]_0$, übereinstimmend mit dem Experiment.

II. Abhängigkeit von der Abschaltdauer.

Wird der stationäre Zustand des Stromflusses in dem Element: Pt | sauerstoffhaltiger Elektrolyt | unpolarisierbare Anode, unterbrochen, so bildet sich am Platin eine Adsorptionsschicht von Sauerstoff aus. Die Adsorptionsgeschwindigkeit könnte von folgenden Faktoren abhängen:

1. Wäre die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes zur Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, dann müßte, etwa bis zur Erreichung einer monomolekularen Bedeckung, die Zunahme der adsorbierten Sauerstoffmenge proportional der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten sowie der Abschaltdauer sein. Eine derartige Beziehung hat *Tödt*⁶ bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen und kurzen Abschaltzeiten beobachtet. *Grubitsch* und *Tödt*⁸ haben die Ansicht ausgesprochen, daß diese lineare Beziehung als Approximation an die Parabel bei kurzen Zeitdauern aufzufassen ist.

2. Wäre die Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes an der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, dann wäre anzunehmen, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit $\frac{dy}{dt}$ proportional der jeweiligen unbedeckten Fläche sei: $\frac{dy}{dt} = k(a - y)$. Integration dieser Gleichung gibt $y = a(1 - e^{-kt})$, wobei k eine Konstante, a die wahre

³² *M. Straumanis* und *N. Brakšs*, Z. physik. Chem. 185, 37—44 (1939). — *M. Straumanis*, Korr. Metallsch. 12, 148 (1936).

Oberfläche von 1 qcm geometrischer Oberfläche bedeutet. Die Strommenge-Zeit-Kurven folgen *nicht* dieser Formel.

3. *Reischauer*¹² hat festgestellt, daß die aktivierte Adsorption des Sauerstoffes an Platin aus der Gasphase erst bei höheren Temperaturen (250, 400°) einsetzt und von dem Sauerstoffpartialdruck fast unabhängig ist. Er führt diese Erscheinung darauf zurück, daß die Adsorption des Sauerstoffes an Platin über bestimmte „Eingangsatome“ erfolgt. Von diesen Eingangsatomen diffundiert der Sauerstoff in einem die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmenden Vorgang der Oberflächendiffusion auf die übrige Platinfläche. Ein analoger Vorgang wurde von *Wagner*³³ für die Wasserstoffadsorption an Palladium angenommen: Es gibt zwei Zustände A und B von adsorbierten Wasserstoffatomen. An den A-Stellen sind die H-Atome mit dem H₂-Gas im Gleichgewicht; der Übergang der Wasserstoffatome von den A- zu den B-Stellen ist geschwindigkeitsbestimmend.

Die von *Grubitsch*⁷ beobachtete Beziehung, daß die *Coulomb*-Werte proportional der Quadratwurzel aus der Abschaltzeit sind, kann durch die Annahme einer sich verdickenden Diffusionszone, analog dem parabolischen Anlaufgesetz bei Metallen, *nicht* erklärt werden, da die adsorbierten Sauerstoffmengen durchwegs kleiner sind als einer 1-atomaren Bedeckung entspricht. Die Diffusionsformel von *Langmuir* und *Schäfer*³⁴ $y = 2 c_0 \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{1/2}$ ist nur auf die Ausbildung der Diffusionszone δ anwendbar, da diese Formel von der Voraussetzung einer absolut ruhenden Flüssigkeit ausgeht. *Prügel*³⁵ sowie *Alty* und *Clark*³⁶ haben experimentell festgestellt, daß bei der Oberflächendiffusion von Quecksilber auf Zinn die diffundierte Quecksilbermenge proportional der Quadratwurzel aus der Zeit ist. *Grubitsch* und *Tödt* haben angenommen, daß aus wäßrigen Lösungen ein dem *Reischauerschen* Mechanismus analoger Vorgang stattfinden kann.

