

volumen einer chemischen Reaktion erhält. Ein potential- und rührunabhängiger Grenzstrom wurde von Vetter und Otto³⁹⁾ beim Studium der anodischen Überspannung des Wasserstoffs an inaktivem Platin gefunden. Der anodische Reaktionsgrenzstrom wurde mit einer Adsorptionshemmung des molekularen Wasserstoffs gedeutet.

Davon ausgehend wurde versucht, die Druckabhängigkeit der Wasserstoffoxydation an inaktivem Platin in 0.5 m Schwefelsäure zu untersuchen, um das Aktivierungsvolumen der Adsorption mit molekularem Wasserstoff zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch, daß die von Vetter und Otto³⁹⁾ beschriebenen, rührunabhängigen anodischen Reaktionsgrenzströme nicht reproduziert werden konnten. Trotz verschiedener Vorbehandlungen der blanken Platin-Elektroden, wurden unter potentiostatischen Bedingungen immer rührabhängige anodische Grenzströme beobachtet, die auf eine gleichzeitige Hemmung des Antransports von molekularem Wasserstoff hinweisen. Diesen Befund zeigt Abb. 7, die eine anodische, mit und ohne Rührung gemessene Stromspannungskurve zeigt. Die Kurve wurde mit einem Polarographen mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/min aufgezeichnet. Als Meßelektrode diente eine blanke Platindrahtelektrode mit einer Oberfläche von 0.5 cm^2 . Die Gegenelektrode bestand aus einem 5 cm^2 großen platinieren Platinblech. Die Unpolarisierbarkeit dieser Gegenelektrode wurde gegen eine platinieren Platin-Bezugselektrode geprüft. Die Potentialabweichungen waren bei den höchsten Stromstärken $< 2 \text{ mV}$. Aus Abb. 7 geht hervor, daß bei Potentialen $\geq 1.0 \text{ V}$ der in positiver Richtung ohne Rührung gemessene Grenzstrom höher ist als der mit Rührung in negativer Richtung gemessene. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Anhalten des Polarographen bei Potentialen von etwa $+ 1.4 \text{ V}$ sich im Laufe der Zeit ein stationärer niedrigerer Wert

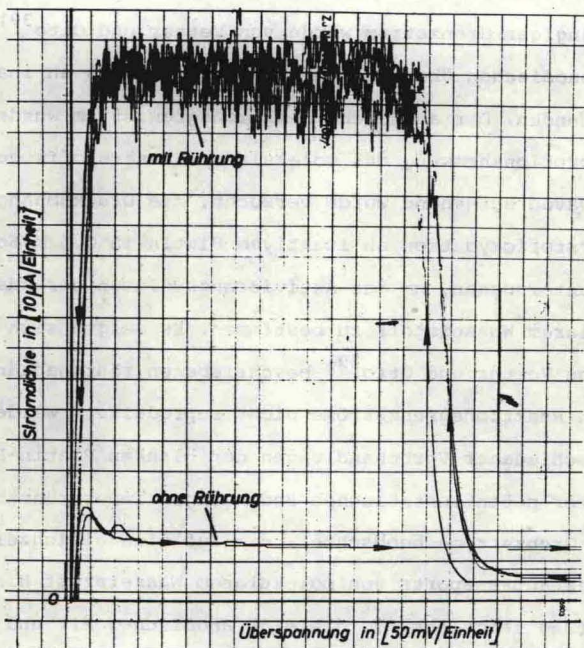


Abb. 7. Anodische Stromspannungskurven der Oxydation von Wasserstoff an blankem Platin in 0.5 m Schwefelsäure. Die Stromspannungskurven wurden in positiver Richtung mit Rührung und in negativer Richtung ohne Rührung mit einem Polarographen mit einer Geschwindigkeit von 0.1 V/min aufgezeichnet.

des Stromes einstellte, von dem aus dann mit Rührung in Richtung negativer Potentiale gemessen wurde. Es wurde auch von anderen Autoren⁴¹⁾ bemerkt, daß der mit Rührung gemessene Grenzstrom bei Potentialen ≥ 1.0 V um einen Faktor 10 bis 20 niedriger ist als der Strom im Potentialbereich zwischen 0.1 und 0.8 V. Dies wurde auf die Bildung einer Oxidschicht auf dem Platin zurück-