

# Zur Thermodynamik von Platinoxydelektroden

Von

**B. Novak und T. Marković**

Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technologischen Fakultät in Tuzla (Jugoslawien)

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 1. März 1963)

Die Grundlage für die Untersuchung des Stoffsystems Pt/Lösung bildet eine Zusammenstellung der Bildungsaffinitäten von Platinoxyden und Platin-Oxydhydraten, die noch weitgehend unbekannt sind.

## 1. Problemstellung

Auf Grund der Literaturangaben wurden bereits Spannungs- ( $E_h$ )-Werte in Abhängigkeit von der Aktivität  $a_i$  potentialbestimmender Ionen der im System Pt/wäßrige Lösung stattfindenden Elektrodenreaktionen zusammengestellt. Auch einige bisher unbekannte Grund-Bezugsspannungen der Platinoxyd-Elektroden und errechnete Affinitäten der entsprechenden, durch Kopplung zweier Elektrodenreaktionen entstandenen chemischen Reaktionen wurden mitgeteilt<sup>1</sup>. Für einige Platinoxyde und -Oxydhydrate wurden die Kennlinien im Spannungs- ( $E_h$ )/Aktivitäts- ( $a_i$ )-Diagramm nicht eingetragen, da für diese Platinverbindungen keine zuverlässigen thermochemischen und elektrochemischen Meßwerte bekannt sind.

Gegenstand dieser Arbeit ist das System Pt/Lösung unter besonderer Berücksichtigung der schwer definierbaren Pt-Oxyde und Oxydhydrate  $\text{PtO}^{2-4}$ ,  $\text{PtO}_2^{2, 3, 5}$ ,  $\text{Pt}_2\text{O}_3^5$ ,  $\text{Pt}_3\text{O}_4^{5, 6, 7}$ ,  $\text{PtO}_3^{2-4, 8}$ ,

<sup>1</sup> K. Nagel und H. Dietz, *Electrochim. Acta* [London] **4**, 141 (1961).

<sup>2</sup> G. Grube, *Z. Elektrochem.* **16**, 621 (1960).

<sup>3</sup> R. Lorenz und P. E. Spielmann, *Z. Elektrochem.* **15**, 293, 349 (1909).

<sup>4</sup> G. Lunde, *Metallwirtschaft* **7**, 417 (1928).

<sup>5</sup> R. H. Busch, *Z. Naturfo.* **5 b**, 130 (1950).

<sup>6</sup> S. M. Arija, M. P. Morozowa und A. A. Reichardt, *Žur. obšč. him.* **23**, 1455 (1953).

<sup>7</sup> T. Inoue, *J. Elektrochem. Soc. Japan* **25**, 576 (1957).

<sup>8</sup> I. Thomsen, *Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen* S. 234 (1906).

PtO · H<sub>2</sub>O<sup>9, 10</sup>, PtO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>11</sup>, PtO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>, die von einigen Autoren präparativ hergestellt, von anderen nach Oxydation von Platin röntgenographisch nachgewiesen oder deren kalorischen Bildungswärmen berechnet wurden.

## 2. Chemisch-thermodynamische Daten

Die Grundlage für die thermodynamische Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Platin bildet eine Übersicht über die Bildungsaffinitäten (Tab. 1).

Tabelle 1. Bildungsaffinitäten<sup>12</sup>

Stoff	Bildungsaffinität in kcal
Pt	0,0
Pt <sup>2+</sup>	+ 54,8
	+ 55,4 <sup>9</sup>
Pt(OH) <sub>2</sub>	— 68,2

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Bildungsaffinitäten reichen aber zur Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften des Stoffsystems Pt/wäßrige Lösung nicht aus. Bei *J. Giner*<sup>13</sup> findet man diesbezüglich eine ausführliche Kritik der von *W. M. Latimer*<sup>12</sup> angegebenen Bildungsaffinität von Pt(OH)<sub>2</sub>, welche mit — 68,2 kcal aus dem Grund-Bezugsspannungswert von 0,98 V berechnet wurde. *K. Nagel* und *H. Dietz*<sup>1</sup> zeigten dagegen, daß für die elektrochemische Bildung von PtO · H<sub>2</sub>O die Grund-Bezugsspannung mit dem angegebenen Wert ziemlich gut übereinstimmt.

Einfach läßt sich die Bildungsaffinität von PtO<sub>2</sub> aus der bekannten Grund-Bezugsspannung von 1,1 V der Elektrodenreaktion

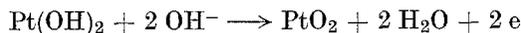


folgendermaßen berechnen:

$$1,1 = \frac{\Delta F_{\text{PtO}_2}^0 + 68,2}{46120}$$

$$\Delta F_{\text{PtO}_2}^0 = -17,6 \text{ kcal.}$$

Zu einem ähnlichen Wert kommt man auf Grund der Grund-Bezugsspannung  $E^0 \simeq 0,28 \text{ V}$  für die Elektrodenreaktion



$$\Delta F_{\text{PtO}_2}^0 = -17,1 \text{ kcal.}$$

<sup>9</sup> *K. Nagel* und *H. Dietz*, *Electrochim. Acta* [London] **4**, 1 (1961).