Es ist zunächst zu beweisen, daß bei der Oberflächendiffusion tatsächlich eine $t^{1/2}$ -Abhängigkeit auftritt. Gilt für die Oberflächendiffusion das 1. *Ficksche* Gesetz, so ist y die während der Zeit t auf die Oberfläche

diffundierte Substanzmenge, gegeben durch $y = D \cdot O \cdot \int_0^t \frac{\Phi(c)}{\psi(\delta)} \cdot dt$, wobei

$\Phi(c)$ die Zeitfunktion der Konzentration an den Eingangsatomen und $\psi(\delta)$ die Zeitfunktion der Diffusionszone δ darstellt. Nimmt man an,

³³ *C. Wagner*, Z. Elektrochem. **44**, 507 (1938).

³⁴ *J. Langmuir* und *V. J. Schaefer*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2400—2414 (1937). — *A. F. H. Ward* und *L. Tordai*, J. chem. Physics **14**, 453—461 (1946).

³⁵ *H. Prügel*, Z. Metallkunde **30**, 25 (1938).

³⁶ *T. Alty* und *A. R. Clark*, Trans. Faraday Soc. **31**, 648 (1935).

daß die Sauerstoffkonzentration an den Eingangsatomen konstant ist, so ist $\Phi(c) = k \cdot [\text{O}_2]_0^{1/n} = \text{konst.}$ Nimmt man ferner an, daß der Sauerstoff sich um jedes Eingangsatom mit konstanter Geschwindigkeit kreisförmig ausbreitet, dann ist $t_1 : t_2 = \delta_1^2 \pi : \delta_2^2 \pi$, so lange sich diese Ausbreitungskreise gegenseitig nicht stören; es folgt $\delta = \sqrt{\frac{t}{\pi}}$. In obige Diffusionsgleichung eingesetzt:

$$y = D \cdot O \cdot k \cdot [\text{O}_2]_0^{1/n} \sqrt{\pi} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}}$$

und integriert: $y = \left(-\frac{1}{2} D O k [\text{O}_2]_0^{1/n} \sqrt{\pi} \right) \cdot \sqrt{t}$ oder: $y = k' \cdot \sqrt{t}$, in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Allerdings besteht auch bei dieser Auffassung eine Schwierigkeit: *Reischauer* nimmt an, daß weniger als $1/30$ der Oberfläche aus Eingangsatomen besteht. Der Adsorptionsvorgang müßte sich daher bei $1/30$ einer 1-atomaren Bedeckung, entsprechend $3 \cdot 10^{-5}$ Cb/qcm, ändern, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff bei der kathodischen Reduktion (unter Reststrombedingungen) auch von den Eingangsatomen entfernt wird. Da sich der Mechanismus der Sauerstoffaufnahme, gemessen an den *Coulomb*-Werten, bis herunter zu $5 \cdot 10^{-7}$ Cb/qcm nicht ändert, könnte die Fläche der Eingangsatome höchstens $1/2000$ der geometrischen Fläche ausmachen. Wie gelangt der Sauerstoff aber dann an die Eingangsatome? Die laut Diffusionsformel in einer luftgesättigten ruhenden Flüssigkeit (0,1 n-Lösung, 20° C) pro Min. zu 1 qcm Oberfläche zu diffundierende Sauerstoffmenge entspricht einer Strommenge von $1 \cdot 10^{-3}$ Cb. Die experimentell ermittelten Werte schwanken je nach dem pH-Wert und dem Anodenpotential zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $9 \cdot 10^{-7}$ Cb/qcm. Man müßte also zusätzlich eine rasch verlaufende *van der Waalssche* Adsorption des Sauerstoffes annehmen, wobei sich die adsorbierten Sauerstoffmoleküle entsprechend den Vorstellungen von *Volmer* in dieser Adsorptionsschicht als zweidimensionales Gas bewegen und so zu den Eingangsatomen gelangen³⁷.

