

polarisieren ist, bei denen dieser Effekt erwartet werden kann. Cisak<sup>10)</sup> hat in der Tat eine derartige Kapazitätsabnahme an Tetrabutylammoniumsalzen in Äthanol-Wasser-Gemischen bei Potentialen von etwa - 2,5 V gegen die gesättigte Kalomelektrode festgestellt.

b) Eine Spezifität von Alkaliionen wurde auch bei einigen Erscheinungen der Elektrodenkinetik beobachtet<sup>11)12)13)</sup>. So hängen die Wasserstoffüberspan-

nung<sup>12)</sup> und der Grenzstrom bei der Reduktion einer Anzahl Anionen von der Art anwesender Kationen ab<sup>11)</sup>. Zur Deutung dieser Befunde wurde spezifische Adsorption von Kationen am Elektrodenmetall, die Mikrostruktur in der Doppelschicht und Ionenpaarbildung<sup>13)</sup> angenommen. Neben diesen Effekten sollte auch ein Einfluß des unterschiedlichen Ionenvolumens auf das Potential der elektrochemischen Doppelschicht diskutiert werden. Die beobachteten Effekte haben das Vorzeichen und die Größenordnung, wie sie nach der von uns gegebenen Theorie zu erwarten sind.

<sup>12)</sup> P. Herasymenko und I. Šlendyk, Z. physik. Chem. Abt. A 149, 230 (1930).

<sup>13)</sup> W. I. Sykow und S. I. Schdanow, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 32, 645 (1958); J. Heyrovský, Act. sci. et industr., Paris, 90, (1930); M. Tokuoaka und J. Rusicka, Collect. czech. chem. Commun. 6, 339 (1934); A. Rylich, Collect. czech. chem. Commun. 7, 288 (1935); P. Delahay und C. C. Mattax, J. Amer. chem. Soc. 76, 5314 (1954).

<sup>10)</sup> A. Cisak, private Mitteilung.

<sup>11)</sup> A. N. Frumkin, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 807 (1955); Trans Faraday Soc. 55, 156 (1959); G. M. Florianowitsch und A. N. Frumkin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 29, 1827 (1955); A. N. Frumkin und N. N. Nikolajewa, J. chem. Physics 26, 1552 (1957); Ber. Mosk. Univ. 4, 169 (1957). Siehe auch W. Lewitsch, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 67, 309 (1949); L. Gierst und H. Hurwitz, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 36 (1960); H. Matsuda und P. Delahay, J. physik. Chem. 64, 334 (1960); H. Matsuda, J. physik. Chem. 64, 336, 339 (1960).

## Bestimmung der Adsorptionswärme von Wasserstoff an aktiven Platinmetallelektroden in schwefelsaurer Lösung

Von W. BÖLD\*) und M. BREITER

Aus dem Physikalisch-Chemischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Mit Hilfe der potentiostatischen Dreiecksmethode wurden Strom-Spannungs-Kurven an aktiven Platin-, Iridium- und Rhodiumdrahtelektroden in 20% Schwefelsäure bei N<sub>2</sub>-Bespülung im Spannungsbereich der Wasserstoffadsorption bei verschiedenen Temperaturen zwischen - 10 °C und + 90 °C aufgenommen. Aus den durch Integration der Strom-Spannungs-Kurven gewonnenen Isothermen wurde die differentiale Adsorptionswärme des Wasserstoffs für die reversible Bildung der Adsorptionsschicht aus molekularem, im Elektrolyten gelösten Wasserstoff bestimmt. Für die Adsorptionswärme ergeben sich Werte etwa gleicher Größe für alle drei Metalle. Die Adsorptionswärme nimmt mit wachsender Belegung ab. Ein linearer Zusammenhang zwischen Adsorptionswärme und Belegung wurde nicht gefunden.

### 1. Einleitung

An aktiven Platinmetallelektroden (Pt, Ir, Rh) kann bekanntlich<sup>1-7)</sup> die Wasserstoffmenge Q<sub>H</sub> in Coul/cm<sup>2</sup> ermittelt werden, die bei positiven Werten der Wasserstoffüberspannung η im stationären Zustande in Form von Wasserstoffatomen auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist. Zur experimentellen Bestimmung der Wasserstoffadsorption lassen sich die Methoden der

Ladekurven<sup>1)2)5)</sup>, Impedanzmessungen<sup>4)6)7)</sup> und die potentiostatische Dreiecksmethode<sup>8)</sup> heranziehen. Da das Gleichgewicht der Reaktion



eingestellt ist, gehört zu jedem stationären Überspannungswert ein bestimmter Bedeckungsgrad  $\theta = \frac{C_H}{sC_H}$ . Dabei ist C<sub>H</sub>, das proportional Q<sub>H</sub> ist, die Oberflächenkonzentration der adsorbierten H Atome. Die Oberflächenkonzentration erreicht den Sättigungswert sC<sub>H</sub>, wenn der für die H-Adsorption zur Verfügung stehende Teil der Elektrodenoberfläche mit einer einatomaren Schicht belegt ist.

Der Belegungsgrad θ als Funktion der Überspannung η stellt die Adsorptionsisotherme dar. Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung

$$\eta = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^0 - p_{EI}} \quad (2)$$

<sup>8)</sup> F. Will und C. A. Knorr, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 258, 270 (1960).

