

IONENADSORPTION AN METALLEN UND KOHLE

Von A. Frumkin.

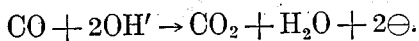
(Eingegangen am 2. Juni 1933.)

Die Adsorption von Ionen an Metallen und metallisch-leitenden Körpern¹ besitzt eine Reihe von charakteristischen Eigenschaften, welche eine gesonderte Betrachtung dieses Gebietes rechtfertigen. Die Adsorptionsarbeit ist in diesem Falle in erster Linie von dem Potentialsprunge an der Trennungsfläche Elektrode/Lösung abhängig, dessen Grösse in bekannter Weise durch die Gleichgewichtsbedingungen zwischen beiden Phasen bestimmt wird. Bringt man die feste Phase in Berührung mit der Lösung, so gehen, solange der Gleichgewichtspotentialsprung sich noch nicht ausgebildet hat, Ionen aus der festen Phase in die Lösung oder in umgekehrter Richtung über. Dieser Vorgang, den wir Verteilungs- oder Elektrodenvorgang nennen können, bestimmt die Grösse der Ladung der Metalloberfläche und folglich auch die Menge der adsorbierten Ionen; über den Verlauf der Adsorption kann also nichts ausgesagt werden, solange dieser Verteilungsvorgang nicht näher bekannt ist.² Als Beispiel möge zunächst das Verhalten von Silber in einer Lösung von $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$ bei nicht zu kleiner Ag^+ -Konzentration erörtert werden. Der Elektrodenvorgang besteht in diesem Falle in einem Über-

¹ Auch für die Adsorption an der Oberfläche gutleitender Ionenleiter, wie AgJ, überhaupt in allen Fällen, in denen bei der Berührung zweier Phasen ein Verteilungsgleichgewicht durch Übergang eines geladenen Bestandteiles aus einer Phase in die andere sich einstellt, gelten ähnliche Beziehungen. Hier wollen wir uns aber auf den Fall metallisch-leitender Körper beschränken.

² Die charakteristischen Eigentümlichkeiten dieser Adsorptionsvorgänge sind zuerst von Frumkin und Obrutschewa, ZS. anorg. Chem. 153, 84, 1926 hervorgehoben worden; Lange und Berger, ZS. Elektrochem. 36, 171, 1930 haben für diese Adsorptionsvorgänge die Bezeichnung potentialbestimmende Ionenadsorption vorgeschlagen.

gange von Ag^+ -Ionen aus der Lösung auf das Metall, welches dabei positiv aufgeladen wird: $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_{\text{met}} + \oplus$. An der positiv aufgeladenen Metalloberfläche werden dann NO_3^- -Ionen adsorbiert, welche die äussere Belegung der Doppelschicht bilden. Nimmt man an, dass die NO_3^- -Ionen nur elektrostatisch, aber nicht spezifisch adsorbiert werden und dass die negative Adsorption der K^+ -Ionen an der positiv geladenen Oberfläche neben der positiven Adsorption der NO_3^- -Ionen vernachlässigt werden kann, so wird die Zahl der adsorbierten NO_3^- -Ionen der Zahl der aus der Lösung verschwundenen Ag^+ -Ionen äquivalent sein; was unter diesen Umständen experimentell beobachtet wird, ist also qualitativ von einer gewöhnlichen Adsorption von AgNO_3 nicht zu unterscheiden. In anderen Fällen, und zwar dann, wenn neue Ionen auf Kosten der festen Phase entstehen, genügt schon die analytische Untersuchung der Veränderung der Zusammensetzung der Lösung bei Berührung mit dem festen Körper um eine Auskunft über den Mechanismus des Adsorptionsvorganges zu erhalten. Als Beispiel möge das Verhalten der mit CO gesättigten platinieren Kohle in Berührung mit einer KOH-Lösung dienen.¹ Die (negative) Aufladung der Grenzfläche erfolgt in diesem Falle durch Bildung von CO_2 aus CO:



Die negativen Ladungen der Oberfläche ziehen eine äquivalente Menge von K^+ -Ionen aus der Lösung an; nach der Adsorption kann dementsprechend in der Lösung eine der verschwundenen K-Menge äquivalente CO_2 -Menge nachgewiesen werden. Die Zugehörigkeit eines Adsorptionsvorganges zu der hier gekennzeichneten Klasse kann auch aus der Konzentrationsabhängigkeit der adsorbierten Menge gefolgert werden, wie dieses insbesondere von Lange und Mitarbeitern² gezeigt wurde. Nimmt man nämlich eine konstante Kapazität der Doppelschicht C an, was einigermaßen gestattet ist, wenn die Versuche in Gegenwart eines Überschusses

¹ Nach Versuchen von Bruns und Sarubina, ZS. physik. Chem. A 147, 142, 1930.

² Lange und Berger, loc. cit.; ZS. physik. Chem. A 147, 470, 1930; Andauer und Lange, ibid. 156, 241, 1931.

eines Fremdelektrolyten ausgeführt werden, so ist die Änderung der adsorbierten Menge Γ der Änderung der P.D. Lösung/Metall φ proportional zu setzen ($nFd\Gamma = Cd\varphi$). Da weiterhin die Beziehung $d\varphi = -\frac{RT}{nF} d \lg c$ besteht, wenn wir mit c und n die Konzentration und die Valenz des potentialbestimmenden Ions bezeichnen, so gilt annähernd

$$d\Gamma = K d \log c, \quad (1)$$

wo K eine Konstante bedeutet. Die Gültigkeit einer linearen Beziehung zwischen adsorbierter Menge und $\log c$ ist in der Tat von Lange und Mitarbeitern zunächst im Falle der Adsorption an AgJ und dann an Hand von Versuchsdaten von Bruns und Frumkin und von Proskurnin und Frumkin im Falle der Adsorption an

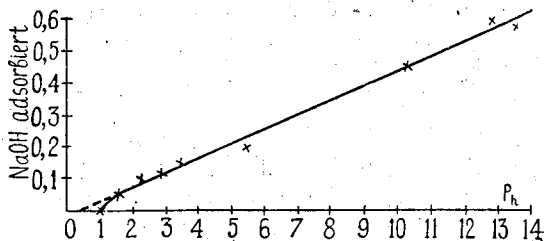


Fig. 1. Abhängigkeit der durch Wasserstoffkohle adsorbierten NaOH - Menge vom p_h der Lösung.

H_2 -gesättigter Kohle und an Ag nachgewiesen worden (loc. cit.). Hier wollen wir (Fig. 1) die Resultate von Versuchen von M. Lifschitz und N. Bach angeben, welche die von wasserstoffgesättigter platinierter Kohle adsorbierte Alkalimengen in Milliäq. pro gr Kohle bei angenähert konstanter Totalionenkonzentration (ca. norm. $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ oder $Na_2SO_4 + NaOH$) als Funktion des p_h der Lösung angeben. Wie ersichtlich gilt in diesem Falle die geradlinige Beziehung zwischen der adsorbierten Menge und dem p_h der Lösung innerhalb recht weiter Grenzen.

Der Proportionalitätsfaktor K in Gleichung (1) ist der Kapazität der Doppelschicht proportional; die Kenntnis dieser Grösse ist also für die Berechnung der adsorbierten Ionenmenge von fundamentaler Bedeutung. Leider besteht aber bis jetzt eine grosse Diskrepanz zwischen den nach verschiedenen Methoden berechneten Werten von C . Die Grösse C kann nämlich auf zwei Wegen ermittelt werden, wobei als

Versuchsobjekt in erster Linie Quecksilber zur Verwendung kommt, da die Grösse der Oberfläche genau bekannt sein muss.

