

Zur anodischen Oxydation von Ammoniak an platiniertem Platin

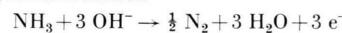
Von D. SPAHRBIER und G. WOLF

Laboratorium für Energie-Direkt-Umwandlung der VARTA AG, Kelkheim/Taunus

(Z. Naturforschg. 19 a, 614—619 [1964] : eingegangen am 30. Januar 1964)

Herrn Professor Dr. E. JUST zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird gezeigt, daß die Oxydationsreaktion



an platiniertem Pt mit starker Hemmung abläuft. Mittels potentiostatischer Einschaltmessungen konnten in stark alkalischen Lösungen ($p\text{H} \approx 14$) die Durchtrittswertigkeit z und die Reaktionsordnung v_{NH_3} der Anfangsreaktion bestimmt werden. Dabei ergab sich die Reaktionsordnung für kleine Konzentrationen zu $v_{\text{NH}_3} = 1$; für $c_{\text{NH}_3} > 0,1 \text{ mol/l}$ geht v_{NH_3} gegen Null. Die Durchtrittswertigkeit wurde für das Potentialgebiet $-350 \text{ mV} < \varepsilon_{\text{H}} < -200 \text{ mV}$ zu $z=1$ (mit $\alpha=0,5$) bestimmt. Der beim Ablauf der Reaktion unter potentiostatischen Bedingungen beobachtbare zeitliche Stromabfall wird an Hand eines vorgeschlagenen Reaktionsschemas diskutiert.

Auf der Suche nach ökonomischen Brennstoffen für den Betrieb von Brennstoffzellen findet das Ammoniak eine zunehmende Beachtung. Bis jetzt ist jedoch nur eine geringe Zahl von Arbeiten bekannt bzw. zugänglich gemacht worden, die sich mit der elektrochemischen Oxydation des Ammoniaks befassen. Nach den bis jetzt vorliegenden Ergebnissen darf als gesichert gelten, daß sich das Ammoniak gemäß der Bruttoreaktion

$\text{NH}_3(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + 3 \text{e}^-$ elektrochemisch umsetzen lässt¹⁻⁴. So haben insbesondere KATAN und GALIOTTO¹ nachweisen können, daß sich Ammoniak in stark alkalischer Lösung an platiniertem Pt gemäß der obigen Reaktionsgleichung mit nahezu 100-proz. Stromausbeute oxydieren lässt. Weiterhin wurde beobachtet¹, daß sich das thermodynamisch berechenbare Potential von $-0,74 \text{ Volt}$ nicht einstellt. Die im Gebiet der Zimmertemperatur beobachteten Ruhespannungen lagen vielmehr etwa 200 mV positiver. Außerdem erwies sich die Ammoniakelektrode als verhältnismäßig stark polarisierbar. So ergaben sich bei relativ geringen Stromdichten von z. B. nur 10 mA/cm^2 bereits Polarisationen von mehr als 100 mV ^{1,3}. Über die beobachtbare Stromzunahme bei Temperaturerhöhung wurde ebenfalls schon berichtet³.

Noch wenig wurde bis jetzt jedoch über die Kinetik der Elektrodenreaktion bekannt. Nach chrono-

potentiometrischen Messungen von FRICK, SUBCASKY und SHAW⁵ verläuft die Oxydation des Ammoniak an platiniertem Graphit in den drei bzw. vier folgenden Schritten:

1. $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$
2. $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ bzw.
 $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\frac{3}{2} \text{H}_2 + 3 \text{OH}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^-$

Von den angegebenen Schritten soll der zweite geschwindigkeitsbestimmend sein. Der erste Schritt wird ebenfalls als langsam betrachtet. Hingegen sollen der dritte und der vierte Schritt schnell ablaufen. Aus dem Reaktionsschema folgt, daß der Oxydationsstrom in einen potentialunabhängigen Reaktionsgrenzstrom übergehen sollte, wenn die chemische Reaktion 2 geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies entspricht jedoch nicht unserer experimentellen Erfahrung. Weiterhin dürfte die Annahme, daß die Schritte 1 und 2 langsam verlaufen, nicht zutreffen, da protolytische Reaktionen im allgemeinen so rasch ablaufen, daß sie nur mit sehr schnellen Methoden, z. B. der Kernresonanztechnik⁶, erfaßt werden können. Aus diesen Gründen glauben wir, daß der von FRICK et al. angegebene Mechanismus nicht zutrifft. Unsere Meßergebnisse machen einen anderen Reaktionsablauf wahrscheinlich, über den im folgenden berichtet werden soll.

