

Über hydrolytische Adsorption an Platinmohr.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA.

Eine Reihe von Adsorptionsvorgängen ist dadurch charakterisiert, daß sie mit der Ausbildung einer thermodynamisch definierten Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen eng verknüpft sind. Vergrößern wir z. B. die Oberfläche eines Hg-Tropfens in einer Na_2SO_4 -Lösung, deren Hg-Ionenkonzentration einem Punkte des aufsteigenden Astes der Elektrocappillarkurve entspricht, so schlagen sich Hg-Ionen auf der frisch gebildeten Oberfläche nieder und laden sie positiv auf; die entstehenden positiven Ladungen ziehen eine äquivalente Menge SO_4 -Ionen aus der Lösung an, so daß im ganzen eine gewisse Menge Hg-Salz aus der Lösung adsorbiert wird. Ist dagegen die ursprüngliche Hg-Ionenkonzentration so klein, daß die Potentialdifferenz Hg/Lösung einem Punkte des absteigenden Astes der Elektrocappillarkurve entspricht, so werden bei der Oberflächenvergrößerung Hg-Ionen in die Lösung geschickt und die Oberfläche lädt sich negativ auf; die negativen Ladungen ziehen Na-Ionen aus der Lösung an, so daß im ganzen der Adsorptionsvorgang in einem Austausch von Na-Ionen gegen Hg-Ionen besteht. Bekanntlich konnten diese Effekte zum Teil auch unmittelbar beobachtet werden (PALMAER u. a.). — Ein anderer Fall, wo die Adsorption mit der Ausbildung einer thermodynamischen Potentialdifferenz zusammenhängt, ist die Adsorption von Ag- und J-Ionen durch AgJ. Die Potentialdifferenz AgJ/Lösung wird nach der Formel von NERNST durch die Ag- (oder J)-Ionenkonzentration bestimmt. Wie LOTTERMOSER und FAJANS gezeigt haben, erfolgt die Aufladung der festen Phase durch Ag-Ionen, wenn die Lösung diese im Überschuß enthält, und im entgegengesetzten Falle durch J-Ionen; die aufladenden Ionen ziehen aus der Lösung Ionen von entgegengesetztem Charakter an, so daß im ersten Falle aus einer z. B. KNO_3 enthaltenden Lösung AgNO_3 , im zweiten KJ adsorbiert wird. Der Neutralpunkt, in

dem $[Ag'] = [J']$ ist, entspricht dem Maximum der Elektrocapillarkurve eines Metalls.¹⁾

Besonders interessant aber werden diese Adsorptionsvorgänge, wenn die feste Phase als eine Wasserstoffelektrode fungiert. Ist die Lösungstension²⁾ der betreffenden Wasserstoffelektrode kleiner als der osmotische Druck der H-Ionen in einer neutralen Salzlösung, so werden bei der Ausbildung der Doppelschicht H-Ionen und folglich auch eine äquivalente Menge Anionen einer solchen Lösung entzogen: aus einer Na_2SO_4 -Lösung wird die feste Phase dementsprechend eine bestimmte Menge H_2SO_4 adsorbieren, und die Lösung wird alkalisch werden. Im entgegengesetzten Falle treten bei der Ausbildung der Doppelschicht H-Ionen in die Lösung ein, und die negativen Ladungen der Oberfläche ziehen eine äquivalente Menge Kationen an; die Lösung wird sauer. Eine feste Phase, die als Wasserstoffelektrode fungiert, muß demnach im allgemeinen hydrolytisch adsorbieren. Man kann allerdings a priori nicht voraussagen, welcher von den beiden erwähnten Fällen eintreten wird, da die absolute Größe der Lösungstension des Wasserstoffs sich nicht berechnen läßt, wenn man nicht von der weder experimentell, noch theoretisch genügend begründeten Annahme Gebrauch machen will, derzufolge das capillarelektrische Maximum für alle Metalle bei demselben Potentialwerte liegt, bei dem es an einer Hg-Oberfläche beobachtet wird.

