

Oszillationsphänomene bei der Elektrolyse von Alkalisulfidlösungen an Platinelektroden^a

Hartmut Helms, Elke Schlömer und Walter Jansen*

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Germany

Zusammenfassung. Die anodische Oxidation von sulfidischen Lösungen an einer Platinelektrode führt zu einer zyklischen Bildung und Entfernung von elementarem Schwefel. Diese Bildung und Entfernung des Schwefels wird begleitet von regulären Strom- und Potentialoszillationen. Bei niedrigen Potentialen (> -0.1 V) bildet sich eine Oberflächenschicht von Platinsulfid. Dieser Prozeß kann mit einer Passivierung einer aktiven Metallelektrode verglichen werden. Der Sulfidfilm inhibiert die erwartete Oxidation von Sulfidionen und die Abscheidung von Schwefel. Die Passivierung der Platinelektrode führt zu einem Potentialanstieg (~ 1.5 V) und einem Abfallen des Stroms (~ 0 mA). Der Sulfidfilm kann jedoch bei diesen höheren Potentialen (> 1 V) unter Bildung von Platinoxiden entfernt werden. Nun ist eine Schwefelabscheidung möglich. Der Strom steigt an, aber das Potential fällt ab (~ 0.7 V). Bei niedrigeren Potentialen (< 1 V) wird die Platinoxidschicht langsam in eine passivierende Platinsulfidschicht umgewandelt, das Potential steigt wieder an (~ 1.5 V), und der Strom fällt ab (~ 0 mA). Die dicke Schwefelschicht wird nun unter Bildung einer gelben Polysulfidlösung gelöst, bis die Platinoberfläche erscheint. Der Sulfidfilm wird oxidiert, und ein neuer Oszillationszyklus beginnt.

Oscillation Phenomena During the Electrolysis of Alkaline Sulfide Solutions on Platinum Electrodes

Summary. The anodic oxidation of alkaline sulfide solutions on a platinum electrode results in a cyclical formation and removal of elemental sulfur. The formation and removal of sulfur is associated with regular current-potential oscillations. At low potentials (> -0.1 V), a surface layer of platinum sulfide is formed. This process can be compared with the passivation of an active metal. The sulfide film inhibits the expected oxidation of sulfide ions and the deposition of elemental sulfur. The passivation of the platinum electrode is accompanied by an increase of the potential (~ 1.5 V) and a decrease of the current (~ 0 mA). However, the sulfide film can be removed by anodic oxidation to platinum oxide at these higher potentials (> 1 V). Now, sulfur formation is possible on the oxide surface layer. The current increases, too, but the potential decreases (~ 0.7 V). At lower potentials (< 1 V), the oxide film is slowly removed by formation of a passivating platinum sulfide layer; the potential increases (< 1.5 V) and the current decreases (~ 0 mA). The thick sulfur deposition is dissolved by formation of a yellow polysulfide solution until the platinum surface appears, the sulfide film is oxidized, and a new oscillation cycle begins.

Keywords. Oscillation; Platinum sulfide; Passivity.

^a Herrn Professor Dr. *Carl Heinz Hamann* zum 60. Geburtstag gewidmet

* Corresponding author

Einleitung

Bereits 1897 stellte *Küster* fest, daß die Abscheidung von Schwefel in Natriumsulfidlösungen an anodisch belasteten Platinelektroden und seine Auflösung zu Polysulfiden nicht gleichmäßig, sondern in periodischen Zyklen abläuft. Gleichzeitig beobachtete er, daß diese Abscheidungen und Auflösungen von Schwefel von regelmäßigen Potential- und Stromoszillationen begleitet wurden [1].

Weitere Untersuchungen *Küsters* über die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit dieser Strom-Potential-Oszillation verstärkten die Annahme, daß der Grund für den Abfall des Elektrolysestroms in der sich anodisch bildenden Schwefelschicht zu sehen sei; erst nach Lösen des Schwefel als Polysulfid könne weiterer Schwefel abgeschieden werden.

In den 30iger Jahren gelang es schließlich *Bohnholzer* und *Heinrich*, Stromdichte-Potential-Kurven an Platinelektroden in sulfidischen Lösungen aufzunehmen [2]. Die Vorstellung von einem „stromsperrenden Schwefelhäutchen“ blieb allerdings bestehen. Rund 20 Jahre später stellte *Gerischer* eine neue interessante Theorie bezüglich dieser faszinierenden Strom-Potential-Oszillationen auf [3]. Seiner Meinung nach ist nicht die auf der Elektrodenoberfläche aufliegende Schwefelschicht Ursache für die Oszillationen, sondern eine Veränderung der Elektrode selbst. Er spricht in diesem Zusammenhang als erster von einer *Passivierung* des Platins.