¹ T. KATAN u. R. J. GALIOTTO, J. Electrochem. Soc. 110, 1022 [1963].

² E. MÜLLER u. F. SPITZER, Z. Elektrochem. 11, 917 [1905].

³ R. A. WYNVEEN, Fuel Cells, Vol. II, herausgegeben von G. J. YOUNG, Reinhold Publishing Co., New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1963, S. 153.

⁴ I. MAY, VARTA-EDU, persönliche Mitteilung.

⁵ G. FRICK, W. J. SUBCASKY u. M. SHAW, Spring Meeting Electrochem. Soc., Pittsburgh, Pa., 1963.

⁶ H. STREHLOW, Ber. Bunsen-Ges. Physik. Chem. 67, 250 [1963].



1. Experimentelles

Die elektrochemische Ammoniakoxydation erfolgte an platiniertem Platin in KOH-Lösungen verschiedener Konzentration. In den meisten Fällen fand jedoch 1-n. KOH Verwendung. Die Ammoniakkonzentration wurde durch Zugabe von konz. Ammoniaklösung zur KOH-Lösung variiert. Sowohl die verwendete KOH-Substanz als auch das verwendete Ammoniak besaßen p.A.-Qualität. Sämtliche Lösungen wurden mit bi-distilliertem Wasser angesetzt.

Die Meßelektrode bestand aus einem Platindraht, dessen eines Ende in eine Glashalterung eingeschmolzen war. Die Oberfläche des Pt-Drahtes betrug etwa $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$, sein Durchmesser ca. 0,3 mm. Die Präparierung erfolgt durch Platinierung des Pt-Drahtes mit 1 mA für 10 min. bei Zimmertemperatur in einer Lösung der Zusammensetzung

1 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0,007 \text{ g Pb-Acetat} + 100 \text{ ml H}_2\text{O}$. Die Meßelektrode wurde nach jeder Meßreihe wieder frisch platiniert. Vor jeder neuen Platinierung wurde die alte Schicht entfernt, um möglichst reproduzierbare wahre Oberflächen zu erhalten. Auf diese Weise konnten Oberflächen hergestellt werden, die weniger als um den Faktor 2 schwankten, wie aus Reproduzierbarkeitsmessungen zu schließen war. Die für die Untersuchung verwendete Glasapparatur gestattete eine Rührung des Elektrolyten über ein KPG-Rohr sowie die Zufuhr des als Schutzgas verwendeten Stickstoffs „reinst“, durch den das Eindringen von Sauerstoff über die Schliffverbindungen der Apparatur verhindert wurde. Der aus der Apparatur wieder austretende Stickstoff wurde über eine saure Indikatorlösung (Methyloange) geleitet. Aus dem Farbumschlag dieser Lösung konnte die Konzentrationsabnahme des Ammoniaks in der Meßlösung infolge der N_2 -Strömung überprüft und kompensiert werden. Das Lösungsvolumen der Meßzelle betrug ca. 200 ml. Die Meßlösung wurde wenigstens einmal täglich erneuert. Als Gegenelektrode diente ein Pt-Blech, das über eine Fritte mit der Meßlösung in leitender Verbindung stand. Auf diese Weise konnte der an der Gegenelektrode entwickelte Wasserstoff oder Sauerstoff nicht zur Meßelektrode gelangen.

Die Meßzelle wurde mittels eines Thermostates mit einer Genauigkeit von wenigstens $\pm 1^\circ\text{C}$ auf die jeweils gewünschte Temperatur eingestellt.

Die Potentialmessung erfolgte über eine LUGGIN-Kapillare. Als Bezugselektrode diente eine Hg/HgO -Elektrode. Alle angegebenen Potentiale beziehen sich jedoch auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE). Die Messungen wurden potentiostatisch durchgeführt. Der verwendete Potentiostat war ein Gerät der Fa. Jaissle, Stuttgart, Type 300 R, mit einer Regelgeschwindigkeit von ca. 1 μsec . Die Meßzelle hatte in Verbindung mit dem Potentiostaten eine Zeitkonstante von ca. 50 μsec . Für die Registrierung der schnellen Einschaltkurven diente ein Oszilloskop der Fa. Hewlett-Packard,

⁷ W. M. LATIMER, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice Hall, 2. Aufl., New York 1952, S. 104.