\*) Auszug aus der Dissertation von W. Böld, Technische Hochschule München 1960.

<sup>1)</sup> A. Slygin und A. Frumkin, Acta physicochim. URSS 3, 791 (1935).

<sup>2)</sup> B. Erschler, Acta physicochim. URSS 7, 327 (1937).

<sup>3)</sup> A. Obrutschewa und I. Burinsein, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss.] 63, 403 (1948).

<sup>4)</sup> A. Eucken und B. Weblus, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 114 (1951).

<sup>5)</sup> M. Breiter, C. A. Knorr und W. Völkl, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 681 (1955).

<sup>6)</sup> M. Breiter, H. Kammermaier und C. A. Knorr, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 37 (1956).

<sup>7)</sup> M. Breiter, H. Kammermaier und C. A. Knorr, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 119 (1956).

kann der Wasserstoffdruck  $p_{\text{H}_2}$  berechnet werden, dem im Gleichgewichtszustand derselbe Bedeckungsgrad entspricht. Dabei ist  ${}_0p_{\text{H}_2}$  der Gleichgewichtsdruck, bei dem es sich in der vorliegenden Arbeit immer um den barometrischen Luftdruck im Labor handelt. Gemäß Gleichung (2) ist bei der Berechnung von  $\eta$  der Dampfdruck des Elektrolyten über der Lösung von dem Gleichgewichtsdruck  ${}_0p_{\text{H}_2}$  abzuziehen. Diese Korrektur wird für Messungen bei höheren Temperaturen beträchtlich.

Aus Untersuchungen der Wasserstoffadsorption an Platin in der Gasphase<sup>9)</sup> läßt sich schließen, daß die Reaktion



bei kleineren Wasserstoffdrücken stark gehemmt und damit ihre Gleichgewichtseinstellung sehr verzögert ist. Wenn Wasserstoff bei Drücken unterhalb von  $10^{-3}$  Torr und Zimmertemperatur von einem dünnen Platinfilm adsorbiert und gelöst wird, sinkt der Filmwiderstand ab. Beim anschließenden Abpumpen auf Vakuum ist keine Widerstandszunahme innerhalb des Zeitintervalls der Beobachtung feststellbar. Zu der gleichen Folgerung gelangt Giner<sup>10)</sup> bezüglich der Hemmung der Desorption von atomarem Wasserstoff an Platin in elektrolytischen Lösungen. Bei Ladekurven mit intermittierendem Strom ändert sich die Bezugsspannung während der Zeit der Stromunterbrechung im Bereich der Wasserstoffadsorption kaum. Da der Wasserstoffdruck im schwefelsauren Elektrolyten infolge  $\text{N}_2$ -Bespülung sehr gering ist, sollte bei geringer Hemmung der Reaktion 3 der adsorbierte Wasserstoff rasch desorbiert werden. Wegen der raschen Einstellung des Gleichgewichts der Reaktion 1 ist die Aufnahme von Adsorptionsisothermen an Platinmetallen in elektrolytischen Lösungen einfacher als in der Gasphase. Im Gegensatz zu der Gasphase braucht in elektrolytischen Lösungen nicht die langsame Einstellung des Gleichgewichts der Reaktion 3 abgewartet werden.

In vorausgehenden Arbeiten<sup>11)12)</sup> wurde bereits über die Ermittlung der Adsorptionswärme des Wasserstoffs an glatten Platindrahtelektroden in 20% Schwefelsäure berichtet. Die differentiale Adsorptionswärme  $W_d$  wurde mit Hilfe der Beziehung<sup>13)</sup>

$$\left( \frac{d \ln p_{\text{H}_2}}{dT} \right)_{\theta} = \frac{W_d}{RT^2} \quad (4)$$

aus den mittels Ladekurven erhaltenen Adsorptionsisothermen bestimmt. Zunächst wurden die  $\ln p_{\text{H}_2} - 1/T$ -

Kurven für verschiedene  $\theta$ -Werte konstruiert. Falls  $W_d$  praktisch temperaturunabhängig ist, ergeben sich Geraden, wie durch Integration aus Gleichung (4) folgt:

$$\ln p_{\text{H}_2} = -\frac{W_d}{RT} + \text{const.} \quad (5)$$

Die Adsorptionswärme wird aus der Neigung dieser Geraden erhalten. Wenn die  $\ln p_{\text{H}_2} - 1/T$ -Kurven gekrümmt sind, wird  $W_d(T)$  aus der Neigung der Tangente an diese Kurven bei einer bestimmten Temperatur berechnet. Bekanntlich wird unter differentialer Adsorptionswärme die auf ein Mol (in diesem Fall ein Mol  $\text{H}_2$ ) bezogene Enthalpieabnahme beim Übergang einer differentialen Menge des Sorbens aus dem gasförmigen in den adsorbierten Zustand bei beliebiger Vorbelegung der Oberfläche verstanden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Messungen an Platin wiederholt und auf Rhodium und Iridium ausgedehnt. Da die Adsorptionsisothermen mit Hilfe der potentiostatischen Dreiecksmethode genauer als mit Ladekurven ermittelt werden können, lassen sich weitergehende Aussagen als bei den früheren Untersuchungen<sup>11)12)</sup> an Platin machen. An Iridiumelektroden und Rhodiumelektroden gelang es bisher nicht, aus Messungen mit Ladekurven bei verschiedener Temperatur<sup>14)</sup> die Adsorptionswärme  $W_d$  zu bestimmen.