III. Abhängigkeit vom Anodenpotential.

Weiters ist zu untersuchen, ob die nach einer Stromunterbrechung fließende Strommenge — bis zur Erreichung des Ruhestromwertes vor der Unterbrechung — tatsächlich ein genaues Maß der adsorbierten Sauerstoffmenge darstellt⁶. Mit dem Stromfluß nach der Stromunterbrechung ist eine Potentialänderung der Platinkathode verbunden und es ist anzunehmen, daß dabei eine gewisse Strommenge frei wird, die

³⁷ Vgl. *T. L. Hill*, J. chem. Physics 14, 441—453 (1946).

von der Entladung der Kapazität B der Doppelschicht herrührt. Die Kapazität der Doppelschicht ist eine (nicht genau bekannte) Funktion des Elektrodenpotentials ϵ_{H_0} . Einige aus der Literatur bekannte Kapazitätswerte sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

ϵ_{H_0}	B Cb/V · 10 ⁶
0 bis -0,5 V	15 ¹⁶
+ 1,5 bis + 2 V . . .	85 ¹⁶
	100 ³⁸
Zirka + 1 V	100 ²⁹

Tabelle 2.

	ϵ_{H_0} der Reduktion des O
0,1 m H ₂ SO ₄	+ 0,7 bis + 0,4 V
pH = 8	+ 0,3 bis 0 V
0,2 n NaOH.	0 bis -0,2 V

Die Strommenge wird sich daher aus drei additiven Gliedern zusammensetzen. Das 1. Glied stellt die Strommenge dar, die aus der Entladung der Kapazität der Doppelschicht stammt und ist $\int B(\epsilon) d\epsilon$

oder in 1. Näherung: $B(\epsilon_{(O_2, pH, t)} - \epsilon_A)$. Dabei ist $\epsilon_{(O_2, pH, t)}$ das Potential, das die Platinelektrode bei einer Stromunterbrechung t in einem Elektrolyten des Sauerstoffgehaltes O_2 und des pH-Wertes pH annimmt. ϵ_A ist das Anodenpotential. Das 2. Glied entspricht der depolarisierten Sauerstoffmenge und ist ebenfalls von der Potentialdifferenz $(\epsilon_{(O_2, pH, t)} - \epsilon_A)$ abhängig, da die Sauerstoffdepolarisation in einem Potentialintervall erfolgt. Dieses Intervall beträgt etwa 0,3 bis 0,4 V und ist pH-abhängig^{31, 29}, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist.

Ist $\epsilon_{(O_2, pH, t)} = \epsilon_A$, so wird überhaupt kein Strom fließen. Abb. 8 gibt eine Bestätigung dieser Auffassung: Die Geraden laufen auf ein kleines Potentialintervall zu, das dem Potential der Platinelektrode $\epsilon_{(O_2, pH, t)}$ entspricht. Wie es die Theorie fordert, sind diese Potentiale bei pH = 2 etwa um 0,3 bis 0,4 V edler als bei pH = 7.

Das 3. Glied ist durch die Veränderungen in der Diffusionszone gegeben. Die Strommenge bis zum Erreichen des stationären Zustandes ist proportional \sqrt{t} ³⁴.

Abb. 3 zeigt in der 2-Sek.-Kurve, daß sich bei dieser kurzen Unterbrechungszeit die *Coulomb*-Werte nicht ändern. Dies kann als Beweis angesehen werden, daß zunächst bei der Stromunterbrechung eine Umladung der Doppelschicht erfolgt, bis die Elektrode das Adsorptionspotential der beginnenden Sauerstoffadsorption erreicht hat. Beim Stromschluß folgt zunächst wieder eine Umladung der Doppelschicht, bis das Reduktionspotential des adsorbierten Sauerstoffes erreicht ist.

³⁸ J. A. V. Butler und G. Drever, Trans. Faraday Soc. **32**, 428—435 (1936).