Diese Schlüsse konnten auf folgende Weise experimentell bestätigt werden. Platinmohr, nach WILLSTÄTTER hergestellt, wurde unter Durchleiten von Luft mit Leitfähigkeitswasser so lange dekantiert, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers auf $1,6 \cdot 10^{-6}$ herunterging. Gibt man zu Platinmohr, das auf diese Weise vorbehandelt wurde, eine $2n/1 Na_2SO_4$ -Lösung hinzu, so läßt sich eine hydrolytische Adsorption nicht feststellen (die Lösung wird vielleicht ganz schwach sauer). Sättigt man aber jetzt das Platin mit Wasserstoff, indem man einen H_2 -Strom durch die Lösung leitet, so wird die Lösung

¹⁾ Auch durch Messungen der Adsorbierbarkeit organischer Nichtelektrolyte an einem AgJ-Niederschlag bei verschiedenen Ag-Ionenkonzentrationen kann dieser Schluß bestätigt werden [*Nature* 117 (1926), 790]. In einer demnächst erscheinenden Arbeit soll gezeigt werden, daß man aus diesen Messungen auch die Kapazität der Doppelschicht an der AgJ-Oberfläche abschätzen kann, und daß man so zu Werten gelangt, die denjenigen nahe kommen, die sich für die Hg-Oberfläche aus der Elektrocapillarkurve berechnen lassen.

²⁾ Unter Lösungstension verstehen wir dabei den osmotischen Druck, der einer Konzentration der aufladenden Ionen entspricht, die zu einem Nullwert der Oberflächendichte der Ladung gehört; vgl. FRUMKIN, *Z. phys. Chem.* 103 (1922), 69.

sauer, und zwar treten H-Ionen in so beträchtlichen Mengen auf, daß der Säuregehalt der Lösung ohne Schwierigkeiten titriert werden kann. So wurde in einem Versuche durch 0,8 g Platin im ganzen 0,20 cm³ dezinormaler H₂SO₄ freigemacht. Das sich negativ ladende Platin adsorbiert dabei Na-Ionen aus der Lösung, was auf folgende Weise nachgewiesen werden kann. Wäscht man den Niederschlag mit der Na₂SO₄-Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von H₂ so lange aus, bis keine Säure mehr frei wird, und leitet man jetzt einen Luftstrom durch die Lösung, so wird die H₂-Beladung des Platins vernichtet, die Lösungstension des Wasserstoffs fällt, und die H-Ionen der Lösung geben der Platinoberfläche ihre positiven Ladungen ab. Die dabei freiwerdenden adsorbierten Na-Ionen ersetzen in der Lösung die verschwindenden H-Ionen, und die Lösung wird alkalisch. Auch das freiwerdende Alkali tritt in solchen Mengen auf, daß es mit Phenolphthalein titriert werden kann. Wäscht man das Alkali unter Durchleiten von Luft mit Na₂SO₄-Lösung aus, so kann man mittels eines H₂-Stromes die Lösung wieder sauer machen, dann durch Luft wieder alkalisch usw. Allmählich geht aber die Wirksamkeit des Niederschlages, wohl infolge einer Teilchenvergrößerung, verloren. Der Versuch läßt sich auch so gestalten, daß man den Niederschlag zunächst unter H₂-Durchleiten mit Leitfähigkeitswasser auswäscht und dann 2n/1 Na₂SO₄ hinzufügt. Da der Vergrößerung der Elektrolytkonzentration eine Vergrößerung der Ladungsdichte der Oberfläche entspricht, sendet das Platin dabei auf Kosten des darin gelösten Wasserstoffs H-Ionen in die Lösung, und diese wird sauer.

Wie leicht ersichtlich, müssen diese Versuche bei genauerer Ausführung Aufschluß über die Lage des Maximums der Elektrocapillarkurve der festen Metalle geben.

Es scheint uns nicht unwahrscheinlich, daß auch die merkwürdige von BARTELL und MILLER¹⁾ an aschefreier Zuckerkohle konstatierte hydrolytische Adsorption, bei der aber Säure adsorbiert und Alkali freigemacht wird, auf einen ähnlichen Mechanismus zurückzuführen ist. Versuche über das elektromotorische Verhalten aschefreier Kohle, die diese Frage entscheiden sollen, sind im Gange.

¹⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 44 (1923), 1866; *Journ. phys. Chem.* 28 (1924), 992.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Juli 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1926.