## 2. Versuchsergebnisse und Diskussion

Abb. 1a, 1b und 1c zeigen anodische Strom-Zeit-Kurven, die an Platin-, Iridium- und Rhodiumdrahtelektroden bei verschiedenen Temperaturen in 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $\text{N}_2$ -Bespülung gefunden wurden. Es ist nur der Kurvenausschnitt dargestellt, der der anodischen Ionisation der adsorbierten H-Atome entspricht. Die lineare Änderung der Bezugsspannung zwischen Versuchselektrode und Bezugslektrode mit der Zeit, kurz als Spannungsgeschwindigkeit  $v$  bezeichnet, betrug 0,280 V/sec. Da die Bezugsspannung mittels eines elektronischen Potentiostaten eingestellt wird, können die Kurven auch als Strom-Spannungs-Kurven gedeutet werden. Die Spannungsgeschwindigkeit war ausreichend klein dafür, daß jede Stromdichte die sich bei der entsprechenden Bezugsspannung und Belegung einstellende Momentanstromdichte darstellt. Dies folgt einerseits, wie bereits ausführlich von Will und Knorr<sup>8)</sup> dargelegt, aus der Unabhängigkeit der durch Integration aus den  $i-U$ -Kurven erhaltenen  $\theta-U$ -Kurven von der Spannungsgeschwindigkeit im Bereich ausreichend kleiner  $v$ -Werte. Ein anderes Kriterium stellt der experimentelle Befund dar, daß sich die anodische und kathodische  $i-U$ -Kurve praktisch decken. Insbesondere werden die charakteristischen Strommaxima beim anodischen Abbau und kathodischen Aufbau der Wasserstoffschicht bei praktisch derselben Bezugsspannung beobachtet. Bildung und Abbau der H-

<sup>9)</sup> Vgl. R. Suhrmann, G. Wedler und H. Gentsch, Z. physik. Chem. N.F. 17, 350 (1958).

<sup>10)</sup> J. Giner, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 386 (1959).

<sup>11)</sup> M. Breiter, Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia, 1959, in Druck.

<sup>12)</sup> M. Breiter, Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Sonderheft 1959, S. 9.

<sup>13)</sup> Vgl. A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, 2. Auflage, Bd. II, 2, Akademische Verlagsgesellschaft Becker u. Erler, Leipzig 1944, S. 1205.

<sup>14)</sup> M. Breiter, unveröffentlichte Messungen.

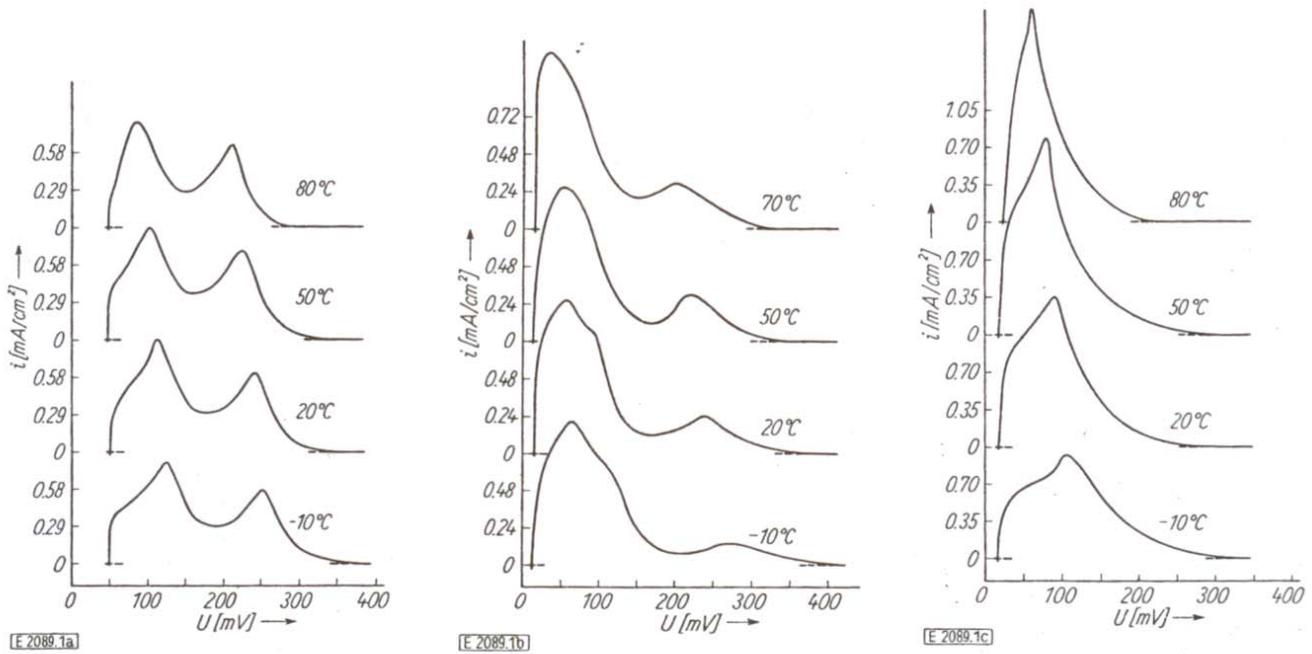


Abb. 1a, 1b, 1c

Anodische Strom-Spannungs-Kurven, erhalten mit der potentiostatischen Dreiecksmethode, im Bereich der Ionisation der adsorbierten H-Atome an Platin, Iridium und Rhodium in 20% Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen

Adsorptionsschicht erfolgen reversibel bei ausreichend kleiner Spannungsgeschwindigkeit.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, lief die Dreiecksspannung kontinuierlich zwischen etwa + 0,03 und + 1,5 V hin und her. Die Umkehrspannung auf der linken Seite der  $i - U$ -Kurven wurde positiver als Null gewählt, um den Einfluß der Diffusion von  $H_2$ -Molekülen, die im geringen Maße während des kathodischen Durchlaufs gebildet werden, zur Elektrodenoberfläche während des folgenden anodischen Durchlaufs klein zu halten. Durch intermediäre Ausbildung einer etwa einatomaren Sauerstoffbelegung beim anodischen Durchlauf zwischen + 0,7 V und + 1,5 V wurde die Elektrode bei jedem Zyklus anodisch aktiviert. Die auf diese Weise erhaltenen  $i - U$ -Kurven sind unabhängig von der Zeitdauer der periodischen Belastung der Versuchselektrode mit der potentiostatisch aufgeprägten Dreiecksspannung. Es handelt sich im Prinzip um dieselbe Methode der Zwischenaktivierung, die von Hickling<sup>15)</sup>, Salkind und Ershler<sup>16)</sup> bei ihren Untersuchungen der Wasserstoff- und Sauerstoffbelegung an Platin mittels Ladekurven angewendet wurde. Durch geeignete Wahl der Verstärkung des Oszillographenverstärkers konnten bestimmte Spannungsbereiche vergrößert aufgenommen werden. So sind z. B. in Abb. 1a, 1b und 1c nur die Ausschnitte der  $i - U$ -Kurven im Bezugsspannungsbereich der Ionisation der adsorbierten H-Atome dargestellt. Eine Korrektur für die Ladungsänderung der Doppelschicht ist bereits angebracht. Deshalb sinkt die Stromdichte in Abb. 1a, 1b und 1c nach Durchlaufen des Bereiches der Wasser-

stoffionisation wegen der entsprechenden Wahl des Nullpunktes der Ordinate auf Null ab. Zwecks besserer Übersicht sind die bei drei verschiedenen Temperaturen erhaltenen  $i - U$ -Kurven in der Ordinate gegeneinander verschoben. Die Kurven zeigen einen charakteristischen Verlauf<sup>8)</sup>. An Platin treten zwei deutlich voneinander getrennte Bereiche der Wasserstoffionisation auf, die in erster Näherung zwei diskreten Bereichen mit verschiedener Adsorptionswärme auf der Oberfläche einer aktiven Pt-Elektrode zugeordnet werden können<sup>4)</sup><sup>6)</sup>. Die stärker gebundenen H-Atome (Bereich des rechten Strommaximums) werden bei positiverer Bezugsspannung als die schwächer gebundenen (Bereich des linken Maximums) ionisiert. Auch bei Iridium wird ein zweites Strommaximum bei positiver Bezugsspannung beobachtet, das im Gegensatz zum Platin merklich kleiner als das erste ist. Am Rhodium findet man nur ein einziges Maximum. Der Verlauf der  $i - U$ -Kurven ändert sich bei Temperaturerhöhung an Platin und Iridium nur gering. Das rechte Maximum an Iridium ist bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt als bei tieferen. Dagegen wächst nicht eines der beiden Strommaxima an Pt und Ir kontinuierlich bei Temperaturerhöhung auf Kosten des anderen. Ein solcher Effekt wäre unter Umständen zu erwarten, wenn es sich um die Adsorption zweier verschiedener Teilchen handeln würde [z. B. von polarisierten Atomen ( $H^-$ ) im Bereiche des rechten Strommaximums und polarisierten Molekeln ( $H_2^+$ ) im Bereiche des linken]. Die Versuchsergebnisse stützen die frühere Deutung<sup>4)</sup><sup>6)</sup>, daß die beiden Bereiche durch Strukturunterschiede der Oberfläche bedingt sind. An Rhodium erfolgt eine stärkere Verformung der  $i - U$ -Kurven bei Temperaturerhöhung. An allen Platinmetallen verengt sich der Spannungsbereich der Wasser-

<sup>15)</sup> A. Hickling, Trans. Faraday Soc. 41, 333 (1945).

<sup>16)</sup> Z. Salkind und B. Ershler, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 25, 565 (1951).

stoffadsorption mit wachsender Temperatur. Die in Abb. 1a, 1b und 1c angegebenen Spannungswerte beziehen sich auf ein mit Wasserstoff bespültes platinisiertes Pt-Blech als Bezugselektrode, das in den gleichen Elektrolyten wie die Versuchselektrode eintauchte und sich auf der gleichen Temperatur befand.