Type 130 C, in Verbindung mit einer Polariodkamera. Der zur Erzeugung der erforderlichen Spannungs-impulse verwendete Impulsgenerator war ein Gerät der Fa. Tektronix, Type 161. Die „langsameren“ Strom-Zeit-Kurven wurden mit einem Linienschreiber (Moseley 680) registriert. Die Spannungsmessung erfolgte mit einem Knick- $p\text{H}$ -Meter (Eingangswiderstand ca. 10^8 Ohm). Die Bestimmung der $p\text{H}$ -Werte erfolgte mit einer alkalifesten Glaselektrode (Radiometer 126 B).

2. Meßergebnisse

2.1 Ruhespannung

Die Ruhespannung, die sich nach Eintauchen des platinierter Platindrahtes in 1-n. KOH + 1-m. NH_3 einstellte, war sehr schlecht reproduzierbar und änderte sich über längere Zeit. Selbst nach Wartezeiten von mehreren Stunden war im allgemeinen noch kein konstanter Wert erreicht. Unmittelbar nach dem Eintauchen lag die Ruhespannung im allgemeinen bei etwa -400 mV , nach einer Stunde zwischen -500 mV und -600 mV . Lösungen mit kleineren Ammoniakkonzentrationen verhalten sich ähnlich. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Ruhespannungen wurde deren Abhängigkeit von $p\text{H}$, NH_3 -Konzentration und Temperatur nicht quantitativ untersucht.

In Tab. 1 sind theoretische Gleichgewichtsspannungen von denkbaren Elektrodenreaktionen des Ammoniaks nach LATIMER⁷ zusammengestellt. Nach

Elektrodenreaktion	Gleichgewichtsspannung in mV
1) $\text{NH}_3 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	420
2) $\text{NH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	100
3) $\text{NH}_3 + 9\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	-120
4) $\text{NH}_3 + 7\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	-160
5) $\text{NH}_3 + 5\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	-170
6) $\text{NH}_3 + 3\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{3}\text{N}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{2}{3}\text{e}^-$	-410
7) $\text{NH}_3 + 3\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	-740

Tab. 1. Gleichgewichtsspannungen von Elektrodenreaktionen des Ammoniaks bei $p\text{H} = 14$.

dieser Übersicht kann an der Potentialeinstellung im stromlosen Zustand nur die Elektrodenreaktion 7 beteiligt sein, da alle anderen angegebenen Elektrodenreaktionen bei den gemessenen Ruhespannungen in kathodischer Richtung ablaufen müßten. Wahrscheinlich ist die Ruhespannung eine Mischspannung, die eventuell auch durch die in der Lösung vorhandenen Sauerstoffspuren mitbestimmt wird.

2.2 Quasistationäre Strom-Spannungs-Kurven

In Abb. 1 sind Strom-Spannungs-Kurven dargestellt, die alle bei gleicher Ammoniakkonzentration ($0,1 \text{ mol/l}$), jedoch bei verschiedenen p_{H} -Werten gemessen wurden. Unter den gleichen Bedingungen wurden in ammoniakfreien Lösungen Ströme gemessen, die um mehrere Zehnerpotenzen kleiner waren. Dies sowie die Tatsache, daß in ungerührten Lösungen an der Elektrodenoberfläche während der anodischen Belastung deutliche Stickstoffentwicklung beobachtet werden konnte, zeigt, daß unter den vorliegenden Bedingungen tatsächlich Ammoniak unter Stickstoffbildung oxydiert wurde.

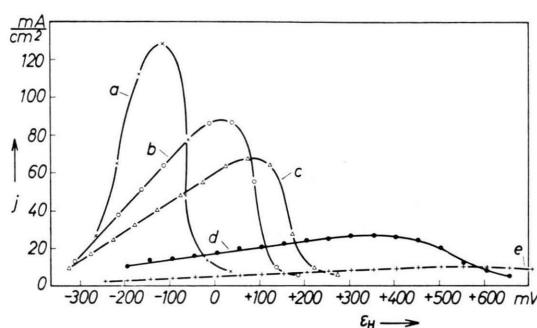


Abb. 1. Einfluß des p_{H} -Wertes auf die quasistationären Strom-Spannungs-Kurven von platiniertem Pt in $1\text{-m. NH}_3 + \text{KOH}$ bei 20°C . a) $p_{\text{H}}=13,85$; b) $p_{\text{H}}=13,08$; c) $p_{\text{H}}=12,8$; d) $p_{\text{H}}=12,2$; e) $p_{\text{H}}=11,65$.

