

polarisieren ist, bei denen dieser Effekt erwartet werden kann. Cisak¹⁰⁾ 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 beobachtet¹¹⁾¹²⁾¹³⁾. So hängen die Wasserstoffüberspan-

nung¹²⁾ und der Grenzstrom bei der Reduktion einer Anzahl Anionen von der Art anwesender Kationen ab¹¹⁾. Zur Deutung dieser Befunde wurde spezifische Adsorption von Kationen am Elektrodenmetall, die Mikrostruktur in der Doppelschicht und Ionenpaarbildung¹³⁾ 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.

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

¹³⁾ 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. Ryllich, Collect. czech. chem. Commun. 7, 288 (1935); P. Delahay und C. C. Mattax, J. Amer. chem. Soc. 76, 5314 (1954).

¹⁰⁾ A. Cisak, private Mitteilung.

¹¹⁾ 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 N₂-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 bekanntlich¹⁻⁷⁾ die Wasserstoffmenge Q_H in Coul/cm² 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

Ladekurven¹⁾²⁾⁵⁾, Impedanzmessungen⁴⁾⁶⁾⁷⁾ und die potentiostatische Dreiecksmethode⁸⁾ heranziehen. Da das Gleichgewicht der Reaktion



eingestellt ist, gehört zu jedem stationären Überspannungswert ein bestimmter Bedeckungsgrad $\theta = \frac{C_{\text{H}}}{s_{\text{C}_{\text{H}}}}$. Dabei ist C_H, das proportional Q_H ist, die Oberflächenkonzentration der adsorbierten H Atome. Die Oberflächenkonzentration erreicht den Sättigungswert s_{C_H}, 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

$$\eta = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^0 - p_{\text{E1}}} \quad (2)$$

⁸⁾ 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.

¹⁾ A. Slygin und A. Frumkin, Acta physicochim. URSS 3, 791 (1935).

²⁾ B. Erschler, Acta physicochim. URSS 7, 327 (1937).

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

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

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

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

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

kann der Wasserstoffdruck p_{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 η 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 Gasphase⁹⁾ läßt sich schließen, daß die Reaktion



bei kleineren Wasserstoffdrucken stark gehemmt und damit ihre Gleichgewichtseinstellung sehr verzögert ist. Wenn Wasserstoff bei Drucken 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 Giner¹⁰⁾ 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 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 Arbeiten¹¹⁾¹²⁾ 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 Beziehung¹³⁾

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

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

Kurven für verschiedene θ -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 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 Untersuchungen¹¹⁾¹²⁾ an Platin machen. An Iridiumelektroden und Rhodiumelektroden gelang es bisher nicht, aus Messungen mit Ladekurven bei verschiedener Temperatur¹⁴⁾ 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% H_2SO_4 bei 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 Knorr⁸⁾ 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-

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

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

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

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

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

¹⁴⁾ M. Breiter, unveröffentlichte Messungen.