Durch schrittweise Integration der  $i - U$ -Kurven wurde die bei verschiedenen anodischen Überspannungen adsorbierte Wasserstoffmenge  $Q_H(\eta)$  ermittelt. Der Sättigungswert  ${}_sQ_H$  ergab sich durch Integration der  $i - U$ -Kurve zwischen dem anodischen Ausgangswert der Dreiecksspannung und dem Spannungswert, von dem ab die Stromdichte im sogenannten Doppelschichtgebiet nahezu unabhängig von der Bezugsspannung wird<sup>8)</sup>. Der experimentell ermittelte  ${}_sQ_H$ -Wert ist etwas kleiner (etwa 4%) als der wirkliche, da vollständige Sättigung erst bei kathodischer Überspannung erreicht wird<sup>8)</sup>. Eine Korrektur für die Ladungsänderung der Doppelschicht wurde unter der vereinfachenden Annahme graphisch durchgeführt, daß die Doppelschichtkapazität im Gebiet der Wasserstoffadsorption denselben Wert wie im Doppelschichtgebiet hat. Der Belegungsgrad  $\theta$  wird als Quotient  $\frac{Q_H(\eta)}{{}_sQ_H}$  erhalten. Die

Auswertung ergab, daß  ${}_sQ_H$  mit wachsender Temperatur an Platin und Iridium leicht (etwa um 20%) absinkt. An Rhodium wurde ein Abfall erst von 50°C an beobachtet. Bei 20°C betragen die hier gemessenen Sättigungswerte  $4,8 \cdot 10^{-4}$  Coul/cm<sup>2</sup> für Platin,  $3,5 \cdot 10^{-4}$  Coul/cm<sup>2</sup> für Iridium und  $5,5 \cdot 10^{-4}$  Coul/cm<sup>2</sup> für Rhodium. Die von Will und Knorr<sup>8)</sup> unmittelbar nach kräftiger anodischer Aktivierung erhaltenen  ${}_sQ_H$ -Werte sind an Platin fast doppelt so groß wie die der vorliegenden Arbeit. Eine verschiedene Größe der  ${}_sQ_H$ -Werte ist nach Obrutschewa<sup>17)</sup> und Will und Knorr<sup>8)</sup> durch eine verschiedene Oberflächenrauigkeit bedingt, die bei der anodischen Aktivierung erzeugt wird. Hierfür spricht auch unser experimenteller Befund, daß die Adsorptionsisothermen ( $\frac{Q_H}{{}_sQ_H} - \ln p_{H_2}$ -Kurven) praktisch unabhängig von  ${}_sQ_H$  sind.

Abb. 2a, 2b und 2c zeigen die Adsorptionsisothermen an Platin, Iridium und Rhodium. Auf der Abszisse sind der Wasserstoffdruck  $p_{H_2}$  und darunter die Spannung  $U$  aufgetragen. Sowohl  $p_{H_2}$  als auch  $U$  wurden mit Hilfe von Gleichung (2) ermittelt.  $U$  bezieht sich auf 0°C. Für die 20% Schwefelsäure ist  $p_{EI}$  identisch mit dem Wasserdampfdruck über der Lösung, der aus einer nach Daten von D'Ans und Lax<sup>18)</sup> konstruierten Kurve bei den verwendeten Temperaturen entnommen wurde. Die Strommaxima von Abb. 1a, 1b und 1c treten in den integrierten Kurven der Abb. 2a, 2b und 2c nur mehr geringfügig in Erscheinung. Die Isothermen verschieben sich mit wachsender Temperatur in dem

<sup>17)</sup> A. Obrutschewa, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 26, 1448 (1952).

<sup>18)</sup> J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Springer Verlag, Berlin, 2. Aufl., S. 888.

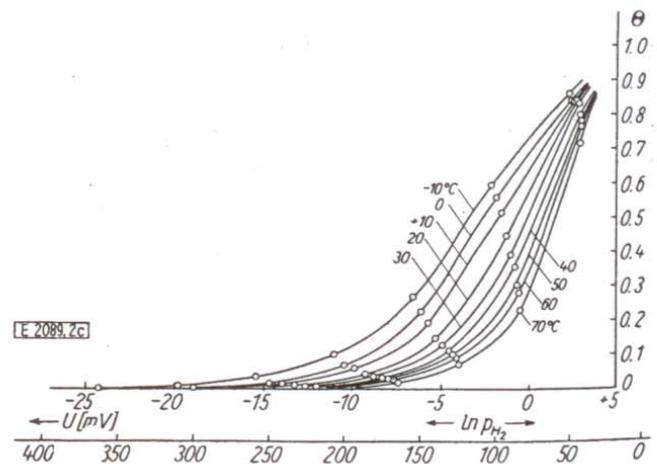
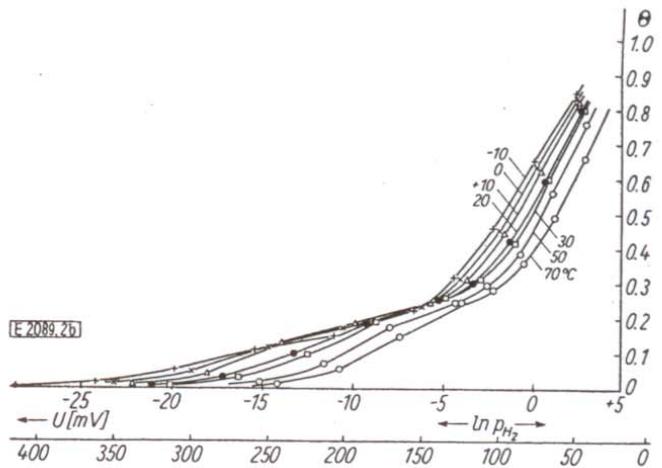
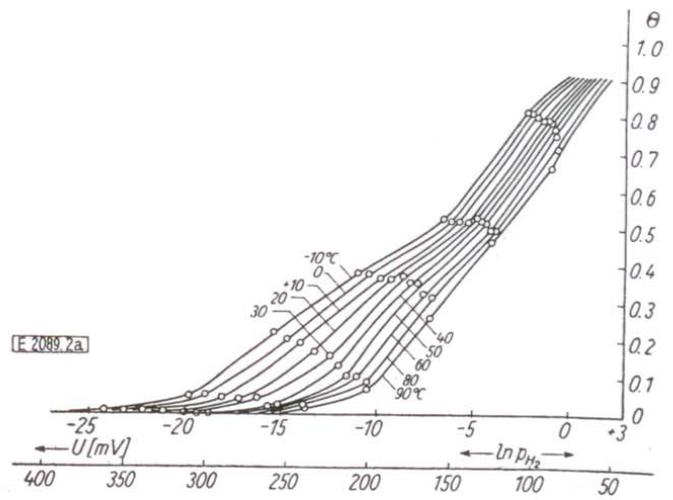