Faßt man zusammen, so kann man die Strommenge, die nach einer Unterbrechung von t Min. beim neuerlichen Schließen des Stromkreises fließt, bis der ursprüngliche Ruhestrom erreicht ist, folgendermaßen darstellen:

$$Cb_t = \int_{\epsilon_A}^{\epsilon(O_2, pH, t)} B(\epsilon) d\epsilon + A \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot f [O_2]_0 \cdot (\epsilon_{(O_2, pH, t)} - \epsilon_A) \cdot \sqrt{t} \cdot \left(\frac{v F D [O_2]_0}{\delta} \right)$$

oder in Näherung:

$$Cb_t = A \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot k \cdot (\epsilon_{(O_2, pH, t)} - \epsilon_A) \cdot f [O_2]_0 \cdot \sqrt{t} \cdot \frac{v F D [O_2]_0}{\delta},$$

wobei die Faktoren A und n selbst zeitabhängig sind: $A = -0,74 \log t + 3,95$; $1/n = 0,04 \log t + 0,16$ (Abb. 4). Unter Vernachlässigung dieser Zeitabhängigkeit von A und n erhält man experimentell für luftgesättigte 0,1 n-Lösungen bei 20° C folgenden Ausdruck:

$$Cb_t = 159 \cdot 10^{-6} \cdot (0,4 - \epsilon_A) \cdot [H^+]_0^{0,16} \cdot \sqrt{t}.$$

Tabelle 3. Coulomb-Werte bei einer Stromunterbrechung von 1 Min. Ruhende Flüssigkeit, 20° C, 9 mg/l O₂.

pH	ϵ_A	Cb · 10 ⁷ experimentell	Cb · 10 ⁷ berechnet
2	+ 0,31	35	59
6,6	+ 0,31	8	12
2	— 0,004	500	300
6,6	— 0,004	58	56
10	— 0,004	15	16
6,6	— 0,41	130	100
6,6	— 0,76	170	165
2	— 0,76	700	890

Die Übereinstimmung zwischen den Experimenten und nach obiger Formel berechneten Werten geht aus der nebenstehenden Tabelle 3 hervor. In Hinblick auf die Näherungsannahmen und die großen Streuungen, die zwischen einzelnen Versuchsserien auftreten können, ist diese als befriedigend zu bezeichnen. In diese Formel geht eine individuelle Apparatkonstante ein.

Zur weiteren Aufklärung ist beabsichtigt, Potential-Zeit-Kurven bei verschiedenen konstanten Stromstärken und in Abhängigkeit von dem pH-Wert aufzunehmen.

Zusammenfassung.

1. Es wird über die Abhängigkeit des Ruhestromes in einem Element, bestehend aus einer Platinelektrode und einer unpolarisierbaren Anode, berichtet, wenn die Pt-Elektrode sich in einem luftgesättigten Elektrolyten von verschiedenem pH-Wert befindet. Der Ruhestrom ist als Depolarisationsstrom nicht nur von der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten, sondern auch von dessen pH-Wert abhängig. Der Ruhestrom gehorcht

der Beziehung $i_0 = K \cdot [\text{H}^+]_0^{1/n} \cdot f [\text{O}_2]_0$, wobei K und n Konstanten sind, deren Größe vom Potential der Anode abhängt. Als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion wird die Bildung einer Adsorptionsverbindung $\text{Pt}-\text{O}_2\text{H}^+$ oder $\text{Pt}-\text{OH}^+$ angenommen.

2. Die Stromlieferung einer sauerstoffbeladenen Pt-Elektrode in Abhängigkeit von dem pH-Wert des Elektrolyten, von der Zeitdauer der Beladung der Elektrode mit Sauerstoff und von dem Anodenpotential wird untersucht.

Die pH-Abhängigkeit läßt sich durch einen Ausdruck $C_b = A \cdot [\text{H}^+]_0^{1/n} \cdot f [\text{O}_2]_0$ darstellen, wobei die Bildung einer Adsorptionsverbindung analog 1 angenommen wird.

Die *Coulomb*-Mengen sind der Quadratwurzel aus der Beladungs-(Abschalt-) Dauer proportional. Es wird angenommen, daß der Sauerstoff von Eingangsatomen ausgehend, in einem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang auf die Oberfläche diffundiert. Es wird nachgewiesen, daß eine derartige Oberflächendiffusion proportional der Quadratwurzel aus der Zeit verläuft.

Die *Coulomb*-Menge ist der Differenz des Potentials der Pt-Elektrode nach der Sauerstoffbeladung gegenüber dem Anodenpotential proportional.