Im folgenden soll mit Hilfe computerunterstützter Meßwerterfassung versucht werden, diese eigentümlichen Potential- und Stromoszillationen zu erfassen und zu analysieren sowie mittels neuerer Untersuchungen zum Passivierungsverhalten von Platin zu erklären.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt typische anodische Strom-Potential-Oszillationen am Platindraht in Natriumsulfidlösung, ($c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 2 \text{ mol/l}$) nach einer Potentialunterstützung der Anode mit 2 V durch eine äußere Spannungsquelle. Die Potentialwerte oszillieren in regelmäßigen zeitlichen Abständen zwischen einem Maximalwert

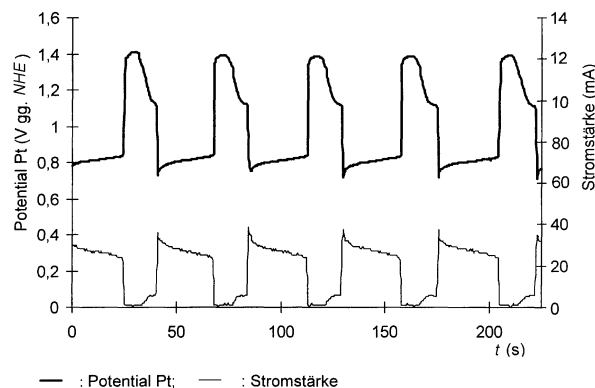


Abb. 1. Anodische Strom-Potential-Oszillationen an Platin in Natriumsulfidlösung; $c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 2 \text{ mol/l}$ (Raum temperatur, pH -Wert: 13.8)

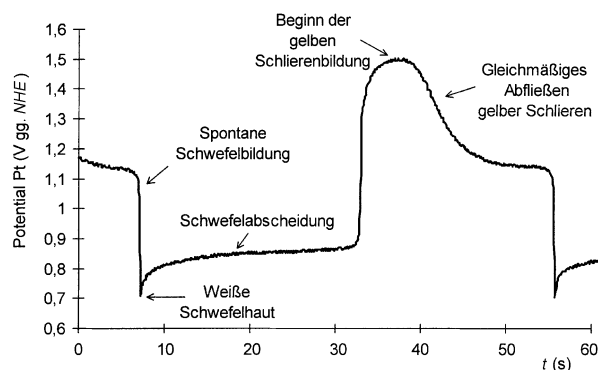


Abb. 2. Spannungs-Zeit-Kurve an Platin in Natriumsulfidlösung; $c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 2 \text{ mol/l}$ (Raumtemperatur, pH -Wert: 13.8)

von $\sim 1.5 \text{ V}$ und einem Minimalwert von $\sim 0.7 \text{ V}$. Die Stromwerte verhalten sich spiegelbildlich; die Extrema einer Periode betragen ~ 0 bzw. $\sim 35 \text{ mA}$.

Diese oftmals über Stunden andauernden Oszillationen bilden in der Regel ein charakteristisches Schwingungsmuster aus, wobei die Potentialbereiche hin und wieder etwas verschoben sein können. Stets ist jedoch die gleiche Abfolge wiederkehrender Elektrodenerscheinungen zu beobachten. So beginnen die Oszillationen mit einem plötzlichen Spannungsabfall am Platindraht, der mit einer Schwefelabscheidung einhergeht (Abb. 2).

Dieser Potentialsprung findet von $\sim 1.2 \text{ V}$ auf $\sim 0.7 \text{ V}$ statt. Der Platindraht ist nun bedeckt mit einer dünnen weißen Schwefelhaut, die sich zunehmend verstärkt und gelb verfärbt. Dem allmählichen Anstieg des Potentials folgt ein plötzlicher Potentialsprung auf $\sim 1.5 \text{ V}$. Der Stromfluß zwischen dem Platindraht und der Platinegenelektrode fällt für eine kurze Zeit auf nahezu 0 mA ab und steigt dann allmählich wieder an, das Potential am Platindraht fällt. Der sich auf der Elektrodenoberfläche befindende Schwefel löst sich in Form gelber Schlieren, bis die Platinoberfläche zu sehen ist. Ab einem Potential von $\sim 1.2 \text{ V}$ kommt es dann wieder zu einem Spannungsabfall mit einer spontanen Schwefelabscheidung als dünnem Häutchen. Der sich stetig bildende und sich auflösende Schwefel färbt die anfangs klare Natriumsulfidlösung unter Bildung von Polysulfiden zunehmend gelb.