Abb. 2a, 2b, 2c  
Adsorptionsisothermen des Wasserstoffs an Platin, Iridium und Rhodium bei verschiedenen Temperaturen

Sinne, daß bei gleichem Druck  $p_{H_2}$  weniger Wasserstoff adsorbiert ist. Die Messungen an Iridium und in geringerem Maße an Rhodium streuen stärker als die Messungen an Platin. Die bereits beschriebene Temperaturabhängigkeit des kleinen (rechten) Maximums an Iridium bedingt Überschneidungen der für tiefere Temperaturen erhaltenen Isothermen im Bereich  $0,05 < \theta < 0,3$ . In der Umgebung der Sättigungs-

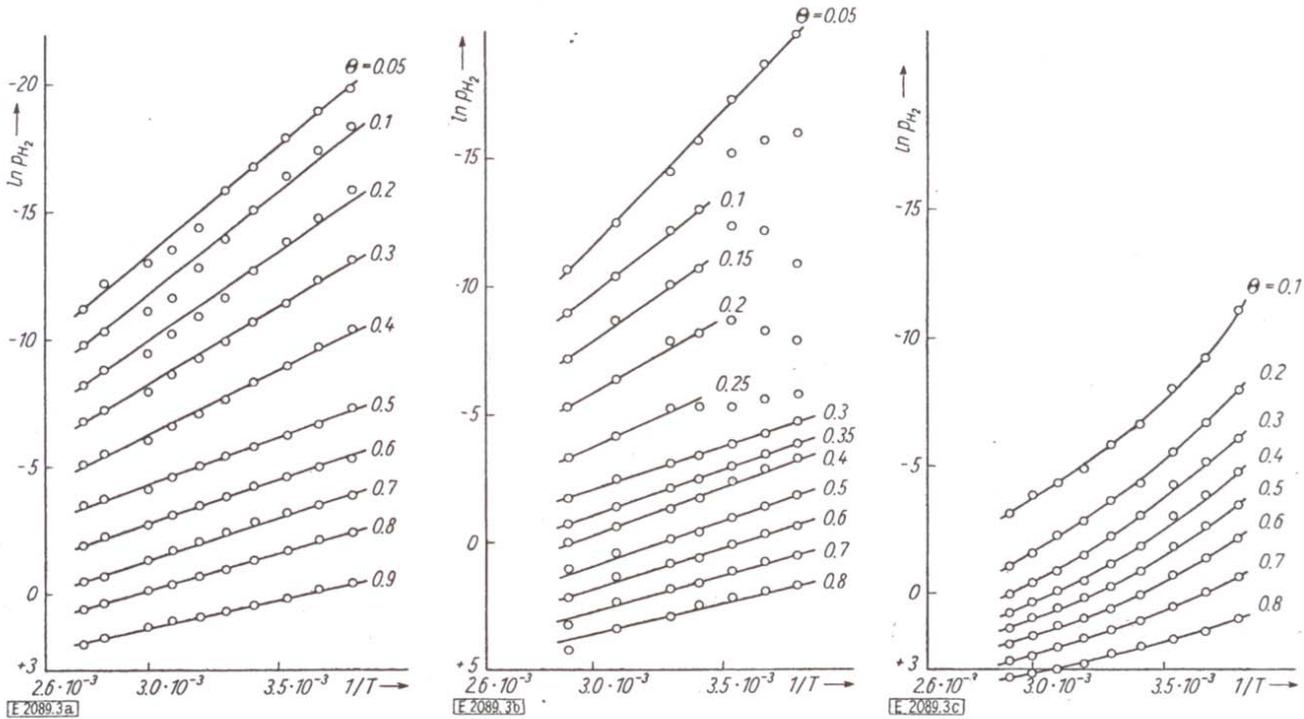


Abb. 3a, 3b, 3c  
ln p<sub>H<sub>2</sub></sub> - 1/T-Kurven für verschiedene Bedeckungsgrade an Platin, Iridium und Rhodium

belegung wird die Bestimmung von  $\theta$  sehr ungenau und ist daher nur bis  $\theta = 0,9$  für Platin und bis  $\theta = 0,8$  für Iridium und Rhodium durchgeführt worden.