Charakteristisch ist das Auftreten eines Strommaximums. Die Reproduzierbarkeit des Maximalstromes I_{Max} erwies sich als nicht besonders gut. Befriedigender war dagegen die Potentiallage von I_{Max} , wenn die Wartezeit zwischen Vorgabe der Spannung und Stromablesung konstant gehalten

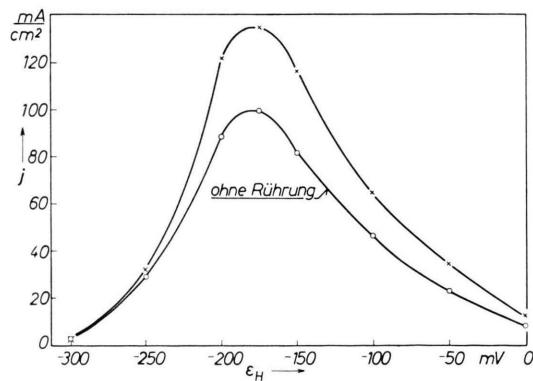


Abb. 2. Einfluß der Rührung auf die an platiniertem Pt bei 20°C in $1\text{-n. KOH} + 0,1\text{-m. NH}_3$ gemessenen quasistationären Strom-Spannungs-Kurven.

wurde. Im vorliegenden Fall betrug sie 10 min. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, führt die Erhöhung des p_{H} -Wertes zu einer Verschiebung des Maximums zu negativeren Potentialen. Gleichzeitig nimmt der Strom bei konstantem Potential mit zunehmendem p_{H} -Wert zu.

Die in Abb. 1 dargestellten Strom-Spannungs-Kurven wurden unter kräftiger Rührung (800 Umdrehungen/min) des Elektrolyten aufgenommen. Der Einfluß der Rührung auf eine quasistationäre Strom-Spannungs-Kurve, die bei 20°C in $1\text{-n. KOH} + 0,1\text{-m. NH}_3$ gemessen wurde, wird durch Abb. 2 demonstriert.

2.3 Potentiostatische Strom-Zeit-Kurven

Die in Abb. 3 dargestellten Strom-Zeit-Kurven zeigen, daß nach den bei der Messung der quasistationären Strom-Spannungs-Kurven eingehaltenen Wartezeiten noch keineswegs stationäre Stromwerte erreicht waren. Die Kurven 1a und 1b der Abb. 3 wurden bei $\varepsilon_{\text{H}} = -170 \text{ mV}$ (Strommaximum), Kurve 2 bei $\varepsilon_{\text{H}} = -250 \text{ mV}$ und Kurve 3 bei $\varepsilon_{\text{H}} = -100 \text{ mV}$ aufgenommen. Wie die Abb. 3 erkennen läßt, erfolgt bei $\varepsilon_{\text{H}} > \varepsilon_{\text{H, max}} = -170 \text{ mV}$ ein deutlich schnellerer Abfall des Stromes (Kurve 3) als bei $\varepsilon_{\text{H}} < \varepsilon_{\text{H, max}}$. Erstaunlicherweise läßt sich die Blockierung der Elektrode bereits durch kurzzeitiges Abschalten der anodischen Belastung aufheben. Dies zeigen die Kurven 1a und 1b der Abb. 3. Kurve 1a wurde an einer frisch platinierten Platinelektrode gemessen. Nach einer Belastung von 110 min wurde der Strom abgeschaltet und nach 1,5 min wieder ein-

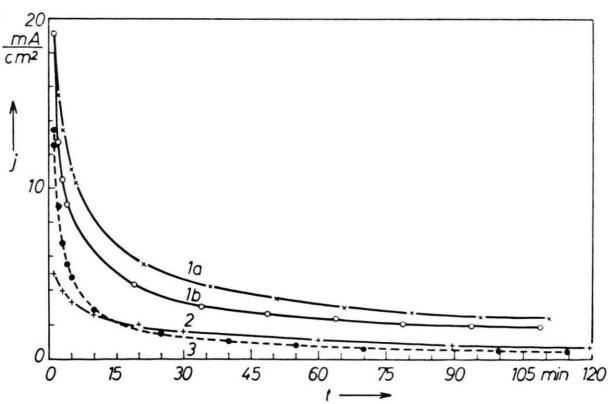


Abb. 3. Potentiostatischer Strom-Zeit-Verlauf, gemessen an platiniertem Pt in $1\text{-n. KOH} + 0,1\text{-m. NH}_3$ bei 20°C . 1 a) gemessen an frisch platinierter Elektrode; $\varepsilon_{\text{H}} = -170 \text{ mV}$; 1 b) nach Abschalten des Stromes für 1,5 min im Anschluß an Kurve a gemessen ($\varepsilon_{\text{H}} = -170 \text{ mV}$); 2) gemessen bei $\varepsilon_{\text{H}} = -250 \text{ mV}$; 3) gemessen bei $\varepsilon_{\text{H}} = -100 \text{ mV}$.

