

Über den Mechanismus der Elektrodifffusion des Wasserstoffes durch Palladium

Von N. I. Kobosew und W. W. Monblanowa

Die Gasdiffusion durch Metall nimmt eine ganz besondere Stellung unter den Diffusionserscheinungen ein. Der Diffusionsprozess selbst, d. h. die Verschiebung des Gases innerhalb des Metalles, ist offenbar durchaus nicht der wichtigste Teil jenes Erscheinungskomplexes, der im Endergebnis im Transport von Gasmolekülen durch eine Metallmembran in der Richtung des Gradienten der Konzentration oder des Druckes zum Ausdruck kommt.

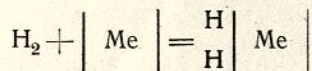
Das Hauptmerkmal, durch das sich diese Art der Diffusion von Diffusionserscheinungen in homogenen Medien unterscheidet, ist das Bestehen zweier Trennungsflächen: Gas—Metall und Metall—Gas:

Gas I Metall Gas II

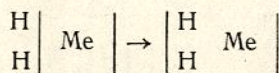
Infolgedessen ist der Transport des Gases aus dem (linken) Raum I in den (rechten) Raum II nicht ein Prozess der ununterbrochenen Bewegung in einem homogenen Medium, sondern zerfällt in eine ganze Reihe einzelner, aufeinander folgender Prozesse.

Die Prozesse sind:

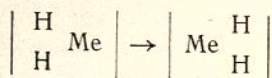
I. Die Adsorption des Gases an der Oberfläche 1. In vielen Fällen wird die Adsorption von einer Dissoziation des zweiatomigen Moleküls begleitet, z. B. bei Wasserstoff:



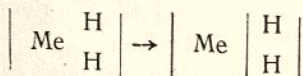
II. Die Okklusion der adsorbierten Atome, d. h. ihr Übergang von der Oberfläche des Metalls in die inneren Schichten des Gitters oder die interkristallinen Risse:



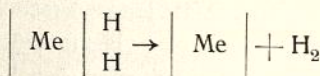
III. Die Verschiebung der gelösten Atome durch das Metall d. h. durch sein Gitter oder seine Mikrorisse:



IV. Der Übergang der gelösten Atome in die Oberfläche II d. h. die Umkehr des Prozesses II:



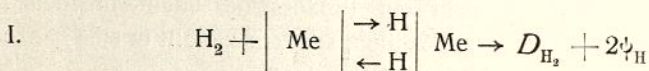
V. Die Rekombination der Atome auf der Oberfläche II und Desorption der Moleküle in der Gasmitte (Umkehr des Prozesses I)



Offenbar, wird die Geschwindigkeit des Transportes der Gasmoleküle durch eine Palladiummembran durch die Geschwindigkeit des langsamsten dieser fünf Glieder bestimmt.

Eine der Aufgaben der vorliegenden Arbeit besteht in der Feststellung dieses langsamsten, also des geschwindigkeitsbestimmenden Gliedes.

Wir wollen nun die ersten zwei Glieder einer eingehenderen Analyse unterwerfen, sie sind:



Hier bedeutet D_{H_2} bzw. ψ_{H} die Arbeit der isothermischen Zerreiung der Bindungen im Molekül H—H bzw. im Adsorptionskomplex Me—H.

Somit ist die Gesamtsteigerung der potentiellen Energie bei der Adsorption

$$E_a = D_{\text{H}_2} - 2\psi_{\text{H}}. \quad (1)$$

Mit Hilfe dieser Grössen kann man leicht die Änderung der freien Energie bei diesem Vorgang finden und daraus die Oberflächenkonzentration der H-Atome berechnen:

$$C_{\text{H}} = C_{\text{OH}} \cdot d \frac{\sqrt{C_{\text{H}_2}} \cdot e^{\frac{\psi_{\text{H}}}{RT}} \cdot e^{-\frac{D_{\text{H}_2}}{2RT}}}{C_{\text{OH}} + \sqrt{C_{\text{H}_2}} \cdot d \cdot e^{\frac{\psi_{\text{H}}}{RT}} \cdot e^{\frac{D_{\text{H}_2}}{2RT}}} \quad (2)$$

Hier ist C_{OH} die maximale Konzentration der H-Atome bei vollständiger Sättigung der Oberfläche, d die Dicke der Oberflächenschicht und C_{H_2} Konzentration des molekularen Wasserstoffs in der Gasphase.

Wie aus Gleichung (1) zu ersehen ist, muss die Gleichgewichtskonzentration der adsorbierten H-Atome mit abnehmendem ψ_H schnell sinken. Das wird durch Tabelle 1 illustriert, in der $\frac{C_H}{C_{OH}} = \tau$, d. h. der Sättigungsgrad der Oberfläche als Funktion der Bindungsenergie ψ_H angegeben ist.

Tabelle 1

$\psi_H = 35,880$	37,26	38,64	40,1	40,6	41,47	41,4	42,23
$\alpha = 0,0001$	0,001	0,01	0,1	0,2	0,4	0,5	0,8

Wie man sieht, bewirkt bereits eine geringe Veränderung von ψ_H (um 1—2 Kal) eine solche von C_H um das 10- bis 100-fache (besonders in etlicher Entfernung vom Sättigungsgebiet).

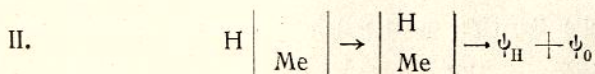
Bei verhältnismässig geringen Werten der Bindungsenergie gelangen wir bereits in das Gebiet der aktivierten Adsorption, wo die Adsorptionsgeschwindigkeit die entscheidende Rolle zu spielen beginnt und Gleichung 1 nur den Grenzeffekt der Adsorption für unendlich lange Zeit ausdrückt.

Die Aktivierungsbarriere eines derartigen Adsorptionsprozesses wird durch eine Gleichung vom Typus

$$E_a = \frac{pD_{H_2}}{2} - q\psi_H \quad (3)$$

ausgedrückt, wo p und q gewisse von der molekularen Charakteristik des Adsorbens und der adsorbierten Substanzabhängige Koeffizienten sind und vor allem von der Art der Potentialskurven des H_2 -Molekuls und dem Adsorptionskomplex $Me-H$ abhängen.

Somit drücken die Gleichungen (1) und (3) die erste energetische Barriere aus, mit der das Molekül beim Diffusionsprozess zusammenstösst.



Hier ist ψ_0 die Energie des Überganges des H-Atomes aus der Gasphase in den Diffusionskanal, d. h. in das Innere des Metallgitters oder in einen Spalt zwischen den Elementarkriställchen. Mit Hilfe des Gibbs'schen Theorems kann man zeigen, dass $\psi_0 < \psi_H$ ist. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration (a_H) des okkludierten $\left| \begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right|$ von der des adsorbierten $\text{H} | \text{Me} |$ atomaren Wasserstoffs wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$a_H = \frac{C_H e^{\frac{\psi_0 - \psi_H}{RT}}}{1 + b \left(e^{\frac{\psi_0 - \psi_H}{RT}} - 1 \right) C_H}, \quad (4)$$

wo b die Volum-Korrektion für den okkludierten und adsorbierten Wasserstoff ist.

Offenbar kann die Frage nach dem Vorzeichen der Differenz ($\psi_0 - \psi_H$) auf die nach dem Vorzeichen der Differenz ($C_H - a_H$) zurückgeführt werden; wenn $C_H > a_H$, so ist $\psi_H > \psi_0$.

Da die Metalloberfläche eine Trennungsfläche zweier Phasen ist, nämlich freies Gas—Metall und Metall—gelöstes Gas, so sind wir berechtigt anzunehmen, dass die H-Atome sowohl aus der Gasphase wie auch aus der Lösung adsorbiert sind. Für die Gasphase ist jedoch $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_H} \right)_T < 0$ (σ ist die Oberflächenenergie). Hieraus folgt sogleich

$$C_H - a_H = -C_H \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_H} \right)_T \frac{1}{RT} > 0. \quad (5)$$

Somit liegt das Minimum der potentiellen Energie des Moleküls auf der Adsorptionsoberfläche und folglich muss das adsorbierte Molekül beim Übergang in das Innere des Metalls eine energetische Steigung überwinden;

$$E_0 = \psi_H - \psi_0$$

Oder in der allgemeinen Form:

$$E_0 = p\psi_H - q\psi_0. \quad (6)$$

Das ist die zweite Barriere, an die das Gasmolekül bei der Diffusion stösst.

Die physikalische Bedeutung der Grösse E_0 ist klar: wenn das H-Atom bei der Diffusion unmittelbar durch das Metallgitter geht, so wird E_0 die Lösungsenergie des adsorbierten H-Atoms sein; wenn aber die Diffusion durch die Mikrorisse vor sich geht, so wird E_0 der Energieaufwand beim Durchgang des adsorbierten H-Atoms durch eine Kante oder Ecke eines Elementarkristalls sein (Abb. 1).

Wir wollen noch den wesentlichen Unterschied zwischen den Barrieren E_a (oder E_a) und E_0 hervorheben: es muss sich ihr Wert bei einer Variation der Bindungsenergie ψ_H entgegengesetzt verändern: E_a (und E_a) müssen mit steigendem ψ_H abnehmen, E_0 muss zunehmen.

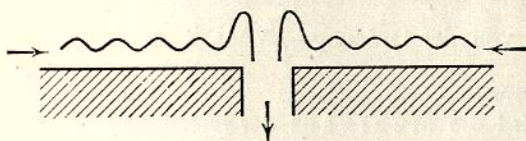
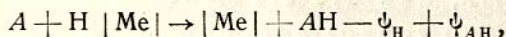


Abb. 1.

Hieraus folgt der sehr wesentliche Schluss, dass beim Übergang $\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \left| \begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right|$ für die Okklusionsgeschwindigkeit ein gewisser optimaler Wert der Grösse ψ_H existieren muss.

Wir wollen hier gleich erwähnen, dass diese interessante Schlussfolgerung nicht auf das Gebiet der Okklusions- und Diffusionserscheinungen beschränkt ist, sondern auch auf das Gebiet der heterogenen Katalyse ausgedehnt werden kann.

Für diesen letzteren Fall kann das zweite Stadium folgendermassen schematisch ausgedrückt werden:



wo ψ_{AH} die Bindungsenergie des Wasserstoffs in Form von Molekülen AH ist.

Die Aktivierungsbarriere wird in diesem Falle durch die Gleichung

$$q_r = p'\psi_H - q'\psi_{\text{AH}} \quad (7)$$

ausgedrückt.

Somit muss auch hier erwartet werden, dass das Adsorptions- und Reaktionsstadium der Katalyse in Bezug auf die Grösse ψ_H antibat sind und folglich auch ein optimaler Wert der Bindungsenergie besteht.

Dieser optimale Wert der Grösse ψ_H wird in erster Näherung der Gleichheit von E_a (oder E_a) und E_0 entsprechen:

$$\psi_{H \max} = \frac{D_{H_2} + \psi_a}{2} \quad \text{oder} = \frac{p \frac{D_{H_2}}{2} + \psi_0}{1 + q} \quad (8)$$

Da die Grösse ψ_0 von der gleichen Grössenordnung ist wie ψ_H , muss $\psi_{H \max}$ von der Ordnung $\frac{D_{H_2}}{2}$ sein, d. h. einen ziemlich grossen Wert besitzen.