<sup>10</sup> *L. Wöhler* und *F. Martin*, *Z. Elektrochem.* **15**, 791 (1909).

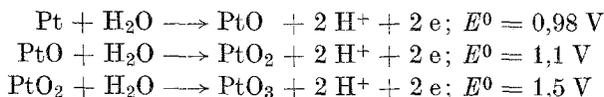
<sup>11</sup> *S. Altmann* und *R. H. Busch*, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 720 (1949).

<sup>12</sup> *W. M. Latimer*, *Oxydation Potentials* S. 205, New York (1952).

<sup>13</sup> *J. Giner*, *Z. Elektrochem.* **63**, 386 (1959).

Wahrscheinlich dürfte der zuverlässigste Wert der Bildungsaffinität  $\Delta F_{\text{PtO}_2}^0 = -17,3$  kcal sein.

In der Literatur findet man für die folgenden Elektrodenreaktionen entsprechende Grund-Bezugsspannungen<sup>2, 3</sup>:



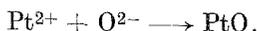
*J. Giner*<sup>13</sup> erhob ernste Zweifel an diesen Grund-Bezugsspannungswerten, die nach der präparativen Methode bestimmt wurden; er wies mit Hilfe von Ruhespannungs-Messungen, Lade- und Nachpolarisationskurven darauf hin, daß keine definierten Oxyde, sondern Chemisorptionschichten des Sauerstoffs das Verhalten der Platinoxyd-Elektrode bestimmten<sup>14</sup>. Diese Meinung wird nicht von den anderen Autoren geteilt, da diese für das Studium der Lade- und Nachpolarisationskurven definierte Pt-Oxyde in Betracht ziehen<sup>15</sup>. Durch lang andauernde anodische Belastung des Platins bilden sich dickere Oxydschichten<sup>9</sup>, so daß sich das Platinoxyd an der Elektrodenreaktion beteiligt. Aus diesen Gründen scheint es zweckmäßig, je nach ihrer Dicke und Struktur verschiedene Arten von Deckschichten auf Platin zu unterscheiden. So z. B. hat eine dünne, anodisch erzeugte Oxydschicht am Platin an der PtO<sub>2</sub>-Elektrode die Gleichgewichtsspannung von 0,80 V. In einigen Fällen ist es auch möglich, durch höhere instabile Verbindungen des Platins die Einstellung der Ruhespannung als eine Mischspannung an der Platinoxyd-Elektrode zu erklären. Diese Unsicherheit erschwert aber die Auswertung der Bildungsaffinität der Platin-Oxyde und -Oxydhydrate und die Aufstellung eines Spannungs-( $E_h$ )-Aktivitäts-( $a_i$ )-Diagramms<sup>1</sup>. Durch die Kopplung einer anodischen Platin-Elektrodenreaktion



mit der kathodischen Elektrodenreaktion



ergibt sich die chemische Reaktion



<sup>14</sup> *A. J. Slygin* und *A. N. Frumkin*, Acta physicochim. USSR [Moskau] **3**, 791 (1935); *B. V. Erschler* und *G. A. Deborin* und *A. N. Frumkin*, Trans. Faraday Soc. **35**, 464 (1939); *V. I. Nesterova* und *A. N. Frumkin*, Žur. Fizič. Himii **25**, 565 (1951); *K. J. Vetter* und *D. Berndt*, Z. Elektrochem. **62**, 378 (1958).

<sup>15</sup> *A. Hickling*, Trans. Faraday Soc. **41**, 333 (1945); *S. E. S. El Wakkad* und *S. H. Amara*, J. chem. Soc. [London] **1952**, 461; *G. Radlein*, Z. Elektrochem. **61**, 727 (1957).

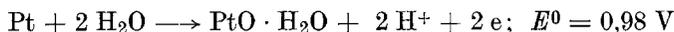
Die Gleichgewichtsaktivität besteht dann, wenn  $E_{h,k} = E_{h,a}$  ist

$$a_{\text{Pt}^{2+}} = a_{\text{O}^{2-}} = 10^{-11,9} \text{ m.}$$

Diese Werte entsprechen einem Löslichkeitsprodukt

$$L_{\text{PtO}} = 10^{-23,8}.$$

Die Bildungsaffinität von  $\text{PtO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  läßt sich auf Grund der Grund-Bezugsspannung der Elektrodenreaktion:



berechnen:

$$0,98 = \frac{-68,2 + 113,4}{46120}$$

$$\Delta F_{\text{PtO} \cdot \text{H}_2\text{O}}^0 = -68,2 \text{ kcal.}$$

Es wird auch angenommen, daß das wasserreichere Hydroxyd freiwillig Wasser abgeben könnte; die zugehörige Bildungsaffinität ist

$$\Delta F_{\text{PtO}}^0 = -11,5 \text{ kcal.}$$

Jetzt läßt sich mit dem Löslichkeitsprodukt  $L_{\text{PtO}} = 10^{-23,8}$  die Bildungsaffinität der chemischen Reaktion berechnen nach

$$\log [\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{O}^{2-}] = -\frac{\Delta F^0}{1,364}$$

$$\Delta F^0 = -23,8 \cdot 1,364 = -32,46 \text{ kcal.}$$

Aus  $\Delta F^0$  der chemischen Reaktion kann man die Bildungsaffinität von  $\text{O}^{2-}$  auswerten wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= \Delta F_{\text{PtO}}^0 - (\Delta F_{\text{Pt}^{2+}}^0 + \Delta F_{\text{O}^{2-}}^0) \\ -32,46 &= -11,5 - 55,4 - \Delta F_{\text{O}^{2-}}^0; \Delta F_{\text{O}^{2-}}^0 = -34,4 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