geschaltet. Hierauf ergab sich Kurve 1 b. Wie man sieht, nimmt der Strom zwar schneller ab als in Kurve 1 a, erreicht aber erst nach etwa einer Stunde wieder den Wert, den er vor dem Abschalten hatte.

Eine quantitative Auswertung der gemessenen Strom-Zeit-Kurven scheint nicht ohne weiteres möglich, da das Zeitgesetz des Stromabfalls offenbar ziemlich kompliziert ist. Jedenfalls handelt es sich nicht um eine einfache Exponentielfunktion.

2.4 Potentiostatische Einschaltkurven

2.41 $i(t)$ -Verlauf in ammoniakfreier Lösung

Entsprechend der Einstellgeschwindigkeit des zur Registrierung verwendeten Linienschreibers wurden die bis jetzt angegebenen Stromwerte erst nach Ablauf von wenigstens 0,5 sec nach Spannungsänderung bestimmt. Nach dieser Zeit spielen sowohl die Diffusionsüberspannung als auch die Blockierung der ablaufenden Reaktionen bereits eine spürbare Rolle. Messungen dieser Art sind daher wenig geeignet, genauere Informationen über den Reaktionsablauf der NH_3 -Oxydation zu liefern. Aus diesem

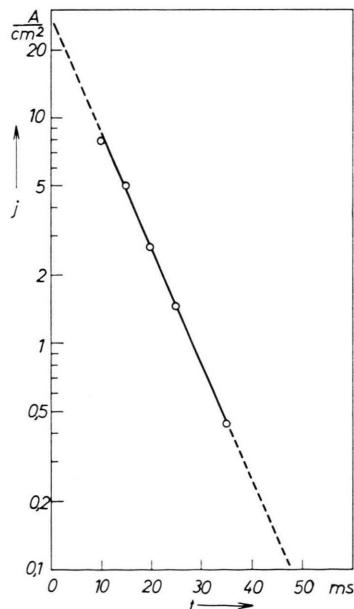


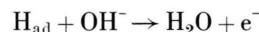
Abb. 4. Potentiostatische Einschaltkurve an platiniertem Pt in 1-n. KOH bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$; logarithmischer Strommaßstab.

⁸ A. EUCKEN u. B. WEBLUS, Z. Elektrochem. **55**, 114 [1951].

⁹ Siehe Literaturzitate bei K. J. VETTER, Elektrochemische Kinetik, Verlag Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1961, S. 471.

Grunde wurde versucht, zu einem möglichst frühen Zeitpunkt den NH_3 -Oxydationsstrom zu bestimmen. Dabei ist jedoch der kapazitive Umladestrom zu berücksichtigen, der auch in Abwesenheit von Ammoniak auftritt. Um diesen näher kennenzulernen, wurden zunächst einige Vorversuche in ammoniakfreier Lösung durchgeführt.

Wird das Potential der platinierten Pt-Elektrode in 1-n. KOH plötzlich von z. B. $-700 auf $-170 geändert, so ergibt sich ein exponentiell abklingender Strom, der bei der benutzten Versuchsanordnung nach etwa $40 - 60$ msec auf wenige Prozente seines Anfangswertes zurückgegangen ist (Abb. 4). Aus den Abklingkurven lassen sich Kapazitätswerte ermitteln, die zwischen 10^5 und 10^6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ liegen. Diese sehr hohen Kapazitätswerte werden offenbar durch eine Reaktion des Typs$$



verursacht. Auch von anderen Autoren wurden an dem vorliegenden System ähnlich hohe Reaktionskapazitäten gefunden. So ergibt sich nach EUCKEN und WEBLUS⁸ bereits an blankem Pt ein Wert von 10^2 bis 10^3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Berücksichtigt man außerdem die im Vergleich zum glatten Pt etwa 10^3 -mal größere H_{ad} -Menge⁹ des platinierten Platins, so gelangt man in die Größenordnung der gefundenen Reaktionskapazität.