1. Zunächst kann die Kapazität aus der Ladung der Oberfläche ermittelt werden. Die Ladung pro Einheit der Hg-Oberfläche ϵ wird entweder direkt aus der Stärke des Stromes, welcher vom ruhenden zum tropfenden Quecksilber fliesst, bestimmt, oder aber mit Hilfe der Lippman-Helmholtz-schen Gleichung aus der Elektrokapillarkurve berechnet. Wie Verfasser¹ gezeigt hat, ergeben beide Methoden gut übereinstimmende ϵ -Werte. Führt man die Bestimmung der Grösse ϵ bei verschiedenen Potentialen aus, so kann auch die Kapazität C leicht berechnet werden, da C gleich $-\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi}$ ist. Auf diese Weise kommt man zu Werten von C , die im Falle einer negativen Ladung der Metalloberfläche bei Konzentrationen, bei denen der diffuse Bau der Doppelschicht keine Rolle mehr spielt, etwa $20 \mu\text{F/qcm}$ gleich sind.

2. Eine direkte Bestimmung der Kapazität ist aus der Elektrizitätsmenge möglich, welche einer Elektrode zugeführt werden muss um ihr Potential um einen gewissen Betrag zu verändern. Messungen dieser Art sind in der letzten Zeit von Bowden und Rideal² und von Erdey-Gruz und Kromrey³ ausgeführt worden und führen durchweg zu viel kleineren Werten von C , die jedenfalls $6-7 \mu\text{F/qcm}$ nicht übersteigen und in einigen Fällen noch niedriger liegen. Diese Diskrepanz ist kaum anders zu erklären, als wenn man annimmt, dass die Ausbildung der Doppelschicht ein Zeitvorgang ist und dass bei der schnellen Aufladung der Elektrode das Endgleichgewicht nicht erreicht wird, wobei allerdings nicht geleugnet werden soll, dass auch dieser Erklärung grosse Schwierigkeiten im Wege stehen. Die Übereinstimmung zwischen den aus der Elektrokapillarkurve berechneten

¹ Erg. der exakten Naturwiss. 7, 242. In der letzten Zeit hat Philpot, Phil. Mag. 775, 1932 direkte Bestimmungen der Grösse ϵ bei verschiedenen Potentialen ausgeführt.

² Proc. Roy. Soc. A 120, 59, 1928.

³ ZS. phys. Chem. A 157, 213, 1931.

und den nach der Tropfenmethode gemessenen ϵ -Werte zeigt aber meiner Meinung nach, dass diese Werte Gleichgewichten in der Oberflächenschicht entsprechen und folglich auch eine sichere Grundlage zur Berechnung der Kapazität der Doppelschicht darstellen. Die kleineren Werte der Kapazität sind übrigens auch mit unseren Vorstellungen über den Bau der Doppelschicht schwer zu vereinigen. Berechnet man nämlich nach der Gleichung

$$C = \frac{D}{4\pi d}$$

die Dielektrizitätskonstante D , indem man $C = 20 \frac{\mu\text{F}}{\text{qcm}}$ und die Dicke der Doppelschicht d etwa $1,5 \cdot 10^{-8}$ cm. gleich setzt, so ergibt sich D gleich 3,4. Wenn man bedenkt, dass die Kraftlinien in der Doppelschicht zum Teil durch den Ionenkörper, zum Teil durch orientierte Wassermoleküle laufen müssen, so erscheint dieser Wert ganz vernünftig; geht man aber von den kleineren C -Werten aus, wie sie sich nach der zweiten Methode ergeben, so erhält man $D = 1$ oder noch kleinere D -Werte. Ich glaube dementsprechend, dass den Kapazitäten, die sich aus kapillarelektischen Daten berechnen lassen, grösseres Vertrauen zu schenken ist.

Zur Charakterisierung dieser Adsorptionsvorgänge ist die Kenntnis der Lage des Punktes in der Spannungsreihe wesentlich, in dem Γ gleich Null wird. Wir wollen diesen Punkt Nullpunkt der Ladung bezeichnen, wobei wir unter Ladung der Metalloberfläche die Ladung der potentialbestimmenden Ionen verstehen, welche bei der Bildung eines qcm der Grenzfläche Metall/Lösung aus der Lösung verschwinden. Die auf diese Weise definierte Ladung ist die der unmittelbaren Messung am leichtesten zugängliche Grösse, welche den Vorgang der Ausbildung der Doppelschicht charakterisiert; setzt man voraus, dass die Lösung in bezug auf das potentialbestimmende Ion genügend verdünnt ist¹ und dass die

¹ Bei höheren Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions treten bei der Deutung der beobachteten Adsorptionseffekte Schwierigkeiten auf, die mit der Möglichkeit der gleichzeitigen Adsorption des Lösungsmittels zusammenhängen, vergl. z. B. Bruns und Frumkin, ZS. phys. Chem. A 147, 133, 1933. Ich möchte hier auf diese Frage aber nicht näher eingehen,

der Lösung zugewandte Belegung der Doppelschicht keine merkliche Mengen der potentialbestimmenden Ionen enthält, so ist diese Grösse mit dem Anteil der freien elektrostatischen Ladung der Metalloberfläche zu identifizieren, welcher durch Ionenaustausch zwischen Metall und Lösung entsteht.¹ Dagegen werden die Ladungen, welche z.B. die Dipolwirkung der Moleküle des Lösungsmittels bedingen, in diese Grösse nicht einbegriffen.

Es sollen jetzt hier kurz die Methoden erwähnt werden, welche zur Ermittlung der Lage des Nullpunktes der Ladung führen können.

1. Unmittelbare Beobachtung des Adsorptionsvorganges, welcher bei der Berührung der Lösung mit einer grossen Metalloberfläche eintritt. Diese Methode, zuerst von Billitzer angedeutet, wurde von Proskurnin und Frumkin² auf Silber und von Proskurnin³ auf Kupfer angewandt. Die experimentelle

da die Problemstellung in diesem Falle dieselbe ist wie im Falle der Adsorption von Neutralmolekülen; bekanntlich ist es auch bei der Adsorption von Neutralmolekülen schwierig aus der adsorbierten Menge Schlüsse auf den Bau der Oberflächenschicht zu ziehen, wenn die Konzentration der adsorbierten Substanz nicht mehr klein ist.

¹ Besondere Beachtung verdient der Fall, in dem sämtliche von dem Metall in die Lösung geschickten Ionen in der äusseren Belegung der Doppelschicht bleiben. Diesem Fall entspricht mit einer gewissen Näherung das Verhalten von Zn-Amalgam in einer ZnSO_4 -Lösung: die Zn-Ionen, welche in die Lösung übergehen, bleiben in der Doppelschicht infolge der Anziehung seitens der negativen Ladungen der Metalloberfläche (Frumkin, Phil. Mag. 40, 373, 1920). Die hier als Ladung bezeichnete Grösse ist unter diesen Umständen nahezu gleich Null, und der Vorgang der Ausbildung der Doppelschicht entzieht sich der experimentellen Beobachtung. Diese Schwierigkeit lässt sich zum Teil umgehen, wenn man sich auf Systeme beschränkt, welche einen Überschuss eines Fremdelektrolyten enthalten. Werden die potentialbestimmenden Ionen in der Doppelschicht nur durch elektrostatische Kräfte zurückgehalten, so können sie von den Ionen des Fremdelektrolyten aus der Grenzfläche verdrängt werden, wodurch die angeführte Komplikation wegfällt. Im Falle einer genügend starken spezifischen Adsorption der potentialbestimmenden Ionen sehe ich aber zur Zeit keine Möglichkeit, die Existenz einer derartigen „kompensierten“ Doppelschicht nachzuweisen.