Mit zunehmender Verdünnung der Elektrolytlösung werden die Amplituden zwar kleiner und die Oszillationsfrequenzen sinken, allerdings bleiben die Charakteristika der Oszillationen und die Erscheinungen an der Anode stets erhalten. Eine Temperaturerniedrigung führt zur Ausbildung eines regelrechten Potentialplateaus im Bereich von 1.2 bis 1.1 V .

Versuche unter Rühren führen zum sofortigen Potentialabfall und der Bildung eines dünnen Schwefelhäutchens. Bei konstantem Rühren kommt es zu weiterer Schwefelabscheidung bei relativ konstanten Strom- und Potentialwerten ($\sim 0.8 \text{ V}$). Oszillationen finden nicht statt. Dies läßt auf eine diffusionskontrollierte Oszillationsphase schließen.

Die Phase der Schwefelabscheidung verlängert sich, wenn der pH -Wert der Elektrolytlösung von 13.8 auf 12.5 erniedrigt wird. Die Zugabe von Chloridionen führt zu einem sofortigen Zusammenbruch der Oszillationen und zu einer gleichmäßigen Schwefelabscheidung an der Elektrode.

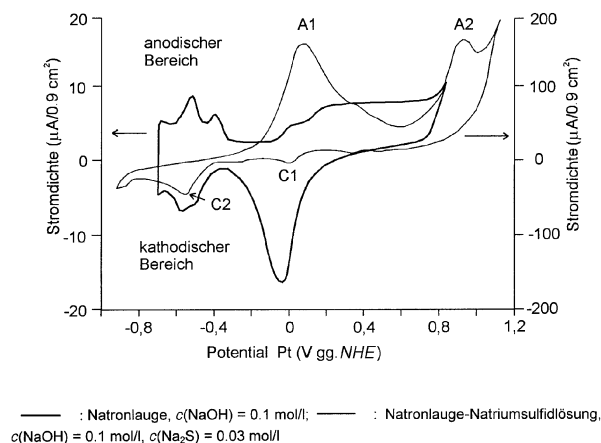
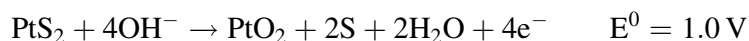
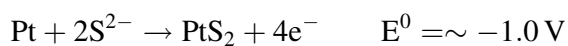
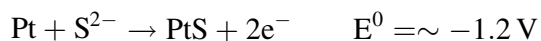


Abb. 3. Deckschichtdiagramm von Platin in reiner Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/l}$) und mit Zusatz von Natriumsulfid; Potentialvorschubrate: 0.01 V/s , verändert nach Lit. [4]

Das anodische Verhalten von Platin in Sulfidlösungen

Hackerman et al. untersuchten in den 80iger Jahren die Vorgänge bei der anodischen Oxidation alkalischer Sulfidlösungen an Platinelektroden [4]. So konnten mittels der zyklischen Voltammetrie Erkenntnisse über Deckschichten auf Platin gewonnen werden (Abb. 3), die das besondere Verhalten dieses Metalles in sulfidischen Lösungen demonstrieren.

Für reine Natronlauge, ($c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/l}$; Abb. 3, dicke Linie) ergab sich das gewöhnliche Deckschichtdiagramm mit den für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung üblichen Potentialen. Die Zugabe geringer Mengen des elektrochemisch aktiven Natriumsulfids bewirkte eine deutliche Veränderung (Abb. 3, dünne Linie). Besonders auffallend sind neben den stark verschobenen Abscheidungspotentialen für die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff weiterhin die Ausbildung zweier neuer anodischer Peaks (Abb. 3, A1 und A2). *Hackerman et al.* führen den Peak A1 auf die Bildung von Platinsulfiden zurück, wobei die Bildung der Platinsulfide gegenüber Platinoxid thermodynamisch begünstigt ist. Der Peak A2 bei $\sim 1.0 \text{ V}$ kann durch die Oxidation des Platinsulfids unter Schwefelabscheidung zu Platinoxid erklärt werden.