2.42 Anfangsstrom-Spannungs-Kurven¹⁰

Zur Ermittlung der Anfangsstrom-Spannungs-Kurven wurden potentiostatische Einschaltkurven in NH_3 -haltigen KOH-Lösungen gemessen. Entsprechend dem in 2.41 geschilderten Befund konnte ein sinnvoller Wert für den NH_3 -Oxydationsstrom erst nach 40 bis 60 msec abgelesen werden. Um eine unnötige Akkumulation von blockierenden Zwischenprodukten zu vermeiden, wurde das Elektrodenpotential für nur 100 msec vom Ruhepotential ($-700) auf den jeweils gewünschten Wert geschaltet. Die Versuche ergaben, daß der während dieses Impulses fließende Strom rührunabhängig war. Bis zu diesem Zeitpunkt spielen die Nachdiffusion von NH_3 und die Abdiffusion von N_2 also offenbar noch keine Rolle.$

¹⁰ Alle Einschaltkurven wurden bei 60°C gemessen, damit die Anfangsströme zu einem möglichst frühen Zeitpunkt bestimmt werden konnten. Durch die Temperaturerhöhung steigt erstens der Oxydationsstrom an, und zweitens wird die nicht interessierende Reaktionskapazität schneller umgeladen.

Abb. 5 zeigt eine auf diese Weise erhaltene Anfangsstrom-Spannungs-Kurve der platinierter Pt-Elektrode in 1-*n*. KOH + 1-*m*. NH₃. Die Ströme wurden 80 msec nach Vorgabe der Spannung abgelesen. Die Steigung des linearen Teils der Kurve $d\eta/d \ln i$ ergibt sich zu etwa 125 mV, d. h. αz ist ungefähr 0,47 (α Durchtrittsfaktor, z Durchtrittswertigkeit). Demnach dürfte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Anfangsreaktion ein Ein-Elektronen-Prozeß sein, falls man für den Durchtrittskoeffizienten der Anfangsreaktion $\alpha = 0,5$ setzen darf. Eine Abweichung von der Linearität tritt für die Potentiale $\varepsilon_H > -200$ mV auf, d. h. etwa von dem Potential ab, bei dem das Strommaximum der quasi-stationären Strom-Spannungs-Kurven liegt.

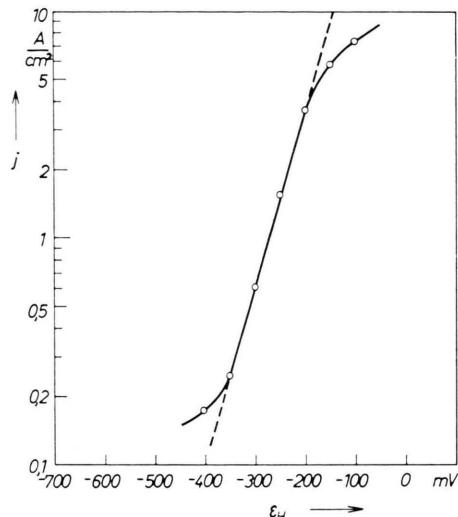


Abb. 5. Anfangsstrom-Spannungs-Kurve, aufgenommen in 1-*n*. KOH + 1-*m*. NH₃ bei 60 °C; Strom logarithmisch aufgetragen.

2.43 Konzentrationsabhängigkeit des Anfangsstromes

Die Konzentrationsabhängigkeit des Anfangsstromes, die aus Abb. 6 hervorgeht, wurde mit der gleichen Versuchstechnik erhalten wie die Anfangsstrom-Spannungs-Kurven. Die Elektrode wurde dabei von der Ruhespannung auf $\varepsilon_H = -300$ mV (Kurve a) bzw. $\varepsilon_H = -250$ mV (Kurve b) bzw. $\varepsilon_H = -170$ mV (Kurve c) geschaltet. Die in Abb. 6 eingetragenen Stromwerte wurden 80 msec nach Vorgabe des Spannungsimpulses abgelesen¹¹. Nach VETTER¹² ergibt sich die elektrochemische Reaktionsordnung aus der Beziehung

$$\nu_{\text{NH}_3} = \left(\frac{d \log i}{d \log c_{\text{NH}_3}} \right)_{\eta} \quad \text{für} \quad \eta \gg R T / z F.$$

¹¹ Die Kurven a, b und c wurden an je einer frischen Platinoberfläche gemessen.