² ZS. phys. Chem. A 155, 29, 1931.

³ Journ. phys. Chem. (russ.) 3, 91, 1932.

Hauptschwierigkeit bestand in diesen Fällen darin, dass der Nullpunkt der Ladung bei sehr niedrigen Werten der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen liegt, so dass die Adsorptionsversuche nur bei völligem Ausschluss von Sauerstoff ausgeführt werden können. Im Falle von Silber kann die „Null-Lösung“ (norm. $\text{KNO}_3 + 1,5 \cdot 10^{-5}$ norm. AgNO_3) noch durch Verdünnen hergestellt werden, mit Kupfer in norm. KNO_3 gelingt dieses nicht mehr und man muss die Cu-Ionenkonzentration in der Lösung durch Polarisierung herunterdrücken, um eine Lösung zu erhalten, welche dem Kupfer eine negative Ladung erteilt. Der Silbernullpunkt lag bei $-0,23$, der Kupfernulldpunkt bei $0,32$ (sämtliche Angaben beziehen sich auf die Normalkalomelektrode und geben die P.D. Lösung/Metall an).

Sehr eingehend sind die Adsorptionerscheinungen untersucht worden, welche bei der Berührung von wässrigen Lösungen mit festen Phasen auftreten, die sich wie Gaselektroden verhalten, d.h. OH' - oder H' -Ionen auf Kosten von adsorbiertem O_2 resp. H_2 in die Lösung schicken können, insbesondere ist das Verhalten der aktiven Kohle von diesem Standpunkte aus studiert worden, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden soll,¹ insbesondere da die erwähnten Untersuchungen nicht zum Zwecke der Ermittlung der Lage des Nullpunktes der Ladung ausgeführt worden sind. Die Verlängerung des geradlinigen Teiles der Kurve der Fig. 1 schneidet die Abszissenachse bei einem p_h gleich $0,5$, woraus sich ergibt, dass der Nullpunkt für H_2 -gesättigte Kohle bei $0,31$ liegen müsste; der unmittelbar beobachtete Nullpunkt der Adsorption liegt bei einem $p_h = 1$; die kleine Verschiebung könnte zum Teil von einer Anionenadsorption, zum Teil von einer unvollkommenen Auswechselung der H' -Ionen der Doppelschicht gegen die Na' -Ionen der Lösung abhängen (die Konzentration der H' -Ionen in der Lösung ist in diesem Falle im Nullpunkte nicht mehr klein im Vergleiche mit der Konzentration der Na' -Ionen).

¹ Vergl. Frumkin, Kolloid-ZS. 51, 123, 1930. Weitere Mitteilungen ZS. phys. Chem. A 147, 125, 1930; 150, 421, 1930; 155, 41, 77, 1931; 157, 442, 1931; Sow. Phys. 2, 497, 1932.

Vor kurzem hat A. Schlygin die Abhängigkeit der Adsorption von H_2SO_4 aus einer 0,01 norm. Lösung an einer platinieren Pt-Elektrode von deren Potential untersucht (Fig. 2). Die Elektrode wurde zuerst mit Wasserstoff gesättigt; in diesem Zustande adsorbiert sie keine Säure, die Ladung der Oberfläche ist also negativ und die der Lösung zugewandte Belegung der Doppelschicht besteht aus H^- -Ionen.

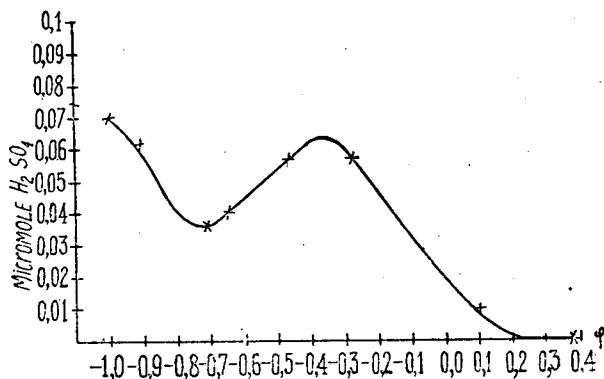


Fig. 2. Abhängigkeit der durch eine platierte Platinelektrode adsorbierten H_2SO_4 -Menge vom Potential der Elektrode.

Lässt man jetzt einen langsamen Strom von Sauerstoff (dieser wird zweckmässig mit Stickstoff verdünnt) auf die Elektrode einwirken, so wird ihr Potential allmählich anodischer; um noch stärker anodische Potentialwerte zu erhalten ($\varphi < -0.7$), wurde die Elektrode vor der eigentlichen Adsorptionsmessung in H_2SO_4 anodisch polarisiert. Bei φ -Werten, die kleiner als 0,2 sind, wird die Säureadsorption bemerkbar und bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff beobachtet man eine angenähert lineare Abhängigkeit der adsorbierten Säuremenge vom Potential. Die Elektrode ist jetzt also umgeladen und die äussere Belegung der Doppelschicht besteht aus SO_4^{2-} -Ionen. Bei φ -Werten, die unterhalb -0.35 liegen, ändert sich der Gang der Kurve; es tritt eine neue Komplikation auf, die weiter unten erörtert werden soll. Fig. 2 gibt die beobachtete Abhängigkeit der adsorbierten Menge in

mikromolen pro qcm der Elektrodenoberfläche vom Potential wieder. Zu ähnlichen Resultaten kam Schlygin auch im Falle einer Na_2SO_4 -Lösung. Wasserstoffgesättigtes platinirtes Platin adsorbiert aus dieser Lösung Na-Ionen, die gegen H-Ionen ausgetauscht werden, so dass die Lösung sauer wird; lässt man Sauerstoff auf die Elektrode einwirken, so wird das adsorbierte Alkali in Freiheit gesetzt, bis schliesslich die Elektrode umgeladen wird und Säureadsorption auftritt; der Nullpunkt der Ladung, der sich scharf bestimmen lässt, liegt bei $\varphi = 0,15$ (Fig. 3). Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff treten auch in diesem Falle neue Erscheinungen auf (s.w.u.).

2. Messung der Elektrizitätsmenge, welche einer Elektrode zugeführt werden muss, um ihr Potential bei Vergrösserung der Oberfläche konstant zu halten (Ladungsstrom). In diesem Falle wird also nicht die adsorbierte Ionenmenge, sondern unmittelbar die Ladung der Metalloberfläche ermittelt. Besonders im Falle von flüssigen Metallen kann die Lage des Nullpunktes auf diese Weise sehr genau ermittelt werden;¹ die Oberflächenvergrösserung erfolgt durch Tropfenbildung. Im Falle von festen Metallen kann die Oberflächenvergrösserung z.B. durch Dehnen von Metalldrähten bewirkt werden. Versuche dieser Art sind insbesondere von Billitzer² angestellt worden, haben aber bis jetzt zu keinen übersichtlichen Resultaten geführt. Es wäre wohl zweckmässig die Dehnungsversuche mit solchen monokristallinen Drähten auszuführen, die sich wie monokristalliner Zinkdraht verhalten,

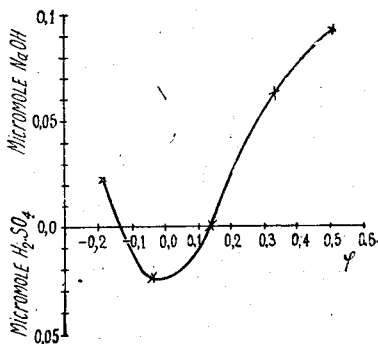


Fig. 3. Adsorption von NaOH und H_2SO_4 aus einer Na_2SO_4 -Lösung durch eine platinirte Platinelektrode.