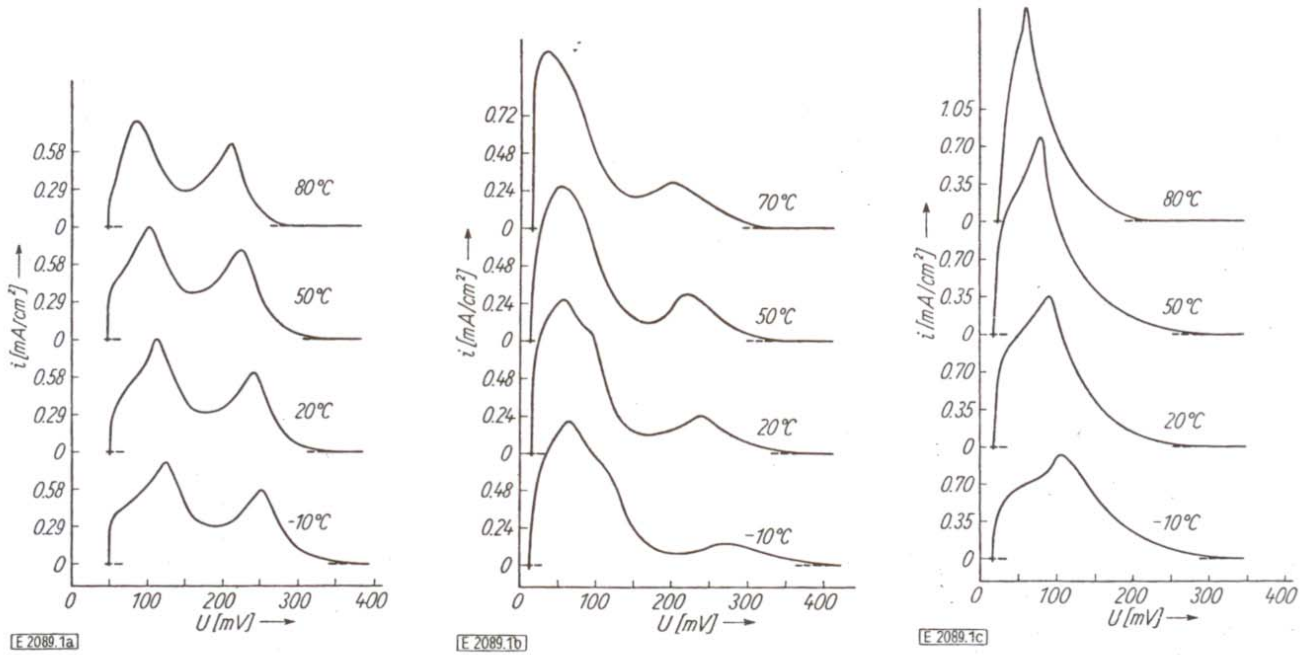


Abb. 1a, 1b, 1c

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 Hickling¹⁵⁾, Salkind und Ershler¹⁶⁾ 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 Verlauf⁸⁾. 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 können⁴⁾⁶⁾. 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 Deutung⁴⁾⁶⁾, 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-

¹⁵⁾ A. Hickling, Trans. Faraday Soc. 41, 333 (1945).

¹⁶⁾ 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 Bezugs elektrode, 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 ${}_s Q_H$ 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 wird⁸⁾. Der experimentell ermittelte ${}_s Q_H$ -Wert ist etwas kleiner (etwa 4%) als der wirkliche, da vollständige Sättigung erst bei kathodischer Überspannung erreicht wird⁸⁾. 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 θ wird als Quotient $\frac{Q_H(\eta)}{{}_s Q_H}$ erhalten. Die

Auswertung ergab, daß ${}_s Q_H$ 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/cm² für Platin, $3,5 \cdot 10^{-4}$ Coul/cm² für Iridium und $5,5 \cdot 10^{-4}$ Coul/cm² für Rhodium. Die von Will und Knorr⁸⁾ unmittelbar nach kräftiger anodischer Aktivierung erhaltenen ${}_s Q_H$ -Werte sind an Platin fast doppelt so groß wie die der vorliegenden Arbeit. Eine verschiedene Größe der ${}_s Q_H$ -Werte ist nach Obrutschewa¹⁷⁾ und Will und Knorr⁸⁾ durch eine verschiedene Oberflächenrauigkeit bedingt, die bei der anodischen Aktivierung erzeugt wird. Hierfür spricht auch unser experimenteller Befund, daß die Adsorptionsisothermen ($\frac{Q_H}{{}_s Q_H} - \ln p_{H_2}$ -Kurven) praktisch unabhängig von ${}_s Q_H$ 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 Lax¹⁸⁾ 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