### 3. Graphische Methode für die Auswertung der Bildungsaffinitäten von Platinoxyden und -Hydroxyden

Wie bereits betont wurde, sind einerseits die gemessenen oder auf Grund thermodynamischer Daten berechneten Bildungsaffinitäten für das Platin nicht ausreichend, und andererseits liegen nur unsichere Zahlenwerte vor. Trotz der erwähnten Unsicherheit der thermodynamischen Daten versuchten wir, eine einfache graphische Methode für die Auswertung der Bildungsaffinitäten von Platinoxyden zu entwickeln, die schon für die Auswertung der Bildungsaffinitäten für das System Fe/Lösung, Cr/Lösung und Mn/Lösung angewendet wurde. Der Zusammenhang zwischen der Bildungsaffinität und dem Platin—Sauerstoff-Verhältnis ist in Abb. 1 dargestellt.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Bildungsaffinitäten für Platinoxyde, die man durch die Gleichung

$$\log \Delta F^0 = 1,0607 + 0,588 \log O_n \tag{1}$$

darstellen kann, wobei  $n$  die Zahl der Sauerstoffatome pro Pt-Atom bedeutet. Mit Hilfe dieser Gleichung wurden die Bildungsaffinitäten der folgenden Platinoxyde berechnet (Tab. 2).

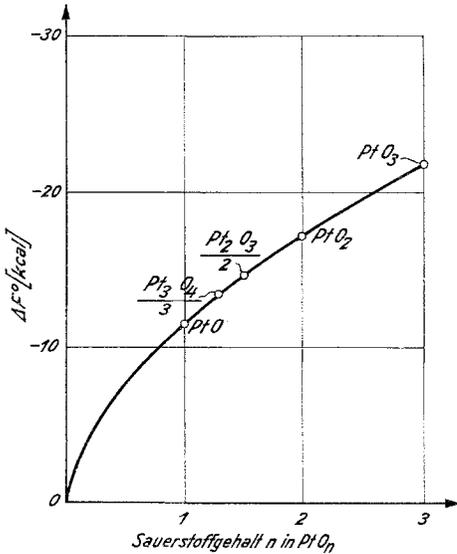


Abb. 1

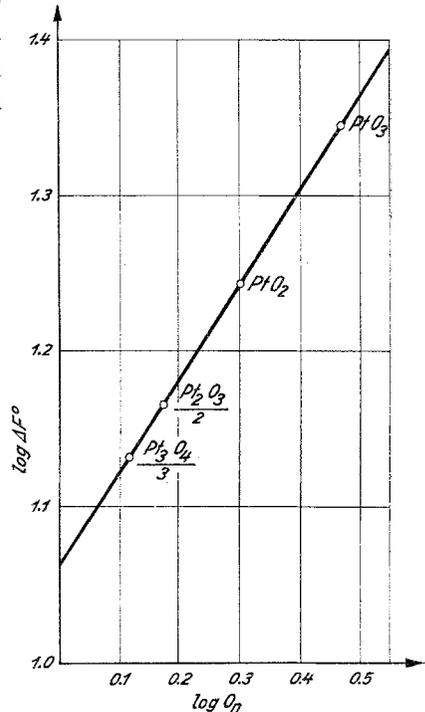


Abb. 2

Abb. 1. Abhängigkeit der Bildungsaffinitäten für Platinoxyde von der Zahl der Sauerstoffatome

Abb. 2. Logarithmus der Bildungsaffinitäten der Platinoxyde in Abhängigkeit vom Logarithmus der Anzahl der Sauerstoffatome pro Pt-Atom

Tabelle 2. Graphisch ermittelte Bildungsaffinitäten für Platinoxyde

Stoff	Bildungsaffinität in kcal
PtO <sub>3</sub>	— 21,94
Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— 29,20
Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	— 40,86

K. J. Vetter<sup>16</sup> behandelte Metalloxyde, die weder im Gleichgewicht mit ihrem Metall, noch mit den Metallionen in der Lösung sind. Die Gleichgewichtszellspannung ist durch den Differentialquotienten

<sup>16</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem. **66**, 577 (1962).