¹ Vergl. z.B. die Messungen von Frumkin und Cirves mit Tl- und Cd-Amalgamen, Journ. Physic. Chem. 34, 74, 1930.

² Monatsh. Chem. 53/54, 813, 1929.

da in diesem Falle bei der Dehnung wirklich frische Metalloberflächen blossgelegt werden. Das Zeichen der Ladung eines festen Metalls kann auch aus der Richtung des Stromes bestimmt werden, welcher zwischen einer auf das Gleichgewichtspotential aufgeladenen und einer in die Lösung frisch eingeführten Metallelektrode fließt. Diese Methode führt im Falle von Silber¹ und Kupfer² zu denselben Resultaten wie die unter 1. beschriebene. Nach Bennewitz³ kann schliesslich die Ladung einer Metalloberfläche auch aus Versuchen mit einer Schabelektrode ermittelt werden; obwohl dieser Weg wenigstens im Falle von Silber zu Resultaten führt, die mit denen auf anderen Wegen ermittelten gut übereinstimmen, scheint die physikalische Deutung des Verhaltens der Schabelektrode doch noch ziemlich unklar zu sein.⁴

3. Direkte Messungen des Potentials einer Elektrode unter Bedingungen, welche die Ausbildung einer Doppelschicht unmöglich machen. Solche Bedingungen werden im Falle von flüssigen Metallen bekanntlich in der Tropfelektrode von Paschen-Helmholtz realisiert. Sorgt man dafür, dass die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen von Anfang an klein genug ist, z.B. lässt man Quecksilber in eine Lösung von KNO_3 tropfen, welche mit Wasserstoff sorgfältig gesättigt wurde, so stellt sich ein vom Nullpunkt der Ladung unweit liegendes Potential auch bei langsamem Tropfen ein. Diese Methode lässt sich prinzipiell auch auf feste Metalle ausdehnen, doch sind bis jetzt keine derartigen Messungen ausgeführt worden.

4. Abhängigkeit der Grenzflächenspannung Metall/Lösung vom Potential. Die Resultate, die nach dieser Methode im Falle von Quecksilber und Amalgamen erhalten werden, stimmen gut überein mit denen der 2. und 3. Methoden.⁵ Der auf diese Weise ermittelte Nullpunkt

¹ Proskurnin und Frumkin, loc. cit.

² Proskurnin, loc. cit.

³ ZS. phys. Ch. 124, 115, 1926.

⁴ Vergl. Lange und Berger, ZS. Elektrochem. 36, 980, 1930.

⁵ Vergl. Ergebnisse der exakten Naturwiss 7, 243; Frumkin und Cirves, loc. cit.

der Ladung entspricht im Falle von Hg in Lösungen, die keine kapillaraktiven Ionen enthalten, $\varphi = 0,5$; im Falle von flüssigem Gallium¹ in 0,1 norm. HCl + norm. KCl $\varphi = 0,9$ und im Falle eines 41% Tl-Amalgams² in norm. Na₂SO₄ $\varphi = 0,93$.

Die Zuverlässigkeit der Bestimmung des kapillarelektischen Maximums mittels des Kapillarelektrometers wurde vor einigen Jahren von Bennewitz und Delijannis³ bezweifelt. Letztere glaubten nachgewiesen zu haben, dass das Maximum der Elektrokapillarkurve von Hg an ganz anderer Stelle, als man sonst annimmt, zu liegen kommt, nämlich in unserer Bezeichnung bei $\varphi = -0,2$, wenn die Kurve stromlos aufgenommen wird, d.h. das Potential des Quecksilbers nicht durch Polarisierung, sondern durch Verdünnen verändert wird. Die Oberflächenspannung wurde dabei aus dem Tropfengewicht bestimmt. Frumkin und Obrutschewa⁴ wiesen dann auf eine Fehlerquelle in der Messmethode von Bennewitz und Delijannis hin. Letztere bestimmten nämlich das Potential von ruhendem Quecksilber und nahmen an, dass dieses dem Potential des tropfenden Quecksilbers, dessen Oberflächenspannung gemessen wurde, gleich ist, was bei kleinen Hg₂⁺-Konzentrationen zu ganz falschen Resultaten führt. In einer späteren Arbeit gaben Bennewitz und Küchler die Richtigkeit des Einwandes zu,⁵ behaupteten aber, dass wenigstens in Abwesenheit von Fremdelektrolyten das Maximum auch nach dem Kurzschliessen von ruhendem und tropfendem Quecksilber bei einem φ gleich ca. 0,25 auftritt. Ich habe deshalb diese Frage nochmals untersucht;⁶

¹ Frumkin und Gorodetzkaja, ZS. phys. Chem. **136**, 215, 1928.

² Frumkin und Gorodetzkaja, ZS. phys. Chem. **136**, 451, 1928.

³ ZS. phys. Chem. **125**, 144, 1927.

⁴ ZS. phys. Chem. **138**, 246, 1928.

⁵ Es sei hier übrigens bemerkt, dass bei den stark verdünnten und dementsprechend schlecht leitenden Lösungen, mit denen die Messungen in der Nähe des Maximums ausgeführt wurden, das Kurzschliessen, wie eine Überschlagsrechnung leicht zeigt, einen Ausgleich der P.D. zwischen ruhendem und tropfendem Quecksilber nicht bewirken kann, da der Potentialabfall in der Lösung, welcher vom Ladungsstrom hervorgerufen wird, nicht mehr vernachlässigt werden kann.

⁶ Unveröffentlichte Versuche. Vergl. auch Breindl und Söllner, ZS. Elektrochem. **38**, 843, 1932, die die Resultate von Bennewitz ebenfalls nicht bestätigen konnten.

ohne hier auf Einzelheiten einzugehen, möchte ich nur eine Kurve angeben, die unter Versuchsbedingungen erhalten wurde, welche den Forderungen von Bennewitz und Küchler durchaus entsprechen (Fig. 4). Die untersuchten Lösungen enthielten keine Fremdelektrolyten und waren sorgfältig mit Wasserstoff gesättigt. Die verschiedenen Hg_2^{++} -Konzentrationen wurden bei negativen φ -Werten durch Verdünnen einer schwach angesäuerten $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Lösung realisiert und die Punkte, welche $\varphi = 0,014$ und $\varphi = 0,050$ entsprechen, einfach in reinem Wasser nach längerer Sättigung mit H_2 aufgenommen. Um schliesslich den Punkt $\varphi = 0,4$ zu erhalten, wurde die Lösung vor der eigentlichen Messung längere Zeit

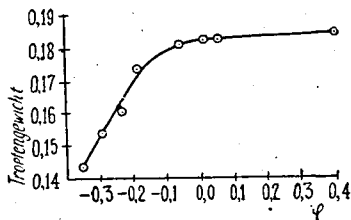


Fig. 4. Elektrokapillarkurve von Quecksilber in $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen.