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

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

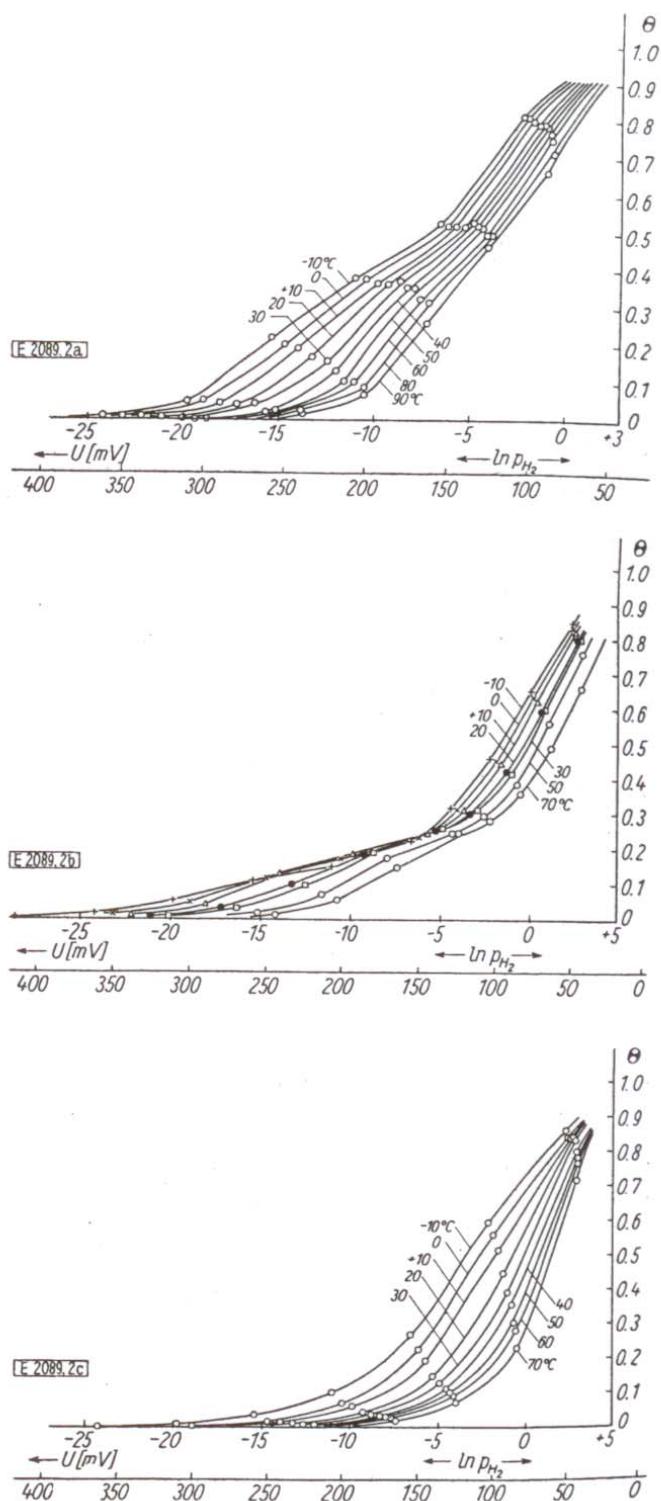


Abb. 2a, 2b, 2c
Adsorptionsisothermen des Wasserstoffs an Platin, Iridium und Rhodium bei verschiedenen Temperaturen