$$E^0 = \frac{1}{nF} \frac{d\Delta F^0(O_n)}{dO_n} \quad (2)$$

gegeben, wobei  $F$  die Faradaysche Zahl und  $n$  die Zahl der umgesetzten Elektronen bedeutet. Dabei gilt:

$$\Delta F^0 = \frac{d\Delta F^0(O_n)}{dO_n} \quad (3)$$

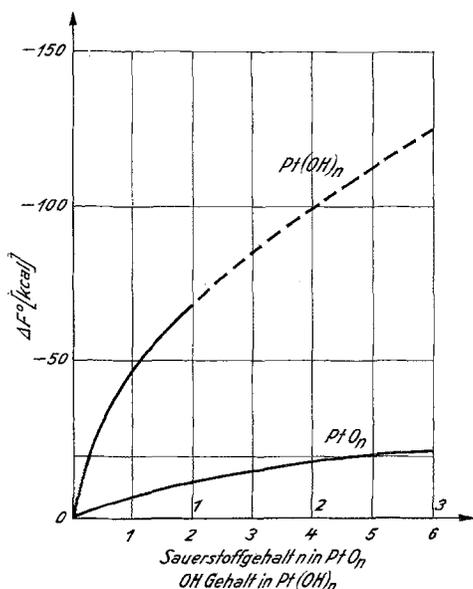
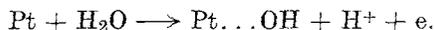


Abb. 3. Abhängigkeit der Bildungsaffinität vom O- bzw. OH-Gehalt in  $PtO_n$  und  $Pt(OH)_n$

der  $PtO_n$ -Kurve der Verlauf der oberen Kurve mittels der Konstante  $a = 5,93$  konstruiert wurde.

#### 4. Die Bildungsaffinität der Pt-Adsorptionsverbindungen

Es erscheint auch interessant, die bereits errechneten Affinitäten der Bildung von Platinoxyden für die Auswertung der Bildungsaffinitäten von Adsorptionsverbindungen von Platinoxydhydraten anzuwenden. Bei der anodischen Polarisation des Systems Platin/wäßrige Lösung konnte die Bildung von Pt...OH nachgewiesen werden<sup>18</sup>:



Für die exakte Bestimmung der Funktion

$$\Delta F^0 = f(O_n) \quad (4)$$

müßte die Gleichgewichtszellenspannung mit größerer Genauigkeit gemessen werden<sup>17</sup>.

Eine Näherungsmethode für die Bestimmung der unbekanntenen Bildungsaffinitäten wurde in Abb. 3 dargestellt. Hierbei handelt es sich um zwei Affinekurven

$$\Delta F^0 = f(O_n) \quad (5)$$

$$\Delta F^0 = af^+[\text{OH}_n], \quad (6)$$

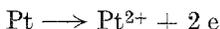
wobei  $a$  eine Konstante ist. Der letzte Teil der  $Pt(OH)_n$ -Kurve ist gestrichelt, da aus

<sup>17</sup> H. Bade, A. Schmier und D. Berndt, Z. Elektrochem. **66**, 586 (1962).

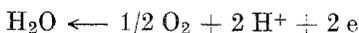
<sup>18</sup> H. A. Laitinen und G. Fuqe, J. Elektrochem. Soc. **107**, 773 (1960).

In Abb. 3 sind auch die Bildungsaffinitäten der Pt-Hydroxyde in Abhängigkeit von der Zahl der OH-Gruppen wiedergegeben. Aus dieser graphischen Darstellung läßt sich die Bildungsaffinität von Pt...OH zu  $-46,8$  kcal entnehmen. Die mit diesem Wert berechnete Grund-Bezugsspannung beträgt  $E^0 = 0,43$  V.

Durch die Kopplung der Elektrodenreaktion



mit der Sauerstoffelektrode



entsteht die chemische Reaktion

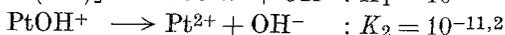
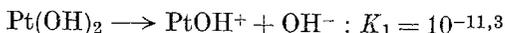


Das Gleichgewicht besteht für  $a_{\text{Pt}^{2+}} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-9,1}$  m,  $\text{pH} = 4,9$ . Aus der Affinität der chemischen Reaktion  $\Delta F^0 = -24,8$  kcal läßt sich

$$\Delta F_{\text{PtOH}^+}^0 \simeq -7,0 \text{ kcal}$$

berechnen.

Um diesen Wert bestätigen zu können, wurde einerseits ein Diagramm (Abb. 4) konstruiert, wobei die Zahl der OH-Gruppen auf die Abszisse, die  $\Delta F^0$ -Werte für das zweiwertige Platin auf die Ordinate aufgetragen sind. Aus dieser graphischen Darstellung wurde  $\Delta F_{\text{PtOH}^+}^0 = -7,0$  kcal entnommen. Andererseits wurde angenommen, daß die Dissoziation von  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  zweistufig abläuft:



Daraus ergibt sich als Wert für das Löslichkeitsprodukt  $L_{\text{Pt}(\text{OH})_2} = 10^{-35,5}$ , was mit den Literaturangaben gut übereinstimmt. Der Grund-Bezugsspannung  $E^0 = 1,73$  V der Elektrodenreaktion



liegt die Bestimmung der Bildungsaffinität  $\Delta F_{\text{Pt} \dots \text{OH}}^0 = -46,8$  kcal zugrunde.