durch kathodische Polarisation von Spuren von Sauerstoff oder Quecksilberionen befreit. In allen Fällen waren während der Messung tropfendes und ruhendes Hg ohne Einschaltung einer äusseren Stromquelle kurzgeschlossen. Wie ersichtlich, verläuft die beobachtete Kurve durchaus monoton, bei wachsendem φ steigt die Oberflächenspannung im ganzen untersuchten Intervall der φ -Werte und ein Maximum an der von Bennewitz angegebenen Stelle wird nicht beobachtet. Der flache Gang der Kurve bei positiven φ -Werten entspricht den Forderungen der Theorie, denn es handelt sich hier um sehr verdünnte Lösungen, die Doppelschicht ist also diffus und hat daher eine sehr kleine Kapazität. In einer 10^{-5} norm. Lösung eines ein-einwertigen Elektrolyten muss z.B. die Erniedrigung der Oberflächenspannung nach der bekannten Formel, die Gouy und Chapman für die diffuse Doppelschicht abgeleitet haben, im Abstände 0,3 Volt vom Maximum der Elektrokapillarkurve nur 4,7 abs. Einh., d.h. etwa 1%, betragen. Nach diesen Versuchen scheinen mir keine Gründe vorhanden zu sein, die Richtigkeit der Resultate der gewöhnlichen kapillarelektischen Messungen zu bezweifeln.¹ Im

¹ Vergl. auch König und Lange, ZS. Elektrochem. 35, 686, 1929.

Fälle von festen Metallen ist die Messung der Grenzflächen-spannung Metall/Lösung nicht unmittelbar durchführbar. Schlüsse über die Abhängigkeit dieser Grösse vom Potential können aber, worauf zuerst Müller¹ hingewiesen hat, aus Randwinkelmessungen gezogen werden, da der Winkel ϑ , mit dem ein Gasbläschen auf der Metalloberfläche sitzt, durch die Beziehung

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}} \quad (2)$$

definiert ist, wo σ_{12} , σ_{13} und σ_{23} die Grenzflächenspannungen an den Trennungsflächen Metall/Lösung, Metall/Gas und Lösung/Gas bedeuten. Bei Veränderung von φ ändert sich in erster Linie σ_{12} und dadurch wird auch eine Änderung von ϑ hervorgerufen, die der unmittelbaren Beobachtung zugänglich ist.²

Fig. 5 gibt die ϑ, φ Kurven, welche im Falle von Quecksilber und Platin³ beobachtet werden, wieder. Wie ersichtlich, liegt das Maximum der Randwinkelkurve im Falle von Quecksilber ungefähr bei demselben Potential, welches dem kapillarelektischen Maximum entspricht, wie es auch nach Gleichung (2) zu erwarten ist. Im Falle von Platin liegt das nach dieser Methode ermittelte Maximum der Grenzflächenspannung etwa bei $\varphi = 0,0$ und im Falle von Silber bei $\varphi \sim -0,3$.

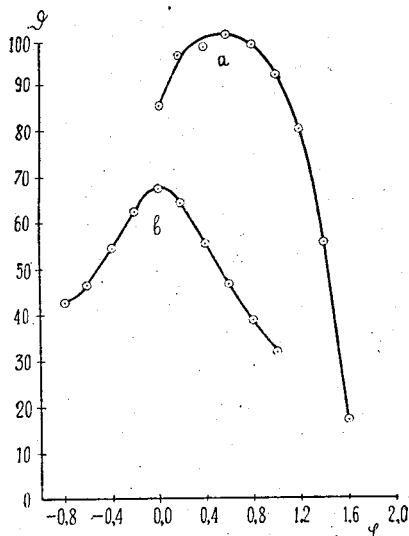


Fig. 5. Randwinkel - Polarisationskurven in norm. Na_2SO_4 .

a — Quecksilber, b — Platin.

¹ ZS. phys. Chem. 65, 226, 1908.

² Näheres siehe Frumkin, Gorodetzkaja, Kabanow und Nekrassow, Sow. Phys. 1, 255, 1932.

³ Nach Versuchen von A. Gorodetzkaja und B. Kabanow, Sow. Phys. (im Druck).

5. Elektrokinetische Messungen. Diese können nur unter Vorbehalt zur Bestimmung der Ladung in dem Sinne, in welchem diese Grösse hier definiert ist, herangezogen werden, da das ζ -Potential gegen Adsorptionserscheinungen sehr empfindlich ist und sogar das Zeichen ändern kann, ohne dass die Gesamtladung wesentlich beeinflusst wäre. Diese Verhältnisse sind bekanntlich insbesondere von Freundlich und seinen Mitarbeitern geklärt worden. In einzelnen Fällen, wenn spezifische Adsorptionserscheinungen ausbleiben, können die Nullpunkte des elektrokinetischen Potentials und der Gesamtladung doch genau zusammenfallen. Ein solcher Fall ist von N. Bach, Pilojan und Kriwortschko realisiert worden.¹

In der nachfolgenden kleinen Tabelle sind die Resultate der verschiedenen Messmethoden zusammengestellt.

Tabelle 1.

Feste Phase	Lösung	Methode	Lage des Nullpunktes
Silber glatt	norm. Na_2SO_4	Randwinkel	$\sim -0,3$
Silber geätzt	norm. KNO_3	Adsorption, Ladungsstrom	$-0,23$
Platin glatt	norm. Na_2SO_4	Randwinkel	0,0
Platin platinirt	norm. Na_2SO_4	Adsorption	0,15
Kupfer reduziert	norm. KNO_3	Adsorption, Ladungsstrom	0,32
Platinirte Kohle gesätt. mit H_2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Adsorption	0,3
Quecksilber	Verdünnte Lösungen kapillarinaktiver Elektrolyte	Elektrokapillarkurve, Tropf- elektrode, Ladungsstrom, Randwinkel	0,50
Cd - Amalgam 4,8%	norm. KCl	Ladungsstrom	0,75
Gallium flüssig	norm. $\text{KCl} +$ $+ 0,1$ norm HCl	Elektrokapillarkurve	0,9
Tl-Amalgam 41,5%	norm. Na_2SO_4	Elektrokapillarkurve, Ladungsstrom	0,93

¹ Kolloid - ZS. (im Druck).

Trotzdem die Zahlen dieser Tabelle noch mit einer ziemlich grossen Unsicherheit behaftet sind, zeigen sie jedenfalls deutlich, dass die Lage des Nullpunktes der Ladung in recht weiten Grenzen variiert. Daraus folgt aber, dass in einer galvanischen Kette vom Typus der Daniellkette nur ein Teil der EMK durch Ionendoppelschichten bedingt sein kann, denn bringt man letztere zum Verschwinden, so bleiben nach Tabelle 1 beträchtliche Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Metallen bestehen. Im Falle der Kombination Silber/wässrige Lösung/Tl-Amalgam/Silber würde diese P.D. z.B. ca. 1,2 V betragen. Diese P.D. sind offenbar den Kontaktpotentialsprüngen analog, welche zwischen verschiedenen Metallen im Vakuum gemessen werden und können zum Teil an den Grenzflächen Metall/Lösung, zum Teil an den Grenzflächen zwischen verschiedenen Metallen lokalisiert werden. Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist zu knapp, um Schlüsse über den Zusammenhang zwischen der Lage des Nullpunktes und anderen Eigenschaften der Metalle zu ziehen.