Mit Hilfe der Adsorptionsisothermen wurde  $\ln p_{H_2}$  in Abhängigkeit von  $1/T$  bei konstantem  $\theta$  aufgetragen. An Platin und Iridium werden näherungsweise Geraden erhalten, deren Neigung mit wachsender Belegung geringer wird (siehe Abb. 3a und 3b). Für den Bereich  $0,05 < \theta < 0,3$  konnten aus dem angegebenen Grunde nur die höheren Temperaturen an Iridium zur Auswertung herangezogen werden. An Rhodium sind die  $\ln p_{H_2} - 1/T$ -Kurven gekrümmt (Abb. 3c). Dies dürfte mit der aus Abb. 1c ersichtbaren Verformung der  $i - U$ -Kurven mit wachsender Temperatur im Zusammenhange stehen. Die früheren Untersuchungen<sup>11)12)</sup> hatten auch für Platin eine geringe Krümmung der  $\ln p_{H_2} - 1/T$ -Kurven ergeben, die durch die vorliegenden genaueren Messungen nicht bestätigt wird. Aus der Neigung der  $\ln p_{H_2} - 1/T$ -Geraden wurde  $W_d$  als Funktion des Belegungsgrades für Platin und Iridium berechnet. Für Rhodium wurde die Neigung der Tangente an die  $\ln p_{H_2} - 1/T$ -Kurve bei 20 °C und der annähernd lineare Teil für  $T > 50$  °C für die Berechnung herangezogen. Der Fehler bei der Bestimmung von  $W_d$  beträgt etwa 20%. Die  $W_d$ -Werte an Platin stimmen größenordnungsmäßig mit den früher erhaltenen<sup>11)</sup> und mit Werten von Barker<sup>19)</sup> überein. Es sei hier darauf hingewiesen, daß der Ordinatenmaßstab der Abb. 6 der vorausgegangenen Arbeit<sup>12)</sup> versehentlich um den Faktor 10 falsch gezeichnet wurde. Statt von 0 bis - 2 kcal/Mol reicht er von 0 bis - 20 kcal/Mol.

<sup>19)</sup> G. Barker, A. E. R. L., Harwell, Berks, England, Briefliche Mitteilung unveröffentlichter Versuchsergebnisse.

In Abb. 4 ist  $W_d$  in Abhängigkeit von  $\theta$  für die drei Platinmetalle aufgetragen. Die Adsorptionswärme ändert sich erwartungsgemäß mit wachsender Belegung in dem Sinne, daß die H-Adsorption ungünstiger wird. Die Kurve für Platin weist zwei Bereiche auf, die den beiden voneinander getrennten Adsorptionsbezirken entsprechen, die in Abb. 1a durch die beiden Strom-

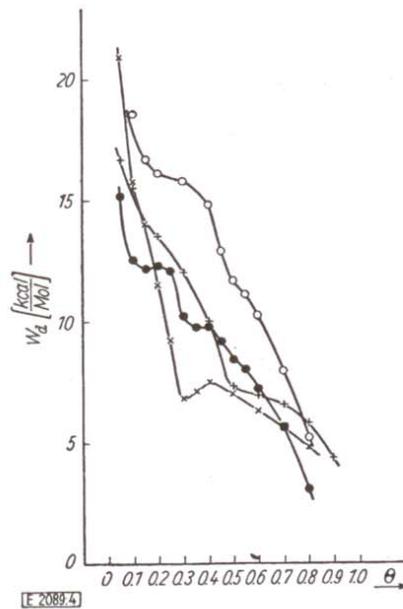


Abb. 4  
Adsorptionswärme  $W_d$  in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad an Platin, Iridium und Rhodium  
+--+ = Platin  
x-x-x = Iridium  
o-o-o = Rhodium bei 20 °C  
●-●-● = Rhodium für  $T > 50$  °C

maxima charakterisiert sind. Der Kurvenverlauf an Platin macht es verständlich, daß Eucken und Web-  
lus<sup>4)</sup> die beiden Bereiche durch zwei Langmuir-  
isothermen mit verschiedenen Adsorptionskoeffizienten  
annäherungsweise darstellen konnten. Man ersieht  
andererseits, daß es sich dabei nur um eine grobe  
Näherung handeln kann. Die Adsorptionsisothermen  
in Abb. 2a, 2b und 2c weisen bei logarithmischer Auf-  
tragung des Druckes einen annähernd linearen Verlauf  
in einem Bereich mittlerer Bedeckung auf. Die  $W_d - \theta$ -  
Kurven zeigen in eindeutiger Weise, daß der erwähnte  
lineare Verlauf der Adsorptionsisothermen (sogenannte  
logarithmische Isothermen) sich nicht im Sinne von  
Langmuir<sup>20)</sup> oder Temkin<sup>21)</sup> deuten läßt. Langmuir  
erhielt eine logarithmische Isotherme im Bereiche mittlerer  
Bedeckung bei Berücksichtigung der Wechsel-  
wirkungskräfte zwischen den adsorbierten Teilchen.  
Temkin setzte eine bestimmte Heterogenität der Ober-  
fläche voraus. In beiden Fällen müßte sich, was experi-  
mentell nicht bestätigt wird, ein linearer Zusammenhang

<sup>20)</sup> I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 54, 2798 (1932);  
J. Taylor und I. Langmuir, Physic. Rev. 44, 443 (1933).