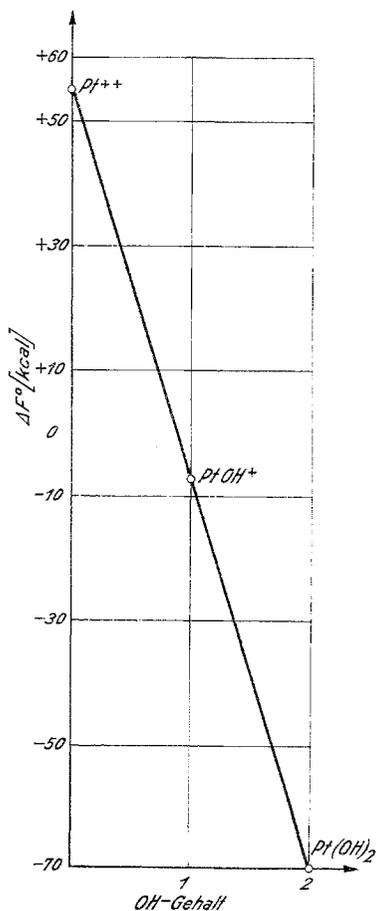


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Bildungsaffinität und OH-Gehalt für zweiwertiges Platin

5. Die Bildungsaffinitäten der Platinoxidhydrate  
Auf Grund der Elektrodenreaktion



wurden die Bildungsaffinitäten folgender Platinoxidhydrate berechnet (Tab. 3):

Tabelle 3. Bildungsaffinitäten der Platinoxidhydrate

Stoff	Bildungsaffinität kcal
$\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	— 96,3
$\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 153,0
$\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	— 266,4
$\text{PtO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— 379,7

6. Bildungsaffinitäten in der Umwandlung der Oxyde,  
Hydrate und Oxydhydrate des Platins

Nach *H. Weindinger* und *E. Lange*<sup>19</sup> wurden zwischen den Oxyden und Hydroxyden für das System Cr/Lösung verschiedene Umwandlungsreaktionen formuliert. Aus Tab. 4 und 5 lassen sich die Bildungsaffinitäten der chemischen Reaktionen zwischen Pt-Oxyden,  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  und Pt-Oxydhydraten, die aus den Bildungsaffinitäten berechnet sind, überblicken. Im Rahmen der potentiostatischen Untersuchung wurde die freiwillige Bildung der Oxyde und Hydroxyde des Platins festgestellt<sup>1</sup>.

Tabelle 4. Bildungsaffinitäten der chemischen Umwandlungsreaktionen der  $\text{PtO}_n$ ,  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  und  $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bei  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ Atm}$

Chemische Reaktion	Bildungsaffinität in kcal
$\text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2$	0
$\text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 + \text{H}_2$	+ 50,9
$2 \text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pt}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	+ 50,5
$3 \text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pt}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$	+ 50,3
$\text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	— 22,3
$\text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_3 + \text{H}_2$	+ 52,1
$2 \text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pt}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	+ 30,6
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_3 + 2 \text{H}_2$	+ 103,0
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	+ 28,6
$\text{PtO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	+ 29,8
$\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{PtO} \longrightarrow 2 \text{PtO}_2 + \text{H}_2$	+ 73,2
$\text{PtO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{PtO}_2 \longrightarrow 2 \text{PtO}_3 + 2 \text{H}_2$	+ 126,5

<sup>19</sup> *H. Weindinger* und *E. Lange*, Z. Elektrochem. **64**, 468 (1960).

Aus Tab. 4 ergibt sich, daß PtO, PtO<sub>2</sub> und Pt(OH)<sub>2</sub> mit Wasser nicht freiwillig in die höheren Oxyde übergehen. Von besonderer Bedeutung ist der Ablauf der Reaktion (Tab. 4):



mit einer positiven Bildungsaffinität von + 103,0 kcal, u. zw. unabhängig vom pH der Lösung, da die Stöchiometrie von PtO<sub>3</sub> noch heute sehr umstritten ist<sup>12</sup>. Mit einer positiven Bildungsaffinität kann die Umwandlung von Pt(OH)<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub> mit metallischem Platin ablaufen. Die chemische Umwandlung von höheren Pt-Oxyden in PtO und PtO<sub>2</sub> ist wegen der negativen Bildungsaffinität freiwillig möglich. Die letzten zwei Reaktionen zeigen die nicht freiwillige Bildung von Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Wasserstoffentwicklung. Die Affinitäten dieser Reaktionen sind auch vom pH unabhängig (Tab. 5).

Tabelle 5. Bildungsaffinitäten der chemischen Reaktionen von PtO, Pt(OH)<sub>2</sub> und PtO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O mit metallischem Platin (pH<sub>2</sub> = 1 Atm)

Chemische Reaktion	Bildungsaffinität in kcal
3 PtO <sub>2</sub> + Pt → 2 Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— 6,5
PtO <sub>3</sub> + Pt → Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— 7,3
PtO + PtO <sub>2</sub> + Pt + 3 H <sub>2</sub> O → 3 Pt(OH) <sub>2</sub>	— 5,7
2 PtO <sub>3</sub> + Pt → 3 PtO <sub>2</sub>	— 8,0
Pt(OH) <sub>2</sub> + Pt → 2 PtO + H <sub>2</sub>	+ 45,2
2 Pt + PtO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 3 PtO + H <sub>2</sub>	+ 39,5
PtO <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + Pt → 2 Pt(OH) <sub>2</sub>	+ 16,6
Pt + 2 H <sub>2</sub> O → Pt(OH) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	+ 45,2
3 Pt + 4 H <sub>2</sub> O → Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 4 H <sub>2</sub>	+ 185,9
Pt + PtO <sub>2</sub> → 2 PtO	— 5,7
2 Pt + PtO <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O → 3 PtO <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	+ 12,3
Pt + Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 3 PtO	— 5,3
Pt + H <sub>2</sub> O → PtO + H <sub>2</sub>	+ 45,2
Pt + Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O → Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	+ 45,0
Pt + Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O → 2 Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 H <sub>2</sub>	+ 95,9