Wir haben bis jetzt nur die elektrostatische Anziehung der Ionen bei der Bildung der Doppelschicht berücksichtigt und die Frage von der spezifischen Adsorption bei Seite geschoben. In Wirklichkeit spielt letztere, insbesondere wenn der der Lösung zugewandte Teil der Doppelschicht aus Anionen besteht, eine hervorragende Rolle, die an Hand von kapillarelektrischen Daten zuerst von Gouy und Freundlich klar erkannt wurde. Die Frage der Anionenadsorption an Quecksilber soll hier aber nicht weiter behandelt werden, da neues Beobachtungsmaterial aus den letzten Jahren nicht vorliegt. Wie sich die elektrostatische und spezifische Adsorption bei der Ausbildung der Doppelschicht superponieren, sieht man deutlich aus Tabelle 2, wo die Resultate von unveröffentlichten Messungen von A. Schuchowitzky über Adsorption von KCl und KJ an Kohle (mit 0,5% Pt) zusammengestellt sind. Die adsorbierten Mengen, sowie die Ladung der Kohleoberfläche (ϵ/F) sind in Milliäq. pro gr Kohle angegeben. Die Grösse der Ladung wurde im Falle der O₂-Kohle aus der in der Lösung auftretenden Menge von OH'-Ionen, im Falle der H₂-Kohle aus der Menge H'-Ionen bestimmt, die Adsorption

des Anions Γ_A unmittelbar analytisch ermittelt und die des Kations Γ_K schliesslich aus der Beziehung $\epsilon/F = \Gamma_A - \Gamma_K$ berechnet.

Tabelle 2.

2 gr Kohle auf 10 cem Lösung

Anfangskonzentration	Ladung ϵ/F	Anionen- adsorption Γ_A	Kationen- adsorption Γ_K
Positive O ₂ -Kohle			
norm. KCl	0,078	— 0,032	— 0,110
0,1 norm. KCl	0,048	0,032	— 0,016
0,01 norm. KCl	0,020	0,019	— 0,001
norm. KJ	0,080	0,203	0,123
0,1 norm. KJ	0,015	0,084	0,019
0,01 norm. KJ	0,022	0,022	0,000
Negative H ₂ -Kohle			
0,1 norm. KCl	— 0,045	— 0,012	0,033
0,01 norm. KCl	— 0,017	— 0,002	0,015
0,1 norm. KJ	— 0,024	0,034	0,058
0,01 norm. KJ	— 0,014	0,001	0,015

Aus dieser Zusammenstellung ist es ersichtlich, dass in 0,1 norm. und 0,01 norm. KCl¹ nur ladungsbedingte Effekte beobachtet werden; an positiver Kohle wird Cl' positiv und K' negativ adsorbiert, an negativer Kohle umgekehrt, positive Adsorption von K'-Ionen und negative von Cl'-Ionen. Dagegen beobachtet man in KJ-Lösungen auch an negativer Kohle stets eine positive J'-Adsorption. Die spezifisch adsor-

¹ Es mag zunächst befremdend erscheinen, dass die Cl'-Adsorption an positiver Kohle im Falle einer norm. KCl-Lösung negativ ist. In Wirklichkeit wird dieser Effekt durch die bedeutende Adsorption des Lösungsmittels vorgetäuscht, deren Einfluss in norm. Lösungen schon sehr beträchtlich ist. Man könnte auch sagen, dass das Cl'-Ion und das K'-Ion an der Kohleoberfläche eine spezifische negative Adsorption zeigen, die sich der Anziehung durch die freien Ladungen der Oberfläche superponiert. Ähnlich liegen bekanntlich die Verhältnisse für viele Ionen auch im Falle einer Quecksilberoberfläche, da eine Reihe anorganischer Salze die Oberflächenspannung von Hg in der Nähe des Maximums, d.h. solange die Hg-Oberfläche nicht stark geladen ist, erhöht.

bierten J' -Ionen ziehen aus der Lösung K' -Ionen an, wodurch die positive Adsorption von K' -Ionen an positiver Kohle in KJ-Lösungen bedingt wird.¹ Die negative Ladung der Wasserstoffkohle in KJ-Lösungen ist bei gleicher Konzentration der Lösung bedeutend kleiner als in KCl, dieses rührt davon her, dass im ersten Falle ein Teil der negativen Ladungen in der Doppelschicht von den adsorbierten J' -Ionen geliefert wird, so dass die Zahl der Ladungen auf der Kohleoberfläche bei gleichem Potential kleiner sein muss. Übrigens ist in diesem Falle die spezifische Adsorption der J' -Ionen nicht sehr stark und in 0,01 norm Lösungen verschwinden nahezu die Unterschiede zwischen KCl und KJ.

Theoretisch interessant und praktisch wichtig ist die Frage über die Adsorption von vielwertigen Ionen, insbesondere von Kationen wie Al^{+++} oder Th^{++++} , an einer Metalloberfläche. Die aus der Kolloidchemie gut bekannten Umladungserscheinungen werden oft in dem Sinne gedeutet, dass diesen Ionen eine hohe spezifische Adsorbierbarkeit zukommt. Es ist aber zweifelhaft, ob diese Vorgänge der Adsorption z.B. eines Jodanions an einer Hg-Oberfläche wirklich analog sind und durch die Einführung einer von der Ladung der Metalloberfläche unabhängigen spezifischen Adsorptionsarbeit des Ions beschrieben werden können. Dagegen spricht zunächst der Umstand, dass die Oberflächenspannung des Quecksilbers im Maximum der Elektrokapillarkurve nach Gouy² durch Salze vielwertiger Kationen nicht erniedrigt wird. Im Falle der elektrokinetischen Umladung von H_2 -Kohle durch Th-Salze scheint es sich um eine Adsorption von Thoriumhydroxyd zu handeln.³

Folgender Umstand könnte hier noch eine Rolle spielen. Bei der Betrachtung des Baues der Doppelschicht wird

¹ Nach Miller (Coll. Symp. Mon. 5, 55, 1928) adsorbiert positive Kohle aus Lösungen anorganischer Salze rein hydrolytisch, d.h. bindet nur das Anion, wobei eine äquivalente Menge OH' -Ionen in der Lösung auftritt. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, gilt dieses für KJ-Lösungen bestimmt nicht; neben der hydrolytischen tritt hier eine ausgesprochene molekulare Adsorption auf.

² Ann. chim. et phys. (7) 29, 145, 1903.

³ N. Bach, Pilojan und Kriworutschko, loc. cit.

meistens angenommen, dass der elektrische Zustand in jedem Punkte nur durch den Abstand von der Trennungsfläche Metall/Lösung definiert ist. Geht man von dieser Annahme aus, wie es z. B. in der Theorie von Stern¹ gemacht wird, so kommt man mit Notwendigkeit zu dem Schlusse, dass der Potentialabfall in der Doppelschicht monoton verläuft, solange spezifische Adsorptionskräfte nicht auftreten.² Zu einem anderen Schlusse müsste man aber wohl gelangen, wenn man, statt die Potentialverteilung durch eine Reihe von planparallelen Äquipotentialflächen zu approximieren, den diskreten Bau der Doppelschicht in Betracht ziehen würde. Löst man die Doppelschicht in einzelne Ionen auf, so sollte sich schon aus rein elektrostatischen Gründen eine gewisse Anhäufung überschüssiger (im Vergleich mit der Zahl der Ladungen auf der Metalloberfläche) Ionen vom entgegengesetzten Zeichen in der Nähe dieser Oberfläche ergeben. Letztere werden ihrerseits Gegenionen aus der Lösung anziehen, so dass der Potentialabfall in der Doppelschicht nicht mehr monoton, sondern mit einem Extremum erfolgen wird. Die Verhältnisse liegen ähnlich, wie bei der Anziehung überschüssiger Ionen durch einen aufgeladenen zentralen Kern, welche nach Kossel³ die elektrostatische Deutung der Bildung einer Verbindung vom K_2PtCl_6 -Typus ermöglicht.