Wie aus Abb. 6 ersichtlich ist, ergibt sich im Bereich $-300 \text{ mV} < \varepsilon_H < -170 \text{ mV}$ für kleine Konzentrationen eine Reaktion erster Ordnung, für große Konzentrationen eine Reaktion nullter Ordnung. Dabei ist der Gültigkeitsbereich der verschiedenen Reak-

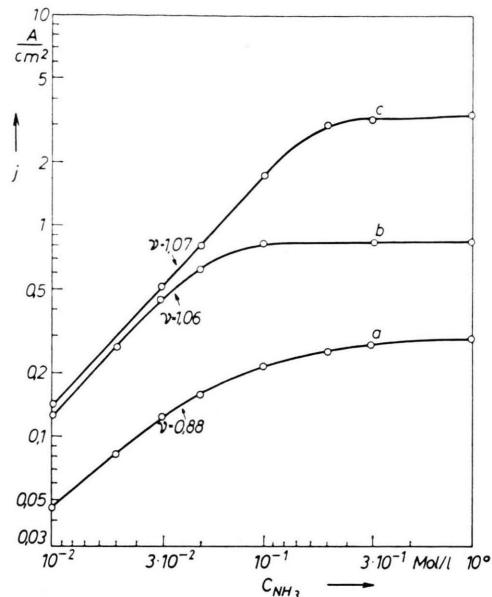


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit des Anfangsstromes, gemessen an platiniertem Platin in 1-*n*. KOH beim Umschalten von der Ruhespannung auf a) $\varepsilon_H = -300$ mV, b) $\varepsilon_H = -250$ mV, c) $\varepsilon_H = -170$ mV; Temperatur $\vartheta = 60$ °C.

tionsordnungen offensichtlich potentialabhängig. Die Reproduzierbarkeit war befriedigend, wenn erstens eine frisch präparierte Elektrode verwendet wurde und zweitens der Versuch nicht über eine halbe Stunde ausgedehnt und so eine unnötige Alterung der Elektrode vermieden wurde.

3. Diskussion der Meßergebnisse

Es ergaben sich die folgenden experimentellen Befunde: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Anfangsreaktion ist ein Einelektronenschritt. In bezug auf die Abhängigkeit des Anfangsstromes von der Ammoniakkonzentration ergaben sich zwei Gebiete: Bei kleinen Konzentrationen ist der Anfangstrom proportional zur Ammoniakkonzentration, bei großen Ammoniakkonzentrationen wird er dagegen konzentrationsunabhängig. Mit diesen Resultaten steht folgendes Reaktionsschema im Einklang:

¹² K. J. VETTER, Z. Elektrochem. 55, 121 [1951].

- 1) $\text{NH}_3 \text{ aq} \rightarrow \text{NH}_3 \text{ ad}$
- 2) $\text{NH}_3 \text{ ad} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_2 \text{ ad} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- 3) $\text{NH}_2 \text{ ad} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- 4) $\text{NH}_{\text{ad}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- 5) $\text{N}_{\text{ad}} + \text{N}_{\text{ad}} \rightarrow (\text{N}_2)_{\text{ad}}$
- 6) $(\text{N}_2)_{\text{ad}} \rightarrow (\text{N}_2)_{\text{Lös}}$.

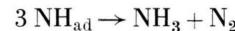
Die Existenz der vorausgehenden Adsorptionsreaktion wird durch das in Abb. 6 dargestellte Ergebnis wahrscheinlich gemacht, wenn man annimmt, daß ein Adsorptionsgesetz von der Art der LANGMUIR- oder TEMKIN-Isotherme gültig ist. Bekanntlich liefern beide für kleine Konzentrationen einen linearen Zusammenhang zwischen der Oberflächenkonzentration c_{ad} des adsorbierten Stoffes und dessen Konzentration c_{Lsg} in der Lösung, hingegen wird für große Konzentrationen $(d c_{\text{ad}}/d c_{\text{Lsg}}) \approx 0$. Von den sich anschließenden Reaktionen ist mindestens bis zur Zeit $t = 100$ msec die Reaktion 2 geschwindigkeitsbestimmend. Dies folgt aus der gefundenen Neigung $d \eta/d \ln i = 120$ mV (bei $\alpha = 0,5$) und der Abhängigkeit des Stromes von der Ammoniakkonzentration. In dem Zeitintervall $0 < t < 100$ msec ist der Strom – wie bereits erwähnt – noch rührunabhängig. Für $t \geq 100$ msec ergibt sich dagegen eine Zunahme des Stromes mit der Rührung (Antransport von NH_3 und OH^- , Abtransport von N_2).