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-

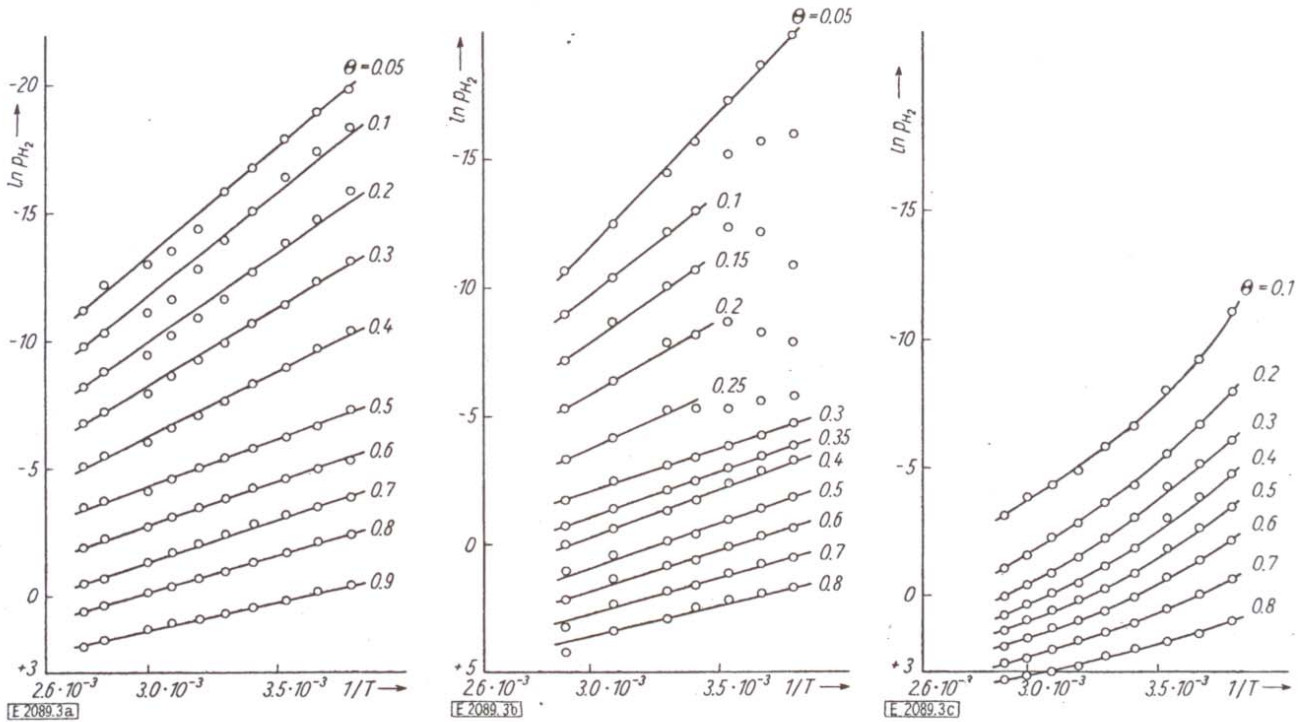


Abb. 3a, 3b, 3c
 $\ln p_{H_2} - 1/T$ -Kurven für verschiedene Bedeckungsgrade an Platin, Iridium und Rhodium

belegung wird die Bestimmung von θ 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 θ 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 Untersuchungen¹¹⁾¹²⁾ 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 $20^\circ C$ und der annähernd lineare Teil für $T > 50^\circ C$ 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 erhaltenen¹¹⁾ und mit Werten von Barker¹⁹⁾ überein. Es sei hier darauf hingewiesen, daß der Ordinatenmaßstab der Abb. 6 der vorausgegangenen Arbeit¹²⁾ versehentlich um den Faktor 10 falsch gezeichnet wurde. Statt von 0 bis -2 kcal/Mol reicht er von 0 bis -20 kcal/Mol.

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

In Abb. 4 ist W_d in Abhängigkeit von θ 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-

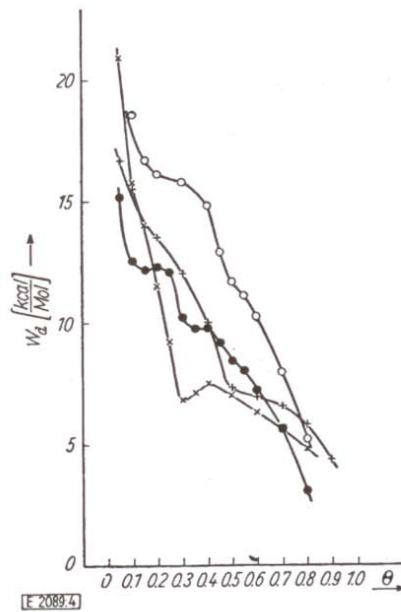


Abb. 4
 Adsorptionswärme W_d in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad an Platin, Iridium und Rhodium
 +--+ = Platin
 x-x-x = Iridium
 o-o-o = Rhodium bei $20^\circ C$
 ●-●-● = Rhodium für $T > 50^\circ C$

maxima charakterisiert sind. Der Kurvenverlauf an Platin macht es verständlich, daß Eucken und Web-
lus⁴⁾ 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
Langmuir²⁰⁾ oder Temkin²¹⁾ 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

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

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

zwischen W_d und θ 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 α -, β -, γ - und δ -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 worden¹⁾. 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 Slade²⁾ werden z.B. bei 40 °C für

die vier Isomeren des Hexachlorcyclohexans α , β , γ , δ
Dampfdrucke angegeben, die bei 0,06, 0,17, 0,14 und
0,09 Torr liegen, während Balson³⁾ Werte von etwa
 10^{-4} Torr für α , γ , δ findet und sein Wert für das β -
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 Slade²⁾ sich eines statischen
Verfahrens bedient und Balson³⁾ mit einem Effusions-
manometer gearbeitet hatte. Die Apparatur für die Mit-

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

²⁾ R. E. Slade, Chem. and Ind. 64, 314 (1945).

³⁾ E. W. Balson, Trans. Faraday Soc. 47, 48 (1947).