Es ist naheliegend, dass diese Erscheinungen um so stärker hervortreten müssen, je höher die Ladung der von der Oberfläche angezogenen Ionen ist. Die quantitative Durchrechnung dieser Vorstellung stösst aber leider auf grosse Schwierigkeiten, so dass es sich zur Zeit nicht angeben lässt, wie gross in Wirklichkeit der Einfluss dieser Inhomogenität der Doppelschicht ist.

Besondere Beachtung verdient das Verhalten der OH^- -Ionen, denn die spezifische Adsorption dieser Ionen hängt mit der Bildung oberflächlicher Oxydschichten eng zusam-

¹ ZS. Elektrochem, 30, 508, 1924.

² Eine entgegengesetzte Vermutung wurde von Eucken ausgesprochen, ZS. phys. Chem. B. 1, 375, 1928, dann aber von ihm selbst zurückgezogen, Lehrbuch der chemischen Physik, 1930, S. 571.

³ ZS. Elektrochem. 26, 317, 1920.

men (vergl. Diskussionsbemerkung zum Vortrag Lepin). Im Falle von Hg gehört das OH'-Ion nicht zu den kapillaraktiven Anionen im gewöhnlichen Sinn: die Gegenwart von Alkali drückt die maximale Oberflächenspannung des Quecksilbers nicht herunter und auch sonst, abgesehen vom anodischen Ende der Elektrokapillarkurve, ist die Oberflächenspannung des Hg bei gegebenem Potential vom p_h der Lösung unabhängig.¹

Erreicht aber die positive Aufladung der Hg-Oberfläche einen gewissen Mindestbetrag, so tritt ziemlich plötzlich eine neue Art von Wechselwirkung zwischen OH'-Ion und Metalloberfläche auf. Dieses wird sehr deutlich durch Fig. 6 illustriert,² wo die anodischen Teile der Elektrokapillarkurven (in abs. Einh.) von KNO_3 -Lösungen mit verschiedenem Säuregehalt dargestellt sind. Vergrößert man die anodische Polarisation der Quecksilberoberfläche, so beobachtet man bei einem bestimmten, vom Säuregehalt abhängigen Potentialwerte ein plötzliches Umbiegen der Elektrokapillarkurve. Diese Erscheinung tritt bei einer desto schwächeren anodischen Polarisation auf, je kleiner der Säuregehalt der Lösung ist; bei höheren φ -Werten laufen alle Kurven zusammen. Das ganze Phänomen ist wohl nur durch die Annahme zu deuten, dass bei einem bestimmten Potentialwerte die Bildung einer Oxydschicht auf der Quecksilberoberfläche einsetzt.

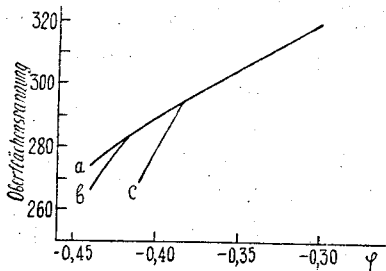


Fig. 6. Anodisches Ende der Elektrokapillarkurve von Hg

- (a) in norm. KNO_3 + 0,1 norm. HNO_3 ,
 (b) in norm. KNO_3 + 0,01 norm. HNO_3 ,
 (c) in norm. KNO_3 + 0,001 norm. HNO_3 .

¹ Frumkin und Gorodetzkaia, ZS. phys. Chem. **136**, 226, 1928.

² Nach unveröffentlichten Messungen von A. Gorodetzkaia. Patrick und Bachmann (Journ. Physic. Chem. **30**, 134, 1926) haben unmittelbar eine hydrolytische Adsorption der Base aus Hg-Salzen durch metallisches Hg beobachtet, was mit den Resultaten der Oberflächenspannungsmessungen in vorzüglicher Übereinstimmung steht. Noch viel stärker ausgesprochen sind ähnliche Erscheinungen im Falle von flüssigem Ga.

Die oben erwähnten Adsorptionsmessungen von Schlygin zeigen, dass auch im Falle von Platin derartige Oxydschichten auftreten. Während im Intervall von 0,2 bis $-0,35$ Volt die Säureadsorption stetig anwächst (Fig. 2), wenn die Elektrode anodischer (φ kleiner) wird, fängt bei ca. $\varphi = -0,35$ die Säureadsorption an zu fallen, und nur unterhalb $\varphi = -0,75$ ruft anodische Polarisierung ein neues Anwachsen der adsorbierten Anionenmenge hervor. Dieses bedeutet aber, dass im Intervall von $\varphi = -0,35$ bis $-0,75$ der Zustand der Oberfläche sich so verändert, dass derselbe Potentialsprung bei einer kleineren Ladung, d.h. bei einer kleineren Menge adsorbierter Ionen realisiert wird, so dass ein Teil des adsorbierten Elektrolyten wieder in die Lösung geht. Die einfachste Erklärung einer derartigen Zustandsänderung besteht in der Annahme der Ausbildung einer oberflächlichen Oxyd- oder Hydroxydschicht; letztere muss nämlich den Kontaktpotentialsprung Platin/Lösung in demselben Sinne verändern, in dem auch der Kontaktpotentialsprung Platin/Vakuum bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Platin verändert wird; entsprechend dem dipolartigen Charakter der Bindung Platin-Sauerstoff wird das Platin dabei bekanntlich positiver. Hält man also die P.D. Platin/Lösung bei der Ausbildung der Oxydschicht konstant, so muss gleichzeitig die Zahl der durch Entladung von H^+ -Ionen entstandenen positiven Ladungen der Pt-Oberfläche, sowie die Zahl der von diesen angezogenen SO_4^{--} -Ionen, abnehmen, was den Beobachtungsergebnissen von Schlygin entspricht. Man könnte auch sagen, dass bei φ -Werten, welche unterhalb $\varphi = -0,35$ liegen, eine spezifische Adsorption der OH^- -Ionen einsetzt, welche die SO_4^{--} -Ionen zum Teil verdrängen.

Über die Natur der Kräfte, welche zwischen der Metalloberfläche und den adsorbierten Ionen in diesen Fällen wirken, ist wenig bekannt; insbesondere können wir meistens nicht beurteilen, ob es sich hier um Polarisationskräfte oder um die Betätigung echter chemischer Valenzkräfte handelt, so dass ich von einer Diskussion dieser Frage, deren Ergründung weiterer Forschung vorbehalten werden muss, hier absehen möchte.