<sup>21)</sup> M. Temkin, Журнал Физической Химии [J. physik.  
Chem.] 15, 296 (1941).

zwischen  $W_d$  und  $\theta$  in dem Bereich ergeben, in dem die  
Adsorptionsisothermen annähernd linear sind. Auch  
bei Iridium spiegelt sich im Verlauf der  $W_d - \theta$ -Kurve  
die Existenz zweier verschiedener Adsorptionsbezirke  
auf der Oberfläche wieder. Da im Bereich des rechten  
Maximums an Platin mehr Wasserstoff als an Iridium  
adsorbiert ist, liegt die  $W_d - \theta$ -Kurve für Platin höher  
als für Iridium. Die Buckel der  $W_d - \theta$ -Kurven an  
Rhodium für 20 °C und  $T > 50$  °C sind auf die gleiche  
Weise wie bei Platin und Iridium zu deuten. Die Be-  
zirke mit verschiedener Adsorptionswärme überlappen  
sich bei Rhodium stärker als bei Platin und Iridium.  
Hierauf deutet auch die Form der  $i - U$ -Kurven  
(Abb. 1c) insbesondere bei tieferen Temperaturen hin.  
Im Gegensatz zu Platin und Iridium nimmt die Adsorp-  
tionswärme an Rhodium im untersuchten Temperatur-  
bereich bereits merklich mit wachsender Temperatur  
ab. Eine ähnliche Tendenz der Abnahme der Adsorp-  
tionswärme mit wachsender Temperatur deutet sich  
auch an Platin und Iridium an, da die Punkte bei  
tiefen Temperaturen häufig oberhalb der gezeichneten  
 $\ln p_{H_2} - 1/T$ -Geraden liegen (vgl. Abb. 3a und 3b).

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen For-  
schungsgemeinschaft und des Fonds der chemischen Industrie  
durchgeführt, denen wir dafür danken.

## Dampfdrucke, Sublimationswärmern und -entropien der Hexachlorcyclohexane

Von K. SCHWABE und CHR. LEGLER

Aus dem Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 2. August 1960)

Die Dampfdrucke des  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Hexachlorcyclohexans werden nach einer Mitführungsmethode für  
40, 50, 60 und 70 °C mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  ( $\beta \pm 4\%$ ) bestimmt, die Ergebnisse stimmen im  
wesentlichen mit den Messungen von Balson nach einer Effusionsmethode überein. Es werden Temperatur-  
funktionen für  $\log p$  aufgestellt und die Sublimationswärmern bzw. -entropien berechnet. Diese Größen  
werden im Hinblick auf die früher ermittelten Verbrennungs- und Lösungswärmern diskutiert.

### Einleitung

In früheren Untersuchungen waren die Verbrennungs-  
wärmern im Hinblick auf die gegenseitige Umwandel-  
barkeit der Isomeren des Hexachlorcyclohexans be-  
stimmt, sowie ihre Lösungswärmern und Aktivitäten in  
verschiedenen Lösungsmitteln wegen der sehr unter-  
schiedlichen Löslichkeiten gemessen worden<sup>1)</sup>. Die  
Unterschiede in den Verbrennungswärmern konnten  
eventuell auf verschiedenen Sublimationswärmern be-  
ruhen, und auch für die großen Differenzen der Löslich-  
keit der Isomeren im gleichen Lösungsmittel konnten  
diese latenten Wärmern mit verantwortlich sein. Die in  
der Literatur verfügbaren Werte für diese Größen  
sowie die ihnen zugrundeliegenden Dampfdrucke streu-  
ten sehr stark. Von Slade<sup>2)</sup> werden z.B. bei 40 °C für

die vier Isomeren des Hexachlorcyclohexans  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$   
Dampfdrucke angegeben, die bei 0,06, 0,17, 0,14 und  
0,09 Torr liegen, während Balson<sup>3)</sup> Werte von etwa  
 $10^{-4}$  Torr für  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  findet und sein Wert für das  $\beta$ -  
Isomere sogar nur  $4,2 \cdot 10^{-6}$  Torr bei 40 °C beträgt.  
Soweit sich die Messungen zur Berechnung der Subli-  
mationsenergie verwenden lassen, ergaben sich Unter-  
schiede von 100% und mehr in diesen Größen für das  
gleiche Isomere. Eine Beurteilung der Ursachen für die  
von uns früher festgestellten Unterschiede zwischen den  
Isomeren war somit an Hand dieser Werte nicht möglich.  
Zur Durchführung eigener Messungen des Dampf-  
druckes entschlossen wir uns, eine Mitführungsmethode  
zu verwenden, nachdem Slade<sup>2)</sup> sich eines statischen  
Verfahrens bedient und Balson<sup>3)</sup> mit einem Effusions-  
manometer gearbeitet hatte. Die Apparatur für die Mit-

<sup>1)</sup> K. Schwabe, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.  
Chem. 60, 151 (1956).

<sup>2)</sup> R. E. Slade, Chem. and Ind. 64, 314 (1945).

<sup>3)</sup> E. W. Balson, Trans. Faraday Soc. 47, 48 (1947).