## 7. Elektrodenreaktionen im System Pt/Lösung

Eine Übersicht über die im  $E_h(a_t)$ -Diagramm eingezeichneten Elektrodenreaktionen und ihre Grund-Bezugsspannungen enthält Tab. 6. Abb. 5 gibt eine übersichtliche graphische Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften des Stoffsystems Pt/Lösung der wichtigsten stofflich möglichen Elektrodenreaktionen.

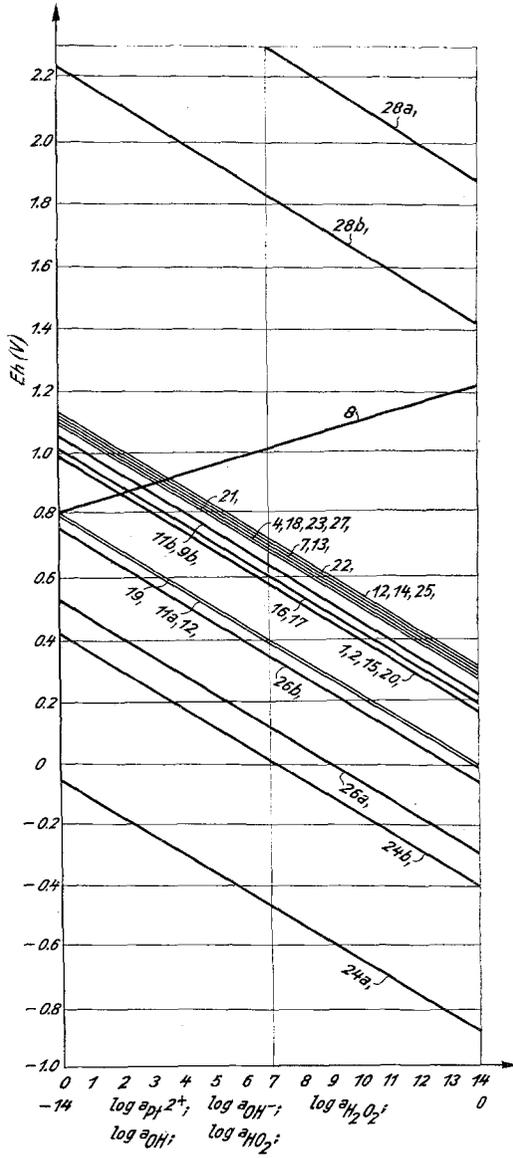


Abb. 5.  $E_h$ - $a_i$ -Diagramm für das System Pt/wäßrige Lösung bei 25° C

Tabelle 6. Elektrodenreaktionen im System Pt/wäßrige Lösung und ihre Grund-Bezugsspannungen

	Elektrodenreaktion	Grundbezugsspannung Volt
1.	$2 \text{ OH}^- + \text{ Pt } \longrightarrow \text{ Pt(OH)}_2 + 2 \text{ e}$ $E_{h,1} = + 0,155 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	+ 0,155 <sup>1</sup>
2.	$2 \text{ H}_2\text{O} + \text{ Pt } \longrightarrow \text{ Pt(OH)}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,2} = + 0,980 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 0,980 <sup>1</sup>
4.	$\text{ Pt(OH)}_2 \longrightarrow \text{ PtO}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,4} = + 1,1 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,1 <sup>1</sup>
7.	$\text{ Pt(OH)}_2 + 2 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{ PtO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}$ $E_{h,7} = + 0,280 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	+ 0,28 <sup>1</sup>
8.	$\text{ Pt } \longrightarrow \text{ Pt}^{2+} + 2 \text{ e}$ $E_{h,8} = + 1,2 + 0,029 \log a_{\text{Pt}^{2+}}$	+ 1,2 <sup>1</sup>
11. a)	$\text{ Pt } + (n + 2) \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ PtO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}$ $E_{h,11a} = + 0,8 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 0,8 <sup>1</sup>
11. b)	$\text{ Pt } + 2 \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ PtO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}$ $E_{h,11b} = + 1,04 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,04 <sup>1</sup>
12.	$\text{ Pt } + 4 \text{ OH}^- + (n - 2) \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ PtO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}$ $E_{h,12} = - 0,02 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	- 0,02 <sup>1</sup>
13.	$\text{ PtO } + \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ PtO}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,13} = + 1,105 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,105
14.	$\text{ PtO}_2 + \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ PtO}_3 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,14} = + 1,128 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,128
15.	$\text{ Pt } + \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ PtO } + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,15} = + 0,98 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 0,98
16.	$3 \text{ Pt } + 4 \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ Pt}_3\text{O}_4 + 8 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}$ $E_{h,16} = + 1,01 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,01 <sup>1</sup>
17.	$3 \text{ Pt } + 8 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{ Pt}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ e}$ $E_{h,17} = + 0,179 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	+ 0,179
18.	$2 \text{ Pt(OH)}_2 \longrightarrow \text{ Pt}_2\text{O}_3 + \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,18} = + 1,095 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,095
19.	$\text{ Pt } + 4 \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ PtO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}$ $E_{h,19} = + 0,808 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 0,808
20.	$\text{ Pt } + 2 \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ PtO } \cdot \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,20} = + 0,98 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 0,98
21.	$3 \text{ PtO } + \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ Pt}_3\text{O}_4 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,21} = + 1,191 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,091
22.	$\text{ Pt}_3\text{O}_4 + \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow 2 \text{ PtO}_2 + \text{ PtO} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,22} = + 1,115 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,115
23.	$2 \text{ Pt(OH)}_2 + \text{ PtO } \longrightarrow \text{ Pt}_3\text{O}_4 + \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,23} = + 1,092 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,092
24.	$\text{ Pt}_2\text{O}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ PtO}_3 + \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,24} = - 0,183 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} - 0,0591 \log a_{\text{H}_2\text{O}_2}$	- 0,183
25.	$\text{ Pt}_3\text{O}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow 3 \text{ PtO}_3 + 10 \text{ H}^+ + 10 \text{ e}$ $E_{h,25} = + 1,121 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,121
26.	$\text{ Pt(OH)}_2 + \text{ H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{ PtO}_3 + \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,26} = + 0,456 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} - 0,0295 \log a_{\text{H}_2\text{O}_2}$	+ 0,456
27.	$2 \text{ PtO } + \text{ H}_2\text{O } \longrightarrow \text{ Pt}_2\text{O}_3 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}$ $E_{h,27} = + 1,095 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,095

	Elektrodenreaktion	Grundbezugsspannung Volt
28.	$2 \text{PtO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Pt}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2 + \text{e}$ $E_{h,28} = + 2,0 + 0,0591 \log a_{\text{HO}_2} - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	+ 2,0
29.	$\text{Pt}_2\text{O}_3 + 3 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}$ $E_{h,29} = - 2,708 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} - 0,177 \log a_{\text{OH}^-}$	- 2,708
30.	$1/2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + 1/4 \text{O}_2 + \text{e}$ $E_{h,30} = + 1,229 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	+ 1,229
31.	$\text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow 1/2 \text{H}_2$ $E_{h,31} = + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} = - 0,0591 \text{pH}$	0,0

### 8. Die elektrochemische Affinität der Elektrodenreaktionen

Aus dem  $E_h(a_i)$ -Diagramm läßt sich die Überspannung in Volt für die Elektrodenreaktionen mit Bezugsspannung  $E_{h,n}$  nach der Gleichung

$$\Delta E_n = E_h - E_{h,n} \quad (7)$$

berechnen.

Bei einer bestimmten Überspannung kann die elektrochemische Affinität  $A_n$  entnommen werden<sup>20</sup>

$$(A_n) = 23060 \cdot n \cdot (\Delta E_n), \quad (8)$$

wobei  $n$  die Zahl der umgesetzten Faraday bedeutet. Einige Beispiele für die berechnete Affinität der Elektrodenreaktionen enthält Tab. 7.

Tabelle 7.

Die elektrochemische Affinität der Elektrodenreaktionen

	Elektrodenreaktion	pH	Aktivität m	Affinität kcal
1.	$2 \text{OH}^- + \text{Pt} \longrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2 \text{e}$ $E_{h,1} = + 0,155 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	0	$10^{-14}$	- 45,3
2.	$2 \text{H}_2\text{O} + \text{Pt} \longrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$ $E_{h,2} = + 0,980 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14	1	- 45,3
4.	$\text{Pt}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{PtO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$ $E_{h,4} = + 1,1 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	0		- 50,7
7.	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}$ $E_{h,7} = + 0,280 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	0	$10^{-14}$	- 51,0
8.	$\text{Pt} \longrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}$ $E_{h,8} = + 1,2 + 0,029 \log a_{\text{Pt}^{2+}}$	14	$10^{-2}$	- 52,7
11. a)	$\text{Pt} + (n + 2) \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}$ $E_{h,11a} = + 0,8 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	0	$10^{-10}$	- 42,0
11. b)	$\text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}$ $E_{h,11b} = + 1,04 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 73,8
				+ 2,4
				- 95,9
				- 19,7

<sup>20</sup> K. Nagel, Passivierende Filme und Deckschichten, S. 92, Berlin 1956.

	Elektrodenreaktion	pH	Aktivität m	Affinität kcal
12.	$\text{Pt} + 4 \text{OH}^- + (n-2) \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}$	0	$10^{-14}$	- 74,3
	$E_{h,12} = - 0,020 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	14	1	+ 1,8
13.	$\text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 50,9
	$E_{h,13} = + 1,105 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 12,8
14.	$\text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 52,0
	$E_{h,14} = + 1,128 + 0,0519 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 13,9
15.	$\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 45,2
	$E_{h,15} = + 0,98 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 6,9
16.	$3 \text{Pt} + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pt}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}$	0		- 185,9
	$E_{h,16} = + 1,01 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 33,4
17.	$3 \text{Pt} + 8 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Pt}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}$	0	$10^{-14}$	- 185,6
	$E_{h,17} = + 0,179 - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	14	1	- 33,0
18.	$2 \text{Pt}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Pt}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 50,5
	$E_{h,18} = + 1,095 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 12,4
19.	$\text{Pt} + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}$	0		- 74,6
	$E_{h,19} = + 0,808 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		+ 1,8
20.	$\text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 45,2
	$E_{h,20} = + 0,98 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 6,9
21.	$3 \text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pt}_3\text{O}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 50,3
	$E_{h,21} = + 1,091 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 12,2
22.	$\text{Pt}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{PtO}_2 + \text{PtO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 51,5
	$E_{h,22} = + 1,115 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 13,3
23.	$2 \text{Pt}(\text{OH})_2 + \text{PtO} \longrightarrow \text{Pt}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 50,4
	$E_{h,23} = + 1,092 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 12,2
24.	$\text{Pt}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{PtO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0	$10^{-2}$	+ 3,0
	$E_{h,24} = - 0,183 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} - 0,0591 \log a_{\text{H}_2\text{O}_2}$	14	$10^{-2}$	+ 41,1
		0	$10^{-10}$	- 18,8
		14	$10^{-10}$	+ 19,3
25.	$\text{Pt}_3\text{O}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{PtO}_3 + 10 \text{H}^+ + 10 \text{e}$	0		- 258,5
	$E_{h,25} = + 1,121 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 67,8
26.	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{PtO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0	$10^{-2}$	- 23,8
	$E_{h,26} = + 0,456 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} - 0,0295 \log a_{\text{H}_2\text{O}_2}$	14	$10^{-2}$	+ 14,4
		0	$10^{-10}$	- 34,6
		14	$10^{-10}$	+ 3,5
27.	$2 \text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pt}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$	0		- 50,5
	$E_{h,27} = + 1,095 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 12,4
28.	$2 \text{PtO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Pt}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2 + \text{e}$	0	$10^{-2}$	- 43,3
	$E_{h,28} = + 2,0 + 0,0591 \log a_{\text{HO}_2} - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$	14	$10^{-2}$	- 62,4
		0	$10^{-10}$	- 32,4
		14	$10^{-10}$	- 51,5
29.	$\text{Pt}_2\text{O}_3 + 3 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}$	0	$10^{-2}$	+ 57,0
	$E_{h,29} = - 2,708 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} - 0,177 \log a_{\text{OH}^-}$	14	$10^{-2}$	+ 76,1
		0	$10^{-10}$	+ 35,2
		14	$10^{-10}$	+ 54,3
30.	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \longleftarrow \text{H}^+ + \frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{e}$	0		- 28,3
	$E_{h,30} = + 1,229 + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		- 9,3
31.	$\text{H}^+ + \text{e} \longleftarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0		0
	$E_{h,31} = + 0,0591 \log a_{\text{H}^+}$	14		+ 19,1

### 9. Bestimmung der Gleichgewichts-Aktivitäten der chemischen Reaktionen

Eine durch die Kopplung zweier Elektrodenreaktionen entstandene chemische Reaktion besitzt Gleichgewichtswerte der Aktivitäten, die der graphischen Übersicht der Elektrodenreaktionen entnommen werden können. Im Schnittpunkt der Kennlinien der anodischen und kathodischen Elektrodenreaktionen liegt dann die Gleichgewichtsspannung, wenn  $E_{h,a} = E_{h,k}$  ist.

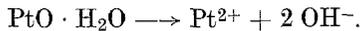
Durch Kopplung der Elektrodenreaktionen



und



ergibt sich die chemische Reaktion:



Im Schnittpunkt dieser beiden Kennlinien, bei pH 2,1, besteht das Gleichgewicht

$$a_{\text{OH}^-} = a_{\text{Pt}^{2+}} = 10^{-11,9} m.$$

Diese Werte entsprechen einem Löslichkeitsprodukt von  $10^{-35,7}$ .

Stoff	Bildungsaffinität kcal
PtO	— 11,5
PtO <sub>2</sub>	— 17,3
PtO <sub>3</sub>	— 21,9
Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— 29,2
Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	— 40,9
O <sup>2-</sup>	— 34,4
PtOH <sup>+</sup>	— 7,0
Pt . . . OH	— 46,8
PtO · H <sub>2</sub> O	— 68,2
PtO · 2 H <sub>2</sub> O	— 124,9
PtO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	— 96,3
PtO <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	— 153,0
PtO <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	— 266,4
PtO <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	— 379,7

Auf Grund der berechneten Bildungsaffinitäten wurden Gleichgewichts- $E_h$ -Werte für Elektrodenreaktionen im System Pt/wäßrige Lösung in einem  $E_h(a_i)$ -Diagramm graphisch dargestellt. Dabei wurden vor allem die Affinitäten der Elektrodenreaktionen und die Reaktionsaffinitäten der Umwandlungen der Pt-Oxyde, -Oxydhydrate und -Hydroxyde berechnet.