Der experimentelle Schluss, zu dem die Adsorptionsmessungen im Falle von Platin führen, steht im Einklang mit den Resultaten anderer Methoden: Polarisationsmessungen¹ und Beobachtungen über die Passivierung der Platin-Wasserstoffelektrode (Volmer und M. Thalinger) führen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Pt-Oberfläche bei einer bestimmten Polarisation sich mit einer Oxydschicht bedeckt. Die an einer Hg-Oberfläche spezifisch adsorbierten J' -Ionen können bekanntlich ihrerseits Kationen aus der Lösung anziehen. Auf ähnliche Weise können auch die mit der Metalloberfläche gebundenen OH' -Ionen sich verhalten; in diesem Falle werden wir von der Bildung eines sauren Oxyds auf der Oberfläche sprechen. Eine ähnliche Vorstellung entwickelt Pennycuik,² welcher annimmt, dass die Oberfläche von Platinsolen die saure Verbindung $Pt(OH)_6H_2$ enthält, wobei das Anion fest adsorbiert ist und die H' -Ionen abdissoziieren und durch andere Kationen ersetzt werden können. Bei der Beobachtung des Adsorptionsverhaltens von Platinelektroden in Neutralsalzlösungen (Fig. 3)³ äussert sich die Bildung dieser sauren Oberflächenoxyde in einer Richtungsänderung der Kurve, die unterhalb $\varphi = 0,0$ eintritt. Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff überwiegt sogar die Alkaliadsorption durch die sauren Gruppen die sozusagen normale Säureadsorption, so dass unterhalb $\varphi = -0,13$ die Lösung in Berührung mit Platin wieder sauer wird, wie im Falle einer Wasserstoffbeladung.

Schliesslich möchte ich noch auf das Problem der Wasserstoffelektrode zurückkommen, aber unter Berücksichtigung eines Umstandes, den ich früher nicht erwähnt habe. Befindet sich eine negativ geladene Metalloberfläche in einer sauren Lösung, so werden wir zunächst annehmen, dass die äussere Belegung der Doppelschicht aus H' -Ionen besteht, genau so, wie sie z.B. in einer KCl-Lösung aus K-Ionen bestehen würde. Dieses einfache Bild genügt um das Verhalten von Quecksilber bei kathodischer Polarisation zu beschreiben,

¹ Bowden, Proc. Roy. Soc. A 125, 446, 1929.

² Koll. ZS. 49, 407, 1929; ZS. phys. Chem. A 148, 413, 1930.

³ Vergl. auch Kolthoff und T. Kameda, Journ. Am. Chem. Soc.

denn die Oberflächenspannung von Hg hat bei einer bestimmten kathodischen Polarisierung in einer sauren Lösung denselben Wert, wie in einer neutralen. Anders liegen die Verhältnisse im Falle eines Metalls, welches wie Platin ein hohes Adsorptionspotential Wasserstoff gegenüber besitzt. Genau so wie trockenes Platin Wasserstoff bei Zimmertemperatur auch bei niedrigen Drucken bis zur Bildung einer monoatomaren Schicht adsorbiert,¹ muss auch die Oberfläche einer Platinelektrode eine Wasserstoffbelegung tragen, wenn das Potential der Elektrode nicht sehr viel anodischer, als das reversible Wasserstoffpotential in den entsprechenden Lösungen, ist. Die Existenz dieser adsorbierten Gasschichten wird durch die abnorm hohen Werte der Kapazität der Platinoberfläche bestätigt, welche nach den Messungen von Bowden in Säurelösungen zwischen dem reversiblen Wasserstoffpotential und dem reversiblen Sauerstoffpotential $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{F}/\text{qcm}$ beträgt. Bowden² schreibt den adsorbierten H-Atomen (und auch O-Atomen) eine Dipolwirkung zu, und nimmt an, dass der gesamte Potentialsprung Metall/Lösung durch diese Dipole bedingt wird. Diese Annahme ist aber mit der Thermodynamik unverträglich, worauf Erdey-Gruz und Volmer³ hingewiesen haben. Bei einem gegebenen Potentialsprunge Metall/Lösung und einer gegebenen Konzentration der H-Ionen in der Lösung sind nämlich der Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffs nach der Gleichung von Nernst und daraus nach der Adsorptionsisotherme des Wasserstoffs die Konzentration der H-Atome in der Platinoberfläche vollständig definiert. Die dieser Atomkonzentration entsprechende Dipolwirkung könnte aber nur zufällig dem Potentialsprunge Metall/Lösung entsprechen, von dem wir ausgegangen sind.⁴ Um den Gleichgewichtsbedingungen im Falle einer Platin-

¹ Vergl. den Vortrag von R. Burstein.

² Loc. cit. S. 460; Bowden und Rideal, Proc. Roy. Soc. A 120, 59, 1928.

³ ZS. phys. Chem. A 150, 203, 1930.

⁴ Erdey-Gruz und Volmer gingen nicht von dieser allgemeinen Betrachtung aus, sondern führten ein spezielleres Argument an; sie wiesen darauf hin, dass nur die Dichte einer Ionenbelegung linear mit der Potentialdifferenz variieren kann, wie es den Versuchsergebnissen von Bowden entspricht, während im Falle einer Belegung aus ungelade-

wasserstoffelektrode zu genügen, kann man also weder mit einer Ionenbelegung, noch mit einer Atombelegung auskommen, sondern muss beide in Betracht ziehen. Wie sich der beobachtete Gesamtpotentialsprung in diesem Falle quantitativ auf den Potentialabfall in der Ionendoppelschicht und die Dipolwirkung der adsorbierten Atome verteilt, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden, doch hoffe ich, dass durch Kombination von Messungen der Elektrodenkapazität mit Adsorptionsmessungen von der Art, wie sie von Schlygin ausgeführt worden sind, diese Frage sich lösen lassen wird.

Im vorliegenden Referat habe ich nicht versucht das Problem der Ionenadsorption an metallischen Oberflächen in allen Einzelheiten zu behandeln, sondern bin in erster Linie auf Fragen eingegangen, die mit meinem eigenen Arbeitsgebiet zusammenhängen. Ich möchte mit dem Hinweis schliessen, dass nach meiner Meinung die nähere Erforschung des Baues der Trennungsfläche Metall/Lösung nicht nur ein an sich höchst interessantes Problem ist, sondern auch eine notwendige Vorbedingung für die weitere Entwicklung der gesamten Elektrochemie darstellt.

Anmerkung bei der Korrektur. Versuche, die im Laufe des letzten Winters von Proskurnin und Borissowa ausgeführt worden sind, haben gezeigt, dass die nach den Methoden 1 und 2 bestimmte Lage des Silbernullpunktes stark von den Bedingungen abhängt, unter denen das Silber entgast wurde. Die Zahl $\varphi = -0,23$ kann also zur Zeit nicht als eine für eine reine Silberoberfläche charakteristische Konstante betrachtet werden. Ähnliches gilt wahrscheinlich auch für den Kupfernulldpunkt. Die Arbeit mit Silber wird fortgesetzt.

nen Atomen nach der Gleichung von Nernst eine logarithmische Abhängigkeit zwischen adsorbierter Menge und Potentialdifferenz bestehen muss. Dieser Schluss gilt aber nur solange, bis die Kräfte zwischen den adsorbierten Atomen vernachlässigt werden können; nimmt man dagegen an, dass zwischen diesen starke abstossende Kräfte bestehen, so kann die Belegungsdichte auch im Falle von Atomen sich angenähert linear mit der Potentialdifferenz ändern, wenigstens solange diese in gewissen Grenzen bleibt. Eine lineare Abhängigkeit von der Potentialdifferenz ist nämlich einer logarithmischen Adsorptionsisotherme für das elektromotorisch wirksame Gas äquivalent; im Falle starker abstossender Kräfte muss aber in der Tat eine logarithmische Beziehung zwischen adsorbierter Menge und Gasdruck bestehen, wie es z.B. aus Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit von Cs-Schichten auf Wolfram bei verschiedenen Belegungsdichten folgt, vergl. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. 54, 2827, 1932.