Daher wird die Mehrzahl der realisierbaren Diffusions, Okklusions- und Katalysenfälle im aufsteigenden Teil der Kurve (von dem Maximum) angeordnet sein und folglich die Geschwindigkeit dieser Prozesse mit abnehmendem ψ_H fallen.

Wir wollen jetzt zur Analyse der Verhältnisse übergehen, die zwischen der natürlichen Form der Diffusion, Okklusion und Katalyse, bei denen der erste Akt stets die „natürliche“ Adsorption der Komponente ist, und einer „erzwungenen“ Form dieser Erscheinungen, z. B. der Elektrodifusion, Elektrookklusion, Elektrokatalyse beobachtet werden muss, bei denen die H-Atome von dem elektrischen Strom auf die Membran zwangsweise in bereits fertiger Form ausgeschieden werden.

Der erste und grundlegende Unterschied zwischen diesen beiden Formen von Erscheinungen besteht darin, dass die elektrochemische Form von dem I. Adsorptionsgliede und der mit ihm verbundenen energetischen Barriere E_a frei ist: der Prozess beginnt sofort mit dem II. Stadium und muss dem entsprechend von den energetischen Barrieren $E_0 = p\psi_H - q\psi_0$ oder $q = p'\psi_H - q'\psi_{AH}$ bestimmt werden. Insofern die Höhe dieser Barrieren bei Verringerung der Bindungsenergie ψ_H monoton sinkt, muss die Geschwindigkeit der Elektrodifusion und Elektrokatalyse hierbei monoton steigen.

Somit muss im Allgemeinen zwischen der „natürlichen“ Form dieser Erscheinungen und der „erzwungenen“ in Bezug auf alle das Adsorptionspotential der Oberfläche ψ_H verändernden Einwirkungen eine Antibatheit bestehen.

Die vorliegende Arbeit ist im Wesentlichen der Prüfung dieser wichtigen Schlussfolgerung gewidmet.

Als Hauptform der Einwirkung auf das Adsorptionspotential der Oberfläche wurde von uns die Vergiftung derselben mit Katalysatoren-giften gewählt.

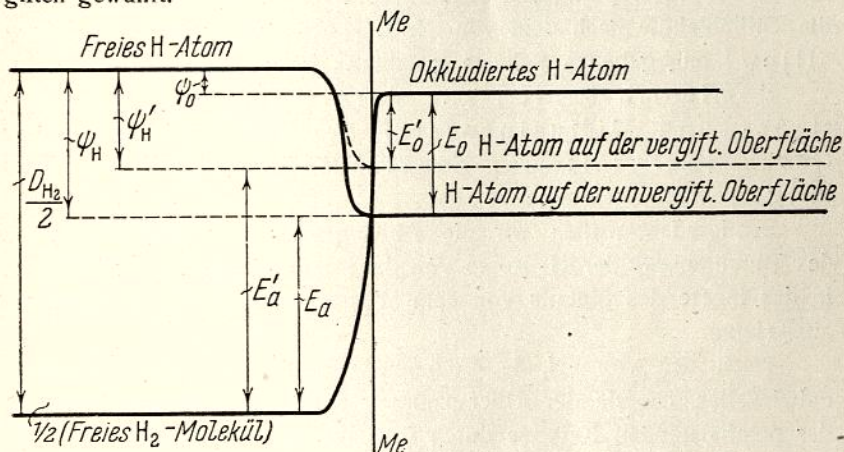


Abb. 2.

Abb. 2 illustriert deutlich die Veränderung der energetischen Barrieren E_a und E_0 bei Vergiftung der Oberfläche.

Wenn man Abb. 2 von rechts nach links betrachtet, so stellt sie das IV. und V. Glied des Überganges des okkludierten Wasserstoffs auf die Diffusionsoberfläche der Membran und die Desorption des Wasserstoffs dar: im Falle der vollständigen Identität beider Oberflächen werden beide Prozesse von einem ununterbrochenen Abfall der potentiellen Energie des H-Atomes begleitet, d. h. sie enthalten keinerlei energetische Hindernisse. In diese Schlussfolgerung muss man jedoch eine durch das letzte, das V. Glied, also durch die Rekombination der H-Atome zu Molekülen bedingte Korrektur einführen.

Zu diesem Prozess, der in der Wanderung der H-Atome in der Oberfläche besteht, muss nach den von N. I. Kobosew und

S. S. Wassiljew entwickelten Vorstellungen eine eigene energetische Barriere $E_m = \alpha\psi_H$ gehören, die die Zahl der wandernden Atome und folglich die Geschwindigkeit der Rekombination bestimmt.

Im Falle der Vergiftung muss sich die Geschwindigkeit des IV. und V. Gliedes verändern: und zwar bei einer Verringerung der Grösse ($p\psi_H$) unter das Niveau von ($q\psi_0$) muss im IV. Gliede die energetische Barriere $q\psi_0 - p\psi_H = -E_0$ auftreten, was die Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzen muss.

Die Geschwindigkeit des Gliedes V muss bei der Vergiftung infolge der Verstopfung der Bahnen der Oberflächenwanderung durch die Giftmoleküle nach dem von N. I. Kobosew und S. S. Wassiljew¹ angegebenen Schema gleichfalls fallen.

Somit muss sich die Vergiftung der Polarisations- und Diffusionsseite der Membrane in der Geschwindigkeit der Elektrodifussion diametral entgegengesetzt äussern.

Schliesslich wollen wir die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Durchganges der H-Atome von der Polarisationsseite der Membran in das Innere des Metalls von dem Wasserstoffpotential der Membran analysieren.

Nach der von N. I. Kobosew und N. I. Nekrasow² entwickelten Theorie der Überspannung wird das Wasserstoffpotential der polarisierenden Kathode durch folgende Formel ausgedrückt:

$$E = E_0 - \psi_H + RT \ln C_H. \quad (9)$$

Diese Gleichung wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, dass das chemische Potential, der auf der Elektrode adsorbierten H-Atome durch die gleiche Funktion $\pi = \pi_0 + R'T \ln C_H$ ausgedrückt wird, wie bei einem freien, idealen Gas. Offenbar ist das nur die erste Annäherung: das Experiment und Erwägungen theoretischen Charakters zwingen uns, eine Korrektur einzuführen und π in Gestalt folgender Funktion darzustellen:

$$\pi = \pi_0 + RT \ln C_H^n, \quad (10)$$

wonach

$$E = E_0 - \psi_H + nRT \ln C_H; \quad (11)$$

hier ist n eine positive Zahl ≥ 1 ; für viele Fälle ist $n=2$.

¹ N. I. Kobosew und S. S. Wassiljew (Im Druck).

² N. I. Kobosew und N. I. Nekrasow. Z. Elektrochem., 36, 68 (1930).

Anderseits wird die Geschwindigkeit des Überganges der adsorbierten H-Atome in das Innere des Metalls durch die Gleichung

$$\frac{dC_H}{dt} = v = \nu \cdot N \cdot e^{-\frac{p\psi_H - q\psi_0}{RT}} C_H \quad (12)$$

ausgedrückt, wonach

$$\ln v = \ln \nu + \ln N - \frac{p\psi_H}{RT} + \frac{q\psi_0}{RT} + \ln C_H \quad (13)$$

ist, wo ν die Frequenz der Schwingungen des H-Atoms im Adsorptionskomplex $\text{Me}-\text{H}$ und N die Zahl der Diffusionszentren auf der Oberfläche der Kathode bedeuten.

In Anwesenheit eines Giftes lassen sich die Grössen E und $\ln v$ folgendermassen schreiben:

$$E' = E_0 - \psi'_H + nRT \ln C'_H; \ln v = \ln \nu + \ln N' + \frac{p\psi'_n}{RT} - \frac{q\psi_0}{RT} + \ln C'_H, \quad (14)$$

wobei $\psi'_H < \psi_H$ ist.

Hiernach ist:

$$\Delta E = E' - E = (\psi_H - \psi'_H) + n \ln \frac{C'_H}{C_H}, \quad (15)$$

$$\ln \frac{v'}{v} = \ln \beta = \frac{\psi_H - \psi'_H}{mRT} + \ln \frac{C'_H}{C_H}, \quad \text{wo } m = \frac{1}{p}. \quad (16)$$

Dann ist:

$$\ln \beta = \frac{\Delta \varepsilon}{mRT} + \left(1 - \frac{n}{m}\right) \ln \frac{C'_H}{C_H}. \quad (17)$$

Da nach unserer Auffassung der Hauptgrund der Vergrösserung der Diffusionsgeschwindigkeit bei der Vergiftung die Verringerung von ψ_H und nicht die Vergrösserung von C_H ist, so kann bei verhältnismässig geringen Giftmengen C'_H als genügend nahe zu C_H angesehen werden; dann ist:

$$\ln \beta = \frac{\Delta \varepsilon}{mRT}. \quad (18)$$

Somit muss zwischen ΔE und $\ln \beta$ lineare Abhängigkeit beobachtet werden.

Indem wir die Resultate der durchgeführten Analyse zusammenfassen, können wir sagen:

Die I. Oberfläche (Polarisationsfläche)

a) Auf dieser Oberfläche liegen zwei energetische Barrieren u. zw. die Adsorptionsbarriere $E_a = p \frac{D_{H_2}}{2} - q\psi_H$ und die Okklusionsbarriere $E_0 = p\psi_H - q\psi_0$ und das Molekül muss bei seinem Durchgang in das Innere des Metalls eine derselben durchqueren.

Die Höhe dieser Barrieren verändert sich antibat mit der Veränderung von ψ_H .

Hieraus folgt das Bestehen eines optimalen Wertes von ψ_H .

b) Für die Elektrodifffusion (und ebenso die Elektrokatalyse) fällt die Adsorptionsbarriere fort, weshalb die Geschwindigkeit dieser beiden Prozesse im Gegensatz zur „natürlichen“ Diffusion und zur Katalyse bei Verringerung von ψ_H monoton wächst.

Daher muss die Vergiftung der Polarisationsoberfläche die Geschwindigkeit dieser Prozesse vergrössern.

c) Zwischen dem Wasserstoffpotential der Polarisationsseite und der Diffusionsgeschwindigkeit muss eine lineare Beziehung bestehen.

Die II. Oberfläche (Diffusionsoberfläche)

a) Auf der nicht vergifteten Diffusionsoberfläche fehlen die energetischen Barrieren E_a und E_0 . Bei der Vergiftung der Diffusionsoberfläche kann im Gliede IV die Barriere E_0 entstehen, der bei Verringerung von ψ_0 grösser wird. Somit muss sich die Verringerung der Grösse ψ_H auf der Polarisations- und Diffusionsseite in der Diffusionsgeschwindigkeit antibat äussern.

Ausserdem kann das Gift die Diffusion verringern, indem es die Geschwindigkeit des letzten Gliedes (V) der Rekombination der H-Atome hemmt.

Experimenteller Teil

Die vorliegende Arbeit verfolgte in ihrem experimentellen Teil im Wesentlichen das Ziel, die Abhängigkeit der Elektrodifffusion des Wasserstoffes durch eine Palladiummembran von dem Zustande der Polarisations- und Diffusionsoberflächen der Membran zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke wurden untersucht: 1. der Einfluss der Viskosität, der Dielektrizitätskonstanten und der Oberflächenenergie des Mediums, in das der Wasserstoff diffundierte, 2. der Einfluss der

Ionenkonzentration, der mit der Polarisations- und Diffusionsseite der Elektrode in Berührung kommenden Lösungen, 3. der Einfluss einer Reihe von Katalysatoren auf die Polarisations- und Diffusionsseite und 4. der Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und dem Potential der Polarisations- und Diffusionsseite der Elektroden.

Die Experimente wurden in dem in Abb. 3 dargestellten Apparat ausgeführt.

Das Palladiumplättchen wurde zwischen den Flanschen der Glasgefäße (*A* und *B*) eingeklemmt. Die dem Gefäß *B* zugekehrte Seite des Plättchens diente als Kathode (Polarisationsseite). Auf der dem Gefäß *A* zugewandten Seite erfolgte die Ausscheidung des Wasserstoffes, der die Kathode durchquert hatte (Diffusionsseite). Der Wasserstoff wurde in der mit dem Gefäß *A* verbundenen und mit einem Kompensator versehenen Gas-Mikrobürette *C* gesammelt. Als Anode diente ein Platinplättchen, das in das Rohr *D* gestellt und mit dem Gefäß *B* verbunden war. Um ein Vordringen des Wasserstoffes

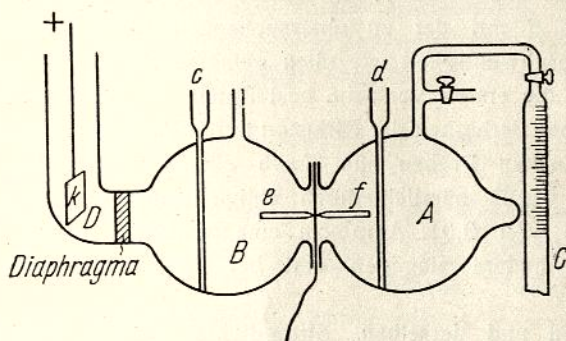


Abb. 3.

zur Kathode zu vermeiden, war das Rohr *D* von dem Gefäß *B* durch ein poröses Diaphragma getrennt.

Die Röhrchen *c* und *d* dienten zur Füllung des Apparates mit der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Auf der Polarisations- bzw. Diffusionsseite der Kathode waren die Capillaren *e* bzw. *f* eingelötet, die mit den Kalomelelektroden verbunden waren, die zur Messung des Elektrodenpotentials während des Experimentes dienten. Die freie Oberfläche des Palladiums war 1,46 ccm.

Die Polarisation wurde bei einer Stromdichte von 0,1 — 0,01 Amp/ccm durchgeführt.

Die Menge des durch das Palladium hindurchdiffundierten Wasserstoffes wurde alle 10 Min. gemessen.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Agentien auf die Diffusionsseite wurde das Gefäß A mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und das Gefäß B mit 2-norm. Schwefelsäure gefüllt, worauf die Polarisation begann. Nachdem sich eine Konstante Diffusionsgeschwindigkeit eingestellt hatte, begannen die systematischen Ablesungen, die 40 — 60 Minuten durchgeführt wurden; alsdann wurde der Inhalt des Gefäßes ohne Unterbrechung des polarisierenden Stromes durch Wasserstoff verdrängt und das Gefäß mit neuer Flüssigkeit gefüllt. Nachdem eine konstante Diffusionsgeschwindigkeit erreicht war, wurden im gleichen Zeitintervall abermals Messungen ausgeführt.

Bei der Untersuchung des Einflusses auf die Polarisationsseite wurde das Gefäß A mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, das Gefäß B mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und die Diffusionsgeschwindigkeit wie oben gemessen.

Gleich die ersten Versuche bestätigten die bekannte Beobachtung der Unreproduzierbarkeit der Diffusion durch Palladiumkathoden, obwohl alle untersuchten Proben aus einem einzigen Metallstück hergestellt waren; es wurde nämlich durch einige Kathoden bereits bei einer Stromdichte von 0,01 Amp/qcm eine merkliche Diffusion beobachtet, durch andere dagegen erst bei einer Stromdichte von 0,1 Amp/qcm.

Bei ein und derselben Stromdichte variierte die Diffusionsgeschwindigkeit für verschiedene Elektroden unter sonst gleichen Bedingungen von 0,29 bis 1,92 ccm in 10 Min.

In der Regel „ermüdete“ die Elektrode bei einer Stromdichte von 0,1 Amp/ccm nach 8 — 9 Stunden ununterbrochener Polarisation und die Diffusion hörte auf.

Ausglühen einer solchen „ermüdeten“ Elektrode regenerierte ihre Fähigkeit, Wasserstoff durchzulassen; die Mehrzahl unserer Versuche wurde mit solchen geglühten Elektroden ausgeführt.

Bei einer Stromdichte von 0,01 Amp/ccm kann die Polarisation 20 — 30 Stunden vor sich gehen, ohne eine merkliche „Ermüdung“ hervorzurufen.

I. Die Diffusionsseite

a) Der Einfluss des Mediums auf die Diffusionsgeschwindigkeit

Die Diffusionsgeschwindigkeit wurde in folgenden Medien untersucht: Wasserstoff, Wasser, Benzol, Glycerin und Buttersäurelösungen.

Die Auswahl der Medien wurde so getroffen, um eine genügend weitgehende Variation folgender Eigenschaften zu erhalten: der Dielektrizitätskonstanten (von 1 bis 81), der Viskosität (von $8,4 \cdot 10^{-5}$ bis 7,78) und der Oberflächenenergie (von 38,59 bis 1146).

Zum Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten in diesen Medien wurde das Verhältnis der in 10 Min. durchdiffundierten Wasserstoffmenge zur Menge des in der gleichen Zeit durch Wasser diffundierten Wasserstoffs herangezogen. Dieses Verhältnis wird im Folgenden mit β bezeichnet.

Diese Versuche hatten den Zweck aufzuerklären, in welchem Masse die genannten Faktoren auf die Desorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes von der Diffusionsseite wirken.

Die Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Medium	β	Viskosität	Oberflächenenergie	Dielektrizitätskonstante	Zahl der Messungen
Wasserstoff	0,79	$8,4 \cdot 10^{-5}$	—	1	15
Benzol	0,98	$6,4 \cdot 10^{-3}$	130,3	2,7	5
Wasser	1,00	$1 \cdot 10^{-2}$	490	81	—
0,1-norm. Buttersäure	1,01	$1 \cdot 10^{-2}$	38,6	81	5
Glycerin	1,05	7,78	1146	56,2	5

Um sich davon zu überzeugen, dass sich die Diffusionsgeschwindigkeit gerade infolge der Veränderung des Mediums und nicht der Elektrode selbst verändert, wurden die Versuche wie folgt ausgeführt: es wurde die Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser gemessen (Kurve 1, Abb. 4), alsdann wurde das Wasser ohne Unterbrechung

des Polarisationsstromes durch das zu untersuchende Medium ersetzt (Kurve 2), dann wurde dieses Medium abermals durch Wasser ersetzt (Kurve 3) und schliesslich dieses nochmals durch die zu untersuchende Flüssigkeit (Kurve 4).

In Abb. 4 sind diese 4 Kurven für den Fall Wasser — Benzol gezeigt.

In Abb. 5 sind die aus der Kurven 1 — 3 bzw. 2 — 4 berechneten Durchschnittskurven für Wasser und Benzol wiedergegeben.

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, dass die Geschwindigkeit der Diffusion in Medien, die verschiedene physikalische

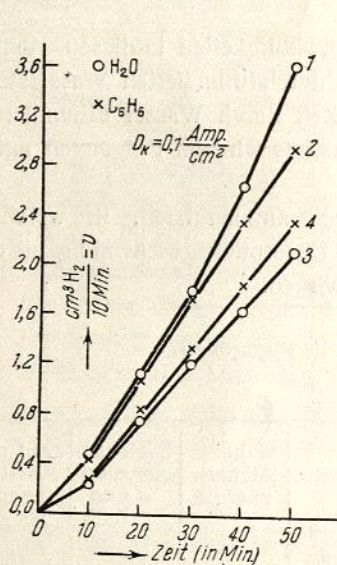


Abb. 4.

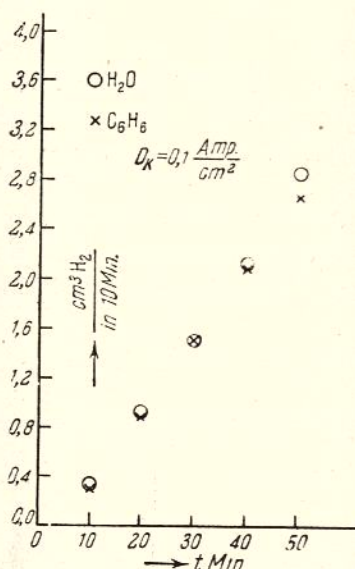


Abb. 5.

Eigenschaften besitzen, vielleicht mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffes gleich ist. Hieraus können zwei Schlüsse gezogen werden: 1. dass die Molekularkräfte von bedeutend niedriger Grössenordnung sind als Kräfte, die die Desorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes von der Palladiumoberfläche bestimmen, und 2. dass der Prozess der Bildung und Lostrennung eines Bläschens von der Oberfläche, der mit der Oberflächenenergie und Viskosität eng verknüpft ist, bei den Adsorptions- und Diffusionserscheinungen keinerlei Rolle spielt.

Diese Daten schliessen ferner die Möglichkeit offensichtlich aus, das Durchdringen des Wasserstoffes durch das Palladium als Ergebnis eines Durchsickerns, einer Effusion durch die mikroskopischen Poren der Membran zu betrachten: Offenbar müsste die Vergrösserung der Oberflächenspannung und Viskosität die Geschwindigkeit des Durchdringens des Wasserstoffes durch die Membran in diesem letzteren Falle stark herabsetzen

b) Der Grösse nach folgen auf die molekularen Polarisationskräfte die elektrostatischen Kräfte, besonders die in Ionenlösungen beobachteten.

Im Zusammenhang hiermit wurde der Einfluss der von der Diffusionsseite der Elektrode zugefügten Elektrolytlösungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit untersucht.

Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 angeführt. Die Abhängigkeit von β von der Salzkonzentration ist für den Fall des KCl in Abb. 6 dargestellt.

Tabelle 3

Elektrolyt	β	Ionenkonzentration	Anzahl der Messungen
KCl	1,00	0	10
"	0,22	0,1	10
"	0,15	1,0	5
"	0,11	2,0	6
"	0,11	3,5	5
BaCl ₂	0,8	0,15	5
"	0,23	4,38	5
FeCl ₃	0,8	0,2	5
"	0,4	7,0	5
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,65	5,25	6
Na ₂ SO ₄	0,5	0,2	5
"	0,24	0,7	5

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, 1. dass Elektrolyte die Wasserstoffdesorption von der Diffusionsseite der Kathode sehr stark ver-

ringern: im Falle des KCl wird die Diffusion auf den 9. Teil herabgesetzt; 2. dass die Wirkung des Elektrolyten zweifellos spezifischen Charakter besitzt. Das ist daraus zu ersehen, dass der gleichen Elektrolytkonzentration ganz verschiedene β -Werte entsprechen; und 3. dass das K-Ion die stärkste vergiftende Wirkung zeigt, was aus dem Vergleich der β -Werte für KCl, BaCl₂ und FeCl₃ folgt. Das Cl-Ion übt an und für sich offenbar keine merkliche Wirkung auf die Diffusion aus.

Ebenso ist kein klarer Zusammenhang zwischen der Valenz des Kations und seiner Wirkung zu beobachten.

Aus Abb. 6 sehen wir, dass die Abhängigkeit von β von der KCl-Konzentration im Gebiete kleiner Konzentrationen einen sehr

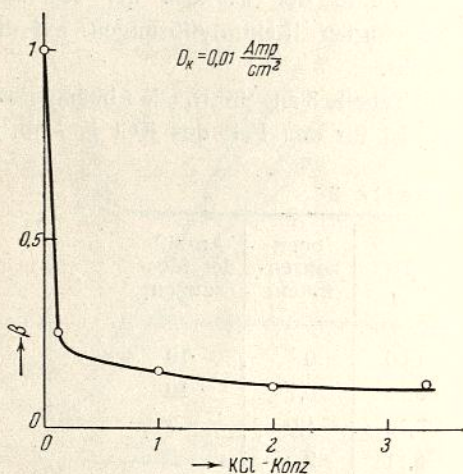


Abb. 6.

scharf ausgeprägten Charakter hat; mit zunehmender Konzentration wird die relative Verringerung von β immer kleiner und kleiner.

Wegen der dargelegten Gesetzmässigkeiten ist zu erwarten, dass die Wirkung der Ionen auf die Diffusion nicht unmittelbar durch die ihre Wechselwirkung mit den adsorbierten Wasserstoffatomen verwirklicht wird, sondern durch eine vorherige Adsorption der Ionen an der Palladiumoberfläche.

Wenn man diese Erklärung als richtig annimmt, so muss man voraussetzen, dass das K-Ion eine bedeutend grössere spezifische Adsorbierbarkeit besitzt als die übrigen Ionen. Wir kommen hierauf weiter unten noch genauer zurück.

c) Die Wirkung der Gifte

Als Gifte wurden Pyridin, Thioharnstoff und Arsen, das als Na₃AsO₄ hinzugefügt wurde, untersucht.

Die relative Wirksamkeit dieser Gifte ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

In Abb. 7 ist die Abhängigkeit von β von der Pyridinkonzentration dargestellt.

Die angeführten Daten zeigen, dass die Wirkung derartiger typischer und starker Katalysatorengeifte, wie Arsen und Thioharnstoff, verhältnismässig schwach ist; beim Arsen kann überhaupt kaum von einer merklichen Vergiftung gesprochen werden.

Beachtung verdient die sichtbare Giftwirkung des Pyridins, die scheinbar zum ersten Male beobachtet wurde.

Tabelle 4

Gift	Konzentration in Mol/Liter	β	Anzahl der Mes- sungen
Na_3AsO_4	0,17	0,94	14
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	0,40	0,68	10
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^*$	0,40	0,68	5

* Beim Pyridin bezog sich die Diffusion nicht auf eine solche in reinem Wasser, sondern in 1-norm. Schwefelsäure.

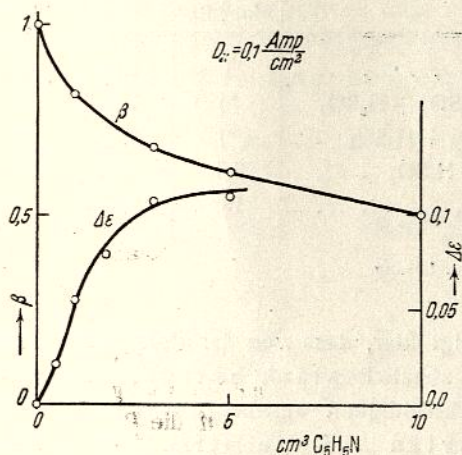


Abb. 7.

Indem wir die Ergebnisse über die Wirkung der verschiedenen Agentien auf die Diffusionsseite zusammenfassen, müssen wir als wichtigste Momente hervorheben:

1) Dass keines der untersuchten Agentien zu einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit führte.

2) Dass die Elektrolyte eine sehr starke Giftwirkung auf die Diffusion ausüben (besonders KCl).

3) Die Katalysatorengifte verringern gleichfalls die Diffusionsgeschwindigkeit, jedoch bedeutend weniger als die Elektrolyte.

4) Die Veränderung der physikalischen Eigenschaften des in Berührung mit der Diffusionsseite der Membran stehenden Mediums übt keine merkliche Wirkung auf die Diffusion aus.

II. Die Polarisationsseite

a) Der Einfluss von Elektrolyten

Der Einfluss von Elektrolyten wird durch Tabelle 5 illustriert.

Tabelle 5

Elektrolyt	Konzentration in Mol/Liter	β	Anzahl der Mes- sungen
H ₂ SO ₄	1	1,00	—
(NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ .	*)	1,18	10
Na ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ . .	*)	1,35	10
KCl + H ₂ SO ₄	3,5	1,63	10
KOH	1	2,60	5

*) Gesätt. Lösung.

Tabelle 5 zeigt klar, dass von der Polarisationsseite hinzugefügte Elektrolyte eine ziemlich stark aktivierende Wirkung auf die Diffusionsgeschwindigkeit ausüben; somit ist die Wirkung von Elektrolyten auf die Diffusions- und Polarisationsseite dem Zeichen nach entgegengesetzt.

Die Wirkung von Elektrolyten auf die Polarisationsseite hat ebenfalls spezifischen Charakter: am stärksten wird die Diffusion von KOH und KCl vergrößert, somit erweist sich das K-Ion ebenso wie im Falle der Diffusionsseite als das am stärksten wirkende Agens.

b) Die Wirkung von Giften

Die relative Wirkung von Giften ist in Tabelle 6 gegeben.

In den Abb. 8 und 9 ist die Abhängigkeit von β von der Konzentration des Giftes für Pyridin, in Abb. 10 dieselbe für Na_3AsO_4 dargestellt. Abb. 11 zeigt die vollkommen befriedigende Reversibilität der Elektrode bei Einführung und Entfernung des Giftes für Schwefelwasserstoff. Wie ersichtlich, ist die Abhängigkeit von β von der Konzentration des Giftes linear.

Tabelle 6

Gift	Konzentration in Mol/Liter	β	Anzahl der Messungen
$\text{CS}(\text{NH}_4)_2$	0,40	1,27	5
H_2S	—	2,35	5
Na_3AsO_3	$22,2 \cdot 10^{-4}$	3,10	3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0,40	5,07	4

Die angeführte Tabelle 6 und die Kurven zeigen ausgeprägt, dass alle Gifte, die von der Diffusionsseite eingeführt eine desaktivierende Wirkung zeigen, bei der Ein-

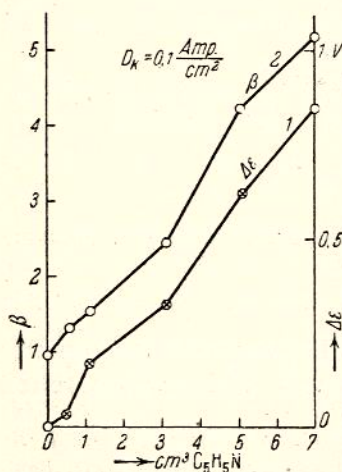


Abb. 8.

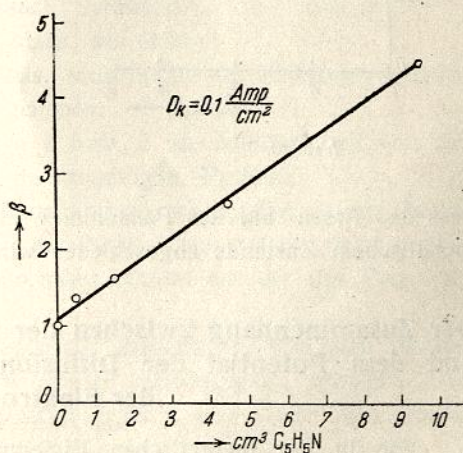


Abb. 9.

führung von der Polarisationsseite eine sehr stark-aktivierende Wirkung ausüben, die sogar 400% erreicht. Somit zeigt sich, dass die beim Vergleich der Wirkung der Elektrolyte konstatierte Gesetzmässigkeit allgemeinen Charakter besitzt.

Man muss hervorheben, dass Arsen, das fast gar keine Wirkung auf die Diffusionsseite ausübt, im gegebenen Falle seiner aktivierenden Wirkung nach an die zweite und bei Umrechnung auf die Konzentration an die erste Stelle vorrückt. Das erklärt sich offenbar dadurch,

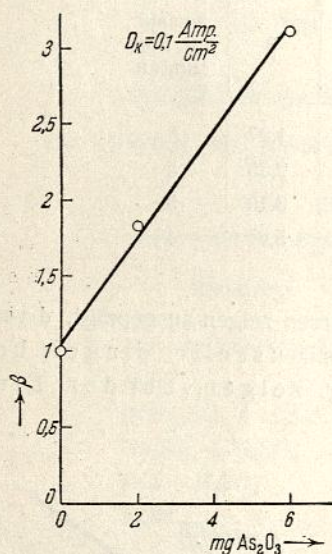


Abb. 10.

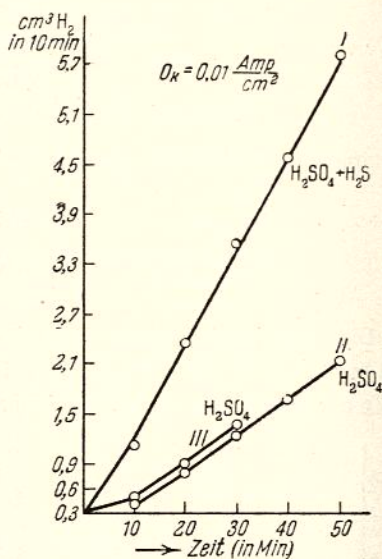


Abb. 11.

dass das Arsen auf das Palladium wirkt, indem es auf demselben in metallischem Zustande abgeschieden wird.

Der Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und dem Potential der Diffusions- und Polarisationsseite der Elektrode

Wie in der theoretischen Einleitung gezeigt wurde, wird der Zusammenhang zwischen der Veränderung der Diffusionsgeschwin-

digkeit β und der des Wasserstoffpotentials der Palladiummembran ΔE durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\log \beta = \frac{\Delta E}{2 \cdot 3 RT \cdot m} = \frac{\Delta E}{K}$$

Eine Gleichung von ähnlichem Typus, die jedoch auf Grund anderer Erwägungen abgeleitet wurde, hat Bodenstein³ angegeben und für den Fall der Wasserstoffdiffusion durch eine Eisenkathode geprüft.

Nach dem Sinn der in der Gleichung (18) ausgedrückten Schlussfolgerung drückt ΔE^2 hauptsächlich die Verringerung der Bindungsenergie der Wasserstoffatome an die Kathode aus, während in der Bodenstein'schen Gleichung ΔE die Veränderung der Konzentration der Wasserstoffatome auf der Oberfläche der Kathode ausdrückt.

Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit vom Potential wurde von uns für Pyridin untersucht. Man muss hervorheben, dass das Potential der Palladiumelektrode unter den gleichen Bedingungen etwas unbeständig ist und sich von Versuch zu Versuch verändert. Das wurde dadurch eliminiert, dass wir nicht die absoluten Werte des Potentials, sondern die der Diffusion entsprechende Veränderung desselben nahmen.

In Abb. 8 zeigt die Kurve 1 bzw. 2 die Abhängigkeit von ΔE bzw. β von der Konzentration des zugefügten Pyridins.

Aus der angeführten Zeichnung ist zu sehen, dass 1. das Potential der Elektrode bei Erhöhung der Pyridinkonzentration steigt und 2. die Zunahme der Diffusion vollständig symbar mit der des Potentials verläuft.

In Abb. 12 ist $\log \beta$ gegen ΔE aufgetragen. Wie man aus der Zeichnung sieht, wird wirklich lineare Abhängigkeit erhalten. Der Tangens des Neigungswinkels zeigt jedoch eine starke Abweichung

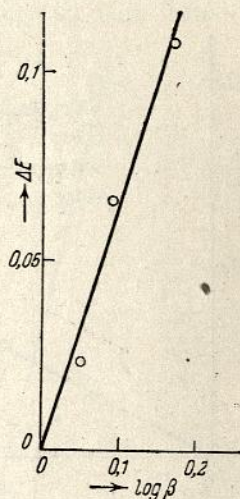


Abb. 12.

³ Bodenstein, Z. Elektrochem., 28, 517 (1922).

von der Grösse K , und zwar erhalten wir statt des Wertes 0,058 1,9, wonach m etwa 33 ist.

Die logarithmische Abhängigkeit zwischen dem Potential und der Diffusionsgeschwindigkeit wird, wie die Analyse der Daten einer Reihe^{4,5} von Autoren zeigt, so gut eingehalten, dass man die Diffusionsgeschwindigkeit als eindeutige Funktion des Potentials betrachten kann unabhängig von der Stromdichte sowie der Menge des zugefügten Giftes. Das wird durch Abb. 13 vorzüglich illustriert, auf der

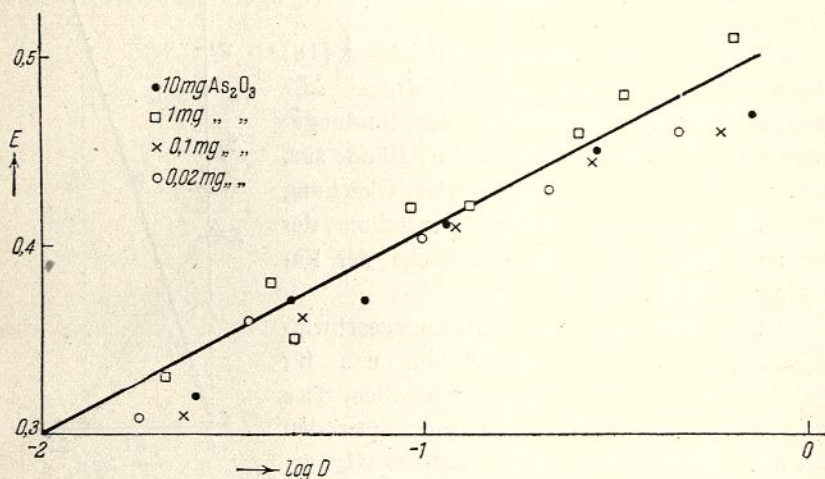


Abb. 13.

die von Aten und Zieren erhaltenen Daten für verschiedene As_2O_3 -Konzentrationen und die Stromstärken von 0,01 bis 1 Amp. dargestellt sind.

Trotz einer gewissen natürlichen Streuung der Punkte kann man eine ganz klare lineare Abhängigkeit zwischen $\log D$ und E bzw. zwischen $\log \beta$ und ΔE konstatieren.

Die Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden gibt für K den Wert 0,114, was $m = 1,96$ gibt, d. h. einen Wert, der bei einer Überschwemmung der Kathode ziemlich häufig vorkommt.

Die Abhängigkeit der Grössen β und ΔE von der Konzentration des Pyridins ist für die Diffusionsseite der Membran in Abb. 7 dargestellt. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, wird auch in diesem Falle, wie schon oben bezüglich der Wirkung der Gifte und Elektrolyte

erwähnt wurde, eine Antibatheit im Verhalten der Polarisations- und Diffusionsseite beobachtet: die Diffusionsgeschwindigkeit fällt bei Erhöhung des Potentials der Diffusionsseite.

Es ist sehr interessant, dass auch hier eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log \beta$ und ΔE , jedoch mit entgegengesetztem Zeichen beobachtet wird.

Das wird durch Abb. 14 illustriert.

Aus der Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden erhalten wir $K=0,062$, d. h. fast genaue Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert 0,058. Hiernach ist $m=1,07$.

Ein so grosser Unterschied in m für die Diffusions- und Polarisationsseite der Membrane ist eine äusserst interessante Erscheinung.

Die Kinetik der Wirkung von Giften auf die Elektrodifffusion

Das Experiment zeigt, dass vom Moment der Hinzufügung eines Giftes zur Lösung der Polarisationsseite der Membrane bis zum Eintritt einer neuen erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit stets eine gewisse Zeit vergeht; somit erfolgt die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit bei der Vergiftung der Oberfläche mit einer gewissen bestimmten Geschwindigkeit, die entweder 1) durch die Geschwindigkeit der Adsorption des Giftes auf der Polarisationsseite der Membrane, oder 2) durch die Geschwindigkeit der linearen Verschiebung der H-Atome innerhalb des Metalls in der Richtung des Konzentrationsgradienten bestimmt wird.

Bei verhältnismässig geringen Gifkonzentrationen und schlechter Durchmischung der Kathodenflüssigkeit wird die Kinetik der Diffusionsbeschleunigung durch den ersten Prozess bestimmt; bei genügender Erhöhung der Gifkonzentration kann die Adsorptionsgeschwindigkeit so stark anwachsen, dass die Diffusionsbeschleunigung durch den Zwischenprozess vollständig bestimmt wird.

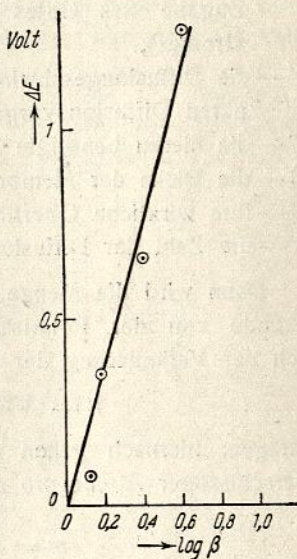


Abb. 14.

Offenbar kann man die Zugabe des Giftes durch eine Erhöhung der Dichte des Polarisationsstromes ersetzen; das gibt uns die Möglichkeit, den ersten Prozess vollständig auszuschliessen.

Somit ergibt sich die Möglichkeit, auf Grund der Beobachtung der Kinetik eines neuen stationären Vorganges bei gestörten Oberflächendiffusionsfaktoren an die Analyse des Diffusionsmechanismus heranzutreten.

V_0 — sei die Diffusionsgeschwindigkeit (ccm H_2 /sek) bis zur Störung der Oberflächenbedingungen auf der Polarisationsseite (bis zur Zugabe des Giftes oder zur Erhöhung der des Polarisationsstromes),

V — die Diffusionsgeschwindigkeit nach Erreichung des neuen stationären Diffusionsvorganges,

T — die hierzu benötigte Zeit,

δ — die Dicke der Membrane,

S — ihre wirkliche Oberfläche und

N — die Zahl der Diffusionszentren pro ccm der Membraneoberfläche.

Dann wird die Menge der überschüssigen H-Atome, die in einer Sekunde von der Polarisationsseite aus in das Innere des Metalles nach der Veränderung der Diffusionsbedingungen durchströmen

$$n = (V - V_0) \cdot 5,1 \cdot 10^{19} \text{ Atome} \quad (19)$$

betragen; hiernach gehen in einen Diffusionskanal folgende Anzahl überschüssiger Atome pro sec. ab.

$$m = \frac{(V - V_0)}{SN} \cdot 5,1 \cdot 10^{19}. \quad (20)$$

Jedes H-Atom wird die Strecke von der Polarisations- zur Diffusionsseite der Membran in t Sec. zurücklegen, wobei

$$t = \frac{\delta}{U} \quad (21)$$

ist, wo U die Geschwindigkeit der Verschiebung des H-Atoms durch den Kanal, normal zur Oberfläche der Membran bedeutet.

Hiernach ist für das Passieren einer Kette von m H-Atomen folgende Zeit erforderlich

$$\frac{\delta m}{U} = T, \quad (22)$$

wonach

$$NS = \frac{\delta}{U} \frac{V - V_0}{T} \cdot 5,1 \cdot 10^{19} \quad (23)$$

Diffusionszentren ist.

Nachdem wir auf diese Weise NS bestimmt haben, können wir U finden oder auch umgekehrt.

Bei dieser Berechnung sind zwei Vereinfachungen gemacht, die den Wert von $\frac{V - V_0}{T}$ etwas verringern: erstens wurde der Rückstrom der H-Atome gegen den Konzentrationsgradienten ausser Acht gelassen; und zweitens wurde die Veränderung der Sättigung des Palla-

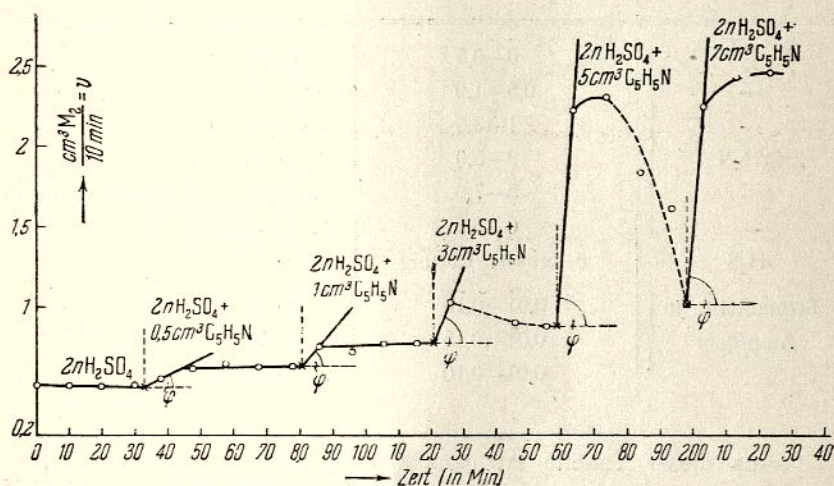


Abb. 15.

diums bei Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt.

Aber diese beiden Vereinfachungen können keinesfalls die Größenordnung der errechneten Größen verändern. Ausserdem wird zu ihrer Kompensation bei den fernerer Berechnungen statt $\frac{V - V_0}{T}$ die

Grösse $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{max}$ verwendet, da sie dem maximalen Konzentrationsgradienten und folglich der minimalen Grösse des Rückstromes der H-Atome entspricht; übrigens stimmen diese beiden Grössen für die Mehrzahl der Versuche überein.

In Abb. 15 und 16 sind die Kurven der Veränderung der Diffusionsgeschwindigkeit bei Zugabe des Giftes von der Polarisationsseite der Membrane dargestellt.

In Tabelle 7 sind die Werte von $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{max}$ für diese Kurven und für Fälle der Vergrößerung der Dichte des Polarisationsstromes angegeben.

Tabelle 7

		Veränderung der Konzentration des Giftes oder der Stromdichte.	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{max}$ in $\frac{ccm}{sec^2}$
—	C ₅ H ₅ N	0—0,5	0,27 · 10 ⁻⁶
—		0,5—1,0	0,67 · 10 ⁻⁶
—		1—3,0	1,45 · 10 ⁻⁶
—		3—5,0	7,5 · 10 ⁻⁶
—		5—7,0	7,0 · 10 ⁻⁶
—	H ₂ S	0—5,0	7,5 · 10 ⁻⁶
—		0—gesätt. Lösung	3,2 · 10 ⁻⁶
Stromdichte in {	Amp/qcm	0,01—0,10	5 · 10 ⁻⁶
		0,01—0,15	5 · 10 ⁻⁶
		0,01—0,10	9,3 · 10 ⁻⁶

Mittel 7,3 · 10⁻⁶Mittel 6,4 · 10⁻⁶

Aus dieser Tabelle ist ganz klar zu ersehen, dass 1. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{max}$ bei der Erhöhung der Giftkonzentration wächst, indem es einem Grenzwert zustrebt, der $7,3 \cdot 10^{-6}$ ccm/sec ist und weiterhin konstant bleibt, und dass 2. dieser Grenzwert von $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{max}$ praktisch unverändert bleibt, sowohl bei Zugabe des Giftes ($7,3 \cdot 10^{-6}$), als auch bei einem ganz anderen Verfahrens zur Erhöhung der Diffusion, nämlich der Erhöhung der Stromdichte ($6,4 \cdot 10^{-6}$).

Diese gute Übereinstimmung zeigt, dass die erhaltenen Werte von $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{max}$ tatsächlich die Geschwindigkeit des Transportes der H-Atome innerhalb der Membrane widerspiegeln und nicht irgendwelche zufällige

Nebenprozesse, was der ausgeführten Berechnung eine grosse Glaubwürdigkeit verleiht*.

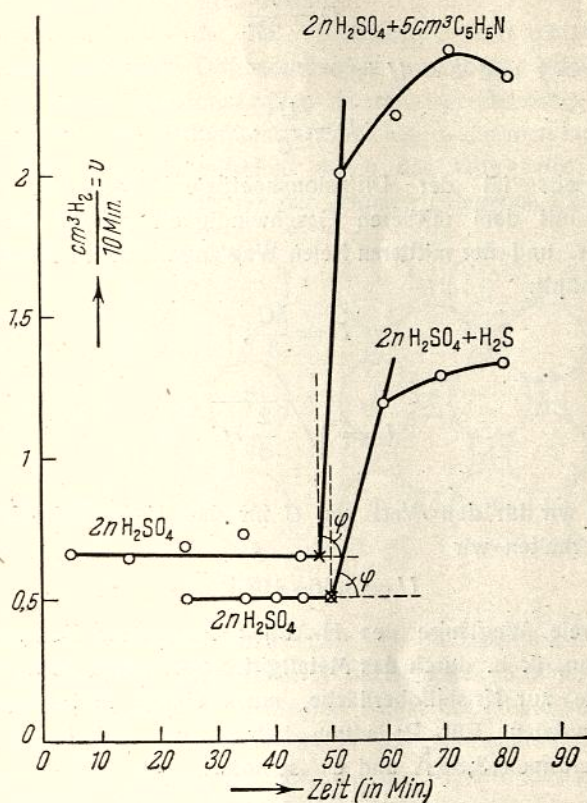


Abb. 16.

Für die weiteren Berechnungen wollen wir das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten zum mittleren Verschiebungsquadrat der Teilchen

* Eine analoge Berechnung der von Aten und Zieren⁴ bei Zugabe von Gift erhaltenen Kurven gibt für $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$ den sehr kleinen Wert von 10^{-8} cm/sec.; dies erklärt sich durch die Langsamkeit der Quecksilberabscheidung infolge des grossen Flüssigkeitsvolums und des Fehlens einer Durchmischung. Dieselbe Berechnung ergibt bei Veränderung der Stromdichte den Wert $12 \cdot 10^{-6}$ cm/sec., was mit unseren Daten gut übereinstimmt.

⁴ A. Aten und F. Zieren, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **49**, 641 (1930).

in der Zeit T benutzen, die in der Theorie der Brownschen Bewegung gegeben wird:

$$D = \frac{\Delta^2}{2T} \quad (24)$$

und für $T = 1$ und $\Delta = U$ ist

$$D = \frac{U^2}{2}. \quad (25)$$

Andererseits ist der Diffusionskoeffizient nach der kinetischen Gastheorie mit dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Molekülbewegung C und der mittleren freien Weglänge λ durch folgende Beziehung verknüpft:

$$D = \frac{\lambda C}{3}, \quad (26)$$

wonach

$$U = \sqrt{\frac{2}{3} \lambda C} \quad (27)$$

ist.

Indem wir für den Wert von C für das H-Atom $2 \cdot 10^5$ cm/sec. einsetzen, erhalten wir

$$U = 3,66 \cdot 10^2 \sqrt{\lambda}. \quad (28)$$

Die freie Weglänge des H-Atoms bei seiner Bewegung durch die Membran, d. h. durch das Metallgitter oder längs einer interkristallinen Spalte zur Kristalloberfläche, muss einige Moleküldurchmesser geschätzt werden. Für Palladium beträgt die Entfernung zwischen den Kantenatomen $3,86 \text{ \AA}$ und es ist somit

$$\lambda = n \cdot 3,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

und hiernach

$$U = 7,3 \cdot 10^{-2} \sqrt{n} \text{ cm/sec.} \quad (29)$$

Nehmen wir an, dass $n = 1$ ist; dann ist

$$U = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec.}$$

Wenn wir nun diesen Wert von U und den gefundenen Mittelwert von $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{max} = 7 \cdot 10^{-6}$ in die Gleichung einsetzen, so erhalten wir für die Gesamtzahl der Diffusionszentren folgenden Wert:

$$NS = 2 \cdot 10^{13} \text{ Zentren.} \quad (30)$$

Eine Analyse des physikalischen Sinnes der erhaltenen Grösse führt zu einer Reihe interessanter Schlüsse über den Mechanismus der Wasserstoffdiffusion durch Metalle.

Anzunehmen, dass der für NS erhaltene Wert einfach die Zahl irgendwelcher „aktiver“ Diffusionszentren ausdrückt, wäre ein Anachronismus; diese Diffusionszentren müssen irgendwelchen Elementen des Kristallgitters des Palladiums entsprechen; wenn man nun annimmt, dass der Wasserstoff unmittelbar durch das Gitter des Palladiums diffundiert, so sind die zwischen den Atomen gelegenen Zwischenräume

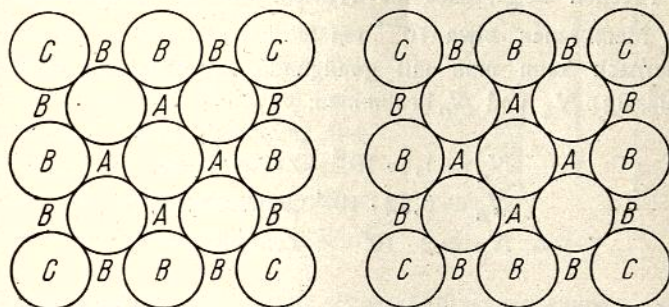


Abb. 17.

an den Kanten der Palladiumkristalle die Diffusionszentren (vgl. in Abb. 17 die mit dem Buchstaben A bezeichneten Stellen); wenn man hingegen annimmt, dass die Diffusion längst der interkristallinen Spalten vor sich geht, so sind entweder die Kantenatome B oder die Eckenatome C der Nachbarkristalle, die die Kanten dieser interkristallinen Spalten bilden, die Diffusionszentren.

Die Anzahl dieser Stellen A , B und C ist verschieden und hängt von der Grösse der Elementarkristalle des Palladiums ab; wenn man nun die Kantenlänge eines Elementarkristall mit l bezeichnet, so kommen auf 1 qcm

$$N_A\text{-Zentren: } 1,4 \cdot 10^{15}, \quad (31)$$

$$N_B\text{-Zentren: } \frac{2}{l \cdot d} = \frac{0,52 \cdot 10^8}{l}, \quad (32)$$

$$N_C\text{-Zentren: } \frac{2}{l^2}, \quad (33)$$

wo d die Entfernung zwischen den Kantenatomen ist $d = 3,86 \text{ \AA}$.

Somit sind diese Grössen so weit verschieden, dass es möglich ist, bestimmte Schlussfolgerung über die Natur der Diffusionszentren zu ziehen, wenn man die Grössenordnung der Kantenlänge eines Elementarkristalls bestimmt hat.

Zu diesem Zweck wurde von dem Röntgen-Laboratorium der Katalyse-Sektion des Stickstoffinstituts ein Debye-Scherrer-Diagramm von der bei unseren Experimenten benutzten Palladiummembran aufgenommen.

Die grosse Schärfe mit einer sehr schwachen Tendenz zum Zerfall in Flecken zeigt, dass die Kantenlänge der Palladiumkristalle in unseren Membranen etwa 10^{-4} cm ist.

Hiernach kann man mit genügender Annäherung (Grössenordnungsmässig) N_B und N_C bestimmen:

$$N_A = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ Zentren/qcm;}$$

$$N_B = 0,52 \cdot 10^{12} \text{ Zentren/qcm;}$$

$$N_C = 2 \cdot 10^8 \text{ Zentren/qcm.}$$

Wenn man diese Grössen mit dem gefundenen Wert von $NS = 10^{13}$ oder nach Umrechnung auf die sichtbare Oberfläche $N = 1,4 \cdot 10^{13}$ Zentren/qcm vergleicht, so kann man mit Bestimmtheit sagen, dass weder die A-Zentren noch die C-Zentren die Diffusionszentren sein können; dagegen stimmt N_B sehr gut mit der berechneten Grösse überein. Die Abweichung dieser Grössen von einander um eine Grössenordnung ist vollkommen berechtigt und sogar zu erwarten, da sich abgesehen von einer gewissen Annäherung in der Schätzung der Grössen I und U N nicht auf die wirkliche, sondern die sichtbare Oberfläche der Membran bezieht.

Somit muss das Verhältnis $\frac{N}{N_B}$ das dieser beiden Oberflächen sein.

Es ist:

$$\frac{N}{N_B} \approx 28.$$

Diese Zahl ist sehr glaubwürdig: die Messung dieses Verhältnisses, die von uns für die Nickelkathode durch Untersuchung der Abhängigkeit des Wasserstoffpotentials der Nickelkathode von der

Menge des adsorbierten Quecksilbers bei Polarisation ausgeführt wurde, ergab etwa 17; eine Grösse von ungefähr derselben Ordnung (> 10) erhielten Bowden und Rideal⁶, die eine andere Methode anwandten.

Somit kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Wasserstoffdiffusion durch Palladium nicht durch das Gitter, sondern längs der Mikrorisse vor sich geht, wobei die Stelle des Einlasses der H-Atome in diese Risse die Kristallkanten des Palladiums sind.

Bei der Berechnung von U werde vorausgesetzt, dass sich die in den Diffusionskanal gelangenden H-Atome wie ein stark komprimiertes (etwa bis 700 Atm.) freies Gas verhalten, mit anderen Worten, dieser Bewegung der H-Atome innerhalb des Kanals wurde keine mit der Oberflächenmigration verbundene Aktivierungsenergie beigegeben.

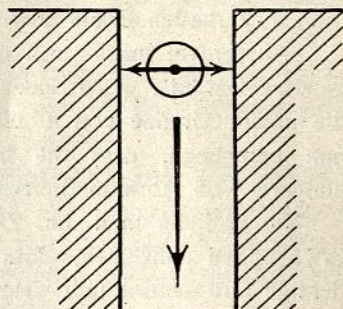


Abb. 18.

Offenbar kann die Einführung dieser Aktivierungsenergie die angeführte Rechnung etwas erschüttern, indem sie die Grösse U verringert und N vergrössert.

Deshalb wollen wir einige Erwägungen anführen, die die Richtigkeit der Voraussetzung des Fehlens oder der Geringfügigkeit der Aktivierungsenergie zeigen. Es ist tatsächlich leicht einzusehen, dass die energetischen Migrationsbarrieren innerhalb der interkristallinen Spalten, die eine Breite von der Ordnung eines Atomdurchmessers besitzen, infolge der kompensierenden Wirkung der beiden einander gegenüberstehenden Kristallflächen, zwischen denen sich das H-Atom bewegt, sehr stark ausgeglichen sein müssen (Abb. 18).

Betrachten wir das adsorbierte H-Atom als anharmonischen Oscillator, für den die Anziehungskraft an das Adsorptionszentrum durch folgende Funktion ausgedrückt werden kann:

$$F = KX - rX^2 \quad (34)$$

(X ist die Entfernung des H-Atomkernes vom Adsorptionszentrum)].

⁶ Bowden und Rideal, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **120**, 59 (1928)].

Dann ist die resultierende Bindungskraft eines H-Atoms, das sich in einem Diffusionskanal von der Breite a befindet,

$$F' = KX - rX^2 - [K(a - x) - r(a - x)^2]. \quad (35)$$

Diese Gleichung zeigt, dass $F' \ll F$ und der absoluten Grösse nach gering ist, wenn a x nur wenig übertrifft, d. h. a 2—3 Atomdurchmesser gross ist. Somit wird ein im Kanal befindliches H-Atom in seinem Verhalten einem freien Teilchen nahe kommen.

Ausserdem muss man darauf hinweisen, dass der Umstand eine gewisse Garantie gegen einen allzu grossen Wert von U bietet, dass die untere Grenze von n mit $n=1$ angenommen wurde; man kann nun berechnen, dass die freie Weglänge der Oberflächendiffusion hunderte von Atomdurchmessern erreicht.

Somit kann man im Zusammenhang mit den obenangeführten Erwägungen annehmen, dass der von uns erhaltene Wert von U die richtige Grössenordnung zeigt.

Auf Grund des erhaltenen Wertes von $NS = 10^{13}$ wollen wir berechnen, welcher Teil der von dem Polarisationsstrom verdrängten H-Atome unmittelbar auf Diffusionszentren, d. h. auf die Kantenatome der Palladiumkristalle trifft.

Da der Durchmesser des Palladiumatoms $2,7 \text{ \AA}$ ist, ist die Gesamtfläche der Diffusionszentren

$$S = \pi \left(\frac{2,7}{2} \right)^2 \cdot 10^{-16} NS = 10^{-2} \text{ qcm}, \quad (36)$$

während die wirkliche Gesamtoberfläche

$$s = 1,5 \cdot 28 = 42 \text{ qcm ist.}$$

Danach ist die Wahrscheinlichkeit des unmittelbaren Auftretens von H-Atomen auf die Diffusionszentren

$$\alpha = \frac{10^{-2}}{42} \approx 0,024 \text{ \%}.$$

Es ist von Interesse, diese Grösse mit dem wirklichen Prozentsatz des diffundierenden Wasserstoffs zu vergleichen, den wir bei unseren Versuchen erhalten haben.

Für die Stromdichte von $0,1 \text{ Amp/qcm}$ schwankt dieser Prozentsatz von $0,46$ bis $2,5\%$, d. h. erweist sich 20—100 mal grösser als der berechnete.

Dieses Resultat führt zu dem wichtigen Schluss, dass der überwiegende Teil der Diffusion von H-Atomen getragen wird, die auf die Diffusionszentren nicht unmittelbar sondern auf dem Wege der intensiven Oberflächenmigration auftreten.

Besprechung der Resultate

Das Hauptresultat der vorliegenden Arbeit ist die Feststellung folgender Tatsachen:

1) Die Unempfindlichkeit des Elektrodifusionsprozesses gegen Variation der physikalischen Eigenschaften des mit der Diffusionsseite der Membrane in Berührung kommenden Mediums.

2) Die Beschleunigung der Elektrodiffusion durch Vergiftung der Polarisationsseite und die Verlangsamung derselben durch Vergiftung der Diffusionsseite der Membran.

3) Die starke Wirkung von Elektrolyten, besonders KCl und KOH auf die Geschwindigkeit der Elektrodiffusion.

4) Die Feststellung, dass die Diffusion durch die interkristallischen Spalte erfolgt und dass die Kanten der Kristalle die Diffusionszentren bilden.

5) Die Feststellung der linearen Abhängigkeit des $\log \beta$ von ΔE , sowohl für die Polarisations- als auch für die Diffusionsseite.

Im einleitenden Teil der Arbeit wurde bereits eine theoretische Erklärung der Mehrzahl dieser Erscheinungen gegeben. Die erste und grundlegende Schlussfolgerung aus den von uns beobachteten Tatsachen ist die Feststellung, dass das langsamste, die Diffusion bestimmende Glied, das Glied II ist, d. h. der Prozess des Überganges der H-Atome über die Kanten der Kristalle und die auf diesen lokalisierte, energetische Barriere in das Innere des Diffusions-Kanales. Im Falle der Vergiftung der Diffusionsseite der Membrane wird das IV. bzw. V. Glied zum entscheidenden das eine Umkehr des II. bzw. I. Gliedes bildet. Was den Transport der H-Atome selbst im Inneren des Metalls anbelangt, so spielt dieses Glied keine bestimmte Rolle im Elektrodifusionsprozess, wie aus der grossen Empfindlichkeit der Diffusion gegen Vergiftung der Oberfläche deutlich hervorgeht. Diese Schlussfolgerungen sind den unten durchgeführten Erwägungen zu Grunde gelegt.

Ohne eine detaillierte Analyse des in der Literatur enthaltenen Materials vorzunehmen, wollen wir erwähnen, dass die Beschleunigung der Elektrodifffusion einer Eisen-Membran durch Vergiftung der Polarisationsseite bereits früher beobachtet wurde: so fanden Aleksejew und Sabinina⁷, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffpotentials durch eine Eisenkathode merklich wächst, wenn dieselbe mit Zinn überzogen wird. Ferner konstatieren Aten und Zieren⁴, sowie Aten und Blocker⁵ eine sehr starke Beschleunigung der Elektrodifffusion durch eine Eisen-Kathode bei Vergiftung derselben mit Sublimat oder Arsenik; F. Körber⁸ hat gezeigt, dass auch Beimischungen von Arsen im Eisen selbst eine analoge Wirkung ausüben; wie uns liebenswürdiger Weise von L. Sabinina mitgeteilt wurde, üben die Metalle mit hoher Wasserstoffüberspannung — Zn, Cd, Pb, Hg — den gleichen aktivierenden Einfluss auf die Diffusion durch Eisen aus, wenn sie in Form von Salzen zur Kathodenflüssigkeit zugefügt werden.

Wenn man diese Tatsachen mit den Ergebnissen unserer Untersuchung zusammenstellt, so kann man mit voller Bestimmtheit konstatieren, dass die aktivierende Wirkung der Gifte nicht ausschliesslich der Eisen-Kathode eigen ist, sondern offenbar eine ganz allgemeine Erscheinung darstellt unabhängig von der Art des Metalls (Fe, Pd) und dem Charakter des Giftes [As_2O_3 , H_2S , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HgCl_2 , KCl , KON u.s.w.].

Die Allgemeinheit dieser Erscheinung verleiht ihr grosses prinzipielles Interesse.

Dasselbe wird noch dadurch verstärkt, dass die aktivierende Wirkung von Giften nicht auf das Gebiet der Elektrodifffusion beschränkt ist, wie der Verfasser der vorliegenden Arbeit feststellte, sondern sich auch auf die elektrokatalytischen Erscheinungen ausdehnt: das wurde von uns für die Elektrodifffusion des Pyridins auf einer Nickelkathode gefunden. In Abb. 19 ist die prozentuelle Ausbeute an Piperidin gegen den Strom für eine mit Quecksilber vergiftete und eine unvergiftete Nickelkathode aufgetragen.

⁵ A. Aten und Blocher, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **50**, 943 (1931), Z. Elektrochem.

⁷ Aleksejew und Sabinina, Y. allg. physik. chem. Ges. (russ.), **56**, 560 (1924). physik. Teil.

⁸ F. Körber und Ploum, Z. Elektrochem, **39**, 252 (1933).

Somit kann die Antibatheit der beiden Formen der Diffusion und Katalyse (der natürlichen und der erzwungenen), von der im einleitenden Teil gesprochen wurde, als voll bestätigt betrachtet werden. Das diametral entgegengesetzte Resultat der Einwirkung von Katalysatorgiften auf die Polarisations- und Diffusionsseite der Membran, das wir feststellten, bestätigt gleichfalls die oben entwickelten theoretischen Vorstellungen vorzüglich.

Wir halten es aber dennoch für nützlich, auf die „konzentrationskatalytische“ Theorie der Elektrodenprozesse kurz einzugehen, die von

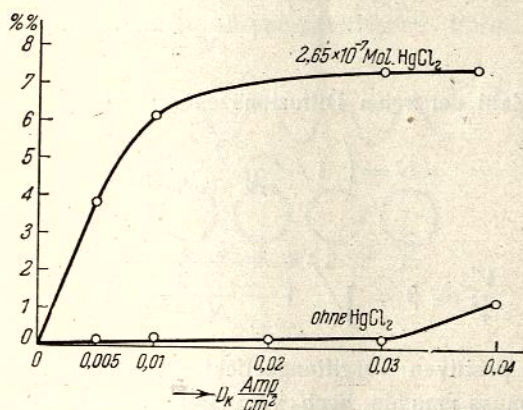


Abb. 19.

verschiedenen Autoren wiederholt ausgesprochen und besonders zur Erklärung, der bei der Elektrodifusion auftretenden Erscheinungen benutzt wurde (Bodenstein³, Aten und Zieren⁴). Vom Standpunkte dieser Auffassung aus werden sowohl das Wasserstoffpotential der Elektrode als auch die Diffusionsgeschwindigkeit unmittelbar durch die Konzentration des atomaren Wasserstoffs auf der Kathode bestimmt; die Vergiftung der Kathode durch Katalysatorengeifte verlangsamt den Prozess der Rekombination der vom elektrischen Strom abgeschiedenen H-Atome, wodurch ihre Konzentration und daher auch das Wasserstoffpotential der Kathode und die Diffusionsgeschwindigkeit wachsen.

Man kann leicht zeigen, dass diese Auffassung unbefriedigend ist. Auf die erste Schwierigkeit stößt diese Auffassung bei der Erklärung der Wirkung von Giften auf die Elektrodifusion.

Bezeichnen wir die Zahl der Rekombinationszentren mit N' , die Zahl der Diffusionszentren mit N und die Konzentration der Giftmoleküle auf der Oberfläche mit μ . Dann ist

$$J = N' K C_H^2 = K \left(N' - \frac{N'}{N' + N} \mu \right) C_H^2$$

(wo J die Stromdichte ist). Danach ist die Konzentration C'_H des H-Atome auf der vergifteten Elektrode

$$C'_H = \frac{C_H}{\sqrt{1 - \frac{\mu}{N' + N}}} \quad (39)$$

Da die Zahl der freien Diffusionszentren

$$N = \left(1 - \frac{1}{N' + N} \mu \right)$$

ist, so ist

$$\frac{V'}{V} = \beta = \sqrt{1 - \frac{\mu}{N' + N}} < 1. \quad (40)$$

Um den positiven Vergiftungseffekt zu erklären, d. h. um $\beta > 1$ zu erhalten, muss man da hoch voraussetzen, dass das Gift nur die Rekombinationszentren vergiftet. Dann ist

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mu}{N}}} > 1. \quad (41)$$

Jedoch auch dieser Ausdruck ist unbefriedigend, da er eine ganz unrichtige und zw. bedeutend stärkere Abhängigkeit von β von der Giftkonzentration liefert als das Experiment (z. B. für Palladium und Na_3AsO_4 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ als Gifte).

Diese Abhängigkeit ist nach unseren Versuchen linear; für Eisen und As_2O_3 als Gift ist sie nach den Daten von Aten und Zieren⁴ sogar noch schwächer.

Ferner folgt aus einer derartigen konzentrationskatalytischen Auffassung unvermeidlich, dass die Wirkung eines Giftes bei Erhöhung der Stromdichte, d. h. bei Annäherung an die vollständige Sättigung

der Kathodenoberfläche mit H-Atomen scharf abnehmen muss: das Experiment widerlegt diese Schlussfolgerung vollständig (vgl. z. B. die Daten von Aten und Zieren).

Eine noch schärfere Widerlegung der besprochenen Auffassung ist jedoch die Unmöglichkeit, die praktisch vollständige Undurchlässigkeit der Membrane für molekularen Wasserstoff bei der Temperatur der Elektrodifusion, d. h. bei 25°C und darunter zu erklären: diese Tatsache lässt sich auf keine Weise in den Rahmen dieser Auffassung einfügen, da man voraussetzen müsste, dass z. B. die Oberflächenkonzentration der H-Atome auf Palladium oder Platin, die molekularen Wasserstoff in der gleichen elektromotorischen Form, wie bei der

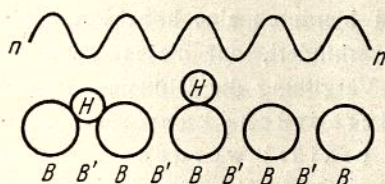


Abb. 20.

Polarisation energisch adsorbieren, mehrere Tausende bis Zehntausende mal geringer ist, als bei der Polarisation eines Stromes geringer Dichte.

Durch unsere Auffassung erhält diese, ebenso wie die übrigen Tatsachen eine volle Erklärung.

Abb. 20 zeigt, wie die Anordnung der Atome an einer Kristallkante dargestellt werden kann.

Die Wellenlinie π — π stellt die Energiepotentielle des adsorbierten H-Atoms dar: offenbar hat die potentielle Energie in den Zwischenräumen B' zwischen den Atomen ihren kleinsten und die Bindungsenergie ψ_H^0 ihren grössten Wert; den auf den Palladiumatomen selbst sitzenden H-Atomen wird dagegen die geringere Bindungsenergie ψ_H entsprechen. Da sich die Wasserstoffatome bei der „natürlichen“ Adsorption hauptsächlich an den mit B' bezeichneten Stellen anordnen, bei der Polarisation dagegen mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit bei B' und bei B , so muss das Verhältnis der Geschwindigkeiten

der „natürlichen“ Diffusion (des molekularen Wasserstoffes) und der Elektrodifffusion folgendermassen geschrieben werden:

$$e^{\frac{\psi_H^0 - \psi_H}{RT}} = e^{\frac{\Delta\psi_H}{RT}}$$

Es genügt, dass $\Delta\psi_H$ 4—7 cal. ist, damit die Geschwindigkeit der natürlichen Diffusion 10^3 bis 10^5 mal geringer ist.

Sehr wesentlich ist die Frage nach dem Mechanismus der Verringerung der Bindungsenergie bei der Adsorption des Giftes; hierbei tritt folgende Schwierigkeit auf: indem ein Giftmolekel auf einem Diffusionszentrum B oder B' adsorbiert wird, ekraniert es gleichzeitig das Zentrum, indem es die Bindungsenergie an dasselbe scharf verringert und hierdurch eine hohe Potentialschwelle bekommt, die die H-Atome verhindert, auf dieses Zentrum zu gelangen: wie kann aber dann die Vergiftung die Diffusion beschleunigen?

Dieser Widerspruch kann durch die Annahme fast eindeutig erklärt werden, dass die Vergiftung eines gegebenen Oberflächenbezirks (Zentrums) zu einer Verringerung der Energie der Diffusionsbindung in einem merklich grösseren Bezirk führt (der eine Anzahl von Zentren enthält), als dem unmittelbar von dem Giftmolekül ekranierten.

Dieser Schlussfolgerung muss eine weitgehende prinzipielle Bedeutung beigemessen werden, wenn sie sich bei weiteren Untersuchungen bestätigt und zwar vor allem für die heterogene Katalyse.

Ohne auf eine genaue Analyse dieses wichtigen Ergebnisses einzugehen, wollen wir bemerken, dass es seinem physikalischen Sinne nach nicht nur sehr wahrscheinlich, sondern vielleicht sogar obligatorisch ist, wenn man die sehr dichte Anordnung der Atome in der Mehrzahl der Metallgitter und den sehr starken Abfall der freien Energie bei Vergiftungserscheinungen in Betracht zieht.

Nehmen wir an, dass die Adsorption eines Giftmoleküls auf n Diffusionszentren die Bindungsenergie ψ_H im Durchschnitt um die Grösse $\Delta\psi_H$ verringert.

Dann wird

$$V = \nu Ne^{\frac{-p\psi_H}{RT}} \cdot e^{\frac{q\psi_0}{RT}} C_H. \quad (42)$$

Für verhältnismässig geringe Giftmengen erhalten wir folgenden annähernden Wert

$$V' = v(N - \mu n) e^{\frac{-p\psi_H}{RT}} \cdot e^{\frac{q\psi_0}{RT}} C_H + \mu n v e^{-p \frac{\psi_H - \Delta\psi_H}{RT}} \frac{q\psi_0}{RT} C_H \quad (43)$$

(wir setzen voraus, dass $C_H \approx C_H'$; vgl. den einleitenden Teil), da $v' \gg v$ ist, kann man das erste Glied der Gleichung bewusst ausser Acht lassen und es wird:

$$\frac{V'}{V} = \beta = \frac{\mu n}{N} e^{\frac{p\Delta\psi_H}{RT}}. \quad (44)$$

Diese Gleichung gibt die gewöhnlich experimentell (bei nicht allzu grossen Giftmengen) beobachtete lineare Anhängigkeit von β von der Giftkonzentration an und erklärt die enormen Beschleunigungen der Diffusion auf das 200 bis 300-fache, die z. B. von Aten und Zieren bei Vergiftung einer Eisenkathode mit As_2O_3 beobachtet wurden, ganz einfach.

Wir wollen versuchen die Grösse $\Delta\psi_H$ annähernd zu schätzen.

Die Grösse β erreicht bei einer bestimmten Giftkonzentration ihr Maximum; in diesem Punkt muss μn offenbar N nahekommen und daher:

$$\beta \approx e^{\frac{p\Delta\psi_H}{RT}} = e^{\frac{\Delta\psi_H}{mRT}}. \quad (45)$$

Für die Vergiftung von Palladium durch Pyridin ist $\beta_{\max} \approx 7$ und somit $\frac{\Delta\psi_H}{m} \approx 1200$ cal. Die Berechnung von $\Delta\psi_H$ ist hier unzuverlässig, da m anormal gross ist ($m=33$). Für die Vergiftung von Eisen durch As_2O_3 ist nach den Daten von Aten und Zieren $\beta_{\max} \approx 270$, wonach $\Delta\psi_H \approx m \cdot 370$ und da $m=1,7$ ist

$$\Delta\psi_H \approx 6460 \text{ Cal.}$$

Wenn man [somit die Bindungsenergie eines H-Atoms an Eisen zu 35—40 Cal. schätzt, so beträgt ihre Verringerung bei der Vergiftung durch Arsenik 15—20%.

Leider fehlen die nötigen Daten für eine genaue Berechnung von $\Delta\psi_H$ in Abhängigkeit vom Potential; jedoch aus einem Vergleich

verschiedener, von Zieren und Aten angeführter Daten kann man die Grösse ΔE_{max} , die β_{max} entspricht, zu etwa 0,2 — 0,25 Volt schätzen; hiernach würden wir für $\Delta \psi_H$ 4 600 — 5 800 Cal erhalten, was von dem oben berechneten Wert nicht stark abweicht.

Eine wichtige Aufgabe der weiteren Untersuchungen ist die Bestimmung des Wirkungsradius des Giftes, d. h. der Grösse n .

Staatsuniversität namens Pokrowsky,
Laboratorium für anorganische Katalyse.

Moskau.