Der aus Abb. 3 ersichtliche, durch Rührung nicht beeinflußbare zeitliche Stromabfall läßt sich gleichfalls mit dem obigen Reaktionsschema deuten. Der Abfall wird z. B. durch die Annahme verständlich, daß die Bildungsgeschwindigkeit des N_{ad} größer ist als die Geschwindigkeit seiner Rekombination zu N_2 . Dadurch würde eine zunehmende Blockierung der Elektrodenoberfläche verursacht. Gleichfalls blockierend könnten die an den Teilschritten 2 bis 4 beteiligten Reaktionsprodukte $\text{NH}_2\text{ ad}$ und NH_{ad} wirken. Derartige Oberflächenverbindungen werden auch als Zwischenprodukte der katalytischen Ammoniaksynthese und -Zersetzung betrachtet^{13, 14}.

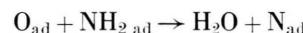
Für Potentiale, die in der Nähe des Strommaximums liegen oder positiver sind als dieses, ist mit einer zusätzlichen Blockierung der Platinoberfläche durch die anodische Bildung einer Sauerstoffchemisorptionsschicht¹⁵ zu rechnen. Dadurch dürfte vermutlich der bei steigenden Potentialen beobachtbare Stromabfall bedingt werden. Damit im Einklang steht auch die Verschiebung des Strommaximums

zu positiveren Potentialen mit abnehmendem p_{H} -Wert. Daß durch die Existenz von Sauerstoffchemisorptions- bzw. Pt-Oxydschichten die Ammoniakoxydation gehemmt wird, wurde bereits von FRICK et al.⁵ beobachtet. Auf diese Weise wird auch der schnellere Abfall der Kurve 3 in Abb. 3 im Vergleich zu den Kurven 1 und 2 verständlich. Wie bereits erwähnt, wurde Kurve 3 bei $\varepsilon_{\text{H}} = -100$ mV, also auf der positiven Seite des Strommaximums, gemessen.

Die bei Stromunterbrechung beobachtbare Reaktivierung der Elektrode (s. Abschnitt 2.3, Abb. 3) läßt sich ebenfalls mit dem vorgeschlagenen Mechanismus deuten; denn die chemischen Reaktionen 5 und 6 werden auch nach der Stromunterbrechung weiter ablaufen und damit zu einer Beseitigung blockierender Reaktionsprodukte führen. Etwa vorhandene NH - und NH_2 -Radikale können durch Disproportionierung, z. B. nach



beseitigt werden. Auch eine durch die anodische Belastung entstandene Sauerstoffchemisorptionsschicht könnte bei Gegenwart von adsorbierten NH - und NH_2 -Radikalen stromlos etwa nach



reduziert werden.

4. Schlußbemerkung

Abschließend kann gesagt werden, daß die anodische Oxydation des Ammoniaks an platiniertem Platin unter den vorliegenden Bedingungen ein stark gehemmter Vorgang ist. Eine Verwendung des Ammoniaks als Brennstoff für eine Brennstoffzelle erscheint nur dann möglich, wenn sich Bedingungen finden lassen, die dem oben diskutierten Mechanismus entsprechend eine schnellere Rekombination des entstehenden adsorbierten Stickstoffs ermöglichen.

Dem Direktor des Zentrallaboratoriums der VARTA AG, Herrn Prof. Dr. H. BODE, möchten wir für die Anregung zur Durchführung dieser Arbeit sowie für seine wertvolle Kritik danken. Ebenfalls danken wir Herrn Dr. H. VON DÖHREN für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Dem Vorstand unserer Gesellschaft, Herrn Direktor Dipl.-Ing. HOFMANN, und dem Hauptabteilungsleiter der EDU, Herrn Direktor Dipl.-Ing. WEHRSE, danken wir für die freundliche Genehmigung zur Publikation. Frau HOSTALKA möchten wir für die sorgfältige Durchführung der Messungen danken.

¹³ M. TEMKIN u. W. PYSHEW, J. Phys. Chem., USSR **13**, 851 [1939]; Acta physicochim. USSR **12**, 327 [1940].

¹⁴ J. HORIUTI u. I. TAYOSHUNIA, J. Res. Inst. Catalys., Hokkaido Univ. **5**, 120 [1957].

¹⁵ K. J. VETTER u. D. BERNDT, Z. Elektrochem. **62**, 378 [1958].