Beim Potentialrücklauf in negativer Richtung wurde festgestellt, daß der Peak C1 für die Reduktion der Sauerstoffbelegung auf der Platinoberfläche mit Zunahme der Sulfidionenkonzentration kleiner wird. Offensichtlich führt die Anwesenheit von Sulfidionen zu einer Inhibition des Oxidwachstums. Ursache dafür ist die Konkurrenz zwischen Sulfid- und Hydroxidionen um die Adsorption an der Platinoberfläche. Das die Oxidschichtbildung verursachende Potential steigt in

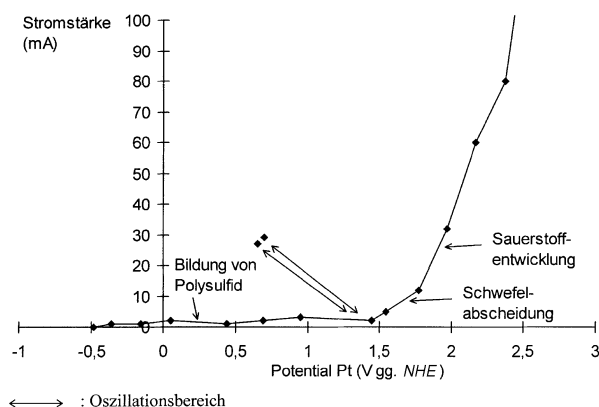


Abb. 4. Strom-Potential-Kurve an Platin in Natriumsulfidlösung; $c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 2 \text{ mol/l}$

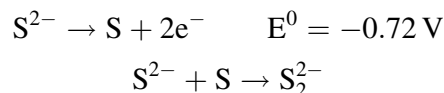
sulfidischer Lösung nach den Ergebnissen *Hackermans et al.* mit zunehmendem pH -Wert.

Während eine Platinoxidschicht die Sauerstoffentwicklung, aber auch die Schwefelabscheidung, am Platin ermöglicht, führt die Bildung einer Platinsulfiddeckschicht zu einer Passivierung der Platinelektrode, an der auch die Schwefelabscheidung inhibiert ist. Eine kontinuierliche Abscheidung von Schwefel ist somit nur bei höheren Potentialen im Existenzbereich von Platinoxid möglich.

Ursachen und Mechanismus der Oszillation

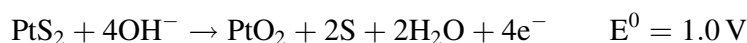
Messungen der Abhängigkeit von Strom und Potential an Platin in Natriumsulfidlösung, ($c(\text{Na}_2\text{S}) = \text{ca. } 2 \text{ mol/l}$) ergeben das in Abb. 4 dargestellte Diagramm.

Das Ruhepotential des Platins liegt in dieser Lösung bei ca. $-0,5 \text{ V}$. Bei geringer anodischer Belastung tritt ab einem Potential von $0,3 \text{ V}$ eine Polysulfidbildung auf. Mikroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sich hierbei um eine sehr geringe Schwefelabscheidung mit anschließender Polysulfidbildung aus Schwefel und Sulfidionen handelt.

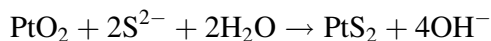


Diese anfängliche Schwefelabscheidung bzw. Polysulfidbildung scheint bei weiterer anodischer Belastung stark gehemmt zu sein. Bei einem Potential von ~ 1 bis $1,4 \text{ V}$ kommt es dann zur spontanen Abscheidung des Schwefelhäutchens unter Spannungsabfall und Anstieg der Stromstärke: die Stromstärke-Potential-Werte oszillieren, und es kommt zu einer zyklischen Bildung und Auflösung von elementarem Schwefel. Erst bei weiterer anodischer Belastung kommt es bei einem Potential von $\sim 1,7 \text{ V}$ zur gleichmäßigen Abscheidung von Schwefel; ab einem Potential von $\sim 1,9 \text{ V}$ ist nur noch eine starke Sauerstoffentwicklung an der Platinelektrode erkennbar. Es ergibt sich also durch diese einfache Meßmethode eine ganz ähnliche Charakteristik wie in Abb. 3 dargestellt. Auffallend hierbei ist allerdings die Lage der Strom-Potential-Werte bei den Oszillationen. So zeigt ein

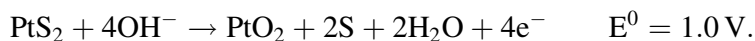
Vergleich von Abb. 3 mit Abb. 4, daß sich die Potentiale der Platinelektrode gerade im kritischen Übergangsbereich zwischen der Stabilität von Platinsulfid (Abb. 3, Peak A1) und der Bildung von Platinoxid (Abb. 3, Peak A2) oszillieren. Die Ursache für die Potentialssprünge bei den Oszillationen ist also die Umwandlung dieser beiden Platinverbindungen ineinander. Das spontan auftretende deckende Schwefelhäutchen ist durch die Oxidation des Sulfids im Platinsulfid erklärbar:



Die unmittelbar an die Platinoberfläche grenzende Lösungsmittelschicht verarmt an Hydroxidionen. Die Aktivierung der Elektrode hat einen Potentialabfall und eine Stromzunahme zur Folge, sodaß eine Schwefelabscheidung durch Sulfidoxidation nun auch im niedrigeren Potentialbereich stattfinden kann. In der Phase der Sulfidoxidation zu Schwefel bleibt die Hydroxidionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche zunächst gering ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2\text{e}^-$, $\text{HS}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{HS}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$). Die geringe Stabilität des Platinoxids bei niedriger Hydroxidionenkonzentration in diesem Potentialbereich führt wiederum zu einer allmählichen Umwandlungsreaktion des unter der Schwefelschicht vorhandenen Platinoxids in Platinsulfid:



An der Platinsulfidschicht werden nun keine Sulfidionen mehr zu Schwefel entladen, vielmehr lösen die Sulfidionen nun unter Bildung von Polysulfiden den gebildeten Schwefel auf ($\text{S}^{2-} + \text{S} \rightarrow \text{S}_2^{2-}$). Erst das Herandiffundieren von Hydroxidionen aus dem Lösungsinnen – behindert zunächst durch den sich lösenden Schwefel – führt erneut zur Aktivierung des Platins unter Schwefelabscheidung:



Bei Rühren der Lösung ist die Hydroxidionenkonzentration an der Platinoberfläche immer so hoch, daß es bei einem Potential von $\sim 0.8 \text{ V}$ zu keinem Abbau der Platinoxidschicht kommt, d.h. Schwefel scheidet sich gleichmäßig ab, und es kommen keine Oszillationen zustande.

Ausblick

Neben Platin konnten auch bei der anodischen Belastung von Nickel und Wolfram in Alkalisulfidlösungen Oszillationen beobachtet werden. Diese von uns zur Zeit untersuchten Systeme zeigen dem Platin entsprechende Oszillationscharakteristika. Neben dem zyklischen Abscheiden und dem erneuten Lösen von Schwefel kommt es allerdings hier sowohl beim Nickel als auch beim Wolfram zusätzlich zur anodischen Auflösung des Metalls.

Da beide Metalle bereits aufgrund der Bildung von Oxideckschichten passivierbar sind, ist hier ein zu den Oszillationen am Platin modifizierter Reaktionsmechanismus anzunehmen. Während Wolfram im allgemeinen passiv aufgrund einer dünnen Oxidschicht vorliegt, besteht beim Nickel zusätzlich die

Möglichkeit einer Aufoxidation der bereits passivierend wirkenden Nickeloxidschicht [5].

Experimentelles

Als Arbeitselektrode diente für sämtliche Messungen ein Platindraht mit einem Durchmesser von 0.5 mm. Die Gegenelektrode bestand ebenfalls aus Platin mit einer Oberfläche von 2 cm². Als Bezugslektrode wurde die Silber/Silberchloridelektrode verwendet, wobei sämtliche angegebenen Potentiale auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogen sind. Bei sämtlichen Messungen tauchte der Platindraht 0.5 cm in die jeweilige Elektrolytlösung ein. Zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven wurde eine zum potentiostatischen Verfahren stark vereinfachte Methode gewählt. Bei diesem dynamischen Verfahren wurde durch regelmäßiges Hochregeln der angelegten Spannung das Potential der Meßelektrode verschoben. Hierzu eignet sich eine geregelte Spannungsquelle, z.B. des Typs zentro-elektrik. Die Strom-Potential-Oszillationen wurden mittels computerunterstützter Meßwerterfassung aufgezeichnet. Als Analog-Digital-Wandler diente ein METEX Digitalmultimeter M4650, und als Meßprogramm *Unimess 2* des Arbeitskreises *Kappenberg*

Dank

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Kurt Hansen-Stiftung* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Küster FW (1905) *Z anorg Chem* **46**: 113
- [2] Bohnholzer W, Heinrich F (1933) *Z Elektrochem* **39**: 939
- [3] Gerischer H (1950) *Z Elektrochem* **54**: 540
- [4] Kapusta S, Viehbeck A, Wilhelm SM, Hackerman N (1983) *J Electroanal Chem* **153**: 157
- [5] Kaesche H (1990) *Die Korrosion der Metalle*. Springer, Berlin, p 222

Received September 19, 1997. Accepted (revised